

000702

3445 - 30/5.01 - 25

Monthly Reports from

Medium Pressure

Experimental Plant

Sept. 1938 - April 1944

B.3

Röhren- und Anlagenbau
Oberhausen-Holtten

000703

Oberhausen-Holtten, den 9. September 1938.
RB Abt. BVA Ba/Op.

Handwritten: 45
3446

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht August 1938 über die Druckzylinder-
Versuchsanlage.

I. Technischer Stand.

Im Monat August waren in der Versuchsanlage 5 Drucköfen zum Teil wechselweise in Betrieb mit folgendem Versuchszweck:

Ofen Nr.	Bauart	Kontakt	Versuchszweck	bish. Laufzeit
1	Krupp-Röhren-Ofen mit Stern-einsatz	100 Co, 15 ThO ₂ , 200 Kgr. 2,5 mm Fadenkorn	Belastungsversuche	107 Tage, beendet.
2	desgl.	100 Co, 10 MgO, 5 ThO ₂ , 600 Kgr. 2,5 mm Fadenkorn	Kreislaufversuche (Lurgi) mit Wassergas u. verdünntem Kobaltkontakt	5 Tage
3	Mannesmann Doppelrohr-ofen	100 Co, 15 ThO ₂ , 200 Kgr. 1-3 mm Fertigungskorn	Dauerversuch zur Prüfung der Lebensdauer	191 Tage, beendet
4	Röhrenofen 10 mm Durchmesser	100 Co, 10 MgO, 5 ThO ₂ , 200 Kgr. 0,8-1,5 mm Röhrenkorn	Prüfung von Feinkorn-Mischkontakt im Engrohr-ofen auf Methanbildung	30 Tage
5	Spiralofen (Imperial)	100 Co, 10 MgO, 5 ThO ₂ , 200 Kgr. 1,5 mm Fadenkorn		

Die Öfen selbst konnten ohne nennenswerte Störungen durchgefahren werden. Betriebsunterbrechungen und Beeinträchtigungen der Ergebnisse traten aber mehrfach ein durch Undichtheiten an den Kondensatkühlern (infolge Korrosion) und an den alten Aktiv-Kohleanlagen. Der Einbau neuer Ölkühler mit säurebe-

stündigem Material ist in die Wege geleitet. Aber auch die ganz unzureichenden Aktiv-Kohlen müssen notwendigerweise ersetzt werden. Es empfiehlt sich, eine der neuen Aktiv-Kohlenanlagen druckfest zu bauen, um auch hier die Möglichkeit zu einem Arbeiten in zwei Stufen ohne Zwischenentspannung zu geben. Darauf hingewiesen muss auch werden, dass von den vorhandenen fünf Öfen vier gleichzeitig in Betrieb stehen können, da die erforderliche fünfte Aktiv-Kohlenanlage bisher noch fehlt.

II. Versuchsbedingungen.

Soweit die angestellten Versuche bisher abgeschlossen sind, liegen folgende Ergebnisse vor:

Lebensdauer des Drucksynthese-Kontakts. Der seit Januar laufende Dauerversuch in Ofen 3 (Doppelrohr-Ofen) wurde nach insgesamt 191 Tagen Laufzeit beendet. Wie bekannt, erlitt der Kontakt nach 107 Tagen bei einem Wassereintritt in den Kontaktraum einen stärkeren Kontraktionsabfall, sodass die anschließende Betriebszeit von 84 Tagen für die Beurteilung der Lebensdauer nicht voll herangezogen werden kann. Der Ofen gab in den ersten 107 Tagen bei einem gleichmäßigen Kohlenoxydausatz eine durchschnittliche Ausbeute von 116,5 g flüssiger Produkte/ Nm^3 I-Gas; in den darauffolgenden Abschnitt von 84 Tagen bei 52% Kohlenoxydaufarbeitung 74 g; im Mittel also für die 191 Tage eine 65%ige Kohlenoxydaufarbeitung und 98 g flüssige Produkte/je Nm^3 I-Gas. Bemerkenswert ist, dass der Verflüssigungsgrad des Ofens trotz der erwähnten Störung sich praktisch nicht verschlechterte und dass auch die Methanbildung nicht stark anstieg. (Über den Dauerversuchsofen 3 wird noch ein gesonderter Bericht herausgegeben).

Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakt. In Ofen 4 und 5 haben wir erstmalig Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakt bei der Drucksynthese eingesetzt und zwar den ersten in Form von Erichkorn 0,8 bis 1,5 mm (Ofen 4) den zweiten als ein 1,5 mm Fadenkorn (Ofen 5). Ein vergleichendes Urteil zu dem Kobalt-Thorium-Kontakt erlauben die bisherigen Versuche nicht, einmal wegen der besonderen Kornform der beiden Mischkontakte und zweitens deshalb, wegen der besonderen Bauweise bei Ofen

4 und 5. Es ist nunmehr geplant, einen Vergleich unter gleichen Bedingungen zwischen beiden Kontaktarten durchzuführen in den Doppelrohröfen 3 und 8 (dieser letzte Ofen wird nach erfolgtem Umbau zur Zeit bei uns aufgestellt). Nach den bisherigen Ergebnissen scheinen sich die Produkte des Mischkontakts von denen des normalen Thorium-Kontakts hinsichtlich Olefingehalt und Siedelage nicht wesentlich zu unterscheiden.

Beobachtung über die Kornform. Durch die Verwendung von geformten Kontakt wurden in der Drucksynthese beträchtliche Fortschritte erzielt; die Mehrzahl der Beobachtungen betrifft das Fadenkorn, das als 2,5- und 1,5 mm Korn angewandt wurde. Es war seinerzeit erst durch die Verwendung von Fadenkorn möglich gewesen, den früheren Ofen 7 (Röhrenofen mit 18 mm Durchmesser des Einzelrohres) gleichmäßig durchzuführen, nachdem die beiden ersten Füllungen mit Normalkorn versagt hatten. Neben der Tatsache des gleichmäßigen zeichnete sich das Fadenkorn durch seine gute Entleerbarkeit aus. Die Ofen 7, 1 und 2 konnten in kürzester Zeit mühelos entleert werden, auch dann, wenn die Kontakte noch bis 25% Paraffin enthielten. Bei Normalkorn ist eine derartige günstige Entleerbarkeit bisher nur einmal beobachtet worden (Ofen 2, Normalkorn Mitte 1937). Auch das Eirichkorn 0,8 bis 1,5 mm hat sich in dem Engrohröfen 4 (10 mm) hinsichtlich der Gasverteilung als ein Fortschritt erwiesen. Dagegen scheint das eingesetzte Korn (offenbar im Zusammenhang mit seiner hohen Dichte) in katalytischer Beziehung unterlegen gewesen zu sein. Der Ofen 4 musste jedenfalls schon bald auf verhältnismäßig hohe Temperatur gebracht werden. Die Frage, wie weit die Methanbildung durch Verwendung von Feinkorn und Engrohröfen zurückgedrängt werden kann, können wir bisher noch nicht beantworten, da der oben erwähnte Versuch mit dem Eirichkorn nicht unter normalen Bedingungen verlaufen ist.

III. Gegenwärtiger Versuchsplan.

Neben den erwähnten Versuchen in Ofen 3 und Ofen 8 setzen wir die noch nicht abgeschlossenen Beaufschlagungsversuche in Ofen 5 fort. Diese Versuche sollen uns u.a.

Auskunft geben, in welchem Masse die Methanbildung von der Höhe der Gasaufarbeitung abhängt. Der in Ofen 2 in Gang befindliche Kreislaufversuch mit Wassergas und verdünntem Kontakt setzte mit einer hohen Aufarbeitung (95% Kohlenoxyd) ein und das Benzol der ersten Tage erreichte Olefinsahlen von 70 und darüber. Inzwischen ist die Aufarbeitung allerdings um 10% und mehr gesunken, doch soll der Versuch zunächst ohne eine Änderung der Versuchsbedingungen weiter geföhren werden. Ofen 1 befindet sich gegenwärtig noch ausserhalb im Umbau. Ofen 4 ist für weitere Versuche mit Feinkorn bestimmt.

Ddr.: Hg,
A.

Herrn Professor Martin.

betrifft: Monatsbericht Sept. 1938 über die Drucksynthese-Versuchsanlage.

I. Übersicht über die vorhandenen Versuchsofen.

Ofen 1 (Kruppofen) ist für die Erprobung von Konstruktionsfragen bestimmt. Er befindet sich noch ausserhalb zwecks Einbaus von 70 mm - Rohren mit besonderen Wärmeleitblechen anstelle der früheren 34 mm - Rohre mit Sterneinsatz.

Ofen 2 (Kruppofen mit Sterneinsatz) dient für die Kreislauferversuche der Lurgi.

Der gegenwärtige Wassergaskreislaufversuch mit verdünntem Kobaltkontakt weist ein Alter von 35 Tagen auf und scheint nach dem anfänglich starken Abfall jetzt eine normale Konstanz erreicht zu haben. Bei einem Kreislaufverhältnis von rund 1 : 4,5 und einer Temperatur von 216° ist der Ofen mit einer Überlast von etwa 50 % beaufschlagt. Hierbei setzt er das nutzbare Kohlenoxyd zu 75 % um. Diese Ofenleistung entspricht einer 100 %igen Aufarbeitung eines mit 10 % Überlast fahrenden Normalofen. Die Ausbeute beträgt 115 g je Nm³ Nutzgas (135 g/Idealgas). Das Gesamtprodukt besteht zu 50 % aus Benzin (mit etwa 60 % Olefinen), aus 30 % Mittelöl (40 % Olefine) und 20 % Paraffin. Die motorische Prüfung hat ergeben, daß rund 37 % des Gesamtproduktes die Oktanzahl 60 erreichen. Wie weit die chemische Behandlung die Oktanzahl noch hinauftreibt, wird gegenwärtig im Laboratorium Dr. Velde untersucht. Ferner wird von Dr. Tramm geprüft, ob sich das olefinreiche Produkt unmittelbar für die Schmierölsynthese heranziehen läßt.

Die hohe Ofenleistung des Kreislauferversuchs muss als bemerkenswert bezeichnet werden. Aus Vergleichsgründen ist es wichtig, den bei diesem Kreislauferversuch eingesetzten verdünnten Kontakt auch in geraden Durch-

Durchschrift

gang zu prüfen.

- Ofen 3 (Mannesmann-Doppelrohröfen) ist entleert und füllbereit. Als Kontakt wurde für diesen Ofen ein 2 - mm - Fadenkorn - Mischkontakt vorgesehen, mit dessen Herstellung das Forschungslabor in der nächsten Woche beginnen kann. Der Versuch stellt dann einen Parallelversuch zu dem in Ofen 8 befindlichen 2 mm - Fadenkorn Thoriumkontakt dar. Gleichzeitig soll dabei der Mischkontakt im Dauerbetrieb erprobt werden. Zweckmäßiger erscheint es, den Mischkontakt in der normalen Kornform (> 2 mm) einzusetzen, um den Anschluss an die Grossanlage zu wahren.
- Ofen 4 (Röhrenofen mit 10 mm Dm.) enthielt Eirichkorn-Mischkontakt (0,8 - 1,5 mm) und befindet sich noch in der Entleerung, die mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wegen seiner besonderen Bauweise kommt dieser Ofen für vergleichende Kontaktversuche nicht in Betracht. Er kann, sofern er nochmals eingesetzt werden soll, erneut mit einem geeigneten Feinkorn gefüllt werden, um die Frage der Methanbildung in Engrohren zu untersuchen.
- Ofen 5 (Imperialöfen) enthält einen 1,5 mm - Fadenkorn - Mischkontakt und steht bisher 103 Tage im Betrieb. Hauptsächlich wurden in dem Ofen Belastungsversuche durchgeführt. Diese sind jetzt abgeschlossen. Die allgemeine Verwendbarkeit des Ofens 5 ist dadurch beschränkt, daß der Ofen dampfseitig nur Drucke bis etwa 13 atü (entsprechend einer Temperatur von 194°) zulässt. Er erlaubt ein vollständiges Ausfahren der Kontakte deshalb nicht; ein Umbau des Ofens empfiehlt sich nicht wegen seiner zu geringen Baulänge.
- Ofen 8 (Mannesmann - Doppelrohröfen) ist mit 2 mm - Fadenkorn Thoriumkontakt gefüllt. Der Kontakt ist bisher 15 Tage alt und zeigt hinsichtlich Aktivität und Verflüssigung ein normales Verhalten. Infolge der guten Gasverteilung arbeitet der Ofen sehr gleichmäßig. Dieser Ofen dient wie erwähnt, als Vergleichsversuch zu dem noch in Ofen 3 einzusetzenden Mischkontakt.

Durchschrift

II. Einzelne Versuchsergebnisse.

Belastungsversuche.

Bei den Belastungsversuchen in Ofen 5 sollte zunächst festgestellt werden, in welchem Mass die Verflüssigung des Kohlenoxyds mit steigender Aufarbeitung bei einstufigem Arbeiten abnimmt. Es wurde die Temperatur annähernd gleich gehalten und nur die Belastung (ohne Rücksicht auf die Raumzeitausbeute) variiert. Von den Ergebnissen, über die ein Sonderbericht zusammengestellt wird, seien folgende herausgehoben:

Belastung $\text{Nm}^3/\text{kg Co/Stde.}$	1,07	0,79	0,72	0,60
CO-Aufarbeitung in %	75,6	83,2	88,9	92,8
CH ₄ -Bildung in % des unges. CO	11,6	12,3	13,3	11,6
CO ₂ -Bildung in % " "	0	3,1	2,9	7,2
Verflüssigungsgrad (analytisch)	88,4	84,4	84,0	81,2

Während die CH₄-Bildung, wie die Zahlen zeigen, mit steigender Aufarbeitung, (bei etwa gleichgehaltener Temperatur) praktisch gleich blieb, trat oberhalb einer 75 %igen Aufarbeitung eine zunehmende CO₂-Bildung auf. Diese setzt den Verflüssigungsgrad herab. Die Frage der Kohlensäurebildung, die bei der Drucksynthese bisher unklar war, wird durch diese Versuche in ihren Zusammenhängen erstmalig deutlicher. Diese Versuche müssen auch auf Wassergas ausgedehnt werden.

Einfluss des CO : H₂ - Verhältnisses im Synthesegas auf den Verflüssigungsgrad.

Infolge von Umstellungen in der Konvertierung der Grossanlage stand uns längere Zeit ein CO-reicheres Synthesegas als normal zur Verfügung. Wir hatten dadurch Gelegenheit, die Abhängigkeit des Verflüssigungsgrades von dem Ausgangsgas innerhalb gewisser Grenzen zu untersuchen. Bei gleicher Beaufschlagung und gleicher Temperatur äusserte sich das CO-H₂-Verhältnis folgendermassen:

CO:H ₂ - Verhältnis im Sygas	1 : 1,59	1 : 1,87
CO-Umsatz in %	47,9	45,5
CH ₄ -Bildung in % des unges. CO	12,8	15,2
Verflüssigungsgrad	87,2	84,8

Es geht aus den Zahlen der bessere Verflüssigungsgrad des CO-reicheren Gases eindeutig hervor. Allerdings wird es notwendig sein, die Verhältnisse auch bei einer höheren Aufarbeitung des CO als vorliegend zu untersuchen da der Vorteil des Wassergases dann vielleicht durch eine erhöhte CO₂-Bildung wettgemacht werden kann.

III. Versuchsplan.

Nachdem die Versuche über die zweckmäßige Ofenbauart zunächst als abgeschlossen angesehen werden können, be- dürfen folgende Fragen einer eingehenden Untersuchung:

- 1) die Durchführung der Synthese in zwei Stufen zur Feststellung der erzielbaren Höchstausbeute.
- 2) ein Vergleich zwischen dem Betrieb mit Synthesegas und Wassergas.
- 3) die Wirkungsweise verdünnter Kontakte (von denen gegenwärtig einer bereits im Kreislaufversuch geprüft wird).

Hinzu kommen die geplanten Versuche über das Verhalten hochverdünnter Kontakte, von nickelhaltigen und Nickelkontakten, so weit die Laboratoriumsentwicklung hierüber bereits abgeschlossen ist.

Der Durchführung dieses Versuchsplanes steht bisher der Mangel an geeigneten Öfen im Wege. Lediglich zwei Öfen (3 und 8) zeigen gleiche Bauweise (die derjenigen der Grossanlage entspricht), während die übrigen Öfen infolge ihrer Sonderbauweise nur begrenzt anzuwenden sind. Es erscheint deshalb vordringlich, daß die Zahl der allgemein verwendbaren Öfen, teils durch Umbau der vorhandenen in nächster Zeit erhöht wird.

Ba.

Ddr.: Hg. Durchschrift
A.,

Oberhausen-Holtten, den 10. 11. 1938.
RB. Abt. DVA. Ba/Tk.

000711

Herrn Professor M a r t i n .

Betrifft: Monatsbericht Oktober 1938 über die Drucksynthese-
Versuchsanlage.

Im Oktober waren in der Anlage 5 Öfen vorhanden, die für folgende Zwecke eingesetzt wurden.

1. Kreislaufversuche.

Ofen 2 (Kruppofen mit Sterneinsatz) wird für die Kreislaufversuche der Lurgi verwendet. Es wird der bereits im vorigen Monatsbericht beschriebene Hochtemperatur-Wassergaskreislaufversuch mit verdünntem Kobaltkontakt bei 216° fortgesetzt. Vor allem soll festgestellt werden, welche Lebensdauer der verdünnte Kontakt unter den gewählten Bedingungen erzielt. Der Ofen hat jetzt ein Alter von 56 Tagen. Die Zusammensetzung des Produktes (etwa 50 % Benzin, 30 % Öl und 20 % Paraffin enthaltend) blieb im wesentlichen dieselbe. Dagegen sank die Aufarbeitung des Ofens im Anschluss an verschiedene technisch bedingte Stillstände sprunghaft weiter ab. Der CO-Umsatz beträgt gegenwärtig etwa 65 % (des nutzbaren CO) gegenüber durchschnittlich 80 % in dem ersten Versuchsmonat. Entsprechend der gesunkenen Aufarbeitung hat auch der Olefin-Gehalt des Benzins abgenommen. Der Ofen ist augenblicklich für vorübergehende Zeit stillgesetzt worden, da die Reaktionswärme in Verbindung mit der vorhandenen Dampfvorheizung jetzt nicht mehr ausreicht, um den Ofen auf Reaktionstemperatur (216°) zu halten. Es muss deshalb zunächst eine zusätzliche Heizvorrichtung an den Ofen angebracht werden.

2. Druckversuche.

Ofen 3 (Mannesmann-Doppelrohröfen) ist mit normalem Mischkontakt (2-3 mm Korn) gefüllt worden. Dieser Ofen dient für Versuche, die Synthese bei verschiedenen Drucken (von 0 - 7,0 atü) durchzuführen. Es soll dabei festgestellt werden der optimale Druck,

der Einfluss des Druckes auf die Reaktionstemperatur, die Verflüssigung und die Art des Produktes. Der Ofen wurde zunächst bei Atmosphären-Druck betrieben. Er erzielte hierbei bis zu 110 g flüssige Produkte je Nm³ Idealgas (bei 72 %iger CO-Aufarbeitung). Das Produkt entsprach in seiner Zusammensetzung, wie zu erwarten, dem der Niederdrucksynthese, war aber eigen tümlicherweise wesentlich stärker abgesättigt. ZB. wies die Bensinfraction (bis 200°) nur 22 % Olefine auf, gegenüber 35-40 üblicherweise. Inzwischen wurde der Druck des Ofens auf 1 und 2 atü gesteigert. Soweit man bisher sehen kann, wird durch Anwendung von 1 Atmosphäre-Überdruck die Zusammensetzung der Produkte nicht wesentlich verschoben, abgesehen davon, daß sie etwas gesättigter sind. Wie sich der Überdruck von 2 Atmosphären auf die Produkte auswirkt, steht zur Zeit noch nicht fest.

Ofen 8 (Mannesmann-Doppelrohröfen). Auch dieser Ofen dient zur Zeit für Druckversuche. Er ist mit Thorium-Kontakt (Fadenkorn) gefüllt und hat ein Alter von 50 Tagen. Der Ofen ist zunächst bei 7 Atmosphären betrieben worden. Dann wurde der Druck auf 5 Atmosphären gesenkt. Das Bild, das sich bei dieser Druckerniedrigung ergab, ist folgendes. Um den Ofen auf der gleichen Aufarbeitung zu halten, musste die Temperatur bei 5 atü um 3 Grad gesteigert werden. Die Ausbeute war bei 5 und 7 atü praktisch die gleiche (125 g flüssige Produkte/Nm³ Idealgas). Die Methanbildung stieg etwas an. (um 2% bezogen auf das umgesetzte CO). Die Produkte hatten etwa den gleichen Sättigungsgrad. Diejenigen von 5 atü waren leichter siedend, was wohl nicht allein auf den erniedrigten Druck, sondern auch auf die erhöhte Temperatur zurückzuführen ist. Die Frage, ob die Lebensdauer des Kontaktes bei 5 atü die gleiche ist wie bei 7, kann natürlich erst nach längerer Versuchszeit beantwortet werden.

Ofen 4 (Durchmesser des Einzel-Rohres 10 mm) ist jetzt entleert und wird für die nächste Füllung überholt. Der Ofen war wasserseitig an verschiedenen Stellen undicht geworden. Als Füllung ist für den Ofen 0,8 - 1,5 mm Eirichkorn vorgesehen.

Ofen 5 ist ebenfalls entleert und für die Versuche mit Co-Ni-Kontakten
Durchschrift

bestimmt, sobald diese vom Forschungslaboratorium bereit gestellt werden.

Um die Benseinbildung bei der Drucksynthese zu erhöhen, werden wir in dem vorgesehenen Versuchsprogramm zwei Wege einschlagen, nämlich 1. mit nickelhaltigen-Kontakten arbeiten und 2. verdünnte Kobalt-Kontakte einsetzen.

Ddr.: Hg.,
A .,

Ba

Oberhausen-Holten, den 19. Dezember 1938.
RB Abt. DVA Ba/Tk.

000714

Herrn Professor M a r t i n .

betrifft: Monatsbericht November 1938 über die Drucksynthese-
Versuchsanlage.

Von den in November in unserer Versuchsanlage erhaltenen Ergebnissen hebe ich die folgenden hervor:

I. Vergleich der Drucksynthese bei 7 und 5 atü.

Dieser in Ofen 8 (Mannesmann-Doppelrohröfen) mit einem Thoriumkontakt angestellte Vergleichsversuch über das Arbeiten bei 7 und 5 atü ist nunmehr abgeschlossen. Wir haben den Ofen zunächst 35 Tage bei 7 und anschliessend die gleiche Zeit bei 5 atü betrieben. Die Erniedrigung des Drucks von 7 auf 5 atü bewirkte einen Abfall der Kontraktion bzw. der CO-Aufarbeitung. Um beide wieder auf den ursprünglichen Wert zu bringen, musste die Ofentemperatur zunächst um etwa 3° erhöht werden. Der Ofen lief dann normal weiter und wir gewannen, jedenfalls während des 35 tägigen Versuchsabschnitts, nicht den Eindruck, dass bei 5 atü ein rascheres Nachlassen der Kontaktaktivität eintrat als sonst bei 7 atü. Der analytische Verflüssigungsgrad war bei 5 atü mit 80,0 etwas niedriger als bei 7 (82,0), die Methanbildung um 2% (bez. auf das unges. Kohlenoxyd) höher, die Kohlensäurebildung etwa die gleiche. Grössere Unterschiede zeigten sich im Charakter der erhaltenen flüssigen Produkte. Bei 5 atü stieg der Benzanteil (bis 200°) von 41 auf 54 Vol.% des Gesamtproduktes, die Mittelölfraktion (200-320°) veränderte sich nicht wesentlich, der Paraffinanteil nahm von 30 auf 20 % ab. Wir führen diese Verschiebung im Charakter der Produkte und auch die oben genannte Unterschiede jedoch nicht so sehr auf den niedrigen Druck, als vielmehr auf die höhere Arbeitstemperatur zurück, die bei 5 atü und mit zunehmendem Versuchsalter einzuhalten war. Beschränken wir uns auf die Wirkung des Drucks allein, so

Durchschrift

glauben wir aus den bisherigen Versuchen den Schlusse ziehen zu können, dass zwischen 5 und 7 atü keine einschneidenden Unterschiede bestehen. Wir werden aus der im Folgenden genannten Versuchsreihe noch weiteres Material über diese Frage gewinnen.

II. Vergleich der Drucksynthese bei Atmosphärendruck und Drucken von 1 bis 7 atü.

Dieser in Ofen 3 (Mannesmann-Doppelrohrföfen) mit einem Mischkontakt laufende Versuch wurde bei Atmosphärendruck begonnen und hat unter stufenweiser Steigerung des Drucks inzwischen 4 atü erreicht. Es bietet sich bisher folgendes Bild: Bereits beim Übergang von Atmosphärendruck auf 1 atü, ausgeprägter aber erst auf 2 atü gibt sich die Wirkung des Drucks zu erkennen durch eine Erhöhung des Verflüssigungsgrades und eine Verschiebung der Siedelage des Gesamtprodukts in Richtung auf die Hochsiedenden. Eine Erniedrigung der Versuchstemperatur war jedoch bis 2 atü nicht möglich. Erst bei 3 atü wirkte sich der Druck auf die Reaktionstemperatur aus, sie konnte um etwa 4° niedriger als bei 2 atü gehalten werden. Das Produkt von 3 atü war wiederum hochsiedender als das von 2 atü. Wurde der Druck nunmehr auf 4 atü gesteigert, so änderte sich weder die Reaktionstemperatur, noch trat eine weitere Verschiebung in der Siedelage des Reaktionsprodukts ein. Man gewinnt aus dem bisherigen Versuchsverlauf den Eindruck, dass der Druckbereich bis zu 3 atü und im besonderen der von 3 atü die Drucksynthese charakterisieren. Abschliessendes wird sich aber erst sagen lassen, wenn die Versuchsreihe bis zu 7 atü durchgeführt ist.

III. Ergebnisse mit Eirichfeinkorn im Engrohrföfen.

Wir haben in Ofen 4 (Durchmesser des Einzelrohres 10 mm bei freiem Querschnitt) die Feinkornfraktion 0,8 - 1,5 mm eines Eirichkorn-Mischkontaktes eingesetzt und hiermit in dem bisherigen Versuchslauf von 23 Tagen bemerkenswerte Ergebnisse hinsichtlich der Verflüssigung erzielt. Die Temperatur liegt nach dieser Zeit noch nicht höher als 182,5°, und der analytische Verflüssigungsgrad beträgt 88. Bei einer 78%igen

Aufarbeitung des Kohlenoxyds wurde in dem bisherigen Versuchsabschnitt eine durchschnittliche Ausbeute von 135 g flüssige Produkte/m³ Idealgas erzielt. Wir werden diesen interessanten Versuch weiter verfolgen, vor allem auch im Hinblick darauf, ob er eine Aufarbeitung des Gases in einer Stufe erlaubt, ohne zu stark Methan zu bilden.

IV. Sonstige Versuche.

Der bereits im vorigen Monatsbericht beschriebene Hochtemperatur - Wassergaskreislaufversuch der Lurgi mit verdünntem Kobaltkontakt wurde nach Bereitstellung des erforderlichen Überhitzers wieder in Betrieb genommen. Die Aufarbeitung des Ofens ist jedoch weiter abgesunken (bis auf 50-55 % des nutzbaren CO), sodass hinsichtlich der Fortführung weder auf Seiten der Lurgi noch bei uns Interesse besteht. Der Versuch ist deshalb abgesetzt worden. Ein Bericht über die Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Für die nächste Zeit sind in der Versuchsanlage folgende Versuche geplant: 1.) Der Einsatz eines verdünnten Mischkontakts bei Versuchstemperaturen von 205-210°. Dieser Kontakt ist vom Forschungslaboratorium bereits hergestellt. 2.) Die Verwendung eines Kobalt-Nickelkontakts. Nachdem das erforderliche Nickel inzwischen beschafft werden konnte, wird das Forschungslaboratorium mit der Herstellung des Kontakts beginnen. Mit beiden Versuchen ist eine Vermehrung des Benzolanteils beabsichtigt.

Ddr.: Hg.,
A.,

Ba.

Oberhausen-Holtten, den 10. 1. 1939.
RB Abt. DVA Ba/Tk.

000717

Herrn Professor M a r t i n .

betrifft: Monatsbericht Dezember 1938 der Druckversuchsanlage.

In der Druckversuchsanlage wurde das festgelegte Programm über den Einfluss des Druckes auf die Synthese, über die Methanbildung im Engrohröfen usw. weiter durchgeführt. Soweit die Versuche schon einen gewissen Abschluss gefunden haben, wird im folgenden über sie mitgeteilt:

I. Welche Wirkung wird erzielt, wenn man bei der Drucksynthese das Synthesegas anstatt von oben nach unten von unten nach oben durch den Ofen schiebt?

Diese Frage wurde an Ofen 8 in einer 19 tägigen Versuchsperiode nachgeprüft. Beim Umschalten des Gasweges auf „von Unten nach Oben“ trat unter sonst gleichen Bedingungen des Gas^{durch}satzes und der Temperatur sogleich ein stärkerer Abfall der Kontraktion^{en} ein (von 58 auf 43 %). Dementsprechend sank die CO-Aufarbeitung von vorher 74 auf 56. Bemerkenswert war, dass sich am Boden des Ofens kein Paraffin ansammelte, sondern dass das gesamte Produkt mit dem Gasstrom aus dem Ofen herausgetragen wurde. Die Wirkung der umgekehrten Fahrweise gab sich in folgendem zu erkennen: Die Methanbildung nahm etwas zu (von 18 auf 22 % des umgesetzten CO) und parallel hierzu sank der Verflüssigungsgrad. Die CO₂-Bildung blieb ungefähr gleich. Am stärksten waren die Veränderungen im Charakter der flüssigen Produkte. Es wurde bei der umgekehrten Fahrweise ein wesentlich leichteres Produkt erhalten. Der Benzolanteil stieg von 54 auf 65 Vol %, der Paraffinanteil sank von 20 auf 10 %. Die umgekehrte Fahrweise bewirkte also offenbar eine Aufspaltung der Hochmolekularen. Der oben genannte Versuch wurde in einem Ofen vorgenommen, der bereits ein Lebensalter von 30 Jg. hatte. Infolgedessen besteht die Möglichkeit, dass die Wirkung der umgekehrten Fahrweise nicht voll zur Geltung kam. Es soll deshalb der Versuch mit einem neuen Kontakt wiederholt werden. Erwähnt sei noch, dass beim Übergang auf die normale Fahrweise

Durchschrift

die Kontraktion des Ofens nicht mehr anstieg. Das Produkt wurde hierbei wieder etwas schwerer, jedoch blieb es leichter als bei der ersten normalen Fahrperiode.

II. Stufenweise Erhöhung des Druckes von 1 - 7 atü.

Diese Versuchsreihe wird in Ofen 3 noch weiter fortgesetzt. Der Ofen hat gegenwärtig einen Druck von 6 atü erreicht. Es wurde schon berichtet (vgl. Monatsbericht November) dass bei Steigerung des Druckes von 3 auf 4 atü keine wesentlichen Veränderungen mehr eintraten weder in der Höhe der erforderlichen Reaktionstemperatur, noch in der Art der Gasumsetzung. Die gleiche Beobachtung ^{wurde} nun bei der Drucksteigerung von 4 auf 5 atü gemacht. Die zur Erzielung eines 75 %igen CO-Umsatzes erforderliche Versuchstemperatur war bei 4 und 5 atü praktisch die gleiche. Ebenso hatte das Produkt fast dieselbe Zusammensetzung. Ein gewisser Unterschied wurde insofern gefunden als der Verflüssigungsgrad bei 5 atü mit 83 etwas höher lag als bei 4 atü (80). Über den gegenwärtigen Versuchsabschnitt bei 6 atü kann noch nichts mitgeteilt werden.

III. Sonstige Versuche.

Von den sonstigen Ofen ist gegenwärtig noch Ofen 4 (Engrohröfen) mit 0,8 - 1,5 mm Eirichkorn in Betrieb. Dieser Ofen hat durch das wassersetige Undichtwerden seine bisher einzig dastehende Wirkung, nur 10 % des umgesetzten CO an Methan zu bilden, eingebüsst. Die Vergasung ist bei diesem Ofen jetzt auf das normale Mass angestiegen. Da aber die Produkte dieses Ofens Interesse bieten, soll der Versuch noch einige Zeit weitergeführt werden.

Der geplante Versuch mit dem verdünnten Kobalt-Kontakt (Co-Gehalt 12 %) wurde zu Beginn des Januars in Betrieb genommen. Die Versuchstemperatur beträgt gegenwärtig 221°. Über das Versuchsergebnis ist wegen der Kürze der Zeit noch nichts mitzuteilen.

Baker

Ddr.: A.,

Hg.,

Durchschrit

000719

Herrn Professor Martin.

Betrifft: Monatsbericht Januar 1939 der Druckversuchsanlage.

I. Versuche über den Einfluß des Drucks bei der Synthese.

Wir setzten im Januar das vorgenommene Programm über den Einfluß der Höhe des Drucks auf die Synthese in Ofen 3 (Mannesmann-Doppelrohröfen) fort. Wir haben in der etwa 95 tägigen Versuchsperiode, ausgehend von Atmosphärendruck, jetzt den Druck von 7 atü erreicht. Damit ist der Versuch in den nächsten Tagen abgeschlossen. Er wird in einem besonderen Bericht zusammengefasst werden. Man kann bereits jetzt sagen, daß oberhalb von 3 atü der Druck nur noch einen geringen Einfluß auf Temperatur, Gasumsetzung und Charakter der Produkte ausübte. Einen deutlichen Einschnitt stellte die Druckstufe von 3 atü dar. Der Nachteil der von uns gewählten Versuchsanordnung liegt darin, daß wir aus Mangel an Öfen genötigt waren, den Versuch in einem Ofen durchzuführen und dabei verhältnismäßig lange auszudehnen, sodaß das zunehmende Lebensalter des Kontaktes die Versuchsergebnisse sicherlich beeinträchtigte und manche spezifischen Erscheinungen kompensierte. Es erscheint uns nämlich nicht in vollem Maße wahrscheinlich, daß die Druckerhöhung von 3 auf 7 atü von so geringer Wirkung sein sollte, wie wir beobachteten. Es liegt uns auch aus Ofen 4 Versuchsmaterial vor, nach dem zwischen 5 und 7 atü, auf kürzere Zeit beobachtet, deutlich erkennbare Unterschiede zu beobachten waren. Dies möge der folgende Auszug zeigen:

Ofen 4 (Engrohröfen, 10 mm Dm. des Einzelrohre,
Mischkontakt, Katalysatorkorn 0,8 bis 1,5 mm).

Ofendruck	5 atü	7 atü
Gasbelastung		
kg. Co/Nvol./h	1,02	1,10
Betriebstage	30 - 40	45 - 54
Temperatur	192,7°	193,7°
Kontraktion %	59,5	61,0
CO / H ₂ -Verbr.Verh.	1 : 2,07	1 : 2,07
CO - Umsatz %	76,6	76,4
CO - Verflüssigungsgrad	81,3	86,0

Durchschrift

Ofendruck	5 atü	7 atü
CH ₄ - Bildung bezw.		
CO - Umsatz %	13,3	11,3
CO ₂ - Bildung bezw.		
CO ₂ - Umsatz %	5,3	2,7
Ausbeute g flüs. Prod. g / Nm ³ Idealgas	117,0	127,5

Charakter der flüssigen Produkte:

bis 200° Vol. %	51,0	46,5
bis 320° "	79,0	75,3
über 320° "	21,0	24,7

Aus dieser Gegenüberstellung läßt sich ersehen, daß bei 7 atü ein höherer Verflüssigungsgrad erzielt wurde als bei 5 und daß auch die Produkte bei 7 atü etwas schwerer waren. Dies beides, obwohl der Versuchsabschnitt von 7 atü zeitlich folgt und auch die Durchschnittstemperatur etwas höher liegt. Das Ergebnis weicht also von dem oben genannten in Ofen 3 etwas ab. Man wird deshalb gut tun, bei der Beantwortung der Frage nach dem Einfluß des Drucks die verschiedenen Umstände wie Ofenbauart, Kontaktzusammensetzung und Lebensalter des Kontakts mit zu berücksichtigen.

II. Versuche mit einem hochverdünnten Kobalt - Mischkontakt.

Das Forschungslaboratorium stellte uns für einen Vorversuch einen Kobalt-Mischkontakt zur Verfügung, der ein Kobalt-Kieselgur-Verhältnis von 1 : 6,7 aufwies. Mit derartig verdünnten Kontakten läßt sich, wie unsere früheren Laborversuche gezeigt haben, der Benzinanteil beträchtlich vermehren, weil diese Kontakte erlauben, bei hohen Temperaturen zu arbeiten. Dies wurde dann auch durch den über 20 Tage von uns durchgeführten Versuch bestätigt. Wir arbeiteten bei einer Reaktions-temperatur von 236° und erzielten hierbei ein Produkt mit 70% Benzin und nur noch 7% Paraffin. Das ist mehr Benzin, als auch beim Kreislauf erhalten wurde. Allerdings verliefen die sonstigen Versuchsumstände nicht günstig, da eine verhältnismäßig hohe Vergasung eintritt und die Ausbeuten zu klein blieben (etwa 90 g / Nm³ Idealgas). Diese Beobachtung war abweichend

von unseren früheren Laborergebnissen, bei denen wir eine ausreichende Verflüssigung erzielten. Der uns zur Verfügung stehende Kontakt war, wie jetzt feststeht, verhältnismäßig wenig aktiv; das zeigte sich schon in seiner schlechten Reduzierbarkeit. Wir werden deshalb den Versuch mit einem besseren Kontakt wiederholen. Der neue Kontakt ist bereits hergestellt und wird in diesen Tagen in den Ofen eingefüllt.

III. Geplante Versuche.

Von den für die nächste Zeit vorbereiteten Versuchen seien die folgenden genannt: 1. Wiederholung des Versuchs, das Synthesegas von unten nach oben durch den Ofen zu fahren, und zwar von Anfang an (während seiner Zeit dieser Versuch bei Ofen 8 erst in einem vorgerückten Versuchsstadium gemacht wurde). 2. Erprobung der Krupp-Ofenkonstruktion. Es handelt sich um den von Krupp entworfenen Weitrohröfen mit Wärmeleitblecheinsätzen. Dieser Versuch interessiert hauptsächlich in wärmetechnischer Beziehung. Wie bekannt, hat die Firma Krupp von diesem Modell eine Reihe von Großöfen hergestellt. 3. Versuche mit einem Kobalt-Nickel-Kontakt. Dieser Kontakt wird im Forschungslaboratorium vorbereitet. 4. Synthese mit Wassergas und Kobalt-Mischkontakt. Der Versuch wird in Ofen 3 vorgenommen, sobald die gegenwärtige Versuchsreihe beendet ist.

EEZ. Bahr.

Dr.: Hg.,
A..

Oberhausen-Holteln, den 10. März 1939
RB Abt. DVA Ba/Hgd.-

000722

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Februar 1939 der Druckversuchsanlage.

I. Fortsetzung der Versuche mit hochverdünnten Kobalt-Mischkontakten.

In Ofen 2 stellten wir einen neuen Versuch mit einem verdünnten Kobalt-Kontakt an. Dieser wies ein Kobalt-Kieselgur-Verhältnis von 100 : 740 auf und hatte einen Kobaltgehalt von 10,8%. Der Gasdurchsatz war der normale. Wir mussten eine Temperatur von 210 - 212° einhalten, um einen 75 %igen Umsatz des Kohlenoxyds zu erzielen. Entsprechend der hohen Temperatur entstand bei diesem Versuch nur noch wenig Paraffin. Das Gesamtprodukt enthielt etwa 8 - 10 Gew. % über 320° siedende Anteile und der Benzinanteil stieg bis auf 60 - 65 Gew.%. Der bisher erzielte Verflüssigungsgrad kann indessen noch nicht befriedigen, da der Kontakt ohne erkennbare Ursache nach etwa 8 tägiger Betriebszeit stark in der Methan- und Kohlensäurebildung anstieg. Die Ausbeute an flüssigen Produkten war wesentlich schlechter als nach den Laboratoriumsvorversuchen zu erwarten war. Anscheinend muss die halbtechnische Herstellung der verdünnten Kontakte noch verbessert werden. Der Versuch ist im übrigen zu kurze Zeit in Betrieb, um schon etwas Abschliessendes sagen zu können, welche besonderen Aussichten sich beim Arbeiten mit verdünnten Kontakten bieten.

II. Betrieb eines Druckofens mit Synthesegas von unten nach oben.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs in Ofen 8 mit einem frischen Kontakt hatten wir einen 2 - 3 mm Eirichkorn-Mischkontakt eingesetzt. Aus noch nicht ganz überschaubaren Gründen erwies sich der verwendete Kontakt für den Versuch als ungeeignet. Es kam zu einer starken Methan- und Kohlensäurebildung, so dass nur ein niedriger Verflüssigungsgrad erzielt wurde. Auch bei Umschaltung auf die normale Fahrweise (von oben nach unten) hielt die hohe Vergasung an. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen; er soll mit einem normalen 2 - 3 mm Korn wiederholt werden.

000723

III. Prüfung des Krupp-Weitrohrrofens (Ofen 1).

4.5
Die Prüfung des Weitrohrrofens ist noch nicht abgeschlossen. Der erste Prüfversuch, bei dem wir einen 2 - 3 mm Normalkorn-Mischkontakt einsetzten, führte zu unverhältnismässig hohen Methan- und Kohlensäurewerten. Wir müssen den Versuch jedoch mit einem neuen Kontakt wiederholen, bevor wir über die wärmetechnischen Eigenschaften des Ofens ein Urteil abgeben können.

IV. Beobachtungen über die Entparaffinierung der Druckkontakte mit Stickstoff-Wasserstoff.

Im Verlauf unserer Versuche haben wir ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über die hydrierende Entparaffinierung von Drucksynthese-Kontakten gesammelt. Es wird hierüber gesondert berichtet werden. Zusammenfassend hat sich ergeben, dass mit N_2-H_2 bei Synthesetemperatur je nach der Vorgeschichte des Kontaktes nur ein kleinerer oder grösserer Teil des Kontaktparaffins ausgetragen wurde, so dass im Hinblick auf eine vollständige Paraffinentfernung eine extractive oder andersartige Kontaktbehandlung vorgenommen werden muss. Die Entleerung des Ofens jedoch wurde in den meisten Fällen durch den Paraffingehalt des Kontaktes nicht beeinträchtigt. Es konnten z.B. Kontakte, die noch bis 100 % ihres Gewichts an Paraffin enthielten, ohne Schwierigkeiten aus dem Ofen entleert werden.

Ddr.: A,
Hg.

Bahr

000724

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht März 1939 der Druckversuchsanlage.

I. Versuchsergebnisse.

Die Arbeiten in der Druckversuchsanlage im Monat März wurden durch die verschlechterte Kontaktqualität sehr beeinträchtigt. Die Öfen 1 und 8, die in Parallele zueinander gefahren werden sollten, mußten zwei mal nach nicht langer Laufzeit abgesetzt und entleert werden, da sich herausstellte, daß der eingefüllte Kobalt-Mischkontakt (2 - 3 mm) ungewöhnlich hohe Methan - und Kohlensäurebildung zeigte. Da die Entleerung von Ofen 1 außerdem nur schwierig von statten ging, wurde die neue Füllung dieses Ofens verzögert. Es ist bemerkenswert, daß sich die Verschlechterung der Kontaktqualität unter den Bedingungen der Drucksynthese bei der drucklosen Laboratoriumsprüfung nicht erkennen ließ. Die oben erwähnten Kontakte zeigten nämlich bei Atmosphärendruck geprüft, ein durchaus normales Verhalten. Es ist deshalb erforderlich, die in der Anlage einzusetzenden Kontakte in Zukunft auch unter Druck zu prüfen und hierfür eine geeignete Apparatur zu entwickeln. Wie aus dem anschließenden Versuchsprogramm hervorgeht, sind die Öfen 1 und 8 nunmehr mit Kontakt auf gereinigter Kieselgur gefüllt worden.

In Ofen 4 (Engrohröfen) wurden die früher begonnenen Versuche mit einer neuen Charge 0,8 - 1,5 mm - Eirichkorn fortgesetzt. Die bisherigen Ergebnisse sind wiederum sehr günstig. In der bisherigen 10-tägigen Laufzeit erzielte der Ofen bei durchschnittlich 182° einen Kohlenoxydumsatz von 74 % und ergab dabei 128 g flüssige Produkte/Nm³ Idealgas. Das entspricht einem praktischen Verflüssigungsgrad von 83. Das Produkt enthält etwa 50 % Benzin und 22 % Paraffin. Die Olefinzahl des Benzins liegt bei 22. Der Ofen wird gegenwärtig in seiner Aufarbeitung langsam gesteigert, da der bisherige günstige Verflüssigungsgrad es möglich erscheinen läßt, eine

000725

Aufarbeitung in eine Stufe vorzunehmen, ohne die Vergasung zu stark heraufzutreiben.

II. Gegenwärtiger Versuchsplan.

1. Ofen 4 (Engrohröfen mit 0,8 bis 1,5 mm Eirichkorn) arbeitet gegenwärtig mit einem Kohlenoxydumsatz von 85 %. Der Ofen ist in seiner Temperatur vorsichtig solange zu steigern, bis ein 95 %iger Kohlenoxydumsatz erzielt wird, bezw. bis der zu Verfügung stehende Wasserstoff aufgearbeitet ist. Besonderes Augenmerk ist auf die richtige Mengemessung des Synthesegases zu richten, um ein einwandfreies Bild von den bei einstufigem Arbeiten erzielbaren Maximalausbeuten zu erhalten. Der Ofen wird durch entsprechende Temperatursteigerung auf dem maximalen Umsatz gehalten und die Frage der Lebensdauer geprüft.
2. Ofen 8 (Mannesmann-Doppelrohröfen) enthält Kobalt-Mischkontakt mit gereinigter Kieselgur, 1 bis 2 mm Normalkorn. Der Ofen dient zunächst als Vergleichsversuch zu Ofen 1, der mit dem gleichen Kontakt gefüllt wird, und wird zuerst mit 75 % iger Kohlenoxydaufarbeitung gefahren. Gleichzeitig wird dabei die Wirkungsweise der gereinigten Kieselgur festgestellt in Parallele zu den Ergebnissen der Großöfen der Ruhrbenzin und bei Hoesch. Liegen in dieser Beziehung einwandfreie Ergebnisse vor, so wird der Ofen auf die fahrweise von unten nach oben umgestellt. Hierbei ist im besonderen die Höhe der Vergasung und der Charakter der Produkte (Qualität des Paraffinanteils) festzustellen.
3. Ofen 1 (Krupp-Weitrohröfen) wird mit dem gleichen Kontakt wie Ofen 8 gefüllt. Der Ofen ist auf seine wärmetechnischen Eigenschaften bei 75 %iger CO-Aufarbeitung zu prüfen. Das Anfahren des Ofens wird sehr vorsichtig vorgenommen. Bei einwandfreiem Ergebnis ist es ausreichend, den Ofen etwa einen Monat in Betrieb zu halten und dann (nach vorausgegangener Hydrierung) die Entleerbarkeit dieses Ofenmodells festzustellen, da diese bisher große Schwierigkeiten gemacht hat. Es besteht unter anderem die Gefahr, daß die Wärmeleitbleche hierbei verbogen werden. Sollte der Ofen wärmetechnisch nicht ausreichend sein, so bleibt noch zu versuchen, ob durch Herabsetzung der Aufarbeitung eventuell unter Erhöhung der Beaufschlagung, bessere Ergebnisse erzielt werden können. Man wird jedenfalls feststellen müssen,

Durchschrift

bei

000726

bei welcher Kalorienleistung die wärmetechnische Grenze des Ofens liegt. Nach Abschluß dieser Versuche bleibt zu entscheiden, ob mit dem Ofen unter Einsatz mit Normalkontakt nochmals ein Anfahrversuch gemacht werden soll.

4. Ofen 5 (Imperialofen). Der für Ofen 5 bestimmte Kontakt ist ein kobaltreicher Kontakt in 2,5 mm Fadenkorn. Der Kontakt ist vom Forschungslaboratorium bereits hergestellt und wird nach erfolgter Reduktion in der Katorfabrik in diesen Tagen eingefüllt. Der Versuch dient dazu, festzustellen, wie hoch die Paraffinausbeute mit diesem kobaltreichen Kontakt gesteigert werden kann. Der Ofen ist mit normaler Beaufschlagung bei möglichst niedriger Temperatur vorsichtig in Betrieb zu nehmen. Als Unterlagen für die Fahrweise dienen die vom Forschungslaboratorium erzielten Versuchsergebnisse (Dr. Landgraf). Die Produkte des Ofens sind fortlaufend zu untersuchen. Probenmengen des Paraffins werden an das Betriebslaboratorium II (Dr. Velde) gegeben, um den Sieverlauf des Paraffins usw. ermitteln zu lassen. Der Ofen wird solange durchgeföhren, bis seine obere Temperaturgrenze erreicht ist.

5. Ofen 2 (Krupp-Ofen mit Sterneinsatz). Für diesen Ofen wird vom Forschungslaboratorium erneut ein hochverdünnter Kobaltkontakt hergestellt, mit der Zusammensetzung 100 Kobalt, 5 Thoriumoxyd, 10 Magnesiumoxyd, 800 Kieselgur. Da die bisherigen Versuche mit hochverdünntem Kontakt offenbar durch die ungünstige Kieselgurqualität beeinträchtigt worden sind, ist vor Beginn der Kontaktherstellung die Frage der gegenwärtigen Kieselgurqualität mit dem Forschungslabor zu klären. Gegebenenfalls muß für den Kontakt gereinigte Gur verwendet werden. Die Kornform des Kontakts ist 2,5 mm Fadenkorn.

6. Ofen 3 (Mannesmann-Doppelrohröfen) befindet sich gegenwärtig zum Einbau normaler Rohrelemente in Witten und wird Ende April spätestens zurück erwartet. Der Ofen wird dann mit normalem Kobalt-Mischkontakt gefüllt und mit Wassergas im Dauerversuch bei 75 %iger Aufarbeitung des nutzbaren Kohlenoxyds geföhren. Besonders zu prüfen ist die Kohlensäurebildung und die Lebensdauer.

7. Kobalt - Nickelkontakt. Das Forschungslaboratorium stellt für uns gegenwärtig einen Kobalt - Nickelkontakt

000727

mit 30 Tl. Kobalt auf 70 Tl. Nickel her. Wegen der erforderlichen Entkupferung und Enteisung der Lösung ist mit der Fertigstellung des Kontakts erst in einiger Zeit zu rechnen. Die Kieselgurmenge soll 200 Tl. ~~auf 100 Tl.~~ auf 100 Tl. Metall betragen. Auch hier bleibt noch zu erörtern, ob unbeschadet normale Gur oder besser gereinigte Gur verwendet wird.

Bahr

Ddr.: A,
Hg

Oberhausen-Holtien, den 10. Mai 1939
RB Abt. DVA Hr/Wg.

000728

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht April 1939 der Druckversuchsanlage.

I. MD - Synthese bei Steigerung des CO - Umsatzes bis zu 95 %
in einer Stufe:

Der in Ofen 4 (Engrohröfen : 10 mm Rohrquerschnitt) eingesetzte Eirichkorn-Mischkontakt 0,8 - 1,5 mm, eine Sonderanfertigung der Katorfabrik ohne Staubrückführung, arbeitete unter Beibehaltung gleichbleibender Belastung (nach Vol. eine Überlast von rd. 19 %) mit Sygas unter einem Gasdruck von 7,0 atü. bis zu einem CO-Umsatz von 95 %, wobei allerdings die Vergasung, d.h. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ - Bildung, bedingt durch die höhere Aufarbeitung und die hierfür notwendige Temperatursteigerung, beträchtlich anstieg.

Die stufenweise Steigerung des CO - Umsatzes durch Temperaturerhöhung brachte bisher im Mittel die nachstehenden praktischen Ausbeuten:

Temp. °C	% CO-Umsatz	flüssig.Prod. g/Nm ³ Idealgas	prakt. Verflüssigungs- grad in %
182,7	74,0	125	80,5
185,5	82,7	137	78,8
193,8	91,5	143	74,5

Eindeutig erkennt man hierbei die stärker werdende Vergasung bei steigendem CO - Umsatz, eine Tatsache, die schon des Öfteren bei früheren Versuchen mehrfach gezeigt wurde.

Sollte die Vergasung bei dem höchstmöglichen CO - Umsatz noch weiter ansteigen, so wird der Versuch in dieser

Richtung

Richtung beendet und durch Erhöhen der Belastung die CO - Aufarbeitung bis 75 % heruntergefahren, wobei einerseits die mögliche Überlast und andererseits die maximale Ofenleistung für den Einstufenbetrieb dieser Ofenbauart festgestellt wird.

II. Vergleich des Krupp - Weitrohrrofens mit Wärmeleitblechen zum 100 % wasserberührten Mannesmann - Doppelrohrrofen in der MD - Synthese:

Beide Öfen 1 und 8 enthalten den gleichen Kobalt-Mischkontakt 1 - 2 mm auf gereinigter Kieselgur. Die unter gleichen Bedingungen angefahrenen Öfen zeigen in der gleichen Betriebszeit (200 - 400 Stdn.) bis heute deutliche Unterschiede in der Vergasung und damit in der praktischen Ausbeute, die auf den gleichen CO - Umsatz von 75 % bezogen, wie folgt sind:

Ofen	1	8
% CH ₄ + CO ₂ bezogen auf CO - Umsatz	18,2	14,6
praktische Ausbeute g/Nm ³ Idealgas	102,0	119,5

Der Parallelversuch wird zur genauen Feststellung aller Unterschiede dieser beiden Ofenbauarten für die MD - Synthese noch einige Wochen bei einem CO - Umsatz von 75 % gefahren, bevor eine endgültige Beurteilung dieses Ofens vorgenommen wird.

III. Allgemeiner Betrieb:

Die baulichen Erweiterungen der Anlage sind nunmehr so weit vorgeschritten, dass in den nächsten Wochen mit dem Einbau der neuen Öfen — Lamellenofen für Betriebstemperaturen bis 300 °C, Hochdruckofen für die in Gemeinschaft mit uns durchzuführen- den Versuche der Lurgi, 4 Meter - Mannesmann - Doppelrohrrofen und Ofen 3, der zum Einbau neuer Rohrelemente bei Mannesmann in Witten war — begonnen wird.

Nach Inbetriebsetzung der Druckgasleitung - von RB kommend- wird

Ruhbenzin-Aktiengesellschaft
Überhausen-Holten

000730

Blatt 3

wird ohne Störung des Versuchsbetriebes die Aufstellung
der Kompressoren in den hierfür vorgesehenen Raum durch-
geführt.

J. V. K.

Ddr.: A.,
Hg.

Rubbenzin-Abtriegsellschaft
Oberhausen-Holtten
 Druckversuchsanlage.

Oberhausen-Holtten, den 13. Juni 1939
 RB. Abt. DVA. Hr/Wg.-

000731

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Mai 1939 der Druckversuchsanlage.

Das Versuchsprogramm konnte abgesehen von einigen kurzen Betriebsstörungen und dem Betriebsstillstand der RCH durchgeführt werden.

I. Vergleich des Krupp-Weitrohrrofens mit Wärmeleitblechen zum 100 % wasserberührten Mannesmann-Doppelrohrrofen in der MD - Synthese:

Der bei uns aufgestellte Versuchsrofen von Krupp - Essen (mit Rohren von 73 mm ϕ und Wärmeleitblechen von einer Stärke bis 1,5 mm) wurde auf seine Verwendbarkeit für die MD - Synthese als Parallelversuch zum Mannesmann - Doppelrohrrofen (100 % wasserberührt) unter gleichen Bedingungen gefahren.

Beide Öfen 1 und 8 enthielten den gleichen Kobalt-Mischkontakt 1 - 2 mm auf gereinigter Kieselgur; sie wurden unter gleichen Bedingungen bei einem Gasdruck von 7 atü angefahren und arbeiteten über die Zeit des Vergleiches mit einem CO-Umsatz von 70 - 75 %.

Die mittleren Versuchsdaten über die gleiche Betriebszeit von 42 Tagen sind in der nachfolgenden Tabelle, bezogen auf den gleichen CO-Umsatz von 75 %, zusammengestellt:

Ofen	1	8
% CH ₄ + CO ₂ bezogen auf CO - Umsatz	27,4	21,5
praktische Ausbeute g/Nm ³ Idealgas	107,2	118,0

Krupp (G.F.) Mannesmann 4 F.

Durchschrift

Hiernach

Hiernach ist die Vergasung des Krupp - Weitrohrföfens ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) wesentlich höher und die praktische Ausbeute an flüssigen Produkten um 9,15 % geringer als beim Mannesmann - Doppelrohrföfen.

Der Versuch wurde vor einigen Tagen abgebrochen, da der gewünschte CO-Umsatz von 70 - 75 % in beiden Öfen selbst durch stete Temperaturerhöhung nicht gehalten werden konnte. Obwohl schon dieser Vergleich hinreichend eindeutig die Unterschiede dieser beiden Ofenbautypen für die MD - Synthese zeigt, wird der Parallelversuch noch einmal mit einem anderen Kobalt-Mischkontakt auf gereinigter Kieselgur wiederholt.

II. MD - Synthese bei Steigerung des CO-Umsatzes bis zu 95 % in einer Stufe:

Wie schon im Monatsbericht April mitgeteilt, konnten wir mit dem Ofen 4 (Engrohrföfen: 10 mm Rohrquerschnitt und $0,4 \text{ m}^2$ Wärmeleitfläche / Liter Kontakt) bei einem durchschnittlichen CO-Umsatz von 91,5 % eine praktische Ausbeute von 143 g/Nm^3 Idealgas erzielen, wobei die Belastung des Ofens noch um 19 % (nach Vol.) über der normalen lag. Dieser Versuch wurde im Monat Mai unter Beibehaltung der Belastung, jedoch zur Erzielung des höchstmöglichen CO-Umsatzes bei Steigerung der Temperatur auf $197,5 \text{ }^\circ\text{C}$ mit den gleichen Ergebnissen weitergefahren, sodass der Versuch in dieser Richtung dem Programm entsprechend beendet ist. Eine genaue Zusammenstellung sämtlicher Daten aus diesem Versuch folgt demnächst in einem Sonderbericht.

Die Belastung des Ofens ist nun in den letzten Tagen, wie vorgesehen war, soweit gesteigert worden, bis der CO-Umsatz auf rd. 75 % zurückging, wobei einerseits die mögliche Überlast und andererseits die maximale Ofenleistung für den Einstufenbetrieb dieser Ofenbauart gezeigt werden soll. Nach den bisherigen Ergebnissen wurden bei einer Überlastung von rd. 50 % nach Vol., einem CO-Umsatz von 76 % noch rd. $110 \text{ g fl. Prod/Nm}^3$ Idealgas erreicht.

000733

III. Allgemeiner Betrieb:

Störungen der beiden Kolben-Kompressoren machten eine generelle Überholung dieser Maschinen notwendig. Auch zeigten sich verschiedene Male in den Endgasleitungen vom Ofen bis zur Paraffinvorlage Undichtigkeiten, die deutlich als die Ursache einer starken Korrosion erkannt werden konnten.

Die baulichen Erweiterungen der Anlage konnten nicht immer in dem gleichen Arbeitstempo infolge Fehlens der notwendigsten Baueisen durchgeführt werden. Wenn keine grösseren Störungen im weiteren Baubetrieb eintreten, werden zwei neue Öfen - Lamellenofen für Betriebstemperaturen bis 300° C und 4 Meter-Mannesmann-Doppelrohröfen gegen Ende des Monats Juni aufgestellt und betriebsfertig sein.

Ddr.: A.,

Hg.

Oberhausen-Holten, den 18. Juli 1939.
RB. Abt. DVA. Ba/Wg.-

000734

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Juni 1939 der Druckversuchsanlage.

I. Bericht über die laufenden Versuche.

Nachdem die in Ofen 1 und 8 laufenden Versuche programm-
mäßig beendet waren, wurden diese Öfen abgesetzt und für die
neu beabsichtigten Versuche vorbereitet. Zu erwähnen ist,
daß sich Ofen 1 (Krupp-Weitrohröfen) nur unter Schwierig-
keiten sauber entleeren ließ.

Auch die im Engrohröfen 4 laufende Versuchsfolge wurde
abgeschlossen. Der letzte Versuchsabschnitt galt, wie in
dem Monatsbericht Mai bereits vorerwähnt wurde, der Frage,
ob der Ofen wegen seiner guten Wärmeabführung eine bestimmte
Überlast auf die Dauer vertragen würde. Der Ofen wurde also
14 Tage hindurch mit 48 % Überlast gegenüber der normalen
Belastung gefahren. Dabei sank die Aufarbeitung des CO unter
sonst gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks
um 22 %. Die Ausbeute ging herunter von 144 g/Nm³ Idealgas
(bei 91 %iger Aufarbeitung des CO) auf 101 g (bei 69 %iger
Aufarbeitung). Die Raumzeitausbeute wurde also bei diesem
Versuch mit Überlast nicht erhöht, sondern sank im Gegenteil
auf 90 % des Normalwertes. Eine Temperaturreserve stand bei
dem bereits an der oberen Temperaturgrenze betriebenen Ofen
nicht mehr zu Verfügung.

Wir setzen die Versuche in Ofen 4 planmäßig fort, so-
bald uns die Katorfabrik die benötigte Sonderanfertigung
des Kontakts (0,8 - 1,5 mm Eirichkorn) herstellen kann.

Ofen 3 ist mit Kobalt-Mischkontakt auf gereinigter
Kieselgur gefüllt und wird mit Wassergas betrieben. Die
bisherigen Ergebnisse (rd. 125 g flüssige Produkte je Nm³
Idealgas bei 75 %iger Aufarbeitung des nutzbaren CO) sind
befriedigend.

Die Kernfrage bleibt, ob der Kontakt mit Wassergas eine ausreichende Lebensdauer zeigen wird.

II. Bauliche Erweiterung der Anlage.

Die Erweiterungsarbeiten nahmen programmäßigen Fortgang. Zwei der neu aufgestellten Öfen werden in etwa 3 Wochen betriebsfertig sein. Mit der Aufstellung des Hochdruckofens wird in den nächsten Tagen begonnen.

III. Versuchsplan.

Außer den obengenannten Versuchen sind in nächster Zeit folgende festgesetzt:

1. In Ofen 1:

Erprobung der Konstruktion, um zu einem abschließenden Urteil über den Wert des Kruppschen-Weitrohröfens zu kommen.

2. In Ofen 8:

Durchführung der Fahrweise von "unten nach oben", um den Charakter der Produkte bei dieser Fahrweise kennen zu lernen. (Die Vorversuche haben gezeigt, daß bei dieser Fahrweise weniger Paraffin entsteht, und daß dieses Paraffin vollständig für die Fettsäuresynthese in Frage kommt).

3. In Ofen 5:

Durchführung der Synthese mit einem kobaltreichen Kontakt zwecks erhöhter Paraffingewinnung. Der Kontakt ist vom Forschungslabor bereits hergestellt. Er enthält auf 100 Kobalt nur 8,9 Kieselgur. Die Einfüllung kann erfolgen, sobald die Katorfabrik in der Lage ist, die unter Sonderbedingungen vorzunehmende Reduktion durchzuführen.

Bahr

Ddr.: A.,
Hg.

Oberhausen-Holtten, den 31. August 1939
RB. Abt. DVA. Ba/Wg.-

000736

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Leistungsbericht der Druckversuchsanlage
vom 1.7.1938 - 30.6.1939.

In der Druckversuchsanlage wurde in der Berichtszeit
über die im folgenden genannten Arbeitsgebiete gearbeitet:

1. Untersuchungen über die Ofenbautart.

Auf Veranlassung der Fa. Krupp wurde ein von dieser
Firma entworfenes Versuchsmodell, ein Weitrohröfen, auf
seine Eignung geprüft. Dieser Ofen hat Einzelrohre von
75 mm ϕ , die durch eingebaute Wärmeleitbleche in 3 Kammern
unterteilt sind. Die bisherigen Versuche mit diesem Modell
haben nicht erkennen lassen, daß der Ofen hinsichtlich Be-
triebsweise und Umsetzungsverhältnisse irgend einen Vorteil
bietet.

Sehr günstige Ergebnisse wurden mit einem Engrohröfen
(Nr.4) erzielt, dessen Einzelrohre einen ϕ von 10 mm auf-
weisen. In diesem Ofen wurden in 1. Stufe (bei 78 % CO-Auf-
arbeitung) bis 133 g flü.Prod./Nm³ Idealgas erzielt. Bei
der hohen Wärmeleistung des Ofens gelang es sogar, bei ein-
stufiger Aufarbeitung des Synthesegases (92 % CO-Aufarbei-
tung) eine Ausbeute von 144 g flü.Prod./Nm³ Idealgas zu
erzielen.

2. Kreislaufversuche.

Der dritte, gemeinsam mit der Lurgi veranstaltete
Kreislaufversuch wurde mit Wassergas unter Verwendung
eines verdünnten Kobalt-Mischkontaktes (14 % Co) und bei
einem Kreislaufverhältnis von 1:4,5 bei 216° durchgeführt.
Bei einer Überlast von 45 % wurde ein 80 %iger Umsatz des
CO erzielt und hierbei 116 g flü.Prod./Nm³ Nutgas erhalten.
Der Benzinanteil (51 Vol.%) hatte 63 Vol.% Olefine und
eine Oktanzahl (unbehandelt) von 54. Umgekehrt blieb noch,
ob bei der genannten Fahrweise eine ausreichende Lebens-
dauer erzielt werden kann.

3.

Durchschrift

3. Kontaktversuche.

Zahlreiche Versuche bestätigen die außerordentlichen Vorteile hinsichtlich Füllung, Betrieb und Entleerung, die gut geformte Kontakte bieten. Dies galt sowohl für das Fadenkorn des Forschungslabors, wie für das Eirichkorn des Betriebes.

Auch hinsichtlich der Kontaktszusammensetzung wurden verschiedene Versuche angestellt. Ein Vergleich zwischen dem Kobalt-Thorium- und Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakt fiel zu Gunsten des Mischkontaktes aus. Es wurde ferner festgestellt, daß durch Verwendung kobaltarmer Kontakte der Benzinanteil nicht unbeträchtlich vermehrt werden kann. So wurde z.B. mit einem nur 10 % Kobalt enthaltenden Kontakt ein Produkt mit 65 - 70 Vol. % Benzin und nur 8 - 10 % Paraffin erhalten. Ungünstig blieb damals noch die relativ hohe Vergasung des stark verdünnten Kontaktes.

4. Versuche zur Beeinflussung der Zusammensetzung der Produkte.

Diese Versuche bewegten sich bisher vorwiegend in der Richtung auf eine Vermehrung der Binsausbeute. Außer durch die schon genannten Maßnahmen des Kreislaufes und der Kontaktverdünnung wird eine Binsvermehrung in einem gewissen Umfange auch dann erreicht, wenn das Synthesegas den Ofen von unten nach oben (statt von oben nach unten) durchläuft. Es entstand hierbei auch nur 10 % des Gesamtproduktes an Paraffin, das vollständig den Anforderungen der Fettsäurefabriken entspricht.

5. Versuche über den Einfluß des Druckes bei der Drucksynthese.

Versuche im Druckbereich von 1 - 7 atü zeigten, daß die Synthese von etwa 3 atü an die Charakteristika der Mitteldruck-Synthese annimmt. Die höheren Druckbereiche zwischen 3 und 7 atü beeinflussen den Charakter der Produkte und die Art der Gasumsetzung nicht mehr so wesentlich, sie scheinen jedoch für die Erzielung einer angemessenen Lebensdauer günstig und notwendig zu sein.

6. Allgemeine Fragen der Drucksynthese.

Im Rahmen der bisher genannten Versuche und ferner als gesonderte

gesonderte Versuchsanstellungen wurden zahlreichen allgemeinen Fragen der Drucksynthese Beachtung geschenkt. Sie sind in folgenden stichwortartig aufgezählt:

1. Kontaktlebensdauer.
2. Belastungsfragen zwecks Erhöhung der Raumzeitausbeute.
3. Die Frage der Kohlensäurebildung.
4. Die Beziehung zwischen Methan- u. Kohlensäurebildung.
5. Einfluß des $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnis auf die Vergasung.
6. Paraffinbeladung des HD-Synthese-Kontaktes und das Verhalten des Kontaktparaffins bei der Hydrierung.
7. Füllungs- und Entleerungsfragen.
8. Verwendung von Wassergas bei der Drucksynthese.

Baker

Ddr.: A,
Hg.

Publikums-Abteilung
Eberhausen-Station
Druckversuchsanlage.

Oberhausen-Holten, den 10. August 1939
RB. Abt. DVA. Ba/Wg.-

000739

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Juli 1939 der Druckversuchsanlage.

I. Bericht über die laufenden Versuche.

Der Wassergasversuch in Ofen 3 ist nunmehr über einen Monat (33 Tage) in Betrieb. Als Kontakt dient ein auf gereinigter Kieselgur gefällter Kobalt-Mischkontakt. Die Reaktion setzte mit diesem Kontakt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (182°) ein. Inzwischen, nach 1 Monat Laufzeit, wurde die Temperatur bis auf 189° gesteigert. Die in der bisherigen Laufzeit erzielten Ergebnisse sind folgende:

Bei einer durchschnittlichen Versuchstemperatur von $185,6^{\circ}$ wurde eine 72 %ige Umsetzung des nutzbaren CO erzielt bzw. wurden 60,6 % des $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt (= 83 % des theoretischen Umsatzes). Das Restgas wies dabei ein $\text{CO}-\text{H}_2$ - Verhältnis von 1,6 : 1 auf, d.h. es wurde eine weitgehende Anreicherung des CO erzielt. Ein derartiges Restgas würde sich für die Verarbeitung an Eisenkontakten eignen. Die Ausbeute an flüssigen Produkten in der bisherigen Betriebszeit betrug im Durchschnitt $100,5 \text{ g Nm}^3$ Nutgas ($\text{CO} + \text{H}_2$) bzw. $120,0 \text{ g je Nm}^3$ Idealgas ($\text{H}_2/2 + \text{H}_2$).

Die Vergasung war bisher gering: Die CH_4 - Bildung betrug rund 11 % des umgesetzten CO. Die CO_2 - Bildung war mit 2 % bezogen auf das umgesetzte CO bemerkenswert niedrig. Vielleicht trägt hierzu die Verwendung der gereinigten (von Eisen befreiten) Kieselgur bei. Auf der anderen Seite wird man die niedrige CO_2 -Bildung auch auf die relativ niedrige Betriebstemperatur zurückführen können, wie sie bisher eingehalten werden konnte.

Das mit Wassergas erhaltene Produkt bestand aus

40 Vol. %	aus Benzol	(bis 200°)
27 " "	" " Mittelöl	($200 - 320^{\circ}$)
33 " "	" " Paraffin	(> 320°)

Der

Der Paraffinanteil lag also um 8 und mehr Einheiten höher, als bei dem Betrieb mit Synthesegas. Das Benzin war im Vergleich zu dem des Synthesegases sehr ungesättigt und hatte 41,0 Vol.-% Olefine. Die motorische Untersuchung des Wassergasproduktes ist eingeleitet.

Der Wassergasversuch wird im Hinblick auf die Feststellung der Lebensdauer weiter betrieben.

Die Versuche in Ofen 1 (Krupp-Weitrohröfen) und Ofen 8 (Fahrweise von "unten nach oben") sind noch weiterhin im Gange, ohne daß bisher schon ein sicheres Bild gewonnen werden konnte.

Der Krupp-Weitrohröfen neigte zunächst wiederum stark zur Vergasung, eine Erscheinung, die auch bei der letzten Füllung beobachtet wurde. Die Durchführung der Fahrweise von "unten nach oben" erwies sich bei Verwendung des frisch eingefüllten Kontaktes in der Anfangszeit nicht als normal einfach, da der Ofen hierbei die Neigung zeigte, sich auf gesteigerte Methanbildung umzustellen. Dies hängt offenbar mit der stärkeren Vergasung zusammen, die mit dieser Fahrweise verbunden ist.

II. Bauliche Erweiterung der Anlage.

Die Erweiterungsarbeiten wurden fortgesetzt. Es sind nunmehr die 3 neuen Öfen aufgestellt (Röhrenofen, Lamellenofen, Hochdruckofen). Die Montage und Inbetriebnahme wurde dadurch verzögert, daß die hier beschäftigte technische Kolonne mehrfach an anderen Stellen des Werkes eingesetzt werden mußte.-

Ddr.: Hg.,

A.

Ruhrbenzin-Mittelgesellschaft
Oberhausen-Holtrop
Druckversuchsanlage

Oberhausen-Holtrop, den 14. Sept. 1939
RR. Abt. DVA. Sa/Wg.-

000741

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht August 1939 der Druckversuchsanlage.

Im August fanden in der Druckversuchsanlage keine Versuche statt. Die Anlage lag still, da die Belegschaft zu Ofenentleerungsarbeiten in das Ofenhaus der Ruhrbenzin überwiesen war.

Die Arbeiten im Erweiterungsbau wurden nach Maßgabe der jeweils zur Verfügung stehenden Kräfte fortgesetzt.

Baker

Ddr.: A.,
Hg.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Druckversuchsanlage.

Oberh.-Holten, den 14. November 1939
RB.Abt.DVA. Ba/Wg.

000742

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Monatsbericht Oktober 1939 der Druckversuchsanlage.

Die bisher noch mit Ofenentleerungsarbeiten im Ofenhaus der Ruhrbenzin beschäftigte Belegschaft stand ab 23.10.1939 für die Druckversuchsanlage wieder zur Verfügung. Es wurden die durch den 2 1/2 monatlichen Stillstand der Versuchsanlage erforderlichen Überholungsarbeiten ausgeführt und die noch von damals her gefüllten Öfen für die Entleerung vorbereitet.

Die Arbeiten in dem Erweiterungsbau sind abgeschlossen. Der neu aufgestellte Langrohröfen wurde inzwischen mit normalem Kobalt-Kontakt der Katorfabrik gefüllt und in Betrieb genommen. Der Ofen wird vor allem während der Anfahrzeit bis ins Einzelne überwacht.

Über die sonstigen Versuche ist wegen der Kürze der Wiederinbetriebnahme der Anlage noch nichts Wesentliches zu berichten.

Ba.

Ddr.: A.,
Hg.

Ruhrbenzin-Motorgesellschaft
Oberhausen-Holtten
Druckversuchsanlage.

Oberh.-Holtten, den 10. Oktober 1939
RB.Abt.DVA. Ba/Wg.-

000743

Herrn Professor M a r t i n

Betr.: Monatsbericht September 1939 der Druckversuchsanlage.

Im September fanden in der Druckversuchsanlage keine Versuche statt, da die Belegschaft noch zu Ofenentleerungsarbeiten im Ofenhaus der Ruhrbenzin arbeitet.

Die Arbeiten an dem Erweiterungsbau wurden fortgesetzt und stehen vor dem Abschluß, gleichzeitig wurden in dem alten Teil der Anlage die geplanten Verbesserungen durchgeführt.

Die Errichtung der Hochdruck-Anlage verläuft ebenfalls planmäßig.-

Baler

Ddr.: A,
Hg.

000744

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht November 1939 der Druckversuchsanlage.

1. Anfahrversuch in Ofen 10.

Der neue Ofen 10 ist ein Mannesmann-Doppelrohrföfen von 4 m Länge mit einer Normalgasbeaufschlagung von 100 m³/Std.; er entspricht also hinsichtlich der Länge in etwa dem technischen Großföfen und hat 1/10 seines Volumens. Der erste Versuch, der mit dem Ofen vorgenommen wurde, war ein Anfahrversuch mit normalem Kobalt-Kontakt, und zwar wurde die Anfahrgeschwindigkeit so gewählt, wie sie bei den Großföfen verwandt wird. Das Ziel des Versuches war, durch eingehende analytische Überwachung des Gasumsatzes, Erfassung der primären Reaktionsprodukte u.s.w., ein genaueres Bild über die ersten Betriebsabschnitte eines Syntheseföfens der Mitteldruck-Synthese zu bekommen. Über die im einzelnen erzielten Ergebnisse erscheint ein besonderer Bericht.

Hervorgehoben seien folgende Beobachtungen:

Das Primärprodukt, das bei der Synthese entsteht, ist ein verhältnismäßig sauerstoffreiches, spezifisch schweres, praktisch nur schwachsaures Öl. Nach der 90. Betriebsstunde erfolgte der Paraffindurchbruch. Das Paraffin war zunächst schwarz gefärbt; nach der 150. Betriebsstunde wurde bereits ein weißes Paraffin erhalten. Interessant ist die Zusammensetzung des Gidrückstandes, den das schwarze Paraffin hinterläßt. Er enthält 60 % Kobalt und nur rund 10 % Kieselgur. Thorium-Oxyd und Magnesium-Oxyd zeigen eine beträchtliche Anreicherung im Verhältnis zum Kobalt. Nach alle dem werden die Kontaktbestandteile vorwiegend nicht auf mechanischem Wege aus dem Ofen herausgespült, sondern es liegen chemische Reaktionen zugrunde. Über die Natur dieser Reaktionen besteht einstweilen noch keine genaue Kenntnis. Die Untersuchungen darüber werden fortgesetzt.

Nachdem der Ofen 18 Tage unter konstanten Bedingungen bei

184°

184° gefahren worden war, wurde der Versuch als beendet angesehen. Es wurde in dieser Zeit eine Aufarbeitung des Kohlen - Oxyds von 80 % erzielt und hierbei eine Ausbeute von 129 g/m³ Idealgas erhalten. Diese Ausbeute entspricht ungefähr der, welche von der Hoersch-Bensin gegenwärtig im Kreislaufversuch der Lurgi erzielt wird. Das bei unserem Versuch erhaltene Produkt zeigte folgende Siedeanalyse:

bis 200°	46,7 Vol.%
" 320°	74,5 "
oberhalb 320°	25,5 " .

2. Wassergasversuch.

Der mit einem auf gereinigter Kieselgur gefüllten Kobalt - Kontakt laufende Wassergasversuch wurde bei Wiederinbetriebnahme der Anlage wieder aufgenommen. Der Kontakt erreichte etwa denselben Umsatz wie früher, sodaß der 2 1/2 monatige Stillstand die Wirksamkeit des Kontaktes anscheinend nicht beeinträchtigt hat. Der Versuch wird fortgeführt, um die Frage der Lebensdauer beim Wassergasbetrieb kennen zu lernen.

3. Die Hochdruck-Anlage wurde inzwischen in Betrieb genommen. Als Probekontakt für diesen Versuch dient ein verdünnter rund 20 % Kobalt enthaltender Mischkontakt, der im Kreislauf betrieben wird. Da der Versuch erst einige Tage im Gang ist, liegen noch keine konstanten Ergebnisse vor.
4. Ferner wurde in den letzten Tagen der Lamellen-Druckofen mit normalem Kobalt-Kontakt in Betrieb genommen.

S. Altmann

Ddr. : A.,
Hg.

Obh.-Holten, den 12. Januar 1940.
RB.Abt. DVA. Ea/Wg.-

000746

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Dezember 1939 der Druckversuchsanlage.

1. Anfahrversuche in Ofen 10.

In Ofen 10 (4 m - Ofen) wurden zwei weitere Anfahrversuche unternommen. Sie galten der Frage, durch welche Ursachen das Paraffin beim Anfahren eines Ofens schwarz herausläuft, und wie diese Erscheinung zu vermeiden ist.

Es besteht offenbar ein kritischer Bereich, der anscheinend beim Anfahren des Ofens zu langsam durchlaufen wird.

Der erste der unternommenen Anfahrversuche sollte deshalb in der Weise durchgeführt werden, daß der Ofen mit einem sehr inertenreichem Gas (Sygas + Stickstoff) auf volle Reaktions-temperatur gebracht wurde. Dann sollte allmählich auf normales Synthesegas umgeschaltet werden. Dieser Versuch wurde begonnen, mußte jedoch wegen Störung in der Gasbelieferung vorzeitig abgebrochen werden, sodaß kein Ergebnis vorliegt. Der Versuch soll sobald wie möglich wiederholt werden.

Inzwischen wurde erkannt, daß das Austragen von Kontaktbestandteilen zu Beginn der Anfahrperiode auf die Bildung von fettsauren Salzen zurück zu führen ist. Es wurden derartige Salze aus dem Paraffin durch Extraktion mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Tat auch erhalten.

Um diese Fettsäuren beim Anfahren des Ofens von vornherein aus dem Kontakt zu entfernen und aussuspülen, wurde bei dem zweiten Anfahrversuch der Kontakt während der Anfahrperiode mit fein seratkühten Dieselöl berieselert. Die Wirkung dieser Berieselung ist noch nicht klar zu erkennen. Aus einem Teil der Ofenrohre floß während des ganzen Versuches weißes Produkt ab. Das Gesamtprodukt war jedoch etwa 70 Stunden hindurch schwarz gefärbt. Wir nehmen zunächst an, daß die Ölberieselung des Ofens nicht ausreichend gleichmäßig war, und werden in dieser Richtung weitere Versuche unternommen.

2.

2. Der Kreislaufversuch in Ofen 2 (normaler Kobalt-Kontakt mit Synthesegas) wurde unverändert weitergeführt. Die Ofentemperatur liegt nach rund 400 stündiger Betriebszeit mit $182,5^{\circ}$ noch sehr niedrig. Das Produkt hatte bisher noch keine gleichbleibende Zusammensetzung angenommen. Es verschiebt sich noch in Richtung auf eine Vermehrung des Paraffinanteiles.
3. Der Wassergasversuch in Ofen 3 der trotz des langen Betriebsstillstandes unverändert fortgeführt werden konnte, wurde vorzeitig beendet, dadurch daß der Ofen wasserseitig undicht wurde und der eintretende Wasserdampf den Kontakt verdarb.
4. Mit dem Lamellendruckofen liegen bisher keine hinreichenden Ergebnisse vor. Der Ofen verhielt sich anfangs wie ein normaler Druckofen, machte jedoch dann in der Methanbildung Schwierigkeiten. Nach Absetzen und Öffnen des Ofens stellten wir fest, daß sich die oberen Lamellenbleche stark verzogen hatten, offenbar infolge einer Dampfpolsterbildung im Ofenkopf.
5. Die Hochdruckanlage wurde mit dem verdünnten Kobalt-Kontakt (etwa 20 % Co enthaltend) planmäßig angefahren. Der Ofen und die Kondensationsvorrichtungen arbeiteten zufriedenstellend. Zu zahlreichen Störungen gab jedoch der Kompressor Anlaß infolge mehrfacher Ventil-, Federn- und Plattenbrüche. Diese Störungen wurden, wie wir hoffen endgültig, behoben. Der Ofen wurde nunmehr abgesetzt und mit seiner Entleerung begonnen.

Bahr

Ddr.: A.,
Hg.

Obh.-Holten, den 19. Februar 1940.
RB.Abt.DVA.Ba/Wg.

000748

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Januar 1940 der Druckversuchsanlage.

1. Anfahrversuche in Ofen 10.

In Ofen 10 wurde ein weiterer Anfahrversuch unternommen in folgender Weise: Der Ofen wurde mit nur $\frac{1}{4}$ seiner Normalgasmenge belastet und innerhalb kürzester Zeit (9 Stunden) auf 184° gebracht. Es ergab sich dann das interessante Bild, daß der Ofen bei voller Aufarbeitung zunächst praktisch nur CO_2 und CH_4 gab. Allmählich stellte er sich dann auf Ölbildung um. Nach etwa 175 Stunden war die CO_2 - und CH_4 - Bildung soweit zurückgegangen, daß ein normaler Verflüssigungsgrad vorlag. Nunmehr wurde der Ofen auf die normale Gasbelastung gebracht, wobei er dann hinsichtlich Aufarbeitung und Verflüssigung in etwa das normale Verhalten zeigte. Überraschenderweise ergab sich nun, daß das aus dem Ofen ausgetragene Paraffin, im Gegensatz zu den bishergehenden Versuchen, von Anfang an weiß war und auch blieb.

Das angewandte Anfahrverfahren bietet danach vielleicht zwei Möglichkeiten:

1. Rasches Formieren des Kontaktes .
2. Vermeidung des Kontaktaustragens aus dem Ofen.

Ob die Lebensdauer und das sonstige Verhalten des Kontaktes durch das obige Anfahrverfahren nicht unvorteilhaft verändert wird, bleibt in den nächsten modifizierten Versuchen zu prüfen.

2. Kreislaufversuch in Ofen 2.

In Ofen 2 wurde der erste Versuchsabschnitt des Kreislaufversuches "Kreislauf mit Zwischenherausnahme des Benzins" abgeschlossen und auf die Fahrweise "Kreislauf mit Benzin im Kreislaufgas" übergegangen. Da der Versuch erst einige Tage läuft, kann über die Ergebnisse noch nicht viel gesagt werden,

als auffällig

auffällig ist jedoch bereits, daß das A.K.-Benzin wesentlich stärker abgesättigt ist, während eine sonstige Verschiebung in der Zusammensetzung der Produkte sich bisher noch nicht zu erkennen gibt.

3. Versuch mit dem Eisenkontakt des Forschungslabors in der 20 atü - Anlage.

Über diesen Versuch erfolgt noch ein gesonderter Bericht. Die zur Verfügung stehende Versuchszeit war, wie erwähnt, zu kurz, um hinsichtlich Fahrweise und Zusammensetzung der Produkte eine konstante Aufarbeitung zu erzielen. Das Produkt der letzten Betriebstage bestand zu rund 80 % aus unterhalb 320° siedenden Ölen. Der Mittelölanteil (200 - 320°) betrug 25 % des Gesamtproduktes. Er hatte eine Olefinzahl von 58 Vol.-%.

Inzwischen wurde der Kontakt der Lurgi im Ofen eingefüllt und ist gegenwärtig in Betrieb. Es ist in den nächsten Tagen mit dem Erreichen konstanter Verhältnisse bei dem Ofen zu rechnen. Die Paraffinabsättigung scheint bereits erreicht zu sein. Das anfallende Paraffin enthält nach einer bisherigen Einzeluntersuchung mindestens 50 % Hartparaffin (oberhalb 460° siedend).

Baker

Ddr.: A.,

Hg.

Obh.-Holtten, den 14. März 1940.
ROH.Abt.DVA. Ba/Wg.-

000750

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Februar 1940 der Druckversuchsanlage.

1. Anfahrversuche in Ofen 10.

Der Versuch "Anfahren mit kleiner Belastung" wurde in folgender Weise modifiziert: Der Ofen wurde wiederum, mit nur $\frac{1}{4}$ seiner Normalmenge belastet, in kurzer Zeit auf Temperatur gebracht und zwar diesmal auf 178° . Das Kohlenoxyd wurde vollkommen aufgearbeitet. Es stellte sich dabei ein Verflüssigungsgrad von etwa 45 ein. Ohne eine weitere Entwicklung des Verflüssigungsgrades abzuwarten, wurde nunmehr nach 37 Stunden Betriebszeit die volle Gasmenge auf den Ofen gegeben. Wie sich dann allmählich zeigte, führte diese Anfahrweise zu keinem Erfolg. Zwar stieg der Verflüssigungsgrad des Ofens, ähnlich wie bei dem vorhergehenden Versuch stetig an und erreichte nach rund 150 Stdn. den normalen Wert von 85, doch sank der CO-Umsatz dabei beträchtlich ab und konnte, wie sich gegen Ende des Versuches herausstellte, auch durch eine Temperaturerhöhung auf 194° nicht auf den normalen Wert gebracht werden. Beim Entleeren des Ofens ergab sich dann, daß der Kontakt eintrittseitig in einer Tiefe bis zu etwa 10 cm stark mit Kohlenstoff durchsetzt war. Infolgedessen war auch der Ofenwiderstand stark angestiegen. Als Ergebnis des Versuches ist demnach anzusehen, daß das Aufschalten des Ofens auf die normale Gasmenge nicht vorgenommen darf, wenn der Ofen sich noch nicht auf eine ausreichende Verflüssigung umgestellt hat. Anderenfalls wird der Kontakt dadurch derart angefracht, sodaß es zu einer Kohlenstoffabscheidung und Rohrverstopfung kommt. Bemerkenswerterweise war die offenbar nur kurze Periode der Kohlenstoffabscheidung an dem an dem Ofen angeschalteten Kohlenstromschreiber in keiner Weise zu erkennen. Auch bei dem oben beschriebenen Versuch wurde das Schwarmlaufen des Paraffins unterbunden.

unterbunden und ein rein weißes Produkt erhalten.

2. Kreislaufversuch in Ofen 2.

Der zweite Versuchsabschnitt "Kreislauf mit Bensin im Kreislaufgas" ist gegenwärtig noch im Gang. Wir haben nach dem bisherigen Verlauf den Eindruck, daß die Ergebnisse dieses zweiten Versuchsabschnittes von der Fahrweise "Kreislauf mit Herausnahme des Bensins" nicht beträchtlich abweichen werden.

3. Versuch mit dem Eisenkontakt der Lurgi in der 20 atü-Anlage.

Dieser Versuch ist nunmehr 29 Tage in Betrieb, sodaß über die Fahrweise des Kontaktes und die Art der Produkte ein hinreichendes Bild gewonnen werden konnte. Hierüber erfolgt ein gesonderter Bericht. Nach den uns bisher vorliegenden Zahlen besteht das Produkt zu etwa 35 % aus Bensin (bis 200°), zu 20 % aus Öl (200 - 320°) und zu 43 % aus Paraffin. Das Paraffin weist einen hohen Anteil an Hartparaffin auf. Das Bensin besitzt 70 % schwefelsäurelösliche Bestandteile. Über die Lebensdauer des Kontaktes konnten keine ausreichenden Erfahrungen gesammelt werden. Der Kontakt ließ jedenfalls im Laufe des Versuches nicht unbeträchtlich nach. Andererseits konnte infolge Schadhafwerdens des Kompressors nicht der volle Kreislauf während des Versuches durchgehalten werden.

4. Versuche in dem Drucklamellenofen.

In diesem Ofen ist ein neuer Anfahrversuch begonnen worden. Er hat gezeigt, daß das Anfahren in diesem Ofenmodell Schwierigkeiten bietet. Andererseits scheint aber dann, wenn die Anfahr-schwierigkeiten überwunden worden sind, der Ofen nach den bisherigen Ergebnissen nicht ungünstig zu arbeiten. Wir müssen diesen Versuch noch längere Zeit fortsetzen.

5. Versuchsplan.

In der kommenden Zeit sind folgende Versuche geplant und in Vorbereitung:

Versuche in erster Stufe mit 30, 50 und 70 %iger CO-Aufarbeitung. Entsprechend werden die Versuche in der zweiten Stufe durchgeführt.

Versuche über die Verwendung von Öl an Stelle von Wasser als Kühlmittel.

000752

6. Erweiterungsbau.

Die Arbeiten an der 20 atü-Anlage werden fortgesetzt.
Es wird gegenwärtig der 20 atü-Kompressor aufgestellt. Der
Ofenraum ist im Rohbau hergerichtet, und der Ofen selbst soll
im Laufe der kommenden Woche fertiggestellt sein.

Baker

Ddr.: A.,
Hg.

Obh.-Holtzen, den 18. 4. 1940
RGH. Abt. DVA Hr/Sehm.

000753

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht März 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) 6. und 7. Anfahrversuch in Ofen 10.

Der 4 m Mannesmann - Doppelrohrföfen war mit einem Normal - Mischkontakt 2-3 mm gefüllt und wurde mit $\frac{1}{4}$ der Normalbelastung unter vorsichtiger Steigerung der Temperatur bis auf 75-80 % CO - Umsatz gebracht. Hierbei betrug der CO - Verflüssigungsgrad rd. 92 %, d.h. nur 8 % vom umgesetzten CO wurden zu $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ umgesetzt. Das anfallende Produkt lag im Siedebereich von 35-310°C und enthielt 45-50 % Olefine. Leider wurde der Ofen nach rd. 300 Betr.-Std. wasserseitig undicht und mußte aus diesem Grund außer Betrieb gesetzt werden.

In 4 Tagen wurde der Ofen mit $\text{H}_2 - \text{H}_2$ entparaffiniert, entleert, wasserseitig durch Schweißen abgedichtet und wurde mit einem Normal - Mischkontakt 2-3 mm gefüllt, um den vorbeschriebenen Versuch zu wiederholen. Auch hierbei wurden die oben angeführten Daten bestätigt. In den ersten 8 Betr.-Tagen arbeitete der Ofen bei einer Temperatur von 166,5°C, wobei die Kontraktion 61 %, der CO - Verflüssigungsgrad 91 % betrug. Das nach 189 Std. durchbrechende Paraffin war weiß.

Der Ofen wurde nach Sättigung des Kontaktes in diesen Tagen auf die Normalbelastung und durch entsprechende Temperaturerhöhung auf einen 75 % CO - Umsatz gebracht, um so Verflüssigungsgrad, Charakter der Produkte und Temperaturlage zu beobachten.

2.) Kreislaufversuch in Ofen 2

Der Kreislaufversuch mit Sygas I. Stufe ohne Herausnahme des Benzins mußte wegen einer Störung am Kompressor, die eine vollständige Überholung der Maschine und eine Erneuerung des Fundamentes notwendig machte, für rd. 3 Wochen unterbrochen werden. Der Versuch wurde in diesen Tagen wieder aufgenommen; der Ofen läuft dann noch einige Tage ohne Zwischenschaltung einer A.K. - Anlage in dem Kreislauf, und als Abschluß des Gesamtversuches noch etwa 2 Wochen unter Herausnahme ^(des Benzins) als Vergleich gegen den ersten Versuchsabschnitt.

000754

3.) Versuch mit dem Eisenkontakt der Lurgi.

Der Versuch wurde nach einer Laufzeit von 706 Std. von der Lurgi abgebrochen. Der Ofen wurde mit $H_2 - N_2$ entparaffiniert und konnte zu 2/3 durch Klopfen entleert werden. Die im Ofen verbleibenden Kontaktreste machten nun beim Ausbringen sehr große Schwierigkeiten und konnten erst nach Aufkochen mit Dieselöl durch Stochern und Bohren aus dem Ofen gebracht werden. Der Ofen ist nunmehr mit einem Eisenkontakt des Forsch.-Labors in Fadenform 2,5 mm gefüllt und wird s.Z. mit Wassergas in Kreislauf angefahren.

4.) Erprobung der Lamellenkonstruktion für die Drucksynthese.

Ofen 9 ist seinem inneren Aufbau einem Niederdruckofen etwa gleich. Der Ofen wird s.Z. unter normalen Bedingungen mit Sygas I. Stufe bei einem CO - Umsatz von rd. 75 % betrieben und auf seine Verwendbarkeit für die Mitteldrucksynthese in jeder Richtung beobachtet. Nach Abschluss des Versuches folgt ein besonderer Bericht.

5.) Verwendung von Öl als Kühlmittel.

Ofen 3 wurde mit elektrischen Heizelementen mit einer Leistung von 40 kW ausgestattet und soll den Versuchen zur Verwendung ^{von} Öl als Kühlmittel aus dem Fischer - Synthesep mit verschiedenen Siedebereichen und Dampfdruck dienen. Die Versuche sind s.Z. in Gange und lassen bisher noch kein einheitliches Bild erkennen.

6.) Allgemeiner Betrieb.

Die Erweiterungsarbeiten für die Aufstellung des neuen Eisen-Versuchsofens konnten in Rahmen der möglichen Materialbeschaffung planmäßig durchgeführt werden. Der hierzu gehörige (gebrauchte) Kompressor von der Fa. Sürth wurde aufgestellt und zur Probe einige Tage mit Luft gefahren. Die teils schon vorhandenen Kondensationseinrichtungen für den neuen Ofen wurden für den Betriebsdruck von 20 atü verstärkt. Der Demag - Kompressor der Lurgi wurde vollkommen überholt. Der Leistungsversuch der Demag ergab eine Fördermenge von $70 \text{ m}^3 \text{ Luft/h}$

000755

unter einem Enddruck von 20 atü.

7.) Weiterer Versuchsplan.

- a) Wärmetechnischer Versuch mit dem neuen Ofen 12 unter Verwendung von H_2O als Kühlmittel ohne Kontakt.
- b) Verwendung von Wasser als Kühlmittel in Ofen 12 mit einem Normal - Kobalt - Mischkontakt 2-3 mm.
- c) Verwendung von Öl einer bestimmten Fraktion als Kühlmittel in Ofen 12 mit einem Eisenkontakt des Forsch.-Labors.
- d) Anfahrversuch in Ofen 10 (4 m Mannesmann - Doppelrohr) unter verschiedenen Bedingungen mit Normal - Mischkontakt 2-3 mm.
- e) Versuche in erster Stufe bei 30, 50 und 70 % iger CO - Aufarbeitung mit Normal - Mischkontakt 2-3 mm in Ofen 8 (2,5 m Mannesmann - Doppelrohr) 1. mit normaler Belastung durch Änderung der Temperatur und 2. bei einer f bestimmten Temperatur durch Änderung der Belastung.

Ba.

3
11
14

Ddr.: A.,
Hg.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Apr 11 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuch mit dem Eisenkontakt des Forschungs-Labors.

Der Eisenkontakt des Forschungs-Labors ist nunmehr $3\frac{1}{2}$ Woche in Betrieb, sodaß über bei konstanten Verhältnissen mit dieser Kontaktherstellung erzielbaren Ergebnisse ausreichende Anhaltspunkte bestehen. Es handelt sich bekanntlich um einen Luummase - Kontakt die Versuchs-Temperatur liegt um 250° , die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug in der günstigsten Fahrperiode 104 gr. Flüssige Produkte je m^3 Nutgas bei einer CO - Aufarbeitung von rund 84%. Daneben ist mit etwa 10 gr Gasol zu rechnen. Das Produkt enthält bis zu 35 Gew. % Paraffin, 20 - 23 Gew. % Mittelöl und 40 - 43 Gew. % Benzol mit rund 50 Vol. % Schwefelkohlenstoff.

Gegenwärtig sind Versuche in Gang, den Einfluß des Kreislaufverhältnisses auf die Art der Gasaufarbeitung und Produkte zu verfolgen. Wir glauben bereits aussagen zu können, daß sich mit Erhöhung des Kreislaufs das CO - H_2 - Verbrauchsverhältnis günstig verschiebt. Die Versuche werden bis zur Fertigstellung der beim Forschungs - Laboratorium befindlichen neuen Ofenfüllung fortgesetzt.

2.) Kreislaufversuch in Ofen 2.

Der laufende Versuch ist nach 100 Tagen planmäßig abgestellt worden. Es handelt sich um die Feststellung ob, das Benzol aus dem Kreislaufgas heraus genommen werden muß oder ob andernfalls mit einer erhöhten Vergasung zu rechnen sei. Ein zusammenfassender Bericht über den Versuch wird in den nächsten Tagen heraus gegeben. Es kann gesagt werden, daß beim Kreislauf-fahren mit benzolfreiem oder benzolhaltigem Kreislaufgas hinsichtlich der Vergasung keine nachteiligen Folgen erkannt werden konnten.

3.) Versuch im Druckkesselofen.

Der laufende Versuch wird nach 2/3 Monat planmäßig abgestellt und hat, summarisch ausgedrückt ergeben, daß ein derartiger Ofen, abgesehen von gewissen Anfahr Schwierigkeiten, dem Druckröhrenofen hinsichtlich der Verflüssigung nicht nachsteht.

4.) Versuche mit Öl als Kühlmittel.

Diese Versuche sind noch in Gang. Sie haben bereits gezeigt, daß die Thermosyphonwirkung allein in einem Ofen unserer üblichen Bauart bei Öl unzureichend ist. Aber auch der Zusatz von beträchtlichen Mengen Schwerbrensin zum Mittelöl hat bisher noch keine befriedigende Wirkung gezeigt, sodaß wir noch weiterhin Öl leichterem Siedeverhältnisses untersuchen werden.

5.) Versuche in der 20 gW Anlage.

In dem neuen Druckwasserofen begannen die ersten Anfahrversuche und Messungen, über die bereits mehrfach mündlich berichtet worden ist.

6.) Anfahren eines Druckofens unter Übersprühen von A.K.-Benzin.

Ein Druckofen wurde in der technisch möglich kürzesten Zeit in Betrieb genommen, in dem gleichzeitig durch eine Düse auf dem Ofenkopf vorerhitstes A.K.-Benzin übersprüht wurde. Der Versuch ist gegenwärtig noch in Gang, sodaß über den besonderen Effekt dieser Anfahrweise erst später berichtet werden kann.

Ddr.: A.,

Hg.

Bahr

Obh.-Holten, den 11. Juni 1940.
ROH.Abt.DVA. Ba/Vg.-

000758

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Mai 1940 der Druckversuchsanlage.

1. Arbeiten über den Eisenkontakt.

Die Versuche mit dem Lummase-Kontakt des Forschungslabors wurden fortgesetzt. Der Kontakt ist gegenwärtig 43 Tage in Betrieb. Wir haben hierbei folgende weitere Erkenntnisse gewonnen:

Durch eine Steigerung des Kreislaufes (von 1 : 1,5 auf 1 : 2,3) wird das CO/H_2 - Verbrauchsverhältnis in Richtung eines höheren Wasserstoffverbrauches und einer kleineren Kohlensäure-Bildung d.h., in günstigen Sinne verschoben. Gleichzeitig nimmt der Gehalt der Produkte an Ungesättigten zu.

Wird das Wassergas bei Aufrechterhaltung des Kreislaufes von "unten nach oben" durch den Ofen geschickt, (so wie dies s.St. mit Ofen B geschah) so hat das folgende Wirkung:

Es vermehrt sich der Benzolanteil, der Paraffinanteil geht stark zurück, der Anteil an Mittelöl bleibt ungefähr der gleiche. Es sind im wesentlichen also die damaligen Erfahrungen von Ofen B bestätigt worden. Zu bemerken ist noch, daß bei der Fahrweise von "unten nach oben" die Ausbeute an flüssigen Produkten zurückging, und daß mehr Gasöl gebildet wurde. Dieses bestand etwa zur Hälfte aus Propylen.

Bis zur Anlieferung des neuen Eisenkontaktes durch das Forschungslabor setzen wir die Versuche in dem Ofen fort. In der gegenwärtigen Fahrperiode wird ohne Anwendung von Kreislauf gearbeitet. Es soll vor allem festgestellt werden, was für Produkte unter diesen Bedingungen entstehen.

2. Versuche mit Öl als Kühlmittel.

Bei dem gegenwärtig laufenden Versuch dient eine Heptanfraktion als Kühlmittel. Die Versuche sind noch im Gang, sodaß wir noch nicht sagen können, ob wir bei Verwendung von Heptan ohne Umbau der Kühlfläche die gleichen Leistungen hinsichtlich Gasbeschußschlagung und Verflüssigungsgrad erzielen werden, wie

mit

000759

mit Wasser.

3. Versuche in der 20 atü - Anlage.

Wie bereits mündlich berichtet, wurden die Messungen und Untersuchungen in der 20 atü - Anlage unter den verschiedensten Bedingungen fortgesetzt.

Baker

Ddr. i. A.,

Hg.

000760

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Juni 1940 der Druckversuchsanlage.

1. Versuche zur Herstellung eines Öles mit rd. 20 % Olefine:

Ofen 10 wurde nach Beendigung der in ihm durchgeführten Versuche über die Einspritzung von stab. A.K.-Benzin bei Betrieb des Ofens mit Sygas I unter 7 atü auf den Betrieb mit Wassergas umgestellt.

Vergleicht man zwei Versuchsperioden des Ofens d.h., Sygas- mit Wassergasbetrieb, so erkennt man deutlich die Unterschiede:

	<u>Sygas:</u>	<u>Wassergas:</u>
CO-Umsatz (nutzbar)	74,3 (77,6 %)	41 (64 %)
CO + H ₂ -Umsatz	79 %	54 %
CO-Verfl.-Grad nach Prod.	64,3 %	80 %
OH ₄ bes.auf CO-Umsatz	20,3 %	10,6 %
CO ₂ " " " "	3,7 %	1,4 %
Kg flü.Prod./unges. Nm ³ CO	0,405	0,445
<u>Olefine</u>		
in Benzin - 200° C	11 %	35 %
in Öl 200 - 320° C	7 %	21 %

Ein weiterer Versuch in der Richtung zur Gewinnung eines Öls mit hohem Olefingehalt wird in Ofen 2 - Kruppofen mit sternförmigen Wärmeleitblechen - durchgeführt. Der Ofen wird s.Zt. als Normaldruck-Synthesofen mit Wassergas im Kreislauf 1 : 0,5 betrieben und in seiner Aufarbeitung hinsichtlich der Vergasung, der Siedelage der Produkte und besonders der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet.

2. Versuche über Eisenkontakt mit Wassergas im Kreislauf:

Der in Ofen 11 eingesetzte Füllungskontakt des Forsch.-labors in Fadenform hat folgende Zusammensetzung:

100 Fe. - 10 CaO - 5 Cu. - 100 Kgr.

Der Betrieb mit Wassergas im Kreislauf 1 : 2,4 brachte

000761

brachte bisher in seiner 3-wöchigen Laufzeit bei 252 - 255° C folgendes durchschnittliches Ergebnis:

CO + H ₂ -Umsatz	69 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	53 % ^{1.14}
CO + H ₂ -Verbr.-Verh.	1 : 3,4

Vergleicht man diese Daten mit dem 3. Versuchsabschnitt des vorigen über Luxmasse-Kontakt durchgeführten Versuches bei fast dem gleichen Kreislauf von 1 : 3 :

CO + H ₂ -Umsatz	73 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	49 % ^{1.15}
CO + H ₂ -Verbr.-Verh.	1 : 3,5

so kann man zwischen den beiden Kontakten keinen nennenswerten Unterschied feststellen.

3. Versuche in der 20 atü - Anlage:

Die wärmetechnischen Untersuchungen wurden in bezug auf den Kühlwasserkreislauf mit der 1. Ofenfüllung zu einem Abschluß gebracht.

Der Ofen ist entleert worden und wird für die Einfüllung eines frischen Kontaktes z. Zt. hergerichtet.

4. Allgemeiner Betrieb:

Der Oberkessel von Ofen 3 wurde zur Durchführung der Versuche mit Öl als Kühlmittel um 2,5 m höher gestellt.

Die für den Betrieb mit Fe/- Kontakt notwendigen Dampfüberhitzer zur Erzielung hoher Temperaturen von 250 - 270° C wurden überholt.

Für die Umstellung verschiedener Öfen auf den Betrieb mit Wassergas wurden die hierfür notwendigen Rohrleitungen verlegt.-

Ddr.: A.,
Hg.

Herrn Professor Martin.

000762

Betr.: Monatsbericht Juli 1940 der Druckversuchsanlage.

1. Versuche zur Herstellung eines Öles mit rd. 20 % Olefina.

- a) Ofen 10 wird mit Wassergas in geraden Durchgang unter einem Druck von 7 atü, bei einem CO + H₂-Umsatz von rd. 60 % gefahren, wobei der Olefingehalt
- | | | |
|---------------|--------------|-----------|
| in Bensin bis | 200° C | 38 - 40 % |
| und " Öl | 200 - 320° C | 20 - 23 % |
- beträgt.

Über die Lebensdauer des Kontaktes in der MD-Synthese bei Wassergasbetrieb kann man aus den Ergebnissen dieses Versuches gegenüber dem Betrieb mit Sygas I keine Unterschiede erkennen. Wenn auch die Temperaturlage für den gewünschten CO + H₂-Umsatz von 60 % mit 192,5° C hoch ist, so muß doch erwähnt werden, daß der Ofen bei dieser Temperatur schon 17 Betriebstage unverändert bei gleichbleibendem Umsatz gefahren wird.

Der erzielte analytische CO + H₂-Verflüssigungsgrad mit rd. 55 %, und der praktisch erreichte CO-Verflüssigungsgrad von rd. 75 % sind gute Durchschnittswerte. Der Ofen wird noch einige Tage in geraden Durchgang betrieben, um dann mittels Injektor auf den Kreislaufbetrieb umgestellt zu werden.

- b) Ein weiterer Versuch zur Gewinnung eines Öles mit hohem Olefingehalt wird in Ofen 2 (Kruppofen mit sternförmigen Wärmeleitblechen) durchgeführt. Der Ofen wurde mit Restgas RB in Kreislauf 1 : 1 angefahren, nach 6 Betriebstagen bei hinreichender Abmättigung des Kontaktes auf den Betrieb mit Wassergas in Kreislauf 1 : 0,5 umgestellt. Um den gewünschten CO + H₂-Umsatz von 50 % zu halten, mußte der Ofen fast täglich in der Temperatur erhöht werden und lag schon nach 13 Betriebstagen mit Wassergas bei 192,5° C. Während im Anfang der Olefingehalt in Bensin bis 200° C siedend bei rd. 60 % lag, fiel dieser

dieser nach und nach auf rd. 45 % ab; ebenso ging der Olefin-
gehalt im Öl von 200 - 320° C von 40 bis auf 20 % zurück.

2. Versuche über Eisenkontakt mit Wassergas im Kreislauf.

Der in Ofen 11 durchgeführte Versuch mit Wassergas im
Kreislauf über einen Füllungskontakt des Forschungslabors
wurde abgeschlossen mit der Feststellung der Einwirkung eines
erhöhten Kreislaufes zur Steigerung des CO : H₂-Verbrauchs-
verhältnisses, d.h. unter Angleichung dieses Verhältnisses an
das im Wassergas vorhandene Verhältnis von CO und H₂.

Der Ofen ist unter vorhergehender Extraktion in diesen
Tagen entleert worden und wird demnächst mit einem neuen Kon-
takt des Forschungslabors gefüllt.

3. Versuche in der 20 atü-Anlage.

Ofen 12 war auch seiner 2. Füllung selbst bei geringer
Belastung des Ofens (33 % der Normalbelastung) unter vorsich-
tiger Steigerung der Temperatur nicht auf einen hinreichenden
Verflüssigungsgrad zu bringen. Der Ofen wurde ausgebaut; die
Versuche werden erst nach Umbau des Ofens wieder aufgenommen.

4. Allgemeiner Betrieb.

Die Kompressoren II und IV wurden überholt.

Der für den Ofen 13 bestimmte Ölkondensatkühler wurde mit
neuen Eisenrohren versehen und für den Betriebsdruck von 20 atü
verstärkt.

An den Einrichtungen für den Betrieb des Ofen 10 im
Kreislauf wird s.Zt. noch gearbeitet.

Ddr.: A.,
Hg.

Obh.-Holtten, den 12. September 1940
ROH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

000764

Herrn Professor Martini.

Betr.: Monatsbericht August 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung eines olefinreichen Öls:

a) Der Versuch in Ofen 10 - 4 m Mannesmann-Doppelrohröfen - mit Wassergas im geraden Durchgang bei einem Gasdruck von 7 atü wurde nach 30 Betriebstagen abgeschlossen. (Siehe Bericht vom 3.9.1940.)

Der Ofen konnte 19 Tage bei gleichbleibender Temperatur von 192,5 °C hinreichend gleichmäßig mit folgendem Ergebnis gefahren werden:

CO + H₂-Umbatz = 60 %
Ausbeute an flüssigen Produkten = 94 g/Nm³ Nutsgas.
Siedelage der Produkte:

Siedebeginn 46 °C

- 100 " = 22 Vol.%,
- 200 " = 52 "
- 320 " = 80 "

Olefingehalt (schwefelsäurelösliche Bestandteile)

im Benzin - 200 °C = 39 Vol.%,
und im Öl von 200 - 320 " = 23 "

b) Der gleiche Ofen wurde nach Verkleinerung seines Volumens auf rd. 37 Nm³ Stundenbelastung mit frischem Kontakt gefüllt, mit Restgas RB im Kreislauf 1 + 2 angefahren und nach 75-stündiger Fahrzeit auf den Betrieb mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt.

Die bisher erzielten Ergebnisse sind zufriedenstellend,
d.h. rd. 60 % Olefine im Benzin
und rd. 45 % " " Öl,

Jedoch muß der Versuch noch länger betrieben werden, um über die Lebensdauer des Kontaktes und den Charakter der flüssigen Produkte bei dieser Fahrweise ein genaues Bild zu gewinnen.

c) Die Einrichtungen für den beabsichtigten ND-Syntheseversuch mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 sind bald fertig-

fertiggestellt, sodaß in den nächsten Tagen mit dem Versuch begonnen werden kann.

2.) Versuche über Eisenkontakt mit Wassergas im Kreislauf:

Der s.Zt. in Ofen 11 laufende Versuch mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,7 bei einem Gasdruck von rd. 20 atü mit einem Fällungskontakt des F.L. (mit KOH gefüllt) ist heute 20 Tage alt und brachte bisher folgendes Ergebnis:

Temperatur 242 °C

CO + H₂-Umsatz 76 % ,

CO + H₂-Verfl.-Grad 56,5 % .

Die Ausbeute an flü. Produkten war 115 g/Nm³ Nutzasgas, sodaß unter Annahme gleichbleibenden CO + H₂-Verflüssigungsgrades von 56,5 % und unter Beibehaltung des gleichen CO - H₂ - Verbrauchsverhältnisses von 1 : 1,13 in der 2. Stufe mit einer Gesamtausbeute an flüssigen Produkten von rd. 140 g/Nm³ Nutzasgas zu rechnen ist, wobei das CO vollkommen aufgearbeitet wird und ein H₂-Rest von rd. 10 % der eingesetzten H₂-Menge im Restgas verbleibt. Hinzukommen rd. 15 g Gasol/Nm³ Nutzasgas.

Die Siedelage des Produktes ist

- 200 °C = 28 Gew.% ,

200 - 320 " = 20 " ,

oberh. 320 " = 49 " .

Der Olefingehalt (schwefelsäurelösliche Bestandteile) ist

im Benzin - 200 °C = 73 Vol.%

und im Öl von 200 - 320 " = 75 " .

Der Ofen wird b.a.w. unverändert gefahren, um so ein Bild über die Lebensdauer des Kontaktes zu gewinnen.

Ddr.: A.,
Hg.

Obh.-Holten, den 11. Oktober 1940.
ROH.Abt.DVA. Hr. /₁g.-

000766

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht September 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

a.) In der HD-Synthese wurde Ofen 10 - 4 m Hannemann-Doppelrohreofen - mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 (1 Teil Wassergas + 3 Teile Restgas) bei einem Gasdruck von 7 atü gefahren, wobei in seiner bisherigen Laufzeit (44 Tage) folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Kontraktion	56 %
CO-Umsatz	50,6 %
H ₂ -Umsatz	77,5 %
CO + H ₂ -Umsatz	66 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	59 %
Prakt. CO-Verfl.-Grad	78 %
Ausbeute an flü. Prod.	95 g/Hm ³ Wassergas.

Die Siedelage des Produktes ist:

51 Gew.-% Benzol (-200 °C)	mit 50 % Olefine (F ₂ O ₅ -H ₂ SO ₄ Mtl.)
27 " Öl (200-320 °C)	" 40 % " (" " ")
22 " Paraffin (abw. 320 °C)	.

Die Belastung des Ofens war normal, d.h. 1 Hm³ W-gas/10 Ltr. Kontakt.

Die Temperatur lag zwischen 193 - 200 °C.

Der Ofen wird zur Feststellung der Lebensdauer eines Kontaktes bei Betrieb mit Wassergas im Kreislauf in der HD-Synthese und der Zusammensetzung der flüssigen Produkte als Dauerversuch gefahren, um so genauem Einblick in diese Fahrweise zu bekommen.

Die vorstehenden bisherigen Ergebnisse in Ofen 10 dienen als Grundlage für die "Berechnung zur Umstellung der RB auf den Betrieb mit Wassergas". (Besprechung am 7.10.40 Ma., A., Arb., No., Roc., Hr.)

b.) In der ND-Synthese wird der dem ND-Ofen entsprechende Ofen 9 - Lamellenofen - mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 betrieben, wobei die bisher erhaltenen Ergebnisse, z.B. Olefingehalt der flüssigen Produkte, im wesentlichen mit denen der ND-Synthese übereinstimmen.
Der Ofen muß längere Zeit gelaufen haben, um hierüber genauere Angaben machen zu können.

2.) Versuche über Eisenkontakt mit Wassergas im Kreislauf.

Der in Ofen 11 eingesetzte Eisen-Füllungskontakt arbeitete über 30 Tage bei gleichbleibender Temperatur von 243 °C. Er wurde mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,7 unter einem Gasdruck von 19 - 20 atü gefahren.
Die Ausbeute an flüssigen Produkten war bei einem CO-Umsatz von 82,5 % = 98,5 g/Km³ W-gas = 114 g/Km³ Nutgas.
Das Verhältnis von CO : H₂ war
in Wassergas 1 : 1,29 ,
" Restgas 1 : 1,92 und
der Verbrauch an CO u. H₂ 1 : 1,16 .

Die Siedelage der flüssigen Produkte war:

- 200 °C	32 - 38 Gew.%,
200 - 320 "	19 - 21 "
oberh. 320 "	48 - 40 "

d.h. die Siedelage des Produktes wurde im Laufe des Versuches nach unten verschoben, es wurde beispielsweise nach 15 Betriebstagen 48 Gew.% und nach 40 Betriebstagen nur noch 40 Gew.% Paraffin oberh. 320 °C siedend gewonnen, während der Ölanteil eine unwesentliche Verschiebung von 18 auf 21 Gew.% erfuhr. Auch hier zeigt sich wiederum, wie bei früheren Versuchen über Kobalt-Kontakt, eine Minderung des Paraffinanteils zugunsten des Benzolanteils.

In diesen Tagen wird versucht, durch Erniedrigung der Belastung zunächst einmal unter Beibehaltung der Temperatur das CO in einer Stufe restlos aufzuarbeiten, um so gegebenenfalls ohne 2. Stufe arbeiten zu können.

Ddr.: A.,
Hg.



000768

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Oktober 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

a.) Der mit Wassergas betriebene HD-Synthesofen 10
- 4 m Mannesmann-Doppelrohrofen - im Kreislauf 1 + 3 musste
in der Temperatur nach 60 Betriebstagen von 200 auf 203,4 °C
erhöht werden, um den notwendigen CO + H₂-Umsatz von rd. 63 %
unter normaler Belastung des Ofens im weiteren Verlauf dieses
Versuches zur Herstellung olefinreicher Produkte zu halten.
Die Mittelwerte der Aufarbeitung von Gl. - 65. Betriebs-
tage waren:

Temperatur	203,4 °C
Kontraktion	53,5 %
CO-Umsatz	48,5 %
H ₂ -Umsatz	75 %
CO + H ₂ -Umsatz	63,3 %
Prakt. CO-Verfl.-Grad	77,5 %
Ausbeute an flüss. Prod. g/Km ³ Nutgas	105

Benzin - 200 °C 51 Gew.% mit rd. 60 Vol.% Olefine,
Gl 200 - 320 " 25 " " " 40 " " "

Der Ofen wird seit einigen Tagen ohne Herausnahme des Benzins
aus dem Kreislaufgas betrieben, um festzustellen, ob hierbei

- eine Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes
aufkommt,
- die Vergasung größer wird,
- die flüss. Produkte, vor allem das Benzin, stärker
abgesättigt werden.

Der Ofen ist heute 78 Betriebstage alt, abzüglich sämtlicher
Stillstände; er läuft seit 18 Tagen unverändert mit einem
CO + H₂-Umsatz von rd. 63 % bei 203,4 °C und konnte zuvor
20 Tage mit dem gleichen Umsatz bei 200 °C gefahren werden.

Ria

Bis heute zeigt sich im $CO + H_2$ -Umsatz keine fallende Tendenz, sodaß mit einer längeren Laufzeit bei $203,4^\circ C$ gerechnet werden kann.

b.) Der in der ND-Synthese betriebene Ofen 9 -Lamellenofen - mit Wassergas in Kreislauf 1 + 3 brachte in seiner 30 tägigen Laufzeit bei einem durchschnittlichen $CO + H_2$ -Umsatz von rd. 60 %

in Benzin	- $200^\circ C$	rd. 67 % Olefine und
in Öl	200 - 320 "	" 42 % "

d.h. nicht wesentlich mehr, als in der ND-Synthese mit Wassergas in Kreislauf. Der Ofen mußte aber, um den gewünschten $CO + H_2$ -Umsatz von mindest. 60 % zu halten, laufend in der Temperatur erhöht werden und lag nach 30 Betriebstagen mit Wassergas in Kreislauf 1 + 3 schon bei $206^\circ C$. Diese hohe Temperatur übersteigt weiter nicht, da Wassergas- und Kreislaufbetrieb ohnehin höhere Temperaturen erfordern. Es war aber nicht möglich, wie in der ND-Synthese, den Ofen länger bei einer Temperatur zu fahren. Eine Erhöhung der Temperatur über $206^\circ C$ hinaus erschien unwechselfähig; der Ofen wird aus diesem Grunde zur Zwischenbelegung mit H_2N_2 behandelt.

Nach dieser 1. Versuchsperiode scheint es auch bei Wassergas in Kreislauf in der ND-Synthese bezüglich der Lebensdauer des Kontaktes ähnlich wie bei Sygasbetrieb im geraden Durchgang in der ND-Synthese zu sein, d.h. ohne Zwischenbelegung geht es hier nicht.

2.) Versuche über Eisenkontakt mit Wassergas in Kreislauf.

Der Versuch in Ofen 11, durch Belastungserniedrigung unter Beibehaltung der Temperatur eine Steigerung des CO -Umsatzes zu erzielen, um so gegebenenfalls ohne II. Stufe arbeiten zu können, war von geringem Erfolg.

Die Herabsetzung der Belastung um 25 % brachte nur eine unwesentliche Steigerung des CO -Umsatzes um 3 - 4 %, d.h. von 81 auf 85 %; ebenso stieg hierbei, ähnlich wie bei Kobaltkontakten in diesem Falle der prakt. CO -Verfl.-Grad um rd. 4 %.

Es wird nun unter Beibehaltung der Normalbelastung durch Temperaturerhöhung versucht, das CO einstufig vollkommen aufzuarbeiten.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß der Paraffingehalt oberh. $120^\circ C$ steigend, der in den ersten 14 Betriebstagen mehr als 50 Gew.-% vom Gesamtprodukt ausmachte, heute nach rd. 70 Betriebstagen nur noch rd. 37 Gew.-% vom Gesamtprodukt beträgt, obwohl die Temperatur des Ofens im Laufe des Versuches unverändert bei $243^\circ C$ gefahren wurde.

Dkr.: A.,
Hg.

Durchschrift

Obh.-Holten, den 12. Dezember 1940.
ROH.Abt.DVA. Hr/Wg.-

000770

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht November 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

A.) In der ND-Synthese wird zu diesem Zweck ein 4 m - Mannesmann -
Doppelrohrföfen (Ofen 10) mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 be-
trieben.

Der Ofen ist nun 100 Betriebstage alt und brachte bisher
folgendes Ergebnis:

Temperatur	197 - 206 °C
CO + H ₂ -Umsatz	62,5 %
Ausbeute an Flüss.Prod.	
g/Sm ³ Nutgas	103
Benzin - 200 °C	51 Gew.% mit rd. 60 Vol.% Olefine
Öl 200 - 320 "	25 " " " 42 " "

Der Versuch "ohne Herausnahme des Benzins aus dem Kreislauf"
brachte bisher folgendes Ergebnis (gegenüber der Fahrweise
"mit Herausnahme"):

- die Siedelage des Gesamtproduktes bleibt unverändert;
- die Vergasung wird nicht größer;
- der Abfall des Olefingehaltes im Benzin bis 200 °C
ist unbedeutend und beträgt nur 2 Vol.%, d.h. von
60 auf 58 Vol.%.
.....

Bedeutend ist bei dieser Fahrweise bei gleichbleibender Pro-
duktion die starke Verschiebung der Ölkondensat- und A.K.-Benzin-
menge in der Kondensations- und A.K.-Anlage:

<u>Ohne Benzin im Kreislauf</u>	v	<u>Mit Benzin im Kreislauf</u>
Paraffingatsch 14,6 Gew.%		13,8 Gew.%
Ölkondensat 53,7 "		71,0 "
A.K.-Benzin 31,7 "		15,2 "

Besonders

Besonders bemerkenswert ist hierbei die Siedelage des anfallenden A.K.-Benzins:

<u>Ohne Bennis im Kreislauf</u>		<u>Mit Bennis im Kreislauf</u>
Siedebeginn	32 °C	27 °C
bis 140 °C	90 Gew.-%	96 Gew.-%
Siedende	180 °C	145 °C

Hieraus erkennt man eindeutig, daß

- die A.K.-Anlage bei der Fahrweise "mit Bennis" nur die Hälfte an Bennis aufzunehmen hat und
- das A.K.-Bennis von siedelagemaßig besserer Qualität ist und einen nicht so langen Siedeschwanz zeigt.

Die Ursache für den Abfall der A.K.-Benzinmenge bei der Fahrweise "mit Bennis im Kreislauf" ist in der Erhöhung des Bennis-Partialdruckes im Ofenausstrittgas zu suchen.

B.) Der Parallelversuch zur Herstellungs einflussreicher Produkte in der ND-Synthese brachte bisher folgendes Ergebnis:

Im Gegensatz zum ND-Syntheseeofen mußte dieser zur Beibehaltung eines CO + H₂-Umsatzes von knapp 60 % in der Temperatur stetig erhöht werden und lag nach 30 Betriebstagen bei 206 °C, d.h. bei einer Temperatur, die zu fahren in der ND-Synthese erst nach 8 1/2 Betriebstagen notwendig wurde. Eine Zwischenbelebung mit H₂N₂ war ohne Erfolg.

Über die bisherigen Ergebnisse mit Wassergas im Kreislauf in der ND-Synthese folgt demnächst ein besonderer Bericht.

2.) Erprobung von Kontaktofen.

Ofen 11, der bisher für die Versuche mit Eisenkontakten verwendet wurde, sollte durch den Betrieb mit Kobaltkontakt den Beweis erbringen, daß er mit seiner Wärmeleistung als Syntheseeofen ebenso gut ist, wie die bisher in unserer Anlage gefahrenen Versuchsöfen, beispielsweise Ofen 10 (Mannesmann-Doppelrohröfen).

Der Ofen wurde, wie Ofen 10, mit Restgas im Kreislauf angefahren und dann nach 13 1/2 Stunden auf den Betrieb mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 unter einem Gasdruck von 7 atü umgestellt. In den nachfolgenden 15 Betriebstagen war das Ergebnis in jeder Hinsicht besser, zumindest aber ebenso gut, wie

die

die s.Zt. in Ofen 10 erhaltenen Daten.
Der Ofen wird noch einige Tage unter diesen Bedingungen gefahren, bevor der abschließende Vergleich mit Ofen 10 erfolgt.
Anschließend wird dann in diesem Ofen die Einwirkung der Fahrweise von "unten nach oben", unter sonst gleichen Bedingungen wie zuvor, auf Vergasung und Charakter der flüssigen Produkte festgestellt.

1.) Inertengehalt im Synthesegas.

Zur Festlegung eines maximalen Inertengehaltes im Synthesegas werden s.Zt. Versuche in der MD-Synthese im geraden Durchgang durchgeführt. Es soll hierbei festgestellt werden, inwieweit der Gehalt an Inerten auf den Gesamtumsatz und die Vergasung von Einfluß ist.

Ddr.: Eg.,
A.

Obh.-Holtten, den 11. Januar 1941.
RCH.Abt.DVA. Nr./Vg.-

000773

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Dezember 1940 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

a.) Der ND-Syntheseversuch mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 zur Herstellung olefinreicher Produkte wurde 116 Tage in einem 4 m - Mannesmann-Doppelrohröfen (Ofen 10) betrieben. Der verwendete Kontakt war Normal-Kobaltmischkontakt aus der Katerfabrik mit der Kenn-Nr. 570. Die eingefüllte Kontaktmenge betrug 113 kg mit 34 kg Co. Die Normalbelastung des Ofens war über die Zeit des 116 tägigen Versuches entsprechend dem Ofenvolumen 37 Nm³/Std. Der Synthesegasdruck betrug 7 atü. Die Temperatur über die Zeit des 116 tägigen Versuches lag zwischen 193 und 209°C, im Durchschnitt bei 202°C. In Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Kontraktion:	53,4 %
CO + H ₂ -Umsatz:	62,7 %
Prakt. CO-Verfl.-Grad:	79,0 %
analyt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad:	58,2 %

Die Zusammensetzung der Gase war wie folgt:

	<u>Vorgas</u>	<u>Rückgas</u>
CO ₂	6,7 %	14,5 %
C ₂ H ₄	-	0,4 %
O ₂	0,1 %	0,2 %
CO	38,2 %	42,8 %
H ₂	48,7 %	26,6 %
CH ₄	0,3 %	2,9 %
N ₂	6,0 %	12,7 %
C-E	-	1,14 %

Anhänge

Ausbeute an flüssigen Produkten: 91,0 g/Km³ Wassergas
104,5 g/Km³ Nutgas (CO + H₂)

Siedelage:

(Widmer ab 250°C in Vakuum)

Benzin	bis 200°C	50,3 Gew.%
Öl	200 - 320 "	25,9 "
Paraffin	oberh. 320 "	23,8 "
	320 - 460 "	17,3 "
	oberh. 460 "	6,5 "

Olefin: (P₂O₅- H₂SO₄)

in Benzin	bis 200°C	58 - 60 Vol.%
in Öl	200 - 320 "	41 - 43 "

Der Ofen wurde vom 73. Betriebstage ab "ohne Herausnahme" des Benzins aus dem Kreislaufgas gefahren, wobei gegenüber der Fahrweise "bei Herausnahme" in bezug auf die Siedelage des Gesamtproduktes und die Vergasung keine Veränderung festzustellen war; der Abfall des Olefingehaltes im Benzin bis 200°C war unbedeutend und bewegte sich zwischen 1 - 2 Vol.%.
Da die Belastung des HD-Synthesofens bei RB demnächst bei der Umstellung auf den Betrieb mit Wassergas in Kreislauf rd. 1.200 Nm³/Ofen, Stunde betragen wird, soll nun mit dem Ofen 10 festgestellt werden, inwieweit eine Belastungserhöhung um 20 % über die Normalbelastung hinaus in bezug auf die spezifische Ausbeute an flüss. Produkten (Ansteigen der Vergasung) und die Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes tragbar ist.

Gegen Ende des Jahres wurde der Ofen auf die höhere Belastung (1,2 Nm³/10 Ltr.Kontakt) umgestellt, wobei zur Erzielung eines größeren Umsatzes an CO + H₂ die Temperatur von 209 auf 220°C erhöht werden mußte.

Als Ergebnis aus den ersten 5 Betriebstagen dieser Fahrweise mit erhöhter Belastung wurde festgestellt:

Kontraktion nach Menge + H ₂ :	57,8 %
Ausbeute an flüss. Produkten :	92 g/Km ³ Wassergas
CO + H ₂ -Umsatz :	69,0 %
Frakt. CO-Verfl.-Grad:	71,0 %

Die

Die Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes nach unten ist fast parallel, wobei der Anteil an Dieselöl der gleiche bleibt.

Benzin	- 200 °C	58 Gew.-%
Öl	200- 320 "	26 "
Paraffin oberh.	320 "	16 "

Der Ofen ist heute 132 Tage alt; es bleibt abzuwarten, welches Alter der Kontakt bei Erreichen der Höchsttemperatur von 225°C erzielen wird.

Die vorstehenden Ergebnisse über den 116 tägigen Versuch bei Normallast und über die ersten Betriebstage des Ofens bei 20 g Überlast wurden in der Besprechung am 7.1.1941 (Ma., Hg., A., Arb., P., No., Res., Schu., Tr., Hr.) bekannt gegeben.

2.) Erprobung von Kontaktöfen:

In der Versuchsreihe zur Erprobung der Kontaktöfen, besonders in Hinblick auf ihre Wärmeleistung, ist der Vergleichversuch in Ofen 11, der bisher den Versuchen mit Fe-Kontakten und Wassergas dienste, abgeschlossen.

Ofen 11 ist ein einfacher Röhrenofen:

Rohrdurchmesser = 14 mm,

Röhrlänge = 3000 mm,

Kühlfläche: 0,286 m²/Liter Kontakt.

Als Vergleich zur Erprobung dieser Konstruktion, besonders zur Prüfung der Eignung dieses Ofens für den Betrieb mit Fe-Kontakten im Rahmen unserer halbtechnischen Versuche wurde das Ergebnis in Ofen 10, 10. Füllung gegenübergestellt.

Ofen 10 ist ein Mannesmann-Doppelrohröfen:

Rohrlänge = 4000 mm,

Kühlfläche: 0,281 m²/Liter Kontakt.

Beide Öfen wurden unter den gleichen Bedingungen mit Restgas im Kreislauf angefahren und nach 5 Tagen auf den Betrieb mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt.

Die Belastung war bei beiden Öfen normal, d.h. 1 Nm³ Wassergas je 10 Liter Kontakt.

Die nachfolgenden Versuchsabschnitte sind gerechnet vom

1. Betriebstag mit Wassergas

bis zum 7. bei Ofen 10 und

bis zum 22. bei Ofen 11 :

	<u>Ofen 10</u>	<u>Ofen 11</u>
Betriebstage	7	25
Temperatur °C	191 - 197	196 - 200
CO + H ₂ -Umsatz	63,7 %	62,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad (analyt.)	61,4 %	63,0 %
CO-Verfl.-Grad (prakt.)	62,6 %	66,4 %
Ausbeute g fl. Prod. / m ³ Nutgas	115,8	118,0
Olefingehalt in Benzol - 200°C	70 Vol. %	71 Vol. %
in Öl 200 - 320 "	53 " "	53 " "

Aus den vorstehenden Zahlen geht eindeutig hervor, daß der Ofen 11 selbst bei einer Versuchsdauer von 25 Tagen, d.h. unter Einbezug einer stärkeren Einwirkung des Kontaktalters, verglichen mit dem Ofen 10, aufgrund seiner größeren Kühlfäche und damit höheren Wärmeleistung besser ist. Der Ofen 11 wird seit dem Abschluß dieses Vergleichsversuches, ähnlich wie Ofen 10, bei rd. 20 % Überlast mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 gefahren, um hierbei weitere Erkenntnisse aus der Fahrweise mit Wassergas zur Gewinnung olefinreicher Produkte zu sammeln.

1.) Inertengehalt im Synthesegas:

Zur Festlegung eines maximalen Inertengehaltes im Synthesegas für die 2. Stufe werden s.Zt. Versuche durchgeführt. Es soll hierbei festgestellt werden, inwieweit der Gehalt an Inerten auf den Gesamtumsatz und die Vergasung von Einfluß ist. Bisher wurde dieser Versuch mit einem Synthesegas betrieben, das rd. 50 % Inerte und CO u. H₂ in Verhältnis 1 : 1,9 enthält. Die Belastung war entsprechend dem Ofenvolumen normal, d.h. 1 m³ Sygas II/10 Liter Kontakt. Die Temperatur lag zwischen 172 und 176,5°C. Hierbei wurde bei einer Kontraktion von 32 - 33 % ein CO + H₂-Umsatz von 70 % erzielt, wobei die praktische Ausbeute an flüssigen Produkten 54 g/m³ Sygas II (50,6 % Inerte) betrug. Es wird nun in den nächsten Tagen der Ofen mit einem Sygas betrieben, das rd. 40 % Inerte enthält.

Dfr.: Mg.,
A.

Obh.-Holtten, den 12. Februar 1941 .
RON.Bst.DVA. Hr./Vg.

000777

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.-i Monatsbericht Januar 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte.

Der mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 betriebene Ofen 10 (4 m Mannesmann-Doppelrohrföfen) zur Herstellung olefinreicher Produkte wurde nach 116 Betr.-Tagen in der Gasbelastung um 20 % erhöht.

In den 46 Betr.-Tagen dieser Fahrweise wurde im Mittel bisher folgendes Ergebnis erzielt:

CO + H₂-Umsatz 66,5 %
Ausbeute an flüss. Prod. 100,0 g/Km³ Nutgas (CO + H₂)

Siedelzug der flüss. Produkte:

Benzin	- 200 °C	61 Gew. %
Öl	200 - 320 "	26 "
Paraffin oberh. 320 "		13 "

Die Temperatur mußte bei der Umstellung auf die höhere Belastung von 209 auf 220 °C erhöht werden, um so den gewünschten Umsatz an CO + H₂ zu erreichen. Der Ofen lief dann von 117. bis zum 155. Betr.-Tage bei 220 °C, wobei aber der CO + H₂-Umsatz von 69 % auf 63 % abfiel, sodaß am 156. Betriebstage eine Temperaturerhöhung um 5 °C - auf 225 °C - notwendig wurde.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Fahrweise mit den aus der 116 tägigen Periode bei normaler Belastung:

	Normal- belastung.	20 % Überlast.
CO + H ₂ -Umsatz	62,7	66,5
Ausbeute an flüss. Prod. g/m ³ Reaktionsgas (CO + H ₂)	104,5	100
Prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	53	48
Gew. % Benzol - 200 °C	50	61
" Öl 200 - 320 "	26	26
" Paraffin oberh. 320 "	24	13
Vol. % Olefine		
in Benzol - 200 °C	59	55
" Öl 200 - 320 "	42	40

so erkennt man eindeutig:

a.) Der gewünschte Umsatz an CO + H₂ kann bei einer höheren Belastung des Ofens nur durch eine Temperatursteigerung erreicht werden, wodurch

b.) bei der höheren Belastung der CO + H₂-Verfl.-Grad in unserem Falle um 5 % zurückgeht.

c.) Die Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes nach unten ist bedeutend und nimmt, wie aus dem bisherigen Verlauf des Versuches zu erkennen ist, weiter zu.

So betrug beispielweise bei der notwendigen Erhöhung der Temperatur von 220 auf 225 °C der Paraffinanteil oberhalb 320 °C siedend nur noch 8 - 9 Gew. % von Gesamtprodukt.

d.) Auch der Olefingehalt in den Produkten ging
in Benzol um 4 Vol. % und
" Öl " 2 " zurück.

Diese Tatsache der geringeren Olefinbildung scheint, wie schon in früheren Berichten einmal mitgeteilt, in Zusammenhang mit der stärkeren Vergasung zu stehen.

Mit der höheren Belastung um 20 % wurde eine effektive Umsatzsteigerung an CO + H₂ (entsprechend 66,5 % CO + H₂-Umsatz) von 27 % erzielt, wobei aber die Steigerung der Produktion nur 15 % betrug.

Die

Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen liegt in der schlechteren spezifischen Ausbeute bei der Fahrweise unter 20 % Überlast.

Ganz allgemein konnte im Laufe dieses nun 162 Tage alten Versuches beobachtet werden, daß eine Schwankung des Verhältnisses an CO und H₂ in Wassergas, beispielweise von 1,23 nach 1,28, eine höhere Methanbildung, geringe Verschiebung der Siedelage nach unten und eine geringere Olefinbildung in den Produkten hervorruft. Andererseits kann umgekehrt ein plötzlicher Abfall dieses Verhältnisses das Zurückgehen des CO + H₂-Umsatzes mit sich bringen und so gegebenenfalls eine Temperaturerhöhung notwendig machen. Es erscheint darum für den späteren Betrieb bedeutend zu sein, ein fixes CO : H₂-Verhältnis in Wassergas beizubehalten, um so nicht dauernd diesen Reaktionsschwankungen zu unterliegen.

2.) Inertengehalt in Synthesegas:

Zur Festlegung eines maximalen Inertengehaltes in Synthesegas für die 2. Stufe wurden in der MD-Synthese folgende Versuche durchgeführt:

Ofen 2 (Kruppofen mit sternförmigen Wärmeleitblechen) wurde in der MD-Synthese unter normaler Belastung einmal mit 50 % und dann mit 40 % Inerten im Synthesegas betrieben:

Inerte im Sygas	50,3	41,6
Temperatur °C	174,5	176,5
CO : H ₂ im Sygas	1,92	1,94
Kontraktion	33	36
CO + H ₂ -Umsatz	71,2	66,7
Ausbeute an flüss. Prod. g/m ³ Sygas II	56,8	62,7
Prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	50,8	50,8

Aus dem Vergleich der Ergebnisse aus diesen beiden Versuchen erkennt man die günstige Wirkung der Inertenverringerung im Synthesegas. Denn unter Beibehaltung der gleichen Ofenbelastung konnte bei gleichbleibendem CO + H₂-Verfl.-Grad eine effektive CO + H₂-Umsatzsteigerung von 12 % erzielt werden, die natürlicherweise, da der Verflüchtigungsgrad

ist.

000780

der gleiche blieb, eine

Produktionssteigerung von 12 %

mit sich brachte.

Diese Versuche sind n.St. noch im Gange und sollen feststellen, inwieweit eine Inertenverringernng in Synthesegas (n.B. CO₂-Wäsche) von Bedeutung ist.

Bedingt durch die auffallend niedrige Temperatur, die bei diesem Ofen bisher eingehalten werden konnte, betrug der Anteil an Paraffin oberhalb 320 °C in beiden Fällen 40 Gew.-%.

1.) Einfluss des Gasweges auf die Synthese:

Der mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 mit 20 % Überlast betriebene Ofen 11 wurde nach Abschluss des Parallelversuches Ofen 10 - Ofen 11 (Erprobung der Ofenkonstruktion bzw. Einfluss der Wärmeleitfläche auf die Synthese) nach 57 Betr.-Tagen auf die Fahrweise "von unten nach oben" umgestellt. Alle übrigen Bedingungen, wie Wassergas, Kreislauf 1 + 3, 20 % Überlast und Temperatur wurden beibehalten:

Fahrweise	v.oben n.unten	v.unten n.oben
Versuchsdauer	7 Tage	9 Tage
Kontraktion	58,6	50,4
CO + H ₂ -Umsatz	71,2	60,9
Ausbeute an flüss. Prod. g/m ³ Nutagas (CO + H ₂)	130,5	95,3
Prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	58,1	49,7
Gew.-% Benzol - 200 °C	49	39
" Öl 200 - 320 "	28	29
" Paraffin oberh. 320 "	22	12
Vol.-% Olefine		
in Benzol - 200 °C	65	58
" Öl 200 - 320 "	45	35

Aus der Gegenüberstellung dieser Ergebnisse erkennt man, daß durch die Umstellung des Gasweges der Umsatz an CO + H₂ stark abfällt, der Verflüchtigungsgrad und damit die spezifische Ausbeute stark zurückgeht und die Siedelage des Gesamtproduktes um rd. 10 % nach unten, d.h. zum Benzol verschoben wird,

Wohl

wobei der percentuale Anteil an Mittelöl der gleiche blieb.

Der Abfall des Olefingehaltes in den Produkten ist weniger auf die Fahrweise "von unten nach oben" zurückzuführen, als vielmehr auf den durch diese Fahrweise bedingten geringeren Umsatz an $CO + H_2$, wobei unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen, wie z.B. Kreislauf, eine Verschiebung des $CO : H_2$ - Verhältnisses in dem dem Ofen durchströmenden Restgas + Wassergas aufkommt.

Eine genaue Untersuchung der Produkte über ihre Verwendung zur Schmierölherstellung und Fettsäuresynthese wird s.St. in den Laboratorien durchgeführt.

Allgemeiner Betrieb:

Der 4,5 m - Lamellenofen wurde vor einigen Wochen angeliefert. Die Installationsarbeiten sind in Gange, sodaß in der nächsten Woche die Inbetriebnahme erfolgen wird. Der Ofen wird zunächst mit Kobalt-Mischkontakt gefüllt und unter den bekannten Bedingungen mit Synthesegas bei 7 atü gefahren, um hierbei festzustellen, inwieweit seine Leistung den bereits erprobten Konstruktionen (z.B. Ofen 10, 4 m - Mannesmann-Doppelrohröfen) gleichkommt.



Ddr.: Hg.,
A.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Februar 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte:

Der in der MD-Synthese mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 durchgeführte Versuch - Ofen 10 - wurde nach 168 Betr.-Tagen abgeschlossen, da durch die notwendiggewordene Temperaturerhöhung von 220 auf 225°C am 156. Betr.-Tage für den Mindestumsatz an CO + H₂ von 63 % der praktische CO + H₂ Verfl.-Grad zu sehr abgefallen war. Immerhin wurde in den letzten Betriebstagen 156. - 168. Betr.-Tag) bei einer um 20 % erhöhten Belastung, einen CO + H₂-Umsatz von 64,5 % und einer Temperatur von 225°C eine praktische Ausbeute an flüssigen Produkten von 94,4 g/Km³ Nutgas (CO + H₂) erzielt, wobei der praktische CO + H₂-Verflüssigungsgrad 46,4 % betrug; d.h. nur um rd. 1 % geringer war, als dieser mit Sygas in geradem Durchgang in den ersten Monaten erreicht wird. Dieser Verflüssigungsgrad würde zu dieser Zeit sicherlich noch um 5 Punkte besser gewesen sein, wenn die Normalbelastung beibehalten worden wäre.

Der über die Dauer des gesamten Versuches im allgemeinen günstige Verflüssigungsgrad ist unabweifelt auf den Wassergas-Kreislaufbetrieb zurückzuführen.

Nach Abschluss der Untersuchungen der Produkte aus diesem Versuch folgt ein besonderer Bericht.

Durch die Erkenntnis der ungünstigen Einwirkung bei einer um 20 % gegenüber der Normalbelastung höher liegenden Belastung zu fahren, wird mit dem schon seit einigen Tagen im Betrieb befindlichen Ofen 10. 11. Füllung festgestellt, welches Ergebnis bei einer um 20 % verminderten Belastung über längere Zeit erzielt wird.

Gleichzeitig soll nochmals durch die systematische Untersuchung der Produkte festgestellt werden, inwieweit die Temperatur und das Umfahren von Benzol im Kreislauf auf die Konstitution der Olefine von Einfluss ist. Denn gerade die im

Si-Bereich

Di-Bereich liegenden Olefine ließen bei der Schmierölsynthese auf eine Änderung ihres Aufbaus im Laufe der Versuche schließen. Vielleicht ist aber auch diese Tatsache ganz allgemein mit der Alterung des Kontaktes verbunden.

2.) Eisenkontaktsynthese:

In Ofen 11 wird n.St. der für den Drucklamellenofen vorgesehene Eisenkontakt - 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 150 Kgr. mit KOH gefüllt - als Versuchsgegenstand gefahren und brachte in seiner bisherigen 14-tägigen Laufzeit gegenüber früheren Kontakten folgende Vorteile:

a.) Weißes Paraffin,

b.) Höhere Ausbeute,

bisher bei einem CO + H₂-Umsatz von 74 % eine praktische Ausbeute an flüssigen Produkten von 139 g/Km³ Nutgas (CO + H₂), wobei der praktische CO + H₂-Verflüssigungsgrad 59 % betrug. Das auf den CO-Umsatz bezogene neugebildete Methan betrug nur 5 %.

c.) Mehr Paraffin oberhalb 320°G,

55 - 60 Gew.% vom Gesamtprodukt,

die zu rd. 20 Gew.% aus Weichparaffin und " " 3-40 " " Hartparaffin bestanden.

d.) Höheres Verbrauchsverhältnis von CO : H₂,

das den bei uns vorgesehenen 2-Stufenversuch ohne Mischen von CO möglich macht.

3.) Erprobung neuer Ofenkonstruktionen:

Der seit einigen Tagen mit Co-Kontakt und Sygas im geraden Durchgang laufende 4,5 m - Drucklamellenofen 14 ist über die Anfahrzeit noch nicht hinaus und läßt darum noch keine Gesamt - Beurteilung zu. Mit Sicherheit läßt sich aber schon heute sagen, daß das Anfahren, ähnlich wie beim 2,5 m - Drucklamellenofen 9, gegenüber einem Röhrenofen Schwierigkeiten macht.

Ddr.: Hg.,

A.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht März 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte:

Im Rahmen der Olefinsynthese wird s.Zt. mit Ofen 10 (4 m Hannemann-Doppelrohrföfen) festzustellen versucht, inwieweit eine um 20 % verminderte Belastung von Einfluss auf den Umsatz, Verflüssigungsgrad und den Charakter der Produkte ist.

Der in Ofen 10 (11. Füllung) eingesetzte Kontakt ist ein Kobalt-Mischkontakt auf Rüstgur - 2 - 3 mm - aus der Katorfabrik mit der Kenn-Nr. 1286.

Der Umsatz an CO + H₂ soll bei diesem Versuch bei rd. 70 % gehalten werden.

Bisher wurde in den ersten 40 Betriebstagen folgendes Ergebnis erzielt:

Belastung	= 30 Nm ³ Wassergas/372 Ltr.Kontakt, Std.
	= 0,80 Nm ³ /Norm.-Vol.
Gasdruck	7 atü
Temperatur	194 - 198°C, im β 196°C
CO + H ₂ -Umsatz	69 %
Ausbeute	112,5 g/Nm ³ Wassergas
	130,0 g/Nm ³ Nutagas (CO + H ₂)
prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	60 %.

Bei dieser hohen Ausbeute wirkt sich naturgemäß die jedem frischen Kontakt eigene anfänglich geringere Vergasung aus. Es bleibt darum abzuwarten, welcher konstante Verflüssigungsgrad im weiteren Verlauf des Versuches erreicht wird. Soviel kann man aber schon heute beim Vergleich dieses Versuches (Ofen 10, 11. Füllg. bei rd. 80 % der Normalbelastung) mit dem Versuch bei normaler Belastung (Ofen 10, 10. Füllg.) sagen, daß der

*Olefin i. Benzin - 200% = 65 Vol %
" i. Öl 200-320% = 45 %
(H₂SO₄ P₂O₅ lösliche Boraxanteile)*

Verflüssigungsgrad in gleichen Betriebszeiten um rd. 10 % höher liegt.

Diese Tatsache wird durch die nachstehenden Zahlen bewiesen:

Püllg. Nr.	Belastung Nm ³ /Norm. Vol.	Nm ³ W-gas in 24 Stdn.	kg flü. Prod. in 24 Stdn.	CO+H ₂ -Ums. %	prakt. CO+H ₂ -Verfl.-Grad
10	0,983	877	87,5	65,2	56,2
11	0,810	723	84,5	69,3	62,5

Püll. Nr.	Nm ³ CO+H ₂ -Eins.	Nm ³ CO+H ₂ -Ums.	Nm ³ CO+H ₂ verfl.
10	758	494	276
11	617	428	268

aus diesen Zahlen geht eindeutig hervor, daß bei einer um um 17,5 % geringeren Belastung in der Zeiteinheit (877 - 723 = 154 = 17,5 %) eine nur um 3,4 % geringere Produktion an flüssigen Produkten erzielt wird. Überschlagsmäßig wird man, aufgrund der besseren Verflüssigung bei Unterbelastung, bei einer Gasersparnis um rd. 15 % in der I. Stufe zu der gleichen Produktion an flüssigen Produkten in I. Stufe wie bei Normalbelastung kommen, wobei die gleiche Ofenzahl in der I. Stufe wie unter Normalbelastung beibehalten werden muß.

Im bisherigen Verlauf dieses Versuches konnte, wie bei früheren Wassergaskreislaufversuchen, festgestellt werden, daß nach einem mehrstündigen Betriebsstillstand (bedingt durch Gas- oder Stromausfall) nach Wiederanfahren der Paraffingatsch rosa, grau oder schwarz gefärbt ist. Außerdem wurde hierbei stets ein starker Abfall der Siedelage des Gesamtproduktes nach der Benzinsseite hin festgestellt.

Wenn auch in allen Fällen durch entsprechende Maßnahmen, z.B. Ausblasen des Ofens mit N₂ in der Zeit des Still-

Stillstandes, oder auch Behandlung mit H_2 allerdings viele Tage nach dem Stillstand, d.h. nachdem größere Mengen an schwarzem Paraffin bereits herausgetragen sind, der Paraffingatsch wieder weiß wurde, so blieb die Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zum Bensen hin im weiteren Verlauf des Versuches bestehen.

Die Schwarzfärbung des Paraffingatsches, als auch die Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes bei Wiederanfahren nach einem Stillstand ist, nach den bei uns gemachten Beobachtungen, bestimmt abhängig vom Alter des Kontaktes. Denn bei alten Öfen sind diese Erscheinungen nie festgestellt worden.

Wir werden durch systematische Versuche prüfen, wodurch das Herauslösen von Kobaltteilchen aus dem Kontakt, gekennzeichnet durch Schwarzfärbung des Paraffingatsches, bei Wiederanfahren nach einem Stillstand verhindert werden kann.

2.) Eisenkontakt-Synthese:

Der in Ofen 11 (14 mm - Röhrenofen) eingesetzte Eisenkontakt 100 Fe + 120 Kgr. in Paderforn 2,5 mm zeigte in den ersten 35 Betriebstagen folgende Ergebnisse:

Temperatur	247°
Gasdruck	rd. 20 atü
Kreislauf	1 + 3
CO + H_2 -Umsatz	77 %
CO + H_2 -Verfl.-Grad	58 %
Ausbeute an flüss. Prod.	121 g/Nm ³ Wassergas = 140 g/Nm ³ Nutgas (CO+ H_2).

Ein besonderes Kennzeichen für diesen Kontakt ist der anfänglich hohe Gehalt an Paraffingatsch oberhalb 320° mit rd. 68 Gew.% vom Gesamtprodukt, der aber dann sehr bald abfällt und am 35. Betriebstage nur noch rd. 45 Gew.% vom Gesamtprodukt ausmacht. Es ist aber besonders zu erwähnen, daß dieser Paraffingatsch vollkommen weiß ist. Die Möglichkeit, mit diesem Kontakt nun schon 45 Tage ohne Temperaturerhöhung, bei einem gleichbleibenden CO + H_2 -Umsatz von rd. 77 % fahren zu können, läßt schon heute auf eine hohe Lebensdauer dieses Kontaktes schließen.

1.) Inertengehalt im Synthesegas:

Über den Einfluss des Inertengehaltes im Synthesegas auf den Umsatz wurden in der MD-Synthese in geradem Durchgang bei 7 atü folgende Versuche gemacht:

- a.) mit rd. 50 % Inerten im Sygas
- b.) " " 40 % " " "
- c.) " " 20 % " " "

wobei die Belastung des Ofens mit diesen drei verschiedenen Gasen in der Seiteinheit immer die gleiche war, d.h. rd. 20 Nm³ Sygas II/200 Liter Kontakt, Std. Die Temperatur konnte über die Reihe dieser Versuche bei rd. 176°C gehalten werden.

Inerte	50	40	20
Nm ³ CO + H ₂ unges.	391	394	471
Nm ³ CO + H ₂ verfl.	178	201	224
CO + H ₂ -Verfl.Grad	50,8	50,8	47,5

Aus der Gegenüberstellung dieser Zahlen erkennt man eindeutig die Möglichkeit eines höheren Umsatzes bei vermindertem Inertengehalt im Synthesegas, wobei aber vom umgesetzten CO + H₂ bei einem geringeren Inertengehalt weniger verflüssigt wird, das in der vorstehenden Tabelle durch den praktischen CO + H₂-Verfl.-Grad seinen Ausdruck findet.

Diese Versuche werden weitergeführt, um hieraus zu erkennen, inwieweit eine CO₂-Wäsche, und damit eine Verringerung des Inertengehaltes im Synthesegas für die II. Stufe notwendig erscheint. Unser Ziel hierbei ist, einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen, wobei aber ein Maximum der Vergasung nicht überschritten werden soll.

Ddr.: Hg.,
A.

000788

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht April 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte:

Über die ersten 40 Betr.-Tage des Wassergaskreislaufversuches 1 + 3 in Ofen 10 (4 m - Mannesmann-Doppelrohröfen) wurde schon im Monatsbericht März ausführlich berichtet. Der weitere Verlauf dieses Ofens zeigt bis zum 65. Betr.-Tag ein konstantes Bild:

Belastung = 30 Nm³ Wassergas/372 Ltr. Kontakt, Std
= 0,80 Nm³/Norm.-Vol.
Gasdruck = 7 atü
Kreislauf = 1 + 3
Temperatur = 200,4 - 203,4°C, im β 202°C
CO + H₂-Umsatz = 70 %
Ausbeute = 108 g/Nm³ Wassergas
= 125 g/Nm³ Nutagas (CO + H₂)
prakt. CO + H₂-Verfl.-Grad = 56,5 % .

Auch die Siedelage des Gesamtproduktes ist jetzt gleichbleibend:

Bensin - 200°C = 46,5 Gew.%
Öl 200 - 320°C = 26,5 "
Paraffin oberh. 320°C = 27,0 " .

Die in den Fraktionen gefundenen

„Olefine“ = S P L

waren:

Bensin - 200°C = 68 Vol.%
Öl 200 - 320°C = 48 " .

Der Ofen wird unter Beibehalten der Bedingungen
- Belastung = 80 % der Normalbelastung und
CO + H₂-Umsatz = 70 % - unverändert weitergefahren,
wobei Ausbeute und Art der Produkte, besonders in Hin-
blick auf die Weiterverarbeitung beobachtet und laufend
geprüft werden.

2.) Eisenkontakt - Synthese:

Die mit Ofen 11 (14 mm Röhrenofen) erzielten guten
Ergebnisse in den ersten 35 Betr.-Tagen wurden bezüglich
der Ausbeute naturgemäß nicht beibehalten. Bedeutend aber
ist die Tatsache, daß der Ofen bis heute (73. Betr.-Tag)
in der Temperatur unverändert gefahren werden konnte,
wobei der CO + H₂-Umsatz mit rd. 77 % konstant blieb.
Im Mittel wurden vom 35. - 73. Betr.-Tag folgende Daten
erzielt:

Temperatur	247 °C ,
Gasdruck	rd. 20 atü,
Kreislauf	1 + 2,65
CO + H ₂ -Umsatz	77 % ,
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	51,3 % (prakt.),
Ausbeute an flüss. Produkten	
	108,5 g/Nm ³ Wassergas
	= 125,3 g/Nm ³ Nutgas (CO + H ₂) .

Die Siedelage des Gesamtproduktes wurde zwischen dem
40. u. 50. Betr.-Tag hinreichend konstant und zeigt nun
folgende Zusammensetzung:

Benzin	- 200°C	= 40 Gew. % ,
Öl	200 - 320°C	= 20 " "
Paraffin	oberh. 320°C	= 40 " "

Besonders ungünstig für die Ausbeute waren die in letzter
Zeit so häufig auftretenden Betriebsstillstände. Ver-
glichen mit dem Wassergaskreislauf über Kobalt-Kontakt
zwischen dem 40. - 60. Betr.-Tag, sind die Auswirkungen
eines Stillstandes beim Eisenkontakt weit ungünstiger,
obgleich in beiden Fällen bei Stillständen gleichartig,

d.h.

d.h. gaseitig entspannt und mit H_2 beschickt, verfahren wurde.

3.) Inertengehalt im Synthesegas:

Die Versuchsreihe „Einfluss des Inertengehaltes auf Umsatz und Verflüssigung“ wurde weiter fortgesetzt. Während bisher die Belastung in den drei vorangegangenen Fällen (a, b, c, siehe Monatsbericht März 1941) mit rd. 20 Nm^3 Sygas II/200 Liter Kontakt, Std. konstant geblieben war, wurde nun die Belastung um die Menge erniedrigt, die bei der CO_2 -Wäsche aus dem Sygas der II. Stufe herausgenommen wird, d.h. einer Inertenverminderung von 50 auf 40 % im Sygas II entspricht. Die Inertenverminderung und die Belastungserniedrigung sollten dahingehend arbeiten, daß in beiden Fällen

- a.) mit 50 % Inerten und Normalbelastung
- b.) " 40 % " " rd. 80 % der "

der effektive Umsatz an $CO + H_2$ bei gleicher Temperatur mindestens der gleiche ist:

Fall	a.	b.
Inerte	rd. 50 %	
Belastung	1000	rd. 40 %
$\text{Nm}^3 \text{ CO} + H_2$ -Einsatz	492	800
$\text{Nm}^3 \text{ CO} + H_2$ -Umsatz	351	480
% $\text{CO} + H_2$ -Umsatz	71,2	347
		72,3

Es bleibt durch weitere Versuche zu prüfen, inwieweit im Falle b. durch Temperaturerhöhung größere Umsätze erzielt werden können, ohne daß hierbei die Verflüssigung zurückgeht.

Allgemeines:

Der Wasserrohrföfen (Nr. 12) wurde mit größeren Röhren versehen, sodaß er nun in bezug auf seine Wärmeleitfläche mit $0,217 \text{ m}^2/\text{Liter}$ Kontaktraum einem normalen MD-Syntheseföfen (Nannemann-Doppelrohrföfen) entspricht. Der Ofen ist eingebaut und wird in den nächsten Tagen angefahren.

Ddr.: Hg.,
A.

Obh.-Holten, den 10. Juni 1941.
ROH.Abt. DVA. Nr./Vg.-

000791

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Mai 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Versuche zur Herstellung olefinreicher Produkte:

Die mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 durchgeführte Synthese über Kobalt-Mischkontakt - Ofen 10, 4 m Doppelrohrföfen - ist nun 100 Betriebstage alt. Über die ersten 65 Betr.-Tage wurde in den letzten Monatsberichten März und April berichtet. Der weitere Verlauf dieses Ofens zeigte vom 66. - 100. Betr.-Tag ein konstantes Ergebnis:

Belastung	30 Nm ³ Wassergas/372 Ltr.Kontakt, Std. = 0,80 Nm ³ /Norm.Vol.
Gasdruck	7 atü
Kreislauf	1 + 3
Temperatur	203,4°C
CO + H ₂ -Umsatz	71,7 %
Ausbeute an flüss.Prod.	107 g/Nm ³ Wassergas = 124,3 g/Nm ³ Nutgas (CO + H ₂)
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	55 % (prakt.)

Siedelage des Gesamtproduktes:

Benzin	- 200°C = 48 Gew.%
Öl	200 - 320°C = 27 "
Paraffin oberh.	320°C = 25 "

Die Olefingehalte = S P L waren in

Benzin	- 200°C = 68 Vol.%
Öl	200 - 320°C = 46 "

Als besonderes Merkmal für diesen Versuchsabschnitt ist die gleichbleibende Temperatur von 203,4°C zu nennen, die nun schon seit dem 54. Betr.-Tag unverändert gefahren werden konnte, ohne daß hierbei der Umsatz an CO + H₂ abgefallen wäre. Nicht ohne Einfluß hierfür aber war die vor etwa 3 Wochen aufgekommene Verschiebung des H₂: CO-Verhältnisses

SM

zum Wasserstoff in den zur Druckversuchsanlage kommenden Wassergas, d.h. von 1,25 auf 1,33 (bedingt durch das Anfahren eines Konverters bei RB).

Wie schon in früheren Berichten mitgeteilt blieb naturgemäß hierbei das Ansteigen des Umsatzes und die stärkere Vergasung als Folge des höheren Wasserstoffgehaltes im Ausgangsgas nicht aus. So betrug beispielweise der prakt. CO + H₂-Verflüssigungsgrad

a.) 57,8 % bei H₂: CO = 1,25 ,
wobei der CO + H₂-Umsatz 70,2 % betrug und

b.) 51,9 % bei H₂: CO = 1,33 ,
wobei der CO + H₂-Umsatz 72,3 % war.

Die Produkte aus diesem Versuch wurden laufend an die einzelnen Laboratorien zur Untersuchung geschickt und besonders im Hinblick auf die Weiterverarbeitung zu Schmierölen, Oxidprodukten u.s.w. geprüft.

2.) Eisenkontakt-Synthese:

Der in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzte Eisenkontakt erreichte in diesen Tagen 100 Betriebstage. Über die Ergebnisse der ersten 73 Betr.-Tage wurde in den Monatsberichten März und April 1941 berichtet. Im Mittel wurden vom 74. - 100. Betr.-Tag folgende Daten erzielt:

Temperatur	247°C
Gasdruck	rd. 20 atü
Kreislauf	1 + 2,5
CO + H ₂ -Umsatz	74,8 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	44,8 % (prakt.)
Ausbeute an flüss. Prod.	91 g/Km ³ Wassergas = 106 g/Km ³ Nutgas (CO+H ₂)

Verglichen mit den letzten Daten zwischen dem 35. und 73. Betr.-Tag (siehe Monatsbericht April 1941) ist die Ausbeute an flüssigen Produkten weiterhin stark abgefallen. Noch stärker kam eine Verschiebung in der Siedelage des Gesamtproduktes zum Benzol hin auf. Die Siedelage des Gesamtproduktes zwischen dem 74. u. 100. Betr.-Tag war wie folgt:

Benzin	- 200° C	= 51 Gew. %
Öl	200 - 320° C	= 22,5 "
Paraffin	oberh. 320° C	= 26,5 "

Zusammenfassend können wir über die ersten

100 Betriebstage

dieses Eisenkontaktes (Ofen 11, 9. Füllung) folgende Ergebnisse mitteilen:

Temperatur	247° C	
Gasdruck	rd. 20 atü	
Kreislauf	1 + 2,5 bis 3	
CO + H ₂ -Umsatz	76,3 %	
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	52 % (prakt.)	
H ₂ : CO-Verbr.-Verh.	rd. 1,3	
Ausbeute an flüss. Prod.	107,5 g/Km ³ Wassergas	
	= 125,0 g/Km ³ Nutgas (CO+H ₂)	
+ Gasöl	= 10,0 g/Km ³ " (")	
<u>Gesamtausbeute</u>	<u>= 135,0 g/Km³ Nutgas (CO+H₂)</u>	

Siedelage des Gesamtproduktes:

Benzin	- 200° C	= 37 Gew. %
Öl	200 - 320° C	= 19 "
Paraffin	320 - 460° C	= 19 "
"	oberh. 460° C	= 25 "
"Olefine"	= S P L	
in Benzin	- 200° C	= 75 Vol. %
" Öl	200 - 320° C	= 62 "

Zu dieser guten Ausbeute muß gesagt werden, daß diese hauptsächlich auf die für die Synthese so günstig wirkende große Wärmeleitfläche dieses Ofens (ϕ 14 mm Rohre) mit 0,266 m² Kuhlfläche/Liter Kontakt zurückgeführt werden muß. In einem großtechnischen Ofen, so z.B. im Doppelrohrföfen, werden nach unseren Versuchen rd. 10 % geringere Ausbeuten zu erwarten sein.

Ein besonderes Merkmal für diesen Kontakt gegenüber früheren Kontakten ist

a.) die über 100 Betriebstage gleichbleibende

Temperatur

Temperatur von 247°C , ohne daß in dieser Zeit der Umsatz an $\text{CO} + \text{H}_2$ wesentlich gefallen wäre (von 70 % auf 74 %),

- b.) der vollkommen weiße Paraffingatsch,
- c.) das für die vollkommene Aufarbeitung von Wassergas so günstig liegende H_2 : CO -Verbrauchsverhältnis von rd. 1,3 .

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die H_2N - und OH -Zahlen, d.h. somit die in den Produkten vorhandenen Säuren, Alkohole und die übrigen O_2 -Produkte gegenüber früheren Eisenkontakten um ein Vielfaches geringer sind, was im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der Primärprodukte, besonders wegen der Vorbehandlung für die Schmierölsynthese, von großer Bedeutung ist.

3.) Erprobung neuer Ofenkonstruktionen:

Der Wasserrohrföfen Nr. 12a wurde mit Restgas RB im Kreislauf 1 + 3 angefahren und dann in der Temperatur vorsichtig erhöht, sodaß nach 21 Betr.-Stunden 158°C erreicht war. Nach weiteren 24 Betr.-Std., d.h. nach insgesamt 45 Betr.-Std., lag die Temperatur bei 162°C , bei der der Ofen dann weitere 47 Betr.-Std., bis zur Umetellung auf Drucksynthesegas im Kreislauf, verblieb. Die Temperatur wurde dann laufend erhöht und lag am 10. Betr.-Tag bei 190°C , wobei der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz rd. 70 % und der analytische $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verflüssigungsgrad 47 % betrug. Trotz weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf $197,5^{\circ}\text{C}$ in den nachfolgenden 10 Betriebstagen, lag der Umsatz an $\text{CO} + \text{H}_2$ am 20. Betr.-Tag bei nur 60 %, jedoch der analytische $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verfl.-Grad bei 55 %.

Vergleicht man die bisher mit diesem Ofen erhaltenen Ergebnisse mit den eines Doppelrohrföfen, so sind sie in jeder Hinsicht ungünstiger. Immerhin kann man aber mit Sicherheit sagen, daß durch die Vergrößerung der Wärmeleitfläche (durch den Einbau größerer, runder Rohre, statt der bisherigen 6-kantigen Profiliröhre) von

0,135 m^2 /Liter Kontakt auf nunmehr
0,217 m^2 /Liter Kontakt

weit

weit bessere Ergebnisse erzielt werden, als damals vor etwa einem Jahr. Ein „Durchgehen“ bis zur 100 %igen Methan- + Kohlensäurebildung, wie dieses mit dem Ofen alter Konstruktion (nur $0,135 \text{ m}^2$ wasserberührte Kühlfläche/Ltr. Kontakt) immer wieder beobachtet werden konnte, kam diesmal nicht wieder auf.

Hier bestätigt sich wieder einmal die Notwendigkeit einer bestimmten und die gute Wirkung einer großen Kühlfläche, wie schon in früheren Versuchen, z.B. Ofen 4 (10 mm Röhrenofen) oder auch Ofen 11 (14 mm Röhrenofen) gezeigt werden konnte. Gerade die Ofen Nr. 4 und 11 sind wegen ihrer großen Kühlfläche $0,4$ u. $0,286 \text{ m}^2$ /Liter Kontakt in ihren Leistungen, besonders im Hinblick auf die Verflüssigung, sehr gut gewesen.

Als unablässig für diesen Ofen bleibt die Notwendigkeit einer Wasserumwälzpumpe, denn ohne diese Pumpe kann aus thermodynamischen Gründen ein selbständiger Thermosyphonstrom nicht stattfinden.

Der Ofen ist s.Zt. noch in Betrieb, und es werden weitere Beobachtungen, besonders auch über die Fahrweise im geraden Durchgang, angestellt, um so weitere Erkenntnisse zu sammeln.

Allgemeines:

Der 4,5 m lange Drucklamellenofen ist nach Abänderung der Wasserführung im Innern des Ofens wieder aufgestellt worden und wird seit einigen Tagen mit Restgas RB im Kreislauf 1 + 3 angefahren. Irgendwelche besonderen Merkmale aus der bisherigen 5-tägigen Laufzeit sind noch nicht zu erkennen.

Ddr.: Hg.:
A.

000796

Herrn Professor K a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Juni 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese über Kobalt-Mischkontakt.

Der Wassergas-Kreislaufversuch über Kobalt-Mischkontakt wurde mit Ablauf des Monats 120 Tage alt. Über Teilergebnisse bis zum 100. Betr.-Tag wurde laufend in den letzten Monatsberichten mitgeteilt. Der diesem Versuch dienende Ofen ist ein typgerechter Doppelrohröfen von 4 m Länge. Als Mittelwerte über

die ersten 120 Betriebstage

können folgende Daten mitgeteilt werden:

Belastung	rd. 30 Nm ³ W-gas/372 Ltr.Kontakt,Std. = 0,80 Nm ³ /Norm.Vol.
Gasdruck	7 atü
Kreislauf	1 + 3
Temperatur	194 - 209°C im Ø 202°C
CO + H ₂ -Umsatz	70 %
Ausbeute an flüss.Frod.	108 g/Nm ³ Wassergas = 124 g/Nm ³ Nutgas (CO + H ₂)
prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	55 - 56 % (ohne Gasöl)

Siedelage des Gesamtproduktes

Benzin	- 200°C	46 Gew. %
Öl	200 - 320°C	26 "
Weichparaffin	320 - 460°C	19 "
Hartparaffin	oberh. 460°C	9 "

Die Olefingehalte - SPL waren:

in Benzin	- 200°C	69 - 72 Vol. %
" Öl	200 - 320°C	47 - 50 "

Das Gesamtgasol an $C_3 + C_4$ über die Zeit des 120-tägigen Versuches betrug $7,5 \text{ g/Km}^3$ Wassergas und war zu rd. 70 % ungesättigt.

Die vorstehenden Daten erklären die Ergebnisse des in den Wintermonaten durchgeführten Wassergas-Kreislaufversuches im gleichen Ofen (10. Füllung, siehe Bericht vom 29.4.1941).

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der 10. und 11. Füllung

	10. Füllg.	11. Füllg.
Belastung	1,00	0,80
$CO + H_2$ -Gasatz	62,7 %	70,0 %
prakt. $CO + H_2$ -Verfl.-Grad (ohne Gasol)	53,0 %	55,5 %
Ausbeute an flüss. Prod.	104,5 g	124,0 g
Verfl. - Maßzahl	166,5	177

erkennt man ohne weiteres die höhere spezifische Ausbeute für den gerade abgeschlossenen 120-tägigen Versuch - Ofen 10, 11. Füllung. Die Ursache hierfür ist die bei der 11. Füllung um 20 % niedriger liegende Belastung gegenüber der 10. Füllung.

Zur Feststellung des Einflusses der Fahrweisen „mit und ohne Bennis in Kreislauf“, besonders im Hinblick auf den Charakter der Produkte, wird der Ofen jetzt abwechselnd 1 Woche mit Bennis und dann 1 Woche ohne Bennis in Kreislauf gefahren.

Größere Probenmengen wurden laufend zur analytischen Untersuchung, zur Schmierölherstellung, zur Herstellung von Oxyprodukten u.s.w. an die verschiedenen Laboratorien unter Angabe der jeweiligen Betriebsbedingungen geschickt.

2.) Eisenkontakt-Synthese.

Der 1. Versuchsabschnitt des in Ofen 11 -14 mm Röhrenofen - eingesetzten Eisenkontaktes erreichte 124 Tage. In dieser Zeit wurden folgende Mittelwerte erzielt:

Versuchszeit	0 - 124 Tage
Temperatur	247°C
Gasdruck	rd. 20 atü
Kreislauf	1 + 2,7
Belastung	1,00

$12,7 \text{ Km}^3$ Wassergas/127 Ltr. Fe-Kontakt

CO + H ₂ -Übersch	75 %	
prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	52,2 %	(ohne Gasel)
Verbrauchsverhältnis H ₂ /CO	= 1,29	
Ansbau an flüss. Prod.	105,0 g/Nm ³	Wassergas
+ Gasel	121,7 g/Nm ³	Rutzgas (CO+H ₂)
Gesamtsanbau	134,6 g/Nm ³	" (")

Über den Charakter der flüssigen Produkte aus diesem 124-tägigen Versuch ist folgendes zu sagen:

- a.) Der Olefingehalt "SPL" im Benzolanteil - 200°C bewegte sich zwischen 72 u. 78 Vol.%, während der Olefingehalt "SPL" im Ölbereich 200 - 320°C zwischen 58 u. 65 Vol.% lag.
- b.) Eine starke Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zur Benzolseite kam gleich in den ersten 20 Betr.-Tagen auf und hielt vom 23. Betr.-Tag gleichmäßig bis zum 90. Betr.-Tag an, um aber dann in der Siedelage hinreichend konstant zu bleiben, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist:

Betr.-Tag	Benzol -200°C Gew. %	Öl 200-320°C Gew. %	Weichpar. 320-450°C Gew. %	Hartpar. oberh. 450°C Gew. %	oberh. 320°C Gew. %
9.	17,5	14,6	20,8	47,1	67,9
23.	28,9	15,1	17,7	38,3	56,0
45.	36,2	19,5	20,8	23,5	44,3
60.	42,4	22,8	20,0	14,8	34,8
79.	49,5	22,5	16,6	11,4	28,0
93.	52,0	22,6	15,1	10,3	25,4
120.	52,7	21,9	15,6	9,8	25,4

Aus diesen Daten erkennt man wieder einmal eindeutig die Anreicherung des Benzolanteils in der Siedelage des Gesamtproduktes zu Lasten des Hartparaffinanteils oberh. 450°C siedend, während der Ölanteil 200 - 320°C eine Anreicherung um 8 Gew.%, und der Weichparaffinanteil 320 - 450°C nur eine Minderung um 5,5 Gew.% vom Gesamtprodukt erfährt. Die gleiche Erscheinung wurde schon mit dem letzten Eisenkontakt (Ofen 11, 7. 7. Füllg.) sowie mit früheren Kobaltkontakten, wenn auch nicht so ausgeprägt, festgestellt.

Mit Sicherheit ist aus diesem Versuch zu sagen, daß diese Verschiebung keineswegs eine Funktion der Synthesetemperatur ist, denn diese konnte über den Lauf der 124 Tage mit 247°C konstant gehalten werden.

denn diese konnte über den Lauf der 124 Tage mit 247°C konstant gehalten werden.

Der Ofen wird seit einigen Tagen mit der dreifachen Belastung bei einem Kreislauf 1 + 2 gefahren, um hierbei besonders Produktion, Vergasung und Verbrauchsverhältnis zu beobachten.

3.) Erprobung neuer Ofenkonstruktionen.

Drucklamellenofen Nr. 14a wurde zur Erprobung seiner Wärmeleistung mit Normal-Kobaltmischkontakt, 2 - 3 mm (Rüstgur) betrieben.

Der Ofen wurde wie ein Doppelrohrföfen (s.B. Ofen 10, 10. Füllg. und 11. Füllg) mit Restgas RB im Kreislauf angefahren und nach 164 Betr.-Stunden auf den Betrieb mit Wassergas im Kreislauf umgestellt, wobei die Temperatur 170°C betrug. Die Belastung war nur rd.40 % der Normalbelastung. Der Kreislauf lag bei 1 + 3 - 4. Die Temperatur wurde in den nachfolgenden 28 Betriebsstunden bei Wassergaskreislaufbetrieb um 9°C bis auf 179°C erhöht. Diese Temperaturerhöhung wirkte sich auf den Umsatz zunächst nur schwach aus. Dann stieg der Umsatz und mit ihm die Vergasung plötzlich stark an. Hierbei konnte analytisch Kohlenstoffabscheidung ausgewiesen werden.

Aus der Erkenntnis, daß CO-reiches Gas, wie s.B. Wassergas, eine durch den Ofen bedingte Kohlenstoffabscheidung nur begünstigen kann, wurde der Ofen auf das H₂-reichere Drucksynthesegas der RB umgestellt, das CO u. H₂ in Verhältnis 1 : 1,6 enthielt. Aber auch mit diesem Gas konnten trotz vorangegangener Temperaturerniedrigung bis auf 162°C und nachfolgender vorsichtiger Erhöhung keine wesentlich besseren Anfahrungsverhältnisse geschaffen werden:

CO + H ₂ -Umsatz	76,1 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	38,0 %

Wohl ging die Kohlenstoffabscheidung wesentlich zurück. Nach der CO + H₂-Bilanz stieg die Verflüssigung an, war aber immerhin noch unzureichend. Die Methanbildung war, begünstigt durch den höheren Wasserstoffgehalt im Drucksynthesegas, sehr hoch, sodaß der analytische CO + H₂-Verfl.-Grad nur 38 % betrug.

Als Folgerung aus diesen Daten wurde der Ofen erneut mit einem Synthesegas im Kreislauf angefahren, das CO u. H_2 im Verhältnis 1 : 2 enthielt (derzeitiges ND-Synthesegas). Hierbei erreichte der Ofen bei einer Temperatur von $195^{\circ}C$ einen CO + H_2 -Umsatz von 87 %, wobei der CO + H_2 -Verfl.-Grad zunächst nur 38 % betrug, dann aber nach weiteren 15 Betr.-Stunden auf 52 % anstieg und im weiteren Verlauf des Versuches in dieser Höhe beibehalten werden konnte. Dieses Ergebnis,

CO + H_2 -Umsatz	87 %
CO + H_2 -Verfl.-Grad	52 %

ist, verglichen mit den Anfahrungsdaten eines Doppelrohr-Ofens unter Berücksichtigung der vorangegangenen nicht guten Behandlung durch den Wassergasbetrieb, als hinreichend zu bezeichnen. Kohlenstoffabscheidung wurde unter diesen Bedingungen, ND-Synthesegas mit CO = 26,5 % + H_2 = 53,0 % und Kreislauf 1 + 1,7, analytisch nicht mehr festgestellt.

Der Anfahrversuch wurde über seine gesamte Laufzeit (621 Betr.-Std.) unter einem Gasdruck von 7 atü durchgeführt. Eine vorübergehende Betriebsweise im geraden Durchgang bedingte ein Abfallen des Umsatzes um rd. 27 % und ein Ansteigen der Vergasung, dargestellt durch den CO + H_2 -Verfl.-Grad, der von 52 % auf 43 % abfiel. Diese merkwürdige Erscheinung wurde bei Röhrenöfen noch nicht festgestellt. Für den Drucklamellenofen von 4,5 m Länge ist dieser Übelstand sicherlich mit der schlechten Gasverteilung bei Betrieb im geraden Durchgang in Verbindung zu bringen.

Nach Beendigung der Entleerung folgt ein besonderer ausführlicher Bericht über diesen Drucklamellenofen.

Als besonders wichtige Erkenntnis wird folgendes festgestellt:

Wenn der Drucklamellenofen beim Anfahren nur über eine anfänglich hohe Vergasung auf einen tragbaren Verfl.-Grad zu bringen ist, so ist hierfür unablässig die Verwendung eines Synthesegases, das in der Zusammensetzung, H_2/CO , dem Verbrauchsverhältnis

Verbrauchverhältnis entspricht, d.h. für Kobaltkontakt
 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ und für den s.Zt. entwickelten Eisenkontakt
 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,25$ (normales Wassergas), um unerwünschte
Nebenreaktionen, wie C-Abscheidung, zusätzliche CO_2 -Bildung
zu verhindern. Die gleichen Beobachtungen konnten vor einem
Jahr mit dem Drucklamellenofen Nr. 9 (2,5 m lang) in der
ND-Synthese gemacht werden.



Dir.: Eg.,
A.

000802

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Juli 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

Im Rahmen unserer Olefinsynthese mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 über Kobalt-Mischkontakt wurden die beiden Fahrweisen „mit und ohne Benzin im Kreislauf“ bei wechselweiser wöchentlicher Schaltung in ihren Ergebnissen genauer geprüft. Wie schon im November 1940, so wurden auch jetzt wieder folgende Erkenntnisse gewonnen:

- A.) Die Siedelage des Gesamtproduktes blieb unverändert.
- B.) Die Vergasung bleibt unverändert.
- C.) Der Abfall des Olefingehaltes "SPL" im Benzin - 200°C liegt bei 3 - 6 Vol.%, d.h. die SPL-Zahl fällt von 64, 62, 61 auf 58, 57. Wenn auch die Untersuchung der flüssigen Produkte in den übrigen Daten praktisch keine Unterschiede erkennen läßt, so ist nach Mitteilung des H.L. (Bericht Clar vom 2.8.1941) bei der Verwendung des Produktes für die Schmierölsynthese eine wesentliche Verschlechterung des Benzins in den Siederebenen von 60 - 200°C bei der Fahrweise mit Benzin im Kreislauf festzustellen gewesen:

Fahrweise	Ofentag	n - Öl Ausbeute	200°C V 50	VPH
ohne Bi	119.	48,8	14,9	1,64
mit Bi	125.	44,6	10,1	1,80
ohne Bi	132.	45,4	16,7	1,72
mit Bi	139.	41,0	--	1,64
ohne Bi	146.	48,0	--	1,70

Nach diesen Daten erfahren die Olefine im Benzin durch das Unfahren eine Abertigung und wahrscheinlich eine Konstitutionsänderung.

Wodurch

wodurch Schmierflaubschmutz- und Qualität in so starkem Maße abfallen.

Allerdings hat die Fahrweise "mit Bensen im Kreislauf" auch Vorteile:

Es konnte ^{bei} gleicher Produktion an flüssigen Produkten, wie schon in früheren Versuchen, auch hier wieder ein größerer Anfall an Ölkondensat festgestellt werden, wodurch eine wesentliche Entlastung der Aktivkohle gegenüber der Fahrweise "ohne Bensen im Kreislauf" aufkommt:

Fahrweise	mit Bensen Gew.%	ohne Bensen Gew.%
Paraffingatsch	15	16
Ölkondensat	68	48
A.K.-Bensen	17	36

Der Einfluß der Fahrweise „mit Bensen im Kreislauf“ auf den Olefingehalt im Gasol wird z.Zt. noch geprüft.

2.) Eisenkontaktsynthese.

Nach Abschluß des eigentlichen Versuches in Ofen 11 sollte durch Belastungserhöhung, wodurch gleichzeitig eine Erhöhung ~~des~~ des effektiven CO + H₂-Umsatzes bedingt war, festgestellt werden, inwieweit es in bezug auf Produktion, Vergasung und Verbraucherverhältnis möglich ist, einen in normalen Betrieb gefahrenen Eisen-syntheseeofen auf die Erzeugung von Stadtgas umzustellen.

In ersten Versuchsabschnitt wurde deshalb die Belastung auf das 3-fache erhöht, der Kreislauf auf 1 + 2 gefahren, und, zur Beibehaltung des gleichen CO + H₂-Umsatzungsgrades, die Temperatur auf 280°C gesteigert. Hierbei zeigte sich jedoch, daß unter diesen Verhältnissen eine nur relativ niedrige CH₄-Bildung, d.h. ein noch verhältnismäßig guter Verflüssigungsgrad erreicht wurde, der es ermöglichte, die Produktion, d.h. die in der Zeiteinheit erzeugte Menge an Produkten, auf das Doppelte gegenüber Normalbetrieb zu steigern. Allerdings konnte festgestellt werden, daß in Laufe der Betriebszeit ein starker Abfall des Umsatzes eintrat, eine Tatsache, die besonders durch einige Stillstände gefördert wurde.

Ein Vergleich mit der normalen Fahrweise zeigt folgendes Bild:

Betriebstag	123 - 124	130 - 134	138 - 140
Belastung in $\text{Nm}^3/\text{Vol. Std.}$	1,04	2,92	2,92
Temperatur	247 °C	280 °C	280 °C
Kreislauf	1 + 2,5	1 + 2	1 + 2
CO + H ₂ -Umsatz	66 %	68 %	61 %
CH ₄ bes. auf CO-Umsatz	12 %	22 %	24 %
H ₂ : CO im Restgas	1,11	1,54	1,44
Verbr.-Verhältnis	1,28	1,14	1,14
Produktion kg/24 Stdn.	26,2	54,8	48,4

Setzt man die bei der normalen Fahrweise erhaltenen Zahlen = 100, so wird das durch die Belastungserhöhung erzielte Ergebnis etwas deutlicher:

Betriebstag	123 - 124	130 - 134	138 - 140
Belastung	100	278	286
CO + H ₂ -Umsatz	100	290	267
Produktion	100	209	185

Die Differenz zwischen Umsatz und Produktion in Spalte 2 u. 3 stellt die, gegenüber der Normalbelastung, erhöhte Vergasung dar und blieb bei den zwei verschiedenen Umsätzen praktisch gleich.

Das durch diese Maßnahme erzielte Ergebnis war jedoch in bezug auf die Methanbildung und auf den zu geringen H₂-Gehalt im Restgas, wodurch ein zu hohes spezifisches Gewicht gegeben war, nicht zufriedenstellend.

Der Ofen wurde deshalb anschließend bei gleicher Belastung und einer Temperatur von 290 °C in geradem Durchgang gefahren. Hierdurch kann ja bekanntlich das Verbrauchsverhältnis gesenkt und eine Anreicherung des Wasserstoffgehaltes im Restgas erzielt werden, die ihrerseits wiederum zu einer erhöhten Methanbildung führen kann. Tatsächlich konnte auch in der Zeit vom 146. - 151. Betriebstag diese Annahme bestätigt werden. Das Verbrauchsverhältnis fiel von 1,14 auf 0,92 ab, wobei das Verhältnis H₂ : CO im Restgas auf 1,93 anstieg. Die Methanbildung war schließlich ebenfalls von 22 - 24 auf 29 - 30 % des umgesetzten CO angestiegen. Allerdings konnte, infolge des sich immer mehr zeigenden Inaktivwerdens des Kontaktes, der Umsetzungsgrad von 60 % nicht mehr gehalten

werden.

werden, da die technischen Einrichtungen am Ofen keine weitere Temperatursteigerung über 290 °C hinaus zuließen. So wurden die im geraden Durchgang erzielten Ergebnisse bei einem Umsatz von nur noch 47 % CO + H₂ erhalten; eine weitere Umsatzsteigerung hätte einen Anstieg der Methanbildung und eine weitere Anreicherung des H₂-Gehaltes im Restgas mit sich gebracht.

Im nächsten Versuchsabschnitt sollte durch Betrieb mit Synthesegas (H₂: CO = 2,0) im geraden Durchgang bei 290 °C die Methanbildung noch weiter gesteigert werden.

Bei einem CO + H₂-Umsatz von jetzt nur noch 25 % (wobei zu berücksichtigen ist, daß unter dem sich einstellenden Verbrauchsverhältnis von 1,32 bei Betrieb mit Sygas nur ein Umsatz von 75 - 80 % theoretisch möglich ist) stieg die Methanbildung auf 43 % bes. auf CO-Umsatz an. Durch das weit unter dem CO + H₂-Verhältnis im Synthesegas von 2,0 liegende Verbrauchsverhältnis wurde eine starke Anreicherung des H₂-Gehaltes im Restgas - H₂ : CO = 2,33 - erreicht.

Somit war durch diesen Versuch die Richtung zur erhöhten CH₄-Bildung gezeigt, und damit die Möglichkeit zur Verwendung des Restgases als Stadtgas gegeben. Allerdings war durch den geringen Umsatz der CH₄-Gehalt im Restgas noch sehr niedrig. Durch eine Umsatzsteigerung würde gleichseitig auch eine Anreicherung des nichtverbrauchten Wasserstoffes gegenüber dem verminderten CO-Gehalt (Steigerung des H₂ : CO-Verhältnisses) zustande kommen.

Die beiden letzten Versuchsabschnitte, vornehmlich aber der mit Synthesegas (CO : H₂ = 1 : 2) müßten daher noch einmal, und zwar sofort nach Abschluß der normalen Fahrweise in einem Eisensynthesofen durchgeführt werden.

3.) Inertgehalt im Synthesegas bei der MD-Synthese i. geraden Durchgang. Die bisherigen Versuchsabschnitte in Ofen 2 haben gezeigt, daß

4.) bei gleichbleibender Temperatur durch eine größere eingesetzte CO + H₂-Menge, d.h. durch einen Rückgang des Inertgehaltes in Sygas II bei gleicher Ofenbelastung, ein höherer mengenmäßiger CO + H₂-Umsatz erzielt wird:

Inertgehalt	50	40	20
Belastung	0,99	1,01	0,99
CO + H ₂ -Einsatz	492	590	780
CO + H ₂ -Umsatz	391	394	471

b.) bei verminderter Belastung und gleichem Inertgehalt gegenüber der normalen Belastung relativ mehr CO + H₂ umgesetzt wird:

Inertgehalt	40	40
Belastung	<u>0,97</u>	<u>0,78</u>
CO + H ₂ -Einsatz	577	496
CO + H ₂ -Umsatz	394	336
% CO + H ₂ - "	68,3	73,7

Der dritte Versuchsabschnitt sollte man zeigen, ob durch gleiche Belastung des Ofens mit CO + H₂ einmal bei 50 % Inertgehalt und normaler Belastung, und zum anderen bei 40 % Inertgehalt und entsprechender Belastung (0,83), ein gleich großer effektiver Umsatz erzielt werden kann.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der effektive CO + H₂-Umsatz bei vermindertem Inertgehalt größer ist:

Inertgehalt	50	40
Belastung	<u>0,97</u>	<u>0,81</u>
CO + H ₂ -Einsatz	477	477
CO + H ₂ -Umsatz	329	379
Produktionsanfall kg/24 Stdn. 25,1		28,8 .

Unter diesen Umständen ist es also möglich, durch Verringerung des Inertgehaltes um 10 %, und der Belastung um 17 %, die durch Einschalten einer CO₂-Wäsche vor der IX.Stufe möglich ist, eine Umsatz- und, da der Verflüssigungsgrad in beiden Fällen gleich blieb, Produktionssteigerung von ca. 15 % zu erreichen.

Diese Versuche werden noch einige Tage gefahren, um dann Vergleichszahlen vorliegen zu haben, die aus Versuchsabschnitten gleichen Betriebsalters stammen.

3.) Allgemeines.

Der 4,5 m lange Druckkesselofen wurde für den Betrieb mit Fe-Kontakt hergerichtet und steht zur Füllung bereit. Der Kontakt soll in den nächsten Tagen angeliefert werden.

Ddr.: Stamm
Kg.,
A.

000807

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht August 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

a.) Der Wassergaskreislaufversuch am ν ien 10 über Kobalt - Nischkontakt sollte im abgelaufenen Monat zeigen, inwiefern eine wechselweise wöchentliche Schaltung mit und ohne Bensen im Kreislauf auf den Charakter des Gasols von Einfluß ist.

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß in beiden Fällen der Gesamtgehalt an $C_3 + C_4$ im wesentlichen unverändert bleibt. Innerhalb der Fraktionen macht sich jedoch eine Verschiebung bemerkbar. So wird bei der Fahrweise ohne Bensen im Kreislauf rd. 55 Gew.%, bes. auf das Gesamtgasol, mehr C_4 gebildet, als bei der Fahrweise mit Bensen im Kreislauf. Das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten KW bleibt bei beiden Fahrweisen in der C_3 -Fraktion unverändert. In der C_4 -Fraktion geht der Anteil der Ungesättigten bei der Fahrweise mit Bensen im Kreislauf um 50 Gew.%, gegenüber der Fahrweise ohne Bensen im Kreislauf, zurück, während der Gesättigtenanteil konstant bleibt. Es ist im wesentlichen das C_4 -, welches bei der Fahrweise mit Bensen im Kreislauf zurückgeht. In gleicher Weise steigen die C_3 -KW, ohne Änderung des Verhältnisses $C_3^- : C_3^+$, an.

Versuchsresultate:

Fahrweise	mit Bensen i. Kreisl.	ohne Bensen i. Kreisl.
Temperatur	209°C	211,4°C
$C_3 + C_4$ g/Km ³ Nutgas (CO+H ₂)	12,3	13,9
C_3H_6 Gew.%	17,5	7,8
C_3H_8 "	31,0	13,1
C_4H_8	28,9	58,3
C_4H_{10}	22,6	20,8
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

36 } 49
 64 }
 56 } 51
 44 }

37 } 21
 63 }
 74 } 79
 26 }

Fahrweise	mit Benzol i. Kreisl.	ohne Benzol i. Kreisl.
Gesamterausbeute incl. $C_3^+O_4$		
g/m ³ Wassergas	107,7	104,0
g/m ³ Restgas ($CO+H_2$)	123,8	118,9
Ausbeute - Maßzahl	176	173

Durch die Ausbeute-Maßzahl wird bestätigt, daß der Verflüchtigungsgrad bei beiden Fahrweisen der gleiche war, d.h. es trat bei der Fahrweise mit Benzol im Kreislauf, wie schon in früheren Berichten mitgeteilt, keine höhere Vergasung auf. Wenn bei der Fahrweise ohne Benzol im Kreislauf rd. 1,6 g mehr Gasol entstand, so ist dieser Umstand im wesentlichen auf die um 2,4°C höhere Temperatur zurückzuführen.

b.) Es ist früher einmal beobachtet worden, daß mit einer Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Kreislaufgas zum CO hin eine wesentliche Erhöhung des Olefingehaltes in den flüssigen Produkten zu erreichen ist. Um diese Kohlenoxydanreicherung im Kreislaufgas zu erreichen, wurde, zur Steigerung des Umsatzes und der damit verbundenen Anreicherung des CO-Gehaltes im Restgas, die Temperatur erhöht und hierbei folgendes erzielt:

Datum	20.8. bis 27.8.	29.8. bis 2.9.	5.9. bis 8.9.
Temperatur °C	211,4	218,6	225
CO + H ₂ -Umsatz	68,7	74,8	77,5
H ₂ : CO im Kreislaufgas	0,64	0,60	0,505
analyt. CO/H ₂ -Verfl.-Grad	59,0	57,0	53,6
prakt. CO+H ₂ - " " incl. Gasol	56,2	54,5	50,9
SFL - Olefine i. Bl. - 200°C	63	59	61
" " " 1. Öl 200 - 320°C	45	42	43
CO ₂ bez. auf CO-Umsatz	4,3	6,5	9,1
CH ₄ + " " CO-	8,1	11,5	15,5

Man sieht eindeutig, daß der Einfluss des H_2/CO -Verhältnisses im Kreislaufgas nicht so stark für die erwünschte höhere Olefinbildung

Olefinbildung ist, wie der Einfluß des Anstieges der Vergasung, bedingt durch die erhöhte Beanspruchung des Ofens (größerer Umsatz, höhere Temperatur), für eine niedrigere Olefinbildung. Ergebnis, der Olefingehalt steigt keineswegs an, sondern ist eher kleiner. Die ganze Reaktion läuft also, wie schon früher festgestellt, in Richtung: mehr Vergasung - weniger Olefine.

Gleichzeitig konnte wieder einmal die Feststellung gemacht werden, daß die Kohlendurebildung (Konvertierung) bei steigender Temperatur größer wird.

2.) Eisenkontaktsynthese.

Der Versuch in Ofen 11, 9. Füllung, wurde mit dem 170. Betriebstag abgestellt. Der Ofen wurde, ohne vorangegangene Behandlung des Kontaktes zum Zwecke der Entparaffinierung, bis auf einen Rest von rd. 20 % in kürzester Zeit entleert. Der ausgebrachte Kontakt war in seiner Form vollkommen erhalten und zeigte eine hohe Abriebfestigkeit; die Paraffinbelastung des ausgebrachten Kontaktes betrug rd. 55 Gew.%, bezogen auf den eingefüllten Frischkontakt. Die im Ofen beim Klopfen verbliebenen 20 % Restkontakt waren ohne Schwierigkeit durch Bohren und Stochern herauszubringen.

3.) Inertgehalt in Synthesegas bei der HD-Synthese in geradem Durchgang.

In den letzten Monatsberichten wurden laufend Ergebnisse einer größeren Versuchsserie in Ofen 2 über den Einfluß des Inertgehaltes in Synthesegas auf Umsatz und Verflüssigung mitgeteilt. Die letzten Versuchsabschnitte zeigten in eindeutiger Weise, daß der effektive $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz bei vermindertem Inertgehalt und entsprechend geringerer Belastung größer ist, als bei zwar gleichem $\text{CO} + \text{H}_2$ -Einsatz, jedoch höherem Inertgehalt u. höherer Belastung, wobei der prakt. $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verfl.-Grad der gleiche bleibt. Es soll nun in letzten Versuchsabschnitt gezeigt werden, ob durch eine Temperaturerhöhung das zu erreichen ist, was durch Inertminderung bezügl. Umsatz und Verflüssigungsgrad erhalten wurde.

Dar.: Mg.,
A.



Durehschrift

000810

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht September 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

Der in Mannesmann-Doppelrohröfen durchgeführte Wassergaskreislaufversuch wurde nach 204 Betr.-Tagen beendet. Über spezielle Versuchsstadien im Zuge dieses 204 tägigen Versuches wurde laufend in den Monatsberichten März - August 1941 mitgeteilt. Zusammenfassend können folgende Durchschnittsergebnisse dem bald folgenden Gesamtbericht vorausgeschickt werden:

Belastung	29,8 Nm ³ Wassergas/Ofen, Std.
entspr. bei RB	800 Nm ³ " / " "
Temperatur	190 - 225°C, im Ø 213°C
Kreislauf	1 + 3
Versuchsdauer	204 Betr.-Tage
Kontraktion	60 %
CO + H ₂ -Umsatz	72 %
prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	56,8 % einschl. Gasol
CH ₄ bes. auf CO-Ums.	10 %
<u>Ansichte:</u>	
an flüssigen PP.	119,5 g/Nm ³ Nutgas (CO + H ₂)
" Gasol	9,5 g/" " (")
gesamt	129,0 g/Nm ³ Nutgas (CO + H ₂)

Die Olefinsahlen in den flüssigen Produkten "SPL" lagen in der Fraktion - 200°C bei 64 Vol.%,
" " " von 200 - 320°C " 44 " "

Über die Siedelage des Gesamtproduktes in dieser Zeit lassen sich hier an dieser Stelle keine Angaben machen, da hierfür die Unterteilung in Versuchsabschnitte notwendig ist.

Die Entleerung des Ofens konnte ohne Extraktion oder Hydrierung des Kontaktes in kürzester Zeit durchgeführt werden.

Die

Durchschrift

Die in 3 Röhren verbleibenden Kontaktreste wurden unter Anwendung der üblichen Entleerungsmethoden ohne Schwierigkeit entfernt.

Der ausgebrauchte Kontakt war in seiner Form vollkommen erhalten geblieben, zeigte keinerlei Kohlenstoffabscheidung und enthielt rd. 100 - 120 Gew.-% Paraffin, bezogen auf den eingefüllten Frisekontakt.

2.) Eisensynthese.

Der in Ofen 11 als 10. Füllung eingesetzte Eisenkontakt des F.L. sollte vornehmlich Benzin bilden, konnte aber in seiner bisherigen Laufzeit von 20 Tagen weder in der Siedelage, noch in Verflüssigungsgrad und damit in der Ausbeute befriedigen. Der bisher gebildete Anteil - 200°C vom Gesamtprodukt betrug nur 33 Gew.-%. Es bleibt abzuwarten, wie stark der Anstieg des Benzinsanteils in den nächsten Tagen sein wird, um dann gegebenenfalls doch noch zu einem befriedigenden Ergebnis wenigstens hinsichtlich der Siedelage zu kommen.

Ein kurzer Vergleich zwischen der 9. Füllung und der jetzt eingesetzten 10. Füllung zeigt ganz bedeutende Unterschiede in der Vergasung und damit in der Ausbeute:

O f e n 11

	9. Füll. Paraffin-Kontakt	10. Füllg. Benzin-Kontakt
CO + H ₂ -Umsatz	75,0 %	72,5 %
Ausbeute	146,8	115,0
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	4,4 %	9,5 %

3.) Einfluß des Inertgehaltes im Sygas auf Umsatz u. Verflüssigung.

Im Laufe eines 10-monatigen Versuches über den Einfluß des Inertgehaltes konnte gezeigt werden, wie schon im Monatsbericht Juli 1941 mitgeteilt, daß durch eine Minderung des Inertgehaltes im Sygas und eine entsprechende Minderung der Belastung eine effektive Umsatzsteigerung möglich ist, ohne daß hierbei der Verflüssigungsgrad abfällt.

Es sollte nun im letzten Versuchsabschnitt gezeigt werden, inwieweit diese Umsatzsteigerung auch durch eine andere Maßnahme, z.B. höhere Temperatur, möglich ist:

Temp. °C	Einsatz			Umsatz	
	Sygas Nm ³	Inertgas Nm ³	CO + H ₂ Nm ³	CO + H ₂ Nm ³	flüss. KW kg
182,5	810	327	483	369	56,0
182,5	970	491	479	332	50,4
188,5	1000	500	500	359	50,3

Nach den vorstehenden Zahlen erkennt man die gute Wirkung einer Inerterminderung. Sie bringt hier in diesem Falle bei gleichen CO + H₂-Einsätzen und gleicher Temperatur eine Umsatzsteigerung von 10 % und eine ebensolche Steigerung der Ausbeute und damit der Produktion.

Die Steigerung der Temperatur um 6 °C brachte wohl nahezu den gewünschten Umsatz; die Ausbeute ging jedoch um rd. 5 g/Nm³ Nutsgas zurück, wodurch die Produktion an flüssigen KW unverändert blieb, d.h. der Mehrumsatz brachte in diesem Falle nur eine Steigerung der Vergasung.

Die Übertragung dieser in unserem Beispiel angeführten Inerterminderung auf den Zweistufenbetrieb bedeutet eine Minderung des Inertgehaltes im Sygas I von 20 auf 13,5 %. Betrag s.B. mit Einsatz eines Sygases mit 20 % der CO + H₂-Umsatz 91,2 %, so kann dieser bei entsprechender Minderung des Inertgehaltes auf 13,5 % mindestens auf 93,2 %, d.h. um 2 % gesteigert werden. Diese Umsatzsteigerung bringt naturgemäß nach den oben dargelegten Daten eine entsprechende Produktionssteigerung um 2 % mit sich. Außerdem bringt die Inerterminderung ^{eine} Temperaturreserve, die ihrerseits Kontaktlebensdauer-Verlängerung nach sich zieht.

Ddr.: Hg.,

A.

Obh.-Holten, den 10. November 1941.
Abt. DVA. Hr./Wg.-

000813

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Oktober 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

Die an frischen Kontakt vorliegenden labilen Verhältnisse können durch äußere Umstände, so z.B. durch Betriebstillstände, in andere unerwünschte und nachteilige Zustände überführt werden. Bei allen Wassergaskreislaufversuchen der letzten Zeit wurden Kontaktbestandteile durch den Paraffingatsch bei Wiederaufahren nach einem Stillstand herausgetragen, wenn der Stillstand in den ersten Betriebstagen eintrat. Da die Ursachen hierfür in wesentlichen erkannt war, wurde in Ofen 10 - Mannesmann-Doppelrohröfen - Versuche mit einem frischen Kontakt zur Festlegung der Methoden aufgenommen, die diesen für den weiteren Verlauf der Synthese nachteiligen Erscheinungen entgegenarbeiten sollten:

Ofen 10, 12. Füllung (Normal-Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm auf Rüstgur), wurde ^{Wg.} bisher, mit Restgas RB im Kreislauf angefahren und nach 183 Betr.-Stunden auf die normale Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt, wobei die Temperatur 164,2°C betrug. Der nach 231 Betr.-Stunden zunächst in kleineren Mengen anfallende Paraffingatsch war gelb-weiß, d.h. frei von allen Kontaktbestandteilen; der Umsatz betrug zu dieser Zeit 65 % des eingesetzten CO + H₂, die Temperatur lag bei 192,5°C. Verflüssigungsgrad und Methanbildung ließen auf die bekannte gute Anfangsaktivität des Kontaktes unter Anfall olefinreicher Produkte schließen. Nach 374 Betr.-Stunden, d.h. zu einer Zeit, als der Ofen abgeregelt, aber immerhin noch im labilen Zustand war, wurde die Reaktion plötzlich durch das Aufgeben von Stickstoff unter Beibehalten des Kreislaufes für 4 Stunden unterbrochen; die aufgehobene

aufgegebene Stickstoffmenge war gleich der zuvor aufgegebenen Wassergasmenge, sodaß unter Kreislaufführung mechanisch gleiche Gaszustände im Ofen vorlagen, d.h. die vordem mit dem Gas abgeführte Reaktionswärme wurde auch hierbei abgeleitet, da über die Zeit der Inertgasbeschickung die Betriebstemperatur von $195,8^{\circ}\text{C}$ durch indirekte Dampfheizung im Ofen gehalten wurde.

Nach 4 Stunden wurde wieder, wie zuvor, plötzlich ohne Betriebsstillstand der Stickstoffstrom unterbrochen und Wassergas im Kreislauf aufgegeben. Die stundemäßige Probenahme des Paraffingases und die analytische Untersuchung der Restgasproben ließen keinerlei Veränderung erkennen, d.h. der Paraffingatsch war weiß geblieben, der Verflüssigungsgrad nicht abgefallen. Auch zeigte die Siedelage des Gesamtproduktes in den darauffolgenden Tagen, außer der allgemeinen allmählichen Verschiebung zu den Leichtsiedenden, keinen schlagartigen Anstieg des Benzolanteils und damit Rückgang des Paraffinanteils. Durch diesen Versuch war bewiesen, daß eine Störung des Gleichgewichtes nur in der Zeit des Stillstandes, unter Belassen des Ofens mit Reaktionsgas, aufkommen kann, wenn die Inbetriebnahme, wie in früheren Versuchen, direkt mit Wassergaskreislauf wieder erfolgt. Da nun diese Methode für den praktischen Betrieb, z.B. bei Stromausfällen und wegen der hierfür notwendigen großen Stickstoffmenge, nicht durchzuführen ist, wurde der II. Versuch nach 451 Betr.-Stunden wie folgt durchgeführt:

Der Ofen wurde plötzlich stillgesetzt, Gaseintritts- und -Austrittsventil gesperrt und in der Temperatur sofort von $195,8^{\circ}\text{C}$ bis auf 125°C in 45 Minuten heruntergefahren, um in kürzester Zeit jede Reaktion des im Ofen ruhenden Gases zu unterbinden. Nach 3 Stunden, der Gasdruck fiel in dieser Zeit von 7 auf 5 atü, wurde dann der Ofen bei 125°C wieder mit Restgas RB im Kreislauf 1 + 3 angefahren und die Temperatur wie beim ersten Anfahren gesteigert:

Wiederinbetriebnahme	14 ^{45h}	bei 125°C
15 ^{00h} :	2,5 atü	= 138°C
16 ^{00h} :	3,5 "	= 147°C
17 ^{00h} :	4,5 "	= $154,6^{\circ}\text{C}$
18 ^{00h} :	5,5 "	= $161,2^{\circ}\text{C}$
19 ^{00h} :	6,5 "	= $166,9^{\circ}\text{C}$

sodann um 19^{Och} auf Wassergas im Kreislauf umgestellt und die Temperatur stündlich um $0,5$ atü erhöht, sodas 20 Betr.-Stunden nach dem Wiederanfahren die zuletzt gefahrene Betriebstemperatur von $198,9^{\text{O}}$ erreicht war. Der anfallende Paraffingatsch war weiß, Verflüssigungsgradabfall und Siedelageverschiebung waren auch hierbei nicht festzustellen. Hiermit ist gezeigt worden, das unter Anwendung der „Betriebsbedingungen für das Anfahren frischer Kontakte“ Schädigungen bei Wiederanfahren nach einem mehrstündigen Stillstand nicht zu erwarten sind. Wichtig erscheint aber hierbei, so schnell wie eben möglich die Ofentemperatur zu senken.

Der III. Stillstandsversuch wurde nach 494 Betr.-Stunden bei einer Temperatur von $198,9^{\text{O}}$ begonnen:

Der Ofen wurde stillgesetzt, gassseitig gesperrt und in der Temperatur oberhalb $195,4^{\text{O}}$ gehalten. In $4 \frac{1}{2}$ Stunden fiel der Gasdruck von 7 auf $6,4$ atü, infolge anhaltender Anfarbeitung bis zum weitgehenden H_2 -Umsatz, ab. Dann wurde der Ofen wieder mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 angefahren und sofort auf die alte Temperatur von $198,9^{\text{O}}$ gebracht. Wenn auch der nach diesem Stillstand anfallende Paraffingatsch ebenfalls weiß war und der Verflüssigungsgrad keinen Abfall zeigte, so konnte doch in der Siedelage eine beträchtliche Verschiebung zur Benzinsseite festgestellt werden: Während der Mittelölanteil der gleiche blieb, stieg der Benzanteil um rd. 5 Punkte, um die der Paraffinanteil oberh. 320^{O} siedend abfiel. Die nachteiligen Erscheinungen machten sich somit nicht mehr voll bemerkbar. Die Ursache hierfür (weißer Paraffin) ist einzig und allein auf das zu diesem Zeitpunkt schon zu hohe Kontaktalter, 21 Tage, zurückzuführen.

Der am nächsten Tag folgende IV. Stillstandsversuch bei der 514. Betr.-Stunde wurde so durchgeführt, das der Ofen sunhöchst stillgesetzt, sofort entspannt und unter einem Endgasdruck von $0,2 - 0,3$ atü über 1 Stunde gehalten wurde. Die Temperatur blieb unverändert bei $198,9^{\text{O}}$ stehen. Dann wurde der Ofen wieder mit Wassergas im Kreislauf angefahren. Der nach dem Stillstand anfallende Paraffingatsch war ebenfalls weiß, ebenso kam keine weitere Siedelageverschiebung auf, womit also eindeutig das, durch das Alter bedingte, immune Verhalten des Kontaktes gegen-

gegenüber Stillständen gezeigt war. Der Ofen ist a. St. noch in Betrieb; er wird unter Beibehalten der gleichen Temperatur mit verschiedener Belastung gefahren, um hierdurch das H_2/CO -Verhältnis im Ofeneintrittsgas (Wassergas + Rücklaufgas) zu steuern, wodurch unter Steigerung der Ausbeute bei gleichzeitigem Rückgang der Vergasung, eine Steigerung der Olefine in den Produkten zu erzielen versucht wird.

2.) Eisensynthese.

A.) Der in Ofen 11 als 10. Füllung eingesetzte Eisenkontakt des F.L. befriedigte weder in der Siedelage (zu wenig Benzin) noch in der Ausbeute. Es wurde darum bei diesem Ofen zur Erzeugung größerer Benzinsumengen die Belastung erhöht, wobei aber durch Steigerung der Temperatur von $248^{\circ}C$ auf $267^{\circ}C$ der zuvor gefahrene $CO + H_2$ -Umsatz von rd. 70 % gehalten wurde. Während bei doppelter Belastung des Ofens der Anteil an Benzin - $200^{\circ}C$ um rd. 8 Gew.% gegenüber der Normalbelastung anstieg, blieb der Mittelölanteil $200 - 320^{\circ}C$ im wesentlichen unverändert. Die zu erwartende Steigerung der Methanbildung blieb nicht aus, sie stieg von rd. 9 % auf 14 %, bes. auf das ungesetzte CO . Eine weitere Steigerung der Belastung auf das 2,84-fache der Normalbelastung erbrachte einen weiteren Anstieg des Benzinsanteils, der sich auf rd. 62 % vom Gesamtflüssigprodukt erhöhte. Aber auch hierbei blieb der Umsatz, wie unter normaler und doppelter Belastung, bei einer Temperatur von $280^{\circ}C$ bei rd. 70 %. Die Methanbildung betrug hierbei 21,5 %, bes. auf das ungesetzte CO . Weitere Zahlenwerte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Belastung	1,02	2,01	2,84
Temperatur °C	246	266,5	280
CO + H ₂ -Umsatz %	72,1	62,3	68,5
CO + H ₂ -Verfl.-Grad % (prakt. einschl. Gasol)	49,3	44,7	35,3
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz %	8,6	14,5	21,5
<u>Ausbeute:</u>			
g flüss. Prod./Nm ³ CO+H ₂	96,7	76,7	51,7
g Gasol / " "	17,0	19,7	24,5
g Ges.-Prod./Nm ³ CO+H ₂	113,7	96,4	76,2
Gew. % Gasol bez. auf Ges.-Produkt	15,0	20,4	32,1
Gew. % Benzol im Ges.-Flüssigprodukt (nach Engler)	33	41	62

B.) In Ofen 14a, Drucklamellenofen von 4,5 m Länge, wurde der Eisenkontakt P.1480 des P.L. eingesetzt. Der Ofen wurde mit Wassergas in Kreislauf bei allmählicher Steigerung der Temperatur angefahren und zeigte in dieser Zeit des Anfahrens ein vollkommen normales Verhalten, wie dieses von den bei uns gefahrenen Eisenkontakten allgemein gesagt werden kann. So wie die früheren Eisenkontaktöfen zeigte auch dieser Ofen in der Anfahrzeit niemals die Neigung zur höheren Vergasung. Der Ofen erreichte nach 97 Betr.-Stunden 257°C und brachte hierbei einen CO + H₂-Umsatz von 62 - 63 %, der bis heute, 201. Betr.-Stunde, bei der gleichen Temperatur gehalten werden konnte. Die Methanbildung betrug hierbei rd. 10 % vom ungesetzten CO. Der Ofen ist noch nicht abgesättigt, weshalb über Ausbeute und Siedelage der Gesamtprodukte noch nichts gesagt werden kann. Es sei aber erwähnt, daß der seit einigen Tagen ausbrechende Paraffingatsch vollkommen weiß und somit frei von jeglichen Kontaktbestandteilen ist. Überraschend hoch liegt für den Umsatz von 62 - 63 % die Temperatur mit 257°C.

- 3.) In Ofen 2, Kruppenofen mit sternförmigen Wärmeleitblechen, wird z.Zt. ein MD-Syntheserversuch mit Sygas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) im geraden Durchgang unter 7 atü als Versuch zum Vergleich für einen weiteren Versuch in gleichen Ofen, jedoch unter Einsatz eines frischen Kontaktes, über den Einfluß der Schwankungen von $\text{H}_2 : \text{CO}$ in Synthesegas, betrieben.



Ddr.: Hg..

A.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht November 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

Die bei uns in früheren Wassergaskreislaufversuchen (Ofen 10, 10. u. 11. Füllg.) festgestellte Tatsache der Steigerung des Olefingehaltes in den Produkten durch Erniedrigung der Gasbelastung wurde im abgelaufenen Berichtemonat durch systematische Versuche näher geprüft. Hierbei blieb die Temperatur und die Höhe des Kreislaufes unverändert. Die verminderte Belastung bedingte eine Steigerung des CO + H₂-Umsetzungsgrades (% CO + H₂-Umsetz) - der effektive CO + H₂-Umsetz ging naturgemäß entsprechend der Belastung zurück -, wodurch das Verhältnis H₂/CO im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) mehr und mehr zum CO verschoben und so die Olefinbildung in den flüss. Produkten begünstigt wurde:

Belastung	1,02	0,75	0,49
Temperatur °C	200	200	200
Kreislauf	1 + 3	1 + 3	1 + 3
H ₂ /CO i. Wassergas	1,21	1,18	1,24
H ₂ /CO i. Ofeneintrittsgas	<u>0,64</u>	<u>0,50</u>	<u>0,45</u>
CO + H ₂ -Umsetz %	65,1	70,2	77,2
CO + H ₂ -Umsetz in Nm ³ bes.auf 10 m ³ -Ofen	578	462	328
<u>Ausbeute an flüss.PP</u>			
g/Nm ³ Nutgas	117,5	134,3	148,5
Ausbeute-Masszahl (ohne Gasöl)	180,5	191,5	192,5
Vol.% Olefine „SPL“			
in B1 - 200°C	66,3	68,3	69,4
in B1 200 - 320°C	45,5	49,0	49,2

Die genaue Betrachtung der Ergebnisse, noch stärker aber die graphische Darstellung der Werte läßt eindeutig erkennen, daß eine

000820

eine wesentliche Steigerung des Olefingehaltes in den flüss. PP
- d.h. über rd. 70 % in B1 - 200°C
und " " 49 % " B1 200- 320°C hinaus -
durch weitere Erniedrigung der Belastung unter 0,75 nicht zu
erwarten ist, sodaß mit Recht von optimalen Ergebnissen bei
0,75-facher Belastung mit Wassergas ($H_2 : CO = 1,20$)
gesprochen werden kann. Diese Tatsache wird parallel durch die
erzielten Ausbeuten erhärtet, besonders augenfällig durch die
Ausbeute-Masszahl (Ausbeute/Umsets).
Das $H_2 : CO$ -Verhältnis in Ofeneintrittsgas wird aber nicht nur
durch die Belastung, sondern wesentlich auch durch das
 $H_2 : CO$ -Verhältnis im Wassergas, sowie durch die Höhe des Kreis-
laufes bestimmt.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Fahrweise bei Hoesch prüften
wir in Zuge dieser Versuchsserie die von Hoesch gewählten Be-
dingungen und kamen, wie schon in früheren Versuchen, zu
folgenden Ergebnissen:

Belastung	0,97	0,75	0,52
Temperatur °C	200	200	200
Kreislauf	1 + 2	1 + 2	1 + 2
H_2/CO im Wassergas	1,38	1,38	1,35
H_2/CO im Ofeneintrittsgas	0,79	0,72	0,62
$CO + H_2$ -Umsets %	72,3	77,0	81,6
$CO + H_2$ -Umsets in Km^3 bes. auf 10 m^3 -Ofen/Std.	592	482	353
Ausbeute $g/Km^3 CO + H_2$	126,0	132,8	141,9
Vol.-% Olefine „SPL“			
in B1 - 200°C	58,3	61,0	66,5
in B1 200- 320°C	38,3	41,3	44,0

Nach diesen Zahl erkennt man, daß die von Hoesch beabsichtigte
Fahrweise unter normaler Belastung des Ofens nicht zu den
gewünschten

000821

gewünschten Olefingehalten führen wird, wie diese bei uns bei einem Kreislauf 1 + 3 unter Einsatz unseres Wassergases mit $H_2/CO = 1,20$ bis $1,25$ erreicht wurden. Außerdem muß auch an dieser Stelle wieder darauf hingewiesen werden, daß die Ausbeute an flüss. Produkten unter Einsatz des Frischgases mit $H_2/CO = 1,35$ bis $1,40$ geringer ist (konnte schon in früheren Versuchen gezeigt werden, siehe Monatsbericht Mai 1941 und Bericht über Ofen 10, 11. Püllg. vom 1.11.41). Wenn man auch bei halber Belastung zum gewünschten H_2/CO im Ofeneintrittsgas kommt und damit die Olefingehalte erhalten werden, wie diese bei uns unter normaler Belastung mit dem Wassergas ($H_2/CO = 1,20$) erreicht werden, so ist diese Fahrweise für den Großbetrieb unproduktiv.

Die Versuchsserie ist noch nicht abgeschlossen. Es wird s.Zt. versucht, durch Steigerung der Temperatur und der damit verbundenen Umsatzsteigerung eine Verschiebung im H_2/CO -Verhältnis des Ofeneintrittsgases herbeizuführen, um hierdurch gegebenenfalls zu höheren Olefingehalten zu kommen. Möglicherweise ist die hydrierende Wirkung des Wasserstoffes unter Einsatz eines wasserstoffreichen Gases bei Anwendung höherer Temperaturen nicht so stark wie diese bei unserem Wassergas mit $H_2/CO = 1,20$ bis $1,25$ festgestellt wurde. (vergl. Bericht Ofen 10, 11. Püllg. vom 1.11.41).

2.) Eisensynthese.

Der in Ofen 14a - 4,5 m Drucklamellenofen - eingesetzte Eisenkontakt wurde unverändert bei einer Temperatur von $257^{\circ}C$ und einem Kreislauf von 1 + 2,3 unter einem Gasdruck von 20 atü gefahren und brachte über die ersten 30 Betr.-Tage folgende Aufarbeitung:

$CO + H_2$ -Umsatz	68,6 %
Verbr.-Verhältnis	1,09
$CO + H_2$ -Verfl.-Grad prakt. einschl. Gasel	90,4 %
OH_2 bes. auf CO -Umsatz	11 %
Ausbeute flüss. PP	91 g/ m^3 Nutgas ($CO+H_2$)
Gasel	18 " " " (")
	<hr/>
	109 g/ m^3 Nutgas ($CO+H_2$)

000822

Überraschend hoch für einen Umsatz von 69% im β liegt die Ofen-
temperatur mit 257°C. Außerdem ist das H_2/CO -Verhältnis
von 1,09 nicht gut. Wenn auch die Ausbeute von 109 g/Km³ Futagas
fast befriedigen könnte, so ist der Gasolanteil von 16,5% der
Gesamtausbeute für einen Paraffinkontakt zu hoch und unerwünscht;
naturgemäß ist daran die Methanbildung zu groß und die Siedelage
des Gesamtflüssigproduktes stark zur Benzolseite hin verschoben:

Betr.-Tag	Bi	Ol	W.F.	H.F.
	- 200°C	200-320°C	320-460°C	oberh. 460°C
11.	36	17	20	27
16.	42	17	19,5	21,5
27.	49	16	19	16
	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%

In diesen Zahlen zeigt sich wieder einmal, wie schon bei früheren
Eisenversuchen (siehe Anlage Bericht vom Ofen 11, 9. Füllung vom
22.8.41) festgestellt, die Verschiebung der Siedelage des Gesamt-
produktes zur Benzolseite mit Alterwerden des Kontaktes bei
gleicher Betriebstemperatur. Von dieser Tatsache einmal ganz ab-
gesehen, muß der Gesamtgehalt an Paraffin oberh. 320°C siedend mit
nur 35 Gew.% vom Gesamt-Flüssigprodukt am 27. Betr.-Tag als un-
zureichend bezeichnet werden. Immerhin bemerkenswert ist der weiße
Paraffingatsch in den ersten Betr.-Tagen, der jedoch am 30. Betr.-
Tag einen schwach-gelben Stich zeigte, aber nicht stärker war,
als die schwach-gelbe Farbe des Paraffingatsches aus dem Wassergas-
kreislauf über Kobaltkontakt.

Nach 30 Betr.-Tagen erfuhr der Ofen innerhalb von 24 Stunden
4 Stillstände durch Stromausfall, wodurch er im Umsatz um
rd. 15% abfiel. Die sofort darauf vorgenommene Kreislaufhöhung
auf das doppelte ließ den Umsatz wieder um 10% steigen und hielt
sich auch dann noch in der Höhe von 65% bei Rückgang auf den
alten Kreislauf. Es scheint dies ein Mittel zu sein, um eine durch
Stillstände bedingte Schädigung in weitgehendem Maße zu kompen-
sieren. Wir werden demnächst speziell, ähnlich wie schon beim
Kobaltkontakt (siehe Monatsbericht Oktober 1941) die Schädigung
des Kontaktes durch Stillstände prüfen und nach Mitteln suchen,
die diesen immer wieder auftretenden Erscheinungen entgegen-
arbeiten.

Ddr.: Hg.,
A.

A/5 0000 8 41 24710 G/0752

Durchschrift

000823

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Dezember 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese:

Die Versuchsserie über den Einfluß des H_2/CO -Verhältnisses im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) auf die Bildung von Olefinen wurde weiter geprüft:

Es konnte hierbei festgestellt werden, daß die Möglichkeit des Wassergaskreislaufbetriebes zur Olefinbildung mit ausreichender Qualität unter Einsatz H_2 -reicheren Wassergases (beabsichtigte Hoesch-Fahrweise) gegeben ist, wenn

- a.) die Belastung bei 50 % oder 75 %
und b.) der Kreislauf " 1 + 2 " 1 + 3
gehalten wird.

Wassergas H_2/CO	RB		
	1,21	1,35	1,39
Belastung	1,02	0,52	0,74
Kreislauf	1 + 3	1 + 2	1 + 3
Temperatur °C	200	200	200
H_2/CO im Ofeneintrittsgas	0,64	0,62	0,67
$CO + H_2$ -Umsatz %	65,1	81,6	76,0
$CO + H_2$ -Umsatz - m^3 bez. auf $10 m^3$ -Ofen	578	353	479
Ausbeute an flüss. PP. g/m^3 Nutgas ($CO+H_2$)	117,5	141,9	127,8
Ausbeute-Masszahl ohne Gasol	180,5	174	168,2
Vol.% Olefine			
Benzin - 200 °C	66,3	66,5	63,0
Öl 200 - 320 °C	45,5	44,0	42,3

Der Versuch zur Steigerung des Olefingehaltes durch Steigerung der Temperatur — sie bedingt eine Umsatzsteigerung und damit eine

wesentliche

Durchschrift

wesentliche Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses zum CO im Ofeneintrittsgas — führte auch unter Einsatz H_2 -reicherem Wassergas nicht zum Erfolg. Hier war, ebenso wie schon früher gezeigt, (vergl. Bericht Ofen 10, 11. Füllg., vom 1.11.41) mit steigender Temperatur eine stärker hydrierende Wirkung des Wasserstoffes festzustellen:

Temperatur °C	200	209	214
Belastung			
Kreislauf	0,97	1,01	1,00
H_2/CO in Wassergas	1 + 2	1 + 2	1 + 2
H_2/CO in Ofeneintrittsgas	1,38	1,35	1,33
	<u>0,79</u>	<u>0,71</u>	<u>0,64</u>
$CO + H_2$ -Umsatz %	72,3	75,0	78,8
$CO + H_2$ -Umsatz in Nm^3 bes. auf $10 m^3$ -Ofen	592	641	666
Ausbeute an flüss. PP. g/Nm^3 Nutgas ($CO+H_2$)	126	125	128
Ausbeute-Masszahl ohne Gasöl	174	167	162
Vol.% Olefine			
Benzin - 200 °C	58,3	60,7	61,0
Öl 200 - 320 °C	38,3	38,4	40,7

Allgemein können wir aufgrund der bisher durchgeführten Olefinsynthese-Versuche sagen, daß die Olefinbildung in den Produkten bei der CO -Hydrierung unter Anwendung von Wassergas von folgenden Punkten abhängig ist:

- a.) $H_2 : CO$ in Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas)
- b.) $H_2 : CO$ in Frischgas (Wassergas)
- c.) $CO + H_2$ -Umsatz
- d.) $CO + H_2$ in Frischgas (Wassergas)
- e.) Belastung
- f.) Kreislauf
- g.) Temperatur
- h.) Kontakt.

Alle diese Punkte sind eng miteinander verbunden. Eine Änderung der einen Bedingung kann gleich die Verschiebung in anderen Punkten zur Folge haben. Diese müssen optimal gewählt werden und führen dann zu den gewünschten Ergebnissen.

Zur Zeit prüfen wir in Ofen 10 (4 m Mannesmann-Doppelrohren) mit der 12. Füllung den Betrieb bei höherer Belastung, der sich demnächst bei RB in der Mitteldruck-Synthese bei Durchführung der Olefinsynthese einstellen wird:

75.000 Nm³ Wassergas/64 - 68 Ofen i.d. Stde.

(vergl. Schrb. vom 30.12.41)

1.140 Nm³ Wassergas/Ofen, Stde.

Zu Beginn der jetzt laufenden Versuchsperiode mit 1,24-facher Belastung hatte der Ofen eine Kontaktleistung von

129.500 Nm³ CO + H₂-Umsatz/m³ Kontakt,

d.h. 46,3 % der Leistung vollbracht, die der Ofen in 6 Monaten

(280.000 Nm³ CO + H₂/m³ Kontakt)

an CO + H₂ umzusetzen hat.

Die jetzt vorliegenden Ergebnisse aus 10 Betr.-Tagen befriedigen in jeder Hinsicht:

Temperatur	214 °C
Belastung	1,24 (1240 Nm ³ W-gas/Ofen, Stde.
Kreislauf	1 + 3
CO + H ₂ -Umsatz	69 %
CO + H ₂ -Umsatz bez. auf 10 m ³ - Ofen i.d. Stde. in Nm ³	730
Ausbeute an flüss. PP. g/Nm ³ Nutgas (CO+H ₂)	118
<u>Olefine</u> - SPL	
in Bensin - 200°C	64 Vol.-%
" Öl 200 - 320°C	43 "

2.) Eisensynthese:

A.) Der in Ofen 14a eingesetzte Eisenkontakt F.1480 befriedigte in seinen Ergebnissen in den ersten 30 Tagen nicht (siehe Monatsbericht November 1941).

Der Ofen wurde aus diesem Grunde am 12.12.1941 stillgesetzt und entleert.

Die Hauptmasse (etwa 75 - 80 %) des Kontaktes konnten unter dauerndem Klopfen ohne Schwierigkeit ausgebracht werden. Die Entleerung der in den oberen Schichten verbleibenden Kontaktreste

Durchschrift

Rechte

-4-

machte große Schwierigkeiten.

B.) In Ofen 11 (14 mm Röhrenofen) prüften wir eine gegebenenfalls nachhaltende Wirkung der einmal gefahrenen zweifachen oder dreifachen Belastung (siehe Monatsbericht Oktober 1941, Seite 5) bei Rückgang auf die Normalbelastung, stellten aber fest, daß praktisch gesehen, nur eine Alterung des Kontaktes ohne Schädigung mit entsprechender Verschiebung der Siedelage zur Benzinsseite zu verzeichnen war:

Versuchszeit, Betr.-Std.	191. bis 502.	611. bis 707.	708. bis 875.	953. bis 1192.
Belastung	1,01	2,01	2,84	1,15
Temperatur °C	246	266,5	280	246
CO + H ₂ -Umsatz %	72,1	68,3	68,5	69,8
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	8,6	14,5	21,5	15,8
Gew.% Benzin - 200°C i. Gesamtflüssigprodukt (nach Engler)	33	41	62	59

C.) Im gleichen Ofen wurde mit der gleichen Kontaktfüllung versucht, das Kühlwasser durch Dampf zu ersetzen, um so die Frage zu prüfen, ob die Aufnahme der Wärme durch Wasserdampf gegebenenfalls durch Verdampfung einspritzender Wassermengen möglich ist. Hierdurch würde man mit dem Druck wesentlich herunterkommen und hätte so vielleicht die Möglichkeit, die bestehenden Mitteldruck - Synthesöfen mit Eisenkontakt zu betreiben. Da nun der Gasdruck bei den z.Zt. in Betrieb befindlichen Öfen auch nur 10 atü betragen darf, wurde der nur wenige Tage dauernde Orientierungsversuch unter dem Gasdruck von 10 atü gefahren und brachte folgendes Ergebnis:

Dampfdruck auf der Wasserseite	5 atü
Dampftemperatur	
wasserseitig Eintritt	230 °C
" Austritt	250 °C
Belastung	2,0
Kreislauf	1 + 3
CO + H ₂ -Umsatz	60 %
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	30 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	33 %

Man kann aus diesen Zahlen annehmen, daß es möglich ist, auch dann noch eine Verflüssigung zu erzielen, wenn Dampf statt Wasser als Wärmeträger verwendet wird. Es muß aber als besonders wichtig erwähnt werden, daß dieser Ofen infolge seiner kleinen Ausführung bei normalem Betrieb einer gewissen Wärme-Zufuhr bedarf, um eine bestimmte Versuchstemperatur zu halten. Aus diesem Grunde ist zur endgültigen Beantwortung dieser Frage ein größerer Ofen mit frischem Kontakt später einmal so zu betreiben, daß die erzeugten Wärmemengen weit größer sind als die Ausstrahlungsverluste und die mit dem Restgas abgeführten Wärmemengen.

- D.) Ofen 14a wurde mit einem frischen Eisenkontakt gefüllt und wird seit einigen Tagen mit Wassergas im Kreislauf betrieben. Die bis heute vorliegenden Ergebnisse lassen auf eine bessere Kontaktqualität als die der 2. Füllung schließen.

3.) Allgemeine Mitteldruck-Synthese:

In Ofen 2 wird mit Kobalt-Kontakt unter einem Gasdruck von 7 atü im geraden Durchgang der Einfluß des H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas geprüft, wobei das Verhältnis sechstündlich zwischen 1,75 und 2,25 schwankt.

Ddr.: Hg.,
A.

Oberhausen-Holtten, den 13. Februar 1942
Abt. DVA. Hr./Am

000828

Herrn Prof. Dr. Martin

Betr.: Monatsbericht Januar 1942 der Druckversuchsanlage

1.) Olefinsynthese:

In Ofen 10 - 4 m Doppelrohrföfen - wurde der Dauer-
versuch mit Wassergas im Kreislauf aufgenommen, wo-
bei die Belastung anfänglich hoch gehalten und dann
im weiteren Verlauf des Versuches gesenkt wird, um
so nach 6 Monaten Laufzeit auf eine mittlere Bela-
stung von 1140 Nm^3 Wassergas / Ofen RB u. Stde. zu
kommen.

Der Ofen wurde nicht wie bisher mit Restgas RB, son-
dern sobald bei hoher Belastung mit Wassergas im Kreis-
lauf angefahren, wobei unter vorsichtiger Steigerung
der Temperatur nach 33 Betr.-Stdn. der gewünschte
 $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 65 % erreicht war.

206 Betr. Stdn. lief der Ofen störungsfrei durch und
zeigte im Hinblick auf die Produktenqualität ein voll-
befriedigendes Ergebnis:

So betrug z.B. der Olefingehalt SPL im
Benzindestillat - 200°C - 73 Vol.% u. im
Oledestillat 200°C - 320°C - 52 "

Dieser hohe Olefingehalt erklärt sich durch die an-
fänglich bei einem frischen Kobalt ohnehin stärkere
Olefinbildung, die naturgemäß unter Anwendung von
Wassergas vom ersten Betriebstage an noch um so stär-
ker sein muss. Es ist jedoch bei uns seit langen be-
kannt, dass dieser hohe Olefingehalt nur in den ersten
Betriebstagen gehalten werden kann und mit Alterwerden
des Kontaktes abfällt, um dann nach etwa 3 Wochen einen
hinreichend konstanten Wert anzunehmen.

2.) Eisensynthese:

Ofen 14a - Drucklamellenofen von 4,5m Länge - wurde
mit seiner 3. Füllung bis heute (35. Betr.Tag) bei
gleichbleibender Temperatur von 251°C mit Wassergas

Durchschrift

im Kreislauf gefahren und zeigte in dieser Zeit folgendes Bild:

Belastung	normal
Gasdruck	20 atü
Kreislauf	1 + 2,5
CO + H ₂ -Ums.	71 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad an.	57,4 %
Ausbeute an flüssig.PP	
g/Km ³ Nutgas (CO+H ₂)	120
H ₂ :CO - Verbrauchsverh.	1,25
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	7-8 %

Wie bei allen Eisensyntheseversuchen zeigt sich auch jetzt wieder der mit Älterwerden des Kontaktes bekannte Abfall des Paraffingehaltes, obgleich Temperatur, Umsatz und Ausbeute unverändert geblieben sind:

Betr.-Tag	Gew.% Paraffin oberhalb 320° v. Gesamtflüssigprodukt
-----------	---

10.	64
17.	61
24.	56
32.	49

3.) Allgemeine Mitteldrucksynthese:

In Ofen 2 wurde mit Kobaltnischkontakt unter einem Gasdruck von 7 atü in geraden Durchgang der Einfluss des H₂/CO-Verhältnisses im Synthesegas geprüft, wobei das Verhältnis sechstündlich von 1,75 auf 2,25 gewechselt wurde. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass zunächst der Ofen mit Synthesegas in geraden Durchgang unter einem Gasdruck von 7 atü 6 Wochen lang betrieben wurde, wobei die Belastung normal und das H₂/CO-Verhältnis im Synthesegas unverändert bei 2,0 gehalten wurde. Das Ergebnis aus den letzten 2 Wochen dieses Versuches war:

CO + H₂ - Umsatz = 4711 Km³
Flüssig. Produkte = 680,6 kg

Dann wurde der Ofen mit einem frischen Kobaltnischkontakt

Durchschrift

000830

takt gefüllt, wie der obige Vergleichsversuch mit Restgas angefahren und dann unter den gleichen Bedingungen wie oben, d.h. bei gleicher Belastung, gleicher Temperatur und gleichem Gasdruck 4 Wochen lang gefahren, wobei aber das H_2/CO -Verhältnis sechstündlich, wie erwähnt, gewechselt wurde. Nach 4 Wochen wurde der Ofen, nachdem er wie beim obigen Vergleichsversuch etwa die gleiche Menge an $CO + H_2$ umgesetzt hatte, auf den Normalbetrieb, d.h. Fahrweise bei konstantem H_2/CO -Verhältnis im Sygas, umgestellt und sodann wie oben 2 Wochen lang gefahren, wobei folgendes Ergebnis erzielt wurde:

$CO + H_2$ - Umsatz = 4717 Nm³

Flüssig. Produkte = 674,4 kg

Aus diesen Zahlen erkennt man eindeutig, dass eine Schädigung des Kontaktes durch den vorangegangenen Wechselbetrieb nicht zu verzeichnen ist, denn es wurden in beiden Fällen bei gleichen Umsätzen etwa die gleichen Ausbeuten erzielt. Wir werden demnächst in einem Sonderbericht nähere Einzelheiten mitteilen.



Ddr. Hg.,

A.

Durchschrift

000831

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Februar 1942 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese:

Der mit dem Doppelrohrföfen (10) durchgeführte Wassergaskreislauf - Dauerversuch mit anfänglich hoher Belastung kam bis heute über seine Anfangsperiode nicht hinaus.

Zum Unterschied gegen früher (10. u. 11. Füllg.) wurde diesmal der Ofen (13. u. 14. Füllg.) direkt mit Wassergas im Kreislauf angefahren. Die in den ersten Tagen erzielten Ergebnisse waren bei beiden Füllungen in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Es zeigte sich aber schon bald eine immer stärker werdende Vergasung, wobei außer Methan auch viel CO_2 gebildet wurde; hierdurch fiel das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis bis auf 1,8 und darunter ab und ließ so die für die Olefinsynthese erforderliche CO -Anreicherung im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) nicht aufkommen. Parallel hierzu fielen dann die Olefingehalte in den flüss. Produkten immer weiter ab und waren so für jede Weiterverarbeitung ungeeignet. Die stark zunehmende CO_2 -Bildung ließ eine C -Abscheidung vermuten, die dann auch beim Öffnen des Ofens in der oberen Kontaktschicht festgestellt wurde. Gleichzeitig konnten wir feststellen, daß neben der immer stärker werdenden Vergasung ein ebenso starker Aktivitätsabfall zu verzeichnen war; jede Temperaturerhöhung wirkte sich etwa vom 10. Betr.-Tag an kaum noch aus. Aus diesen beiden Versuchen (13. u. 14. Füllg.) ist nun die Frage gestellt, ob

- a) das direkte Anfahren mit Wassergas im Kreislauf oder
- b) die Zusammensetzung des Kontaktes

die Ursache für diese nicht befriedigenden Ergebnisse ist. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß diese Versuche mit einem Kobalt-Nischkontakt gemacht wurden, der als Träger stark eisenhaltige Buscherhoff-Kieselgur enthielt.

Diese Frage, a oder b, wird in den nächsten Wochen unter Einsatz des gleichen Kontaktes (Buscherhoff-Kieselgur) durch „das Anfahren mit Restgas RB im Kreislauf“, wie bei den früheren Versuchen (Ofen 10, 10.u.11.Füllg), geklärt.

2.) Eisensynthese:

Ofen 14a - Drucklamellenofen von 4,5 m Länge - wurde mit seiner 3. Füllung im abgelaufenen Berichtsmonat wie zuvor bei gleichbleibender Temperatur von 251°C mit Wassergas im Kreislauf 1+2,5 gefahren und brachte in dieser Zeit (36. - 60. Betr.-Tag) folgendes Ergebnis:

Belastung	normal
Gasdruck	20 atü
Kreislauf	1 + 2,5
CO + H ₂ -Umsatz	74 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	56 %
Ausbeute an flüss.PP g/Nm ³ Nutgas (CO+H ₂)	117
H ₂ /CO-Verbr.-Verh.	1,26
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	9 - 10 %

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß der Ofen wie die später zu betreibende Großanlage (s.B. „Aresso“) ohne Herausnahme des Benzins aus dem Kreislaufgas arbeitet.

Der Paraffingehalt ist mit Alterwerden des Kontaktes, obgleich Temperatur und Umsatz unverändert blieben, weiterhin stark abgefallen:

Betr.-Tag	Gew.% Paraffin oberh. 320°C von Gesamtflüssigprodukt
40.	41
48.	37
55.	31

3.) Normaldrucksynthese:

Für einen Olefinsyntheseversuch unter Normaldruck wurde der typgerechte Lamellenofen 9 hergerichtet und vor einigen Tagen in Betrieb genommen. Dieser Versuch soll zeigen, ob eine Olefinsynthese unter Normaldruck im geraden Durchgang bei hoher Belastung unter Einsatz eines Synthesegases, das 55 - 60 % an CO + H₂ und H₂ : CO = 1,5 enthält, möglich ist.

Ddr.: Hg.,
A.

Durchschrif

000833

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht März 1942 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefin-synthese:

A.) Der beabsichtigte Wassergaskreislaufversuch - Dauerversuch mit anfänglich hoher Belastung - wurde mit Restgas im Kreislauf angefahren und soll in einigen Tagen auf Wassergas umgestellt werden.

B.) Die Möglichkeit zur Erzeugung von olefinreichen Produkten in der Niederdrucksynthese wurde in einem typgerechten Normaldruck-Lamellenofen (Ofen 9) geprüft.

Das verwendete Synthesegas hatte einen Nutzgasegehalt ($CO+H_2$) von 57,2 %, das H_2/CO -Verhältnis lag bei 1,5 .

Der Ofen wurde zunächst mit einem Restgas, das rd. 75 % inerte Bestandteile enthielt, angefahren und nach 148 Betr.-Stunden auf Sygas II ($CO+H_2 = 55 - 60 %$) umgestellt und brachte bis zur

749. Betr.-Stunde folgendes Ergebnis:

Belastung	1,45 auf Vol.
Gasdruck	1200 mm WS
Temperatur	191 - 197,4°C im Ø 196°C

	Sygas II +)	Restgas
CO	22,8 %	17,6 %
H ₂	34,4 %	18,5 %
Kontraktion	29,5 %	
CO + H ₂ -Umsatz	55,4 %	
<u>Ansätze</u>		
an flüss. PP	78,2 g/m ³	Nutzgas ($CO+H_2$)
" Gasol	23,0 " "	" "
<u>Siedelag. der flüss. PP</u>		<u>Olefine SPL</u>
B1	- 200°C	68 Gew. %
B1	200 - 320°C	23 " "
Paraffin oberh.	320°C	9 " "
		53,6 Vol. %
		22,5 " "

*) Die Sygaszusammensetzung wurde durch Mischen von Restgas RB, ND-Synthesegas und Wassergas erreicht.

Über die Lebensdauer des verwendeten Kobalt-Mischkontaktes kann noch nichts gesagt werden, da der Versuch noch im Gange ist.

Die Belastung des Ofens lag bei 1,45 auf Vol. und würde, auf den RB-Ofen bezogen, in der Stunde rd. 1.800 Nm³ Sygas II mit CO + H₂ = 57,2 % betragen.

Unter der Annahme, daß später in der Großanlage bei Einsatz von 75.000 Nm³ Wassergas/Stde. in der ersten Stufe 65 % des Nutzgases umgesetzt werden, beträgt die Restgasmenge aus der ersten Stufe (Wassergaskreislauf unter Mitteldruck) 34.000 Nm³/Stde. Bei weitgehender Konvertierung des größeren Teiles dieses Restgases und nach nur teilweiser Zugabe des Konvertgases zum übrigbleibenden Restgas I, entstehen 32.500 Nm³ Sygas II mit H₂/CO = 1,5 und CO + H₂ = 57,5 %, zu deren Verarbeitung entsprechend der in unserem Versuch gewählten Belastung 18 Normaldrucköfen erforderlich sind. Entsprechend der bei uns erzielten Ausbeute sind jährlich 8.500 t Benzol bis 200°C mit rd. 4.500 t Olefinen zu erwarten. Die Olefinmenge SPL aus dem Benzoldestillat 60 - 200°C würde 1.440 t, hingegen aber die Olefinmenge aus dem Öldestillat 200 - 320°C nur 650 t jährlich betragen.

Das aus der zweiten Stufe kommende Restgas wird mit dem verbliebenen Konvertgasrest zusammengebracht, wodurch ein Synthesegas (H₂: CO = 2,0) für eine weitere dritte Stufe zur weitgehenden Aufarbeitung (90 - 95 %) entsteht.

Die bisherige Untersuchung der Produkte für die Schmieröl - Synthese ergab für die Fraktion 60 - 200°C bei einem Olefingehalt SPL von 50 Vol. % nur eine Schmierölausbeute von 28 - 29 % und eine VPH 2,0 - 2,2. Dieses Ergebnis ist nicht zufriedenstellend; man wird darum die Benzinolefine zweckmäßiger für die Herstellung anderer Produkte verwenden (Alkohole).

000835

2.) Eisensynthese:

Ofen 14a - Drucklamellenofen von 4,5 m Länge - wurde, wie
suvor, bei gleichbleibender Temperatur von 251°C mit
Wassergas in Kreislauf 1 + 2,5 gefahren und brachte in der
Zeit vom 6l. - 80. Betr.-Tag folgendes Ergebnis:

Belastung	normal
Gasdruck	20 atü
Kreislauf	1 + 2,5
CO + H ₂ -Umsatz	72 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	52 %
Ausbeute an flüss.PP	
g/m ³ Nutgas (CO+H ₂)	103
H ₂ /CO-Verbr.-Verh.	1,25
CH ₄ bes. auf CO-Umsatz	13 %

Verglichen mit dem zuletzt im Monatsbericht Februar 1942
mitgeteilten Ergebnissen ist die Ausbeute an flüss. Produkten
stark abgefallen und die Gasbildung gestiegen.



Ddr.: Hg.,

A.

000836

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Monatsbericht April 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese.

A. Mitteldruck.

Der dritte Anlauf zum beabsichtigten Wassergaskreislaufversuch- Dauerversuch mit anfänglich hoher Belastung - führte ebenso wie die 13. und 14. Füllung in Ofen 10 nicht zum Erfolg.

Es wurde darum der gleiche Ofen mit einem Oberrohr-Kontakt gefüllt, wie früher mit Restgas im Kreislauf angefahren und in diesen Tagen auf Wassergas im Kreislauf umgestellt; das Ergebnis bleibt abzuwarten.

B. Normaldruck.

Der Normaldrucksyntheserversuch zur Erzeugung olefinreicher Produkte in einem typgerechten Lamellenofen (Ofen 9) bei Einsatz eines Frischgases mit einem Nutzgasgehalt ($\text{CO}+\text{H}_2$) von rd. 58% und einem H_2/CO -Verhältnis von rd. 1,5 wurde nach 750 Betriebsstunden durch eine Zwischenbelegung des Kontaktes mit H_2 N_2 bei 200°C für 48 Stunden unterbrochen, die einen bestimmten Erfolg hatte:

In den letzten 3 Tagen vor der Hydrierung betrug bei einer Temperatur von 197°C der $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz im Tage 448 Nm^3 , wohingegen in den ersten 3 Tagen nach der Hydrierung bei einer Temperatur von nur 191°C der $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz 473 Nm^3 im Tage war. Es konnte bei diesem Versuch sowohl beim Anfahren als auch beim Wiederanfahren nach der Zwischenbelegung festgestellt werden, daß der Olefingehalt in den flüssigen Produkten sunhöchst niedrig liegt und erst im Verlauf von etwa 6 Tagen entgegen unserer früheren Beobachtungen aus der Mitteldrucksynthese ansteigt, um dann in einer bestimmten Höhe zu verbleiben.

C. Spezielle Olefinsynthese.

Nachdem der unter 1 B. beschriebene Versuch 49 Tage alt geworden war, wurde dem Synthesegas ($\text{CO}+\text{H}_2=58\%$, $\text{H}_2/\text{CO}=1,5$)

Durchschrift

4 Tage lang rd. 3 Vol.% Acetylen zugemischt, wobei folgende Beobachtungen gemacht werden konnten:

Der $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz fiel von 49% vor der Acetylenbeimischung auf 41, 36, 32, 30%; es war naturgemäß hauptsächlich der CO-Umsatz, der hierbei zurückging, da ein Teil des Wasserstoffes nunmehr für die Aufhydrierung des Acetylens gebunden wurde, was besonders durch das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis von 2,5 gezeigt wird. Hierdurch mußte der CO-Partialdruck steigen und der Umsatz abfallen.

Die aufgegebene Acetylenmenge betrug etwa das 1,5-fache von dem, was entsprechend dem CO-Umsatz an Syntheseprodukten einschließlich Gasol hätte erzeugt werden müssen. Nach der Bilanz wurden rd. 53% dieses Acetylens in den flüssigen Produkten wiedergefunden. Über die verbleibenden 47% können noch keine Angaben gemacht werden, da die Untersuchungen über die gasförmigen Kohlenwasserstoffe noch nicht abgeschlossen sind.

Eine höhere Methanbildung konnte in der Zeit der Acetylenbeimischung nicht festgestellt werden.

Über den Charakter der angefallenen flüssigen Produkte kann nach den bisherigen Untersuchungen folgendes gesagt werden: Selbst das AK-Benzin besonders aber die hochsiedenden Anteile im Paraffingatsch waren stark braun gefärbt.

Eine Siedelageverschiebung kam durch die Acetylenbeimischung nicht auf.

Der Olefingehalt "SPL" stieg im Benzindestillat bis 200°C von zuvor 54% auf 72% und im Öldestillat $200-320^\circ\text{C}$ von zuvor 24% auf 47%.

Die Neutralisationszahlen stiegen auf das 7-fache, blieben aber mit rd. 3 im Benzindestillat und rd. 2 im Öldestillat immer noch in mäßigen Grenzen.

Interessant ist das starke Ansteigen der Neutralisationszahl im Reaktionswasser von 1,5 auf 30, was durch die zur Zeit laufende Wasserextraktion näher geprüft wird.

Die OH-Zahlen lassen auf keinen großen Alkoholgehalt in den flüssigen Produkten schließen.

Durchschrift

Der durch die C_2H_2 -Aufgabe bewingte Abfall des CO -Umsatzes von 40% auf rd. 22% wurde in der nachfolgenden Betriebszeit ohne Acetylen-Beimischung nicht wieder aufgeholt. Es scheint hiernach der Kontakt eine gewisse Schädigung erfahren zu haben; auch ging der prakt. $CO+H_2$ Verfl.-Grad von 39,7 auf 37% zurück. Überraschender Weise sank aber der Olefingehalt in den flüssigen Produkten nicht wieder auf den alten Stand von 54% im Benzol und 24% im Öl ab, sondern hielt sich über 7 Tage bis heute bei 62% im Benzol und 35% im Öl.

2. Eisensynthese.

Über den weiteren Verlauf von Ofen 14a - 4,5 m Drucklamellenofen - ist zu sagen, daß die notwendiggewordene Temperaturerhöhung von 251 auf 257° nach 97 Betriebstagen ohne Erfolg war. Der zuletzt bis auf 65% abgefallene $CO+H_2$ -Umsatz konnte zwar wieder auf 72% gebracht werden, jedoch stieg hierdurch wesentlich nur die Methanbildung bei gleichzeitiger starker Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zum Benzol. Die Aufnahme dieser Temperaturerhöhung war somit im Hinblick auf Ausbeute und Charakter der Produkte nur von Nachteil. Wir können jetzt nach Abschluß der Untersuchungen der flüssigen Produkte ein umfassendes Bild über die ersten 80 Betr.-Tage dieses Ofens mitteilen:

Temperatur	konstant	251°
Elastung		normal
Gasdruck		20 atü
Kreislauf		1 + 2,5
$CO + H_2$ -Umsatz		72,3%
$CO + H_2$ -Verfl.-Grad analyt.		55,7%
Ausbeute an flüss. PP		
g/ m^3 Nutgas ($CO+H_2$)		114
Ausbeute an Gasol		
g/ m^3 Nutgas ($CO+H_2$)		13
Gesamtausbeute g/ m^3 Nutgas ($CO+H_2$)		127
H_2/CO -Verh.-Verh.		1,25
CH_4 bes. auf CO -Umsatz		9,4%

Siedelage des Gesamtproduktes:

Gasol (C ₃ +C ₄)		10 Gew.%
Benzin	-200°C	35 "
Öl	200 -320°C	16 "
Weichparaffin	320 -460°C	19 "
Hartparaffin oberh.	460°C	20 "
Ges. Paraffin oberh.	320°C	39 "
Tafelparaffin aus der Fraktion	320 -460°C	3,5 "

Über die Verschiebung der Siedelage im Laufe dieser 80 Betriebstage wäre, wie schon in früheren Berichten mitgeteilt, noch zu sagen, daß die Siedelageverschiebung im wesentlichen ein Austausch zwischen dem Benzins- und Hartparaffinanteil ist, wohingegen Mittelöl und Weichparaffin im wesentlichen unverändert bleiben. So betrug beispielsweise der Hartparaffinanteil in den ersten Betriebstagen 39 Gew.% und der Benzins- + Gasolanteil 27 Gew.%, während nach 80 Betriebstagen der Hartparaffinanteil nur noch 11 Gew.% und der Benzins- + Gasolanteil 56 Gew.% des Gesamtproduktes ausmachte.



Ddr. Hg.,

A.

Durchschrift

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Monatsbericht Mai 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese.

A. Mitteldruck.

Die Reihe der Wassergaskreislauf-Anfahrversuche hat bis heute gezeigt, daß die Beschaffenheit des Kontaktes für das Ingangkommen der Olefinsynthese von ebenso großer Bedeutung ist wie die Einhaltung ganz bestimmter Anfahrbedingungen. Die Frische des Kontaktes, vielleicht auch eine zu hohe Anfangsaktivität kann in Verbindung mit kohlenoxydreichen Gas in den ersten Betriebsstunden Kohlenstoffabscheidungen herbeiführen, die einen weiteren Betrieb des Ofens unmöglich machen.

Wir sind z. Zt. damit beschäftigt, durch systematische Versuche eine in allen Fällen geeignete Anfahrmethode für den Wassergaskreislaufbetrieb festzulegen. Denn das gute Anfahren eines Ofens ist später im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der Produkte von größter Bedeutung; wurde doch immer festgestellt, daß ein nicht gut angelaufener Wassergaskreislaufofen auch nicht die gewünschten olefinreichen Endprodukte brachte. Die Gründe für den Charakter solcher Produkte waren klar erkannt: Verbrauchsverhältnis, CO-Partialdruck im Kreislaufgas, Vergasung.

B. Normaldruck.

Zu dem schon im Monatsbericht April 1942 mitgeteilten Olefinsynthese-Versuch unter Acetylenzusatz zum Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2 = 58\%$, $\text{C}_2\text{H}_2 = 3\%$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$) kann nun nach Abschluß der Untersuchung der Produkte noch ergänzend folgendes mitgeteilt werden:

Die Oktanzahl des Benzindestillats bis 200°C lag vor dem Acetylenzusatz bei 50 - 55, d.h. um 10 Punkte höher als normal, stieg aber dann bei Aufgabe des Acetylen auf 74 OK an.

Die geringe Schlierblausbente und die hohe VPH aus beiden Versuchsabschnitten, d.h. mit und ohne Zusatz von Acetylen, lassen in Verbindung mit der hohen Oktanzahl des Benzindestillats unter Berücksichtigung der immerhin hohen Olefingehalte auf eine bestimmte Struktur der Olefine schließen - Isomerie.

Die Untersuchung der Produkte gestattet eine Acetylenbilanz aufzustellen:

Entsprechend dem CO-Umsatz hätten aus der CO-Hydrierung 75,1 kg Primärprodukte entstehen müssen.

Die aufgegebene Acetylenmenge betrug in der gleichen Zeit 112,1 kg, d.h. das 1,5-fache von dem, was an Primärprodukten durch die CO-Hydrierung gebildet wurde.

Das eingegebene Acetylen wurde neben der CO Hydrierung restlos polymerisiert bzw. hydriert. Nennenswerte Iso-Gasolkohlenwasserstoffe entstanden nicht.

Das aufgegebene Acetylen wurde verarbeitet zu

C_2H_6	19,7 %
C_3H_8	10,9 %
C_4H_{10}	0,1 %
$10C_4H_{10}$	0,9 %
C_2H_4	3,1 %
C_3H_6	10,5 %
C_4H_8	8,6 %
$10C_4H_8$	2,1 %
flüss. PP (C_5 u. höhere)	44,1 %

Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten in den flüssigen PP betrug 3 - 4 %; es handelt sich hierbei hauptsächlich um Aldehyde und Ketone. Säuren, Ester und Alkohole waren nur in Spuren vorhanden und betragen zusammen weniger als 1 % der gesamten flüssigen Produkte.

Die mittels Äther herausgebrachten wasserlöslichen Produkte betragen 37 g/l Reaktionswasser und sind so etwa das 5-fache von dem, was normalerweise bei der Synthese gefunden wird.

2. Eisensynthese.

Der Wassergaskreislaufversuch über Eisenkontakt in Ofen 14a - 4,5m Brucklanellofen - wurde nach 140 Betriebstagen wegen zu geringen Umsatzes, der in den letzten Tagen bis auf 55 % abgefallen war, beendet. Über das Ergebnis in 120 Betriebstagen wurde mit Schreiber vom 19.5.1942 berichtet.

In Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - ist ein vornehmlich benzinsbildender Eisenkontakt des FL Nr. 1714 eingesetzt und wird seit 10 Tagen mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 betrieben. Bei 233°C wurde mit diesem Kontakt ein CO+H₂-Umsatz von 75 - 80 % erreicht. Die Methanbildung lag in den ersten Tagen bei rd. 17 % bezogen auf den CO-Umsatz, fiel aber bald darauf auf 13 %, um sich im weiteren Verlauf bis heute auf dieser Höhe zu halten. Bei einem angebotenen H₂/CO-Verhältnis im Wassergas von 1,25 - 1,30 liegt das Verbrauchsverhältnis bei 1,15 - 1,20, d.h. unter dem angebotenen Verhältnis, was nach unseren Erfahrungen nicht zu einer besonders guten Verflüssigung führen wird. Über Ausbeute und Siedelage der Produkte ist heute noch nichts zu sagen, da der Kontakt noch nicht mit Paraffin voll abgesättigt ist. Der Olefingehalt "SPL" liegt, obwohl er nach unseren Feststellungen bei früheren Eisenkontakten im Laufe des Versuches noch weiter ansteigen wird, mit 48 Vol. % im Benzindestillat - 200°C und mit 29 % im Öldestillat 200 - 320°C selbst für den Anfang nicht besonders hoch. Unterschiede zwischen dem damals erprobten Paraffinbildner und dem jetzt im gleichen Ofen laufenden Benzinsbildner (vergleiche hierzu Bericht über Ofen 11 vom 10.9.41) sind:

	<u>Paraffinbildner</u>	<u>Benzinsbildner</u>
Kontakt Nr.	F 909	F 1714
Temperatur °C	244	233
CO+H ₂ -Umsatz %	75	75
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz %	4,4	14,4
Gasol g/Nm ³ Nutsgas	7	32
H ₂ :CO im Wassergas	1,27	1,26
H ₂ :CO-Verbrauchsverh.	1,37	1,17

Die Methan- und Gasolbildung lassen schon jetzt eine starke Verschiebung der Siedelage des Ges.-Produktes zur Benzinsseite erkennen.

Ddr.: Hg.,
A.

Durchschrift

000843

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Juni 1942 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese:

Im abgelaufenen Berichtsmonat wurden weitere Wassergaskreislauf-Anfahrversuche durchgeführt. Zwei gleiche Öfen, 10 und 15, mit den gleichen Kontakten gefüllt, wurden der gleichen Vorbehandlung durch das Anfahren mit Restgas im Kreislauf unterzogen und nach 7 Betr.-Tagen auf Wassergas im Kreislauf umgestellt. Gegenüber den früheren Wassergaskreislaufversuchen wurde hier kurz vor Umschalt auf Wassergas die Temperatur bei Restgaskreislaufbetrieb bis auf 120°C erniedrigt.

Ofen 10 wurde bei der Umschaltung auf den Wassergaskreislaufbetrieb zunächst nur mit 50 % der Normallast gefahren, in der Temperatur und folgend in der Belastung so erhöht, bis schließlich die 1,35-fache Belastung erreicht war. Hierbei wurde der Ofen immer erst dann auf die nächst höhere Belastung gebracht, wenn durch Temperatursteigerung der CO + H₂-Umsatz von 65 % erreicht war.

Das Ergebnis bis zur 500. Betr.-Stunde dieses Versuches war:

Belastung	1,33
Temperatur	200 °C
Kreislauf	1 + 2,6
CO + H ₂ -Umsatz	67 %
Ausbeute an flüss. Prod.	117 g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)
<u>Olefine "SPU"</u>	
im Benzindestillat	- 200°C 67 Vol.%
" Öldestillat	200 - 320°C 48 " "

Der Verlauf dieses Versuches in den letzten 11 Betr.-Tagen läßt erkennen, daß die später einmal vorgesehene Belastung mit 1.170 Nm³ Wassergas/Großofen, Std. zu fahren möglich sein wird.

Ofen 15 wurde bei der Umschaltung auf den Wassergaskreislaufbetrieb sofort mit dreifacher Belastung gefahren und erreichte bei 214°C den Umsatz von 60 %. Wenn auch Ausbeute und Charakter der

Produkte nicht so gut sind, wie beim vorherbeschriebenen Versuch in Ofen 10, so muß eben diese Tatsache schon wegen der Möglichkeit, mit einer so extrem hohen Belastung anfahren zu können, als besondere Leistung von Kontakt + Anfahrbedingung bezeichnet werden.

Aus den vielen Anfahrversuchen in den letzten Monaten und den hier beschriebenen kann man nun sagen, daß uns durch die Anfahrmethode "geringe Belastung im Anfang und dann Steigerung der Belastung" ein sicheres Mittel an die Hand gegeben ist, die Wassergaskreislaufsynthese in Gang zu bringen.

2.) Eisensynthese:

Der bei uns in Ofen 11 eingesetzte Eisenkontakt des F.L. Nr. 1714 ist jetzt 1000 Betr.-Stunden alt. Das bisher erzielte Ergebnis ist sehr interessant:

Bei einer Temperatur von nur 233°C erreichten wir bei Wassergaskreislaufbetrieb 1 + 2,5, unter einem Gasdruck von 20 atü, einen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70 - 75 %.

Die Ausbeute war sehr gering und erreichte nur

35 g flüss. PP/ Nm^3 Nutgas ($\text{CO} + \text{H}_2$)
+ 30 g Gasol.

Die Siedelage der flüss. Produkte erklärte aber die geringe Ausbeute, denn über 80 Gew.% lagen unter 200°C , etwa 12 Gew.% im Bereich zwischen 200 u. 300°C und nur etwa 4 Gew.% siedeten oberh. 320°C . Auch hier bestätigt sich wieder einmal die seit langem bekannte Tatsache, daß mit Leichterwerden der Produkte die Ausbeute zurückgeht und naturgemäß die Vergasung ansteigt.

Qualitativ gesehen sind die anfallenden Produkte im Hinblick auf ihre Weiterverarbeitung nicht wertvoll, denn nur 50 % des Benzinsanteils und 30 % des Ölanteils sind schwefelureföchlich. Auch der Olefingehalt des Gasols ist mit 30 Vol.% niedrig; nur 6 Vol.% des Gasols sind Propylen.

Wenn auch Ausbeute und Charakter der Produkte vom Standpunkt der Veredlung nicht befriedigen, so dürfte vielleicht dieser Kontakt vom Standpunkt der Stadtgaserzeugung "Kombination Benzinsynthese + Stadtgaserzeugung" Interesse haben.

Wir werden in dieser Richtung in den nächsten Tagen Versuche aufnehmen.

Ddr.: Mg.,

A.

Durchschrift

000845

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Juli 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

In den Doppelrohröfen 10 und 15 wurden im Monat Juli weitere Wassergaskreislauf-Anfahrversuche durchgeführt. Die beiden Öfen waren mit dem gleichen Kontakt gefüllt (Buscherhoff Kieselgur), wurden aber nicht, wie bei den vorhergehenden Versuchen (siehe Monatsbericht Juni 1942), mit Restgas angefahren, sondern direkt mit Wassergas im Kreislauf in Betrieb gesetzt. Bei beiden Versuchen wurde aber das Temperatur-Zeitprogramm und die Belastung, wie bei den früheren Versuchen unter Restgasvorbehandlung (Ofen 10, 17. Füllg. u. Ofen 15, 1. Füllg.), eingehalten.

A. Ofen 10, 18. Füllung wurde mit Wassergas im Kreislauf bei 50 % der Normalbelastung kalt angefahren und in der Temperatur soweit gesteigert, bis der Umsatz von rd. 65 % erreicht war — 184°C; sodann wurde die Belastung auf 1,00 erhöht und die Temperatur weiter gesteigert bis auf 191,5°C, wobei dann wiederum der gewünschte Umsatz von 65 - 70 % zustande kam. —
Nach 58 Betr.-Stunden wurde dann die Belastung auf die gewünschte Anfangsbelastung von 1,35 gesetzt und die Temperatur über 5 Stdn. von 191,5 auf 194,1°C erhöht; hierbei ging der Ofen plötzlich „durch“. Bald darauf fiel aber dann der Umsatz von 70 auf 55 % im Laufe eines Tages ab, wobei das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis — Charakteristikum der Aufarbeitung bei der Wassergaskreislaufsynthese — günstigerweise von 1,82 auf 1,92 anstieg. Der weitere Verlauf des Versuches zeigte, daß dieses „Durchgehen“ dem Kontakt sehr geschadet hat und so selbst bei um 6°C höher liegender Temperatur gegenüber dem Versuch in Ofen 10, 17. Füllg. im Umsatz noch um rd. 5 % niedriger lag. Die Ursache für den Unterschied zwischen der 17. und 18. Füllung ist demnach auf die Restgasvorbehandlung bei der 17. Füllung zurückzuführen. Während bei

Oberhausen-Holten

der 17. Füllung die Aktivitätspitzen auf gefahrlose Weise durch den Restgaskreislaufbetrieb abgefahren wurden, führt das direkte Anfahren mit Wassergas bei der 18. Füllung zu dem schlechten Ergebnis.

Die Entleerung der 17. Füllung konnte in kürzester Zeit ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, während diese bei der 18. Füllung, bedingt durch Kohlenstoffabscheidung und dem damit verbundenen Kontaktserfall, außerordentlich schwierig war. Nachstehend folgende Daten aus beiden Versuchen:

Anfahrweise	Restgas 1.Krslf.	direkt Wassergas 1.Krslf.
Ofen 10	17.Füllg.	18.Füllg.
Versuchszeit Betr.-Stde.	310.- 511.	105.- 291.
Belastung	1,33	1,34
Kreislauf	2,60	2,64
Temperatur °C	200	206
CO + H ₂ -Umsatz %	67	62
Ausbeute an flüss.FP g/Nm ³ CO + H ₂	117	90
<u>Olefine SPL</u>		
im B1 - 200°C	67 %	60 %
im Öl 200 - 320°C	48 %	40 %
Entleerung	gut	schlecht

Würde man bei der 18. Füllung wesentlich länger als bei der 17. Füllung mit der geringen Wassergas-Anfangsbelastung gefahren sein, so kann man annehmen, daß auch über diesen Weg der Ofen befriedigend in Gang gekommen wäre. Über Einzelheiten soll demnächst ein besonderer Bericht mitteilen.

Es sei aber an dieser Stelle noch einmal besonders erwähnt, das eben nicht nur die Anfahrweise für das Eingangkommen der Olefinsynthese wichtig ist, sondern auch die Eigenschaft des Kontaktes, wie wir aus den bisherigen Versuchen ableiten können. Es scheint nach unseren Versuchen in den letzten 7 Monaten eine so hohe Anfangsaktivität bei den Kobalt-Kontakten vorzuliegen. Sicher wird man aber immer dann gehen, wenn man die mildeste

Form

des Anfahrens für die Wassergaskreislaufsynthese wählt, um nicht schon im Anfang Schädigungen zu erfahren, die für den weiteren Verlauf der Olefinsynthese von größtem Nachteil sind; denn später sollen neben einer guten Ausbeute vor allen Dingen auch qualitativ wertvolle Produkte erzeugt werden.

B. Ofen 15, 2. Füllung enthält den gleichen Kontakt wie Ofen 10, 18. Füllung. Er wurde ohne Restgasvorbehandlung direkt mit Wassergas im Kreislauf bei 3-facher Belastung kalt angefahren und erreichte bei 214°C einen Umsatz von 65 - 70 %, der aber bis heute täglich ob der hohen Belastung immer mehr abfällt. Der Versuch ist noch nicht abgeschlossen, weshalb einerseits ein Vergleich gegen Ofen 15, 1. Füllg. und andererseits beider Versuche in Ofen 15 gegen die letzten Versuche in Ofen 10 z. Zt. noch nicht möglich ist. Es kann aber schon jetzt gesagt werden, daß die Entleerung, die bis heute immer noch ein sicheres Maß für eine gut gelaufene Synthese war, bei Ofen 15, 1. Füllg. — Restgasvorbehandlung, Wassergaskreislauf bei 3-facher Belastung — Schwierigkeiten machte, wodurch das nicht einwandfreie Anlaufen des Ofens bei Aufgeben der 3-fachen Wassergasmenge im Kreislauf erwiesen sein dürfte. Auch kann schon jetzt aus dem Olefingehalt der flüss. PP beider Versuche (Ofen 15, 1. u. 2. Füllg.) abgeleitet werden, daß die 2. Füllung, d. h. Anfahren mit Wassergas im Kreislauf bei 3-facher Belastung ohne Restgasvorbehandlung, ein noch schlechteres Ergebnis bringen wird.

2. Eisensynthese:

Im 14 mm - Röhrenofen wurde der Wassergaskreislaufversuch mit dem benzinbildenden Eisenkontakt weiter durchgeführt. Der Ofen ist jetzt 60 Betr.-Tage alt. Über das Ergebnis in den ersten 42 Betr.-Tagen wurde bereits im letzten Monatsbericht mitgeteilt.

Die Temperaturerhöhung am 48. Betr.-Tag von $233 - 238^{\circ}\text{C}$ ließ den $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz wieder auf rd. 75 % ansteigen, wobei die Ausbeute an flüssigen Produkten

rd. 36 g/Km³ Nutzgaz ($\text{CO} + \text{H}_2$)

betrug.

Die Siedelage der flüss. Produkte erfuhr hierbei eine noch

stärkere Verschiebung zur Benzinsseite; rd. 88 Gew.% der flüss. PP lagen im Siedebereich Beg. - 200°C, rd. 8 Gew.% zwischen 200 u. 320°C und nur etwa 4 Gew.% oberhalb 320°C. Der Olefingehalt mit nur etwa 50 - 55 Vol.% im Benzindestillat und nur 30 - 35 Vol.% im Öldestillat muß für die Eisensynthese als außerordentlich niedrig bezeichnet werden, liegt aber ganz in Richtung der Verschiebung der Siedelage der flüss. Produkte zur Benzinsseite und der damit verbundenen starken Vergasung. Die Weiterverarbeitung der Produkte zu Schmieröl brachte ein schlechtes Ergebnis: Viskositätspolhöhe von 2,2. Mit dem Ofen und gleichen Kontakt werden s.Zt. wegen der hohen Vergasung Versuche über „Kombination Benzinsynthese + Stadtgas-erzeugung“ durchgeführt.



Ddr.: Hg.,
A.

Durchschrift

000849

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht August 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

In abgelaufenen Berichtemontat kam eine Serie der Wassergaskreislauf - Anfahrversuche zum Abschluß.
Wir haben schon früher gefunden, daß eine "schlechte" Aufarbeitung des Gases, oft schon erkannt am H_2 : CO -Verbrauchsverhältnis, zu unerwünschten Reaktionen unter Bildung von Produkten führt, z.B. viel Methan, wenig Olefine und gegebenenfalls Kohlenstoffabscheidung, die eine aussichtsreiche Olefinsynthese von vornherein infrage stellen. Die Ursache hierfür liegt in der Fahrweise (meist schon in der Anfahrweise) und in der Eigenschaft des Kontaktes.
In Erkenntnis dieser Tatsache wurde der Untersuchung der Produkte aus den ersten Betr.-Tagen, insbesondere der Weiterverarbeitung zu Schmieröl, besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen lassen noch einmal deutlich die All-gemeinregel für die Olefinsynthese erkennen, daß mit einem guten Anlaufen des Kontaktes bzw. des Ofens die anfallenden Produkte, sowie Aufarbeitung und Ausbeute in jeder Richtung befriedigen, wobei die Synthesebedingungen, insbesondere die der Belastung, optimal zu wählen sind. Günstig ist natürlich immer eine niedrige Belastung des Ofens, was durch eine entsprechende Anzahl von Syntheseföhen zu erreichen ist.

Ofen	10	15	10	15
Füllung	17.	1.	18.	2.
Anfahrweise	A	B	C	D
Belastung	1,35	3,00	1,35	3,00
<u>Olefingehalt SPL</u>				
<u>aus d. ersten Betr.-Tagen</u>				
- 200°C Vol.%	67	61	61	56
200 - 320°C "	49	47	40	39
<u>Schmieröl aus 60 - 200°C</u>				
Ausbeute	50,3	38,2	42,8	36,3
VPH	1,56	1,75	1,65	1,67
Entleerung	leicht	schwierig	schwierig	sehr schwierig
C-Abscheidung ?	nein	nein	ja	ja

Anfahrweise:

- A Restgas-Kreislauf, 7 Tage;
- Temperaturerniedrigung bis auf 120°C;
- Wassergaskreislaufbetrieb bei zunächst 50 % der Normalbelastung und Steigerung der Temperatur bis 65 - 70 % $CO+H_2$ -Umsatz erreicht;
- dann folgend Steigerung der Belastung über 1,0 auf 1,35 u. der Temperatur bis 65 % $CO+H_2$ -Umsatz erreicht;
- alles unter Kreislaufführung 1 + 3.

- B. Restgas-Kreislauf, 7 Tage;
Temperaturerniedrigung bis auf 120°C;
Wassergaskreislaufbetrieb bei 3-facher
Belastung und Steigerung der Temperatur
bis 65 % CO+H₂-Umsatz erreicht;
alles unter Kreislaufführung 1 + 3.
- C. Direkt Wassergas-Kreislauf
bei 0,5-facher Belastung;
Steigerung der Temperatur
bis 65 % CO+H₂-Umsatz erreicht;
Erhöhung der Belastung über 1,00 auf 1,35
und der Temperatur bis 65 - 70 % CO+H₂-Umsatz erreicht;
alles unter Kreislaufführung 1 + 3.
- D. Direkt Wassergas-Kreislauf
bei 3-facher Belastung;
Steigerung der Temperatur
bis 65 - 70 % CO+H₂-Umsatz erreicht;
alles unter Kreislaufführung 1 + 3.

Man erkennt hieraus einwandfrei, daß die mildeste Form des Anfahrens, "Restgasbetrieb zum Abfahren der Aktivitätspitzen, Temperaturerniedrigung vor Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb und bei Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb zunächst niedrige Belastung", für das Ingangkommen der Olefinsynthese am geeignetsten und für den weiteren Lauf der Synthese von größtem Erfolg ist. Es soll jedoch an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, daß bei früheren Versuchen das Herabsetzen der Temperatur vor Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb und auch die anfänglich niedrige Belastung nicht notwendig war; jedoch die jetzige Beschaffenheit des Kontaktes, d.h. vielleicht schon die mehr oder weniger starke Aktivität, zwingt zu solch vorsichtigem Anfahren. Will man vor Schäden bewahrt bleiben, sumal man oft die Eigenschaften des Kontaktes vor Inbetriebnahme nicht kennt, so muß man die ungefährlichste Form des Anfahrens wählen. Aus all den vielen Versuchen ds.Js. kann man aber mit Sicherheit ableiten, daß die Kobaltkontakte seit etwa 8 Monaten, gegenüber früher, eine andere Beschaffenheit zeigen; es soll damit nicht gesagt werden, daß sie schlechter sind.

Für den schon seit langen geplanten Wassergaskreislauf - Anfahrversuch entsprechend den betrieblichen Gegebenheiten im KW-Betrieb wurde Ofen 10 mit Restgas im geraden Durchgang unter Normaldruck bei 70 % der Normalbelastung angefahren. Dieser Ofen soll uns später durch entsprechende Fahrweise das Gas (Kreislaufgas) liefern, was zum Anfahren des eigentlichen Anfahrversuches notwendig ist, d.h. der Ofen dient im Rahmen dieses Versuches gewissermaßen als Gaserzeuger; er liefert uns das Kreislaufgas mit 41 - 42 % CO und 31 - 32 % H₂, so, wie es später nach der Restgas - Anfahrzeit auf die Mitteldruck-Syntheseöfen gegeben wird.

Der schon seit langen bei uns in Ofen 2 lagernde konzentrierte Kobalt-Nischkontakt (aus der Produktion für den KW-Betrieb April 42) wurde im abgelaufenen Monat nach der bewährten Anfahrmethode (siehe A) in Betrieb genommen. Schon bei Restgaskreislaufbetrieb war für den Kontakt kennzeichnend die niedrige Temperaturlage und die stärker abgesättigten flüss. Produkte, verglichen mit dem Ergebnis

aus dem Restgaskreislaufbetrieb über Normal-Kobaltmischkontakt. Nach Umschalten auf Wassergas im Kreislauf zeigte der Ofen bei niedriger Belastung zunächst eine normale Aufarbeitung, erreichte dann bei Normalbelastung einmal 73 %igen Umsatz bei allerdings starker Vergasung, um dann in wenigen Stunden vollkommen zu erlahmen. Hierbei kam es zu Kohlenstoffabscheidung. Der Ofen ist s.Zt. in der Entleerung, die außerordentliche Schwierigkeiten macht.

2. Eisensynthese:

- A. Mit dem in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzten bensinbildender Eisenkontakt wurden zum Abschluß der Laufzeit Versuche mit dem Ziel der Verwendung des Restgases als Stadtgas durchgeführt. Es wurde hierbei festgestellt, daß eine Steigerung des Heizwertes im Restgas um 8 % möglich ist, wenn man statt Wassergas ein Synthesegas im Kreislauf verwendet, das $H_2: CO = 2 : 1$ enthält; bei Steigerung der Temperatur um rd. $20^\circ C$ ist insgesamt eine Steigerung des Heizwertes im Restgas um 23 % möglich, wodurch unter Anwendung eines N_2 -armen Synthesegases und nach Herausnahme der Kohlenküre ein normgerechtes Stadtgas bei Verwendung dieses bensinbildenden Eisenkontaktes neben der Bildung von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen erzeugt werden kann.
- B. In Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohrföfen - ist ein paraffinbildender Eisenkontakt eingesetzt. Das bisherige Ergebnis von 20 Betr.-Tagen ist trotz der um $16^\circ C$ niedriger liegenden Temperatur gegenüber Ofen 14a, 3.Füllg. (Lamellenofen) nicht so günstig; neben einer geringeren Ausbeute, kleineren Paraffinmenge, liegt auch der Olefingehalt in den flüss. Produkten wesentlich niedriger. Es bleibt abzuwarten, wie der Ofen sich weiter entwickelt, weshalb s.Zt. Vergleiche mit den letzten paraffinbildenden Eisenkontakten heute noch nicht gemacht werden sollen. Interessant ist jedenfalls, daß dieser Versuch, gegenüber früheren Versuchen mit paraffinbildenden Eisenkontakten, bei wesentlich niedriger Temperatur gefahren werden kann - $235^\circ C$ -, wobei der $CO+H_2$ -Umsatz bei 70 - 75 % liegt.

Ddr.: Hg.,

A.

000852

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht September 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

Die in Ofen 10 - 4 m Doppelrohrofen - durchgeführten Anfahrversuche mit Restgas KW im geraden Durchgang unter Normaldruck bei 70 % der Normalbelastung ergaben in beiden Fällen bei Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb unter Normalbelastung Kohlenstoffabscheidung. Solange unter 50 %iger Belastung bei Wassergaskreislaufbetrieb eine geringe Kontaktbeanspruchung vorlag, war das Ergebnis in beiden Fällen gut; sobald aber die Wassergasbelastung auf 1,00 heraufgesetzt wurde, zeigte der Ofen zunächst ein normales Verhalten, um dann aber plötzlich unter Kohlenstoffabscheidung "durchzugehen". Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Fahrweise mit Restgas KW im geraden Durchgang unter Normaldruck und die damit verbundene schwache Absättigung des Kontaktes mit Paraffin, die Ursache für das "Durchgehen" der Ofen bei Aufgeben von Wassergas ist.

Die Versuchsreihe der Olefinsynthese-Anfahrversuche wird fortgeführt.

2. Eisensynthese:

Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohrofen - wurde im abgelaufenen Berichtsmonat mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 bei normaler Belastung und unter einem Gasdruck von 20 atü betrieben. Der Ofen brachte in den ersten 45 Betr.-Tagen bei einem $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70,6 % eine Ausbeute an flüss. Produkten von

hinsu kommen rd.	114 g/Nm ³ Nutzas (CO+H ₂),
sodaß die Gesamtausbeute beträgt.	<u>10 g Gasol.</u>
	124 g/Nm ³ Nutzas (CO+H ₂)

Ein kurzer Vergleich dieser Daten mit dem Ergebnis aus den ersten 60 Betr.-Tagen von Ofen 14a, 3.Füllg. - 4,5 m Lamellenofen - ,

CO + H₂-Umsatz 72,2 % ,
Ausbeute einschl. Gasol 130 g/Nm³ Nutzas,
läßt erkennen, daß der in Ofen 15 eingesetzte Eisenkontakt, jedenfalls in den ersten 45 Betr.-Tagen, eine nicht so gute Ausbeute erbrachte, wie der s.St. in Ofen 14a eingesetzte Eisenkontakt über 60 Betr.-Tage.

000853

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Obgleich sich der in Ofen 15 eingesetzte Eisenkontakt gegenüber den früher bei uns erprobten paraffinbildenden Eisenkontakten ein grundsätzlich anderes Verhalten:

Während bisher von uns die konstante Temperatur gerade für den Eisenkontakt als besonderes Charakteristikum herausgestellt wurde, zeigt der in Ofen 15 eingesetzte Kontakt ein kobalt-ähnliches Verhalten, indem zur Aufrechterhaltung des Mindestumsatzes von 70 % eine stete Temperaturerhöhung notwendig ist.

So lag z.B. die Temperatur

in den ersten 5 Betr.-Tagen	bei	225°C,
bis zum 13. Betr.-Tag	"	230°C,
" " 25. " "	"	235°C
" " 43. " "	"	240°C

und mußte dann, zur Beibehaltung des gewünschten CO+H₂-Umsatzes von rd. 70 %, auf 245°C erhöht werden.

Erfreulicherweise, auch wiederum für diesen Kontakt charakteristisch, fiel der Paraffingehalt gegenüber den Versuchen mit früheren Eisenkontakten wesentlich schwächer ab. So lag z.B. der Paraffingehalt oberhalb 320°C siedend am 40. Betr.-Tag noch bei 53 % vom Gesamtflüssigprodukt, während dieser beim früheren Eisenkontakt (Ofen 14a, 3. Füllg.) zur gleichen Zeit nur noch 42 % vom Gesamtflüssigprodukt betrug.

Seit einigen Tagen wird das bensinhaltige Endgas dieses Ofens als Sygas II über Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen -, der ebenfalls paraffinbildenden Eisenkontakt enthält, gefahren, wobei wir den Zweistufen-Betrieb in jeder Richtung näher untersuchen wollen.

Ddr.: Hg.,
A.

Durchschrift

000854

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Oktober 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

Im letzten Monatsbericht September 1942 wurde mitgeteilt, daß das Anfahren der Ofen unter Normaldruck und nachfolgender Umschaltung auf den Wassergaskreislaufbetrieb unter Mitteldruck Kohlenstoffabscheidung ergab, wenn, wie bisher, die gleichen Synthesebedingungen, wie Belastung, Temperatur und Zeit eingehalten wurden, wie diese beim Anfahren der Ofen mit Restgas im Kreislauf unter Mitteldruck gewählt wurden.

Aber schon das Anfahren eines Ofens mit Restgas unter Mitteldruck im geraden Durchgang genügt, um bei Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb die Olefinsynthese mit gutem Ergebnis in abgelaufenen Monat mit einem in Ofen 2 durchgeführten Versuch gezeigt werden:

Der Ofen wurde 9 Tage mit Restgas KV im geraden Durchgang unter einem Gasdruck von 7 atü bei 167°C gefahren, sodann bei weiterem Durchgang von Restgas auf 120°C erniedrigt, auf Wassergas im Kreislauf 1 + 3 bei 50 % der Normalbelastung umgestellt und die Temperatur auf 187°C erhöht, wobei 70 % von CO+H₂ umgesetzt wurde. Es wurde daraufhin die Belastung über 1,00 auf 1,35 unter Beibehalten des Kreislaufes 1 + 3 erhöht, wobei dann der Ofen in fünf Tagen das nachfolgende Durchschnittsergebnis erzielte:

Belastung	1,35
Gasdruck	7 atü
Kreislauf	1 + 3
Temperatur °C	200
CO + H ₂ -Umsatz %	66,1
H ₂ /CO-Verbr.-Verh.	1,95
Ausbeute an flüss. Prod.	119,7 g/Km ³ Restgas
Olefingehalt SPL	
im Benzin - 200°C	69 Vol. %
" Öl 200 - 320°C	48 " "

Hierdurch dürfte bewiesen sein, daß die zu geringe Abkühlung des Kontaktes mit Paraffin bei Normaldruck-Restgasbetrieb die Ursache für das "Durchgehen" unter C-Abscheidung bei Umschalten auf Wassergas ist; diese C-Abscheidung kam allerdings erst immer bei Steigerung der Belastung von 0,50 auf 1,00 (Normalbelastung) auf.

Aus der Reihe der vielen bei uns durchgeführten Anfahrversuche ist zu erkennen, daß das Ingangsetzen der Olefinsynthese aus dem Restgasbetrieb unter Normaldruck im geraden Durchgang auch möglich sein muß, wenn mit der anfänglich niedrigen Wassergas-Belastung länger als bisher gefahren wird, und der Ofen allmählich auf die höhere Anfangsbelastung von 1,35 gebracht wird. Ein entsprechender Versuch wird s.St. in Ofen 10 - 4 m Doppelrohröfen - durchgeführt, wobei das bisherige Ergebnis in jeder Richtung zufriedenstellend ist.

2. Eisensynthese:

Der Zweistufen-Versuch über Eisenkontakt - Ofen 15,

4,5 m Doppelrohröfen in 1.Stufe mit Wassergas im Kreislauf und Ofen 11, 14 m Röhrenofen in 2.Stufe mit Erdgas bzw. Restgas von Ofen 15 im geraden Durchgang - brachte uns folgende Erkenntnis:

Bei Belastung beider Stufen mit $750 \text{ m}^3 \text{ Wassergas} / 10 \text{ m}^3 \text{ Kontakt, Stde.}$, wie diese für später bei der Anlage "Arenso" vorgesehen ist, kamen wir, selbst bei Anwendung höherer Temperatur (251°C), nicht über einen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 85 %. Während das Sygas II rd. 98 % $\text{CO} + \text{H}_2$ enthielt, war im Restgas nach der 2.Stufe noch rd. 40 % an $\text{CO} + \text{H}_2$ enthalten. Verglichen mit dem Umsatz in der 1.Stufe wurde in der 2.Stufe nur etwa $\frac{1}{4}$ des Umsatzes der 1.Stufe erzielt. Inertengehalt und gerader Durchgangsbetrieb lassen in der 2.Stufe keinen höheren Umsatz aufkommen.

Vergleicht man diesen Umsatz in 2.Stufe einmal mit dem Ergebnis über Kobaltkontakt (siehe Bericht über "Einfluß des Inertgehaltes auf Umsatz und Verflüssigung bei der Benzinsynthese" vom 4.12.1941, Seite 4), so ist festzustellen, daß mit Kobaltkontakt unter gleichen Bedingungen wie beim Eisenkontakt, höhere Umsätze erzielt werden:

Es wurde bei uns in 2.Stufe über Eisenkontakt im geraden Durchgang

bei Anwendung von 58 %igen ($\text{CO} + \text{H}_2$) Syngas II und einer stündl. Belastung von nur 850 Nm^3 Syngas II/10 m^3 Kontakt in 24 Stdn. nur

$0,58 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2/\text{Ltr. Kontakt}$

umgesetzt, während unter den gleichen Bedingungen über Kobaltkontakt ein Umsatz von

$0,88 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2/\text{Ltr. Kontakt}$

erzielt wurde.

Bindeutig wird der höhere Umsatz bei Kobaltkontakt durch den Vergleich der Gasanalysen des ein- u. austretenden Gases gezeigt:

	<u>K o b a l t</u>		<u>E i s e n</u>	
	<u>Eintritt</u>	<u>Austritt</u>	<u>Eintritt</u>	<u>Austritt</u>
CO	20,0	11,0	26,9	17,1
H ₂	39,6	18,5	31,4	22,5
CO + H ₂	59,6	<u>29,5</u>	58,3	<u>39,6</u>
Ofenbelastg. 875			850	

Bei Anwendung von Wassergas mit nur 13 % Inerten in 1. Stufe konnte in Ofen 15 unter Kreislauführung und bei 1,35-facher Belastung (1350 Nm^3 Wassergas/10 m^3 Kontakt, Stde.) mit dem gleichen Kontakt und bei der gleichen Temperatur ein Umsatz von $1,87 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2/\text{Ltr. Kontakt}$ in 24 Stdn. erreicht werden. Inwieweit durch Anwendung höherer Temperaturen in 2. Stufe der Umsatz gesteigert werden kann, sodas der Gesamtumsatz von mindestens 90 % in beiden Stufen erreicht wird, soll demnächst in Verbindung mit dem Eisen-Großofen geprüft werden.

Wenn auch dieser Zweistufen-Versuch bei uns zunächst nur richtungweisend sein sollte, so konnten wir neben den oben beschriebenen Umsätzen auch die Siedelage der flüss. Produkte aus 2. Stufe näher untersuchen: Nach 19 Betr.-Tagen betrug der Paraffingehalt oberh. 320°C siedend rd. 70 % der flüss. Produkte aus 2. Stufe, wovon wiederum 54 Gew. % Hart- und 46 Gew. % Weichparaffin waren. Verglichen mit den Zahlen aus 1. Stufe dürfte dieser Paraffingehalt oberh. 320°C mit 70 % der flüss. PP aus der 2. Stufe keineswegs geringer sein.

Die Vergasung war in 2. Stufe geringer als in 1. Stufe, was durch die geringe $\text{CO} + \text{H}_2$ -Belastung und durch den gegenüber der 1. Stufe geringeren Umsatz zu erklären ist.

Dlr.: Hg.

A.

878000

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

C Berghausen-Holtfen

Obh.-Holtfen, den 16.12.1942

Abt. DVA, Hr./Bal.

000857

Herrn Prof. M e r t i n

am Institut für Katalyse

Betr.: Monatsbericht November 1942 der Druckversuchsanlage.

Das folgende Material bezieht sich auf die Druckversuchsanlage

1. Olefinsynthese.

Im Monat November wurden weitere Wassergaskreislauf-Anfahrversuche durchgeführt:

Ofen 10 - 4 m Doppelrohrföfen - wurde mit Restgas KW im graden

Durchgang unter Normaldruck bei 70 - 75 % der Normalbelastung

kalt angefahren, bis auf 167°C gebracht und so 3 Tage betrieben;

sodann die Temperatur bis auf 120°C heruntergefahren, auf Wassergas

in Kreislauf bei 25 % der Normalbelastung umgestellt und die

Temperatur weiter erhöht, bis rd. 70 % CO+H₂-Umsatz bei 181°C

erreicht waren. Nach 3 weiteren Tagen wurde die Belastung auf

90 % der Normalbelastung gebracht, die Temperatur auf 190°C er-

höht und so wieder 3 Tage gefahren. Dann wurde der Ofen 3 Tage

bei normaler Belastung bei 198,5°C betrieben und schließlich auf

die gewünschte Anfangsbelastung von 1,37 und 203°C gebracht, wobei

der CO+H₂-Umsatz 65,8 % und die Ausbeute an flüssigen Produkten108 g/Rm³ CO+H₂ betrug. Das übrige Ergebnis aus diesem Anfahrver-

such war in jeder Richtung zufriedenstellend. Immer wieder ist

aber zu erkennen, daß es für jeden Fall günstiger wäre, geringere

Wassergasbelastungen fahren zu können, um so insbes. auf die

Qualität der Produkte noch bessere Ergebnisse zu erzielen. Aus

diesem Grunde möchte ich noch einmal darauf hinweisen, daß nach

den bei uns in den letzten Jahren gemachten Versuchen, eine große

Anzahl von Öfen im späteren Großbetrieb sich in jeder Richtung

günstig auswirken wird.

Die Tatsache, daß im späteren Großbetrieb ein Anfahren mit

Wassergas in Kreislauf nicht möglich ist, sondern einmal der

Zustand aufkommt, wo neben Restgas nur noch das eigentliche Kreis-

laufgas mit rd. 43 % CO und rd. 30 % H₂ zur Verfügung steht, macht

einen entsprechenden Anfahrversuch notwendig.

Nachdem im letzten Jahr durch die vielen Anfahrversuche

mit Wassergas in Kreislauf die Bedingungen selbst bei Einsatz

empfindlicher Kontakte, als diese für unsere früheren Versuche

aus den Jahren 1940/41 vorgelegen waren, erkannt und festgelegt werden konnten, wurde

Ofen 2 mit Restgas KW im graden Durchgang unter Normaldruck bei 70 % der Normalbelastung kalt angefahren, wie der oben beschriebene Versuch in Ofen 10. I tags bei 167°C betrieben, sodann in der Temperatur bis auf 120°C erniedrigt und dann auf das Restgas von Ofen 10, welches in seiner Zusammensetzung durch entsprechende Umsatzsteuerung dem späteren Kreislaufgas entsprach, umgestellt. Hierbei betrug die Belastung 1,00 und entsprach so unter Berücksichtigung eines Kreislaufes von 1 + 3 einer Wassergasbelastung von rd. 25 %. Die ersten Daten aus diesem Versuch, der a. Zt. noch langwe ist, sind zufriedenstellend.

2. Eisenhydratase.

Der in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzte Eisenkontakt des Fl wurde nach 10-tägigen Betrieb in 2. Stufe auf die 1. Stufe mit Wassergas im Kreislauf umgestellt, wobei in weiteren 15 Betr.-Tagen bei normaler Belastung und einer Temperatur von 251°C, einer Kreislauf von 1 + 2,5 und einem Gasdruck von 20 atü, folgendes Durchschnittsergebnis erzielt wurde:

CO+H ₂ -Umsatz %	75
Ausbeute an flüss. Prod.	
g/Nm ³ Nutgas (CO+H ₂)	124

Vergleicht man die übrigen Daten aus diesem Versuch mit den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Versuch dieser gleichen Kontaktfüllung in 2. Stufe, so ist hier ohne weiteres der Einfluss des Inertgehaltes auf den Umsatz zu erkennen. Während in der 1. Stufe bei Einsatz von Wassergas mit nur 12 - 13 % Inerten in 24 Stunden eine Kontaktleistung, ausgedrückt durch den Umsatz, von 1,58 Nm³ CO+H₂/Ltr. Kontakt erzielt werden konnte, lag die Kontaktleistung in 2. Stufe in gleicher Zeit bei Anwendung von N₂gas II mit 41 - 42 % Inerten bei nur 0,58 Nm³ CO+H₂/Ltr. Kontakt. Der Ofen wurde nach 49 Betr.-Tagen abgestellt, und wird a. Zt. für weitere Versuche entleert.

B.) Der in Ofen 12 - 4,5 m Doppelrohrföfen - eingesetzte Eisenkontakt der Katorfabrik ist heute 400 Betriebestunden alt und zeigte bis jetzt gegenüber den früheren Eisenkontakten aus dem Fl ein grundsätzlich anderes Verhalten:
Der Ofen wurde wie bisher alle Eisenversuche direkt mit Wassergas im Kreislauf angefahren und erreichte bei einer Temperatur von 240°C

000859

den gewünschten Umsatz von 65 - 70 %. Während bei den früheren Eisenkontakten gleich in den ersten Tagen große Paraffinmengen gebildet wurden, die dann mit Alterwerden des Kontaktes mehr und mehr abfielen, scheinen hier die Verhältnisse umgekehrt zu liegen. Obwohl dieser Kontakt infolge dieser Eigenart längere Zeit zu Abstättigung mit Paraffin brauchen wird und darum über die Ausbeute noch keine Angaben gemacht werden können, ist es aufgrund der vorhandenen Daten doch möglich zu sagen, daß dieser Kontakt zuerst und auch jetzt noch nach 400 Betr.-Stunden vorwiegend leichtsiedende Produkte macht: denn bei einer Gasol- ausbeute von rd. 20g/Nm³ Nutgas und einer Methanbildung von 12 - 13 % können große Paraffinmengen im Augenblick nicht erwartet werden. Es bleibt abzuwarten, ob eine größere Paraffinbildung und damit ein Rückgang der Vergasung aufkommt. Der nachfolgende Vergleich dieses Kontaktes mit einem Fe-Kontakt aus dem PL, Kenn-Nr. 1775, erprobt im gleichen Ofen, zeigt eindeutig diese Unterschiede:

<u>Ofen 15</u>	<u>3. Fullg.</u>	<u>4. Fullg.</u>
Kontakt	Forsch.-Labor	Katorfabrik
Betr.-Stde.	370.	375.
Belastung	1,02	0,99
Kreislauf 1 +	2,44	2,58
Temperatur °C	235	240
CO+H ₂ -Umsatz %	73,5	71,7
CH ₄ bes. auf CO-Umsatz %	5	12
<u>Paraffin</u> oberhalb 320°C		
nach Engler Gew. %	50	20

Jedenfalls muß dieser Kontakt der Katorfabrik schon bald eine grundsätzliche Änderung in der Aufarbeitung zeigen, wenn er in dieser Form für den Großofen infrage kommen soll; bis heute - der Ofen ist jetzt 17 Tage alt - war nur ein allmähliches Ansteigen des Paraffingehaltes zu verzeichnen.

Ddr.: Hg.,
A.

138000

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 11. Januar 1943.
Abt. DVA. Hr./G.

000860

Vertrag Professor Dr. G. G. G.
und die Gesellschaft für...
Verfahrenstechnik

Betr.-Kontaktschicht Dezember 1942 der Druckverföhrungslage.

1. Oxidation:

A.) In obgelauten Berichtsmonat konnte der erste Abschnitt des Wassergas-Kreislauf-Deversuches in Ofen 10 - 4 m Doppelrohröfen - unter Herabsetzen der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes abgeschlossen werden. Als vorläufiges Ergebnis kann mitgeteilt werden:

Belastung	1,34
Temperatur	200 - 200
Wassergas	55,6
Aufbau des Kontaktes	1,01, 2,2 g/m ²
Gasdruck	14,2 g/m ²
Gasdruck	15,4 g/m ²

Olefine "SPL"

in B1	- 200°C	60 Vol.%
in G1	200 - 320°C	40 "

Im Hinblick auf die hohe Belastung des Ofens - 34 % Überlast - kann das Ergebnis aus den ersten 30 Betr.-Tagen als befriedigend bezeichnet werden.

Der Ofen läuft wzt. bei 1,25-facher Belastung.

Mit Ofen 2 konnte gezeigt werden, daß das Ahfahren eines Ofens mit Kreislaufes bei geringer Belastung unter vorangegangenen Restgas - betrieb im geraden Durchgang unter Normaldruck möglich ist, und ebenso, wie das Anfahren mit Wassergas im Kreislauf bei niedriger Belastung, zu dem gleichen Ergebnis führt. Es wird s.zt. versucht, den gleichen Ofen ohne Restgasvorbehandlung direkt mit Kreislaufes bei niedriger Belastung ingang zu bringen. Das bisherige Ergebnis ist zufriedenstellend.

2. Eisenerz:

Nachdem der erste Eisenkontakt der Katorfabrik in unserem Ofen 12 - 4,5 m Doppelrohröfen - scheinbar infolge der zu starken Reduktion des Kontaktes nicht das gewünschte Ergebnis brachte, wurde aus der gleichen

Obh.-Holtz, den 9. Februar 1943.
Abt. DVA. Hr./Wg.

Herrn Professor Martin.

000862

Betr.: Monatsbericht Januar 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

- a) Der zweite Abschnitt des in Ofen 10 - 4 m Doppelrohröfen - durchzuführenden Wassergaskreislauf-Dauerversuches unter Herabsetzen der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes wurde im letzten Monat abgeschlossen und brachte als Ergebnis folgende Daten (vorläufig):

Belastung	1,24
Temperatur	206 - 209
CO+H ₂ -Umsatz %	62,6
Ausbeute an flüss. PP.	96,6 g/Nm ³ Nutzgas
" " " Gas	14,3 " " " "
Gesamtausbeute	110,9 g/Nm ³ Nutzgas.

Im Hinblick auf die 24 %ige Überlast kann das Ergebnis als befriedigend bezeichnet werden, denn der CO+H₂-Verflüssigungsgrad war einschl. Gasol 56 %.

Der Ofen war mit Ende des obigen Versuchsabschnittes 73 Betr.-Tage alt und läuft s.Zt. bei 1,20-facher Belastung.

- b) In Ofen 2 konnte im Hinblick auf die später in der Großanlage anzuführende Olefinsynthese gezeigt werden, daß ein frischer Ofen ohne Restgasvorbehandlung direkt mit CO-reichem Kreislaufgas bei niedriger Anfangsbelastung unter vorsichtiger Steigerung der Temperatur ingang zu bringen ist. Als CO-reiches Kreislaufgas wurde das Restgas aus dem oben beschriebenen Wassergaskreislauf-Dauerversuch in Ofen 10 verwendet, welches durch eine entsprechende Steuerung des Umsatzes in der gewünschten Zusammensetzung mit rd. 43 % CO + rd. 30 % H₂ über den Ofen gegeben werden konnte. Rechnungsmäßig betrug so eine normale Kreislaufnormale Frischgasbelastung. Das vorläufige Maß für die Aufarbeitung des Ofens beim Anfahren war der Wasserstoffgehalt im Restgas dieses Ofens; er mußte entsprechend einem CO+H₂-Umsatz von 55 % bei Betrieb mit Wassergas zwischen 20 u. 23 % liegen.

Nachdem der Ofen so 3 Tage, gemessen an Frischwassergas, bei 25 % der Normalbelastung betrieben worden war, wurde er 3 Tage bei halber Belastung gefahren, sodann 3 Tage bei Normalbelastung betrieben, und schließlich auf die gewünschte Anfangsbelastung von 1,35 gebracht, wobei er in jeder Richtung befriedigendes Bild zeigte. Durch diesen Versuch konnte somit gezeigt werden, daß ein direktes Anfahren der Ofen bei Wassergaskreislauf über Kobaltkontakt (Olefinsynthese) mit CO-reichem Kreislaufgas ohne Restgasvorbehandlung möglich ist, wenn die Synthese bei niedriger Anfangsbelastung und vorsichtiger Steigerung der Temperatur in Betrieb gesetzt wird. Da dieses Ergebnis für die Großanlage von außerordentlicher Bedeutung ist, werden wir diesen Versuch durch weitere Anfahrversuche unter gleichen Bedingungen wiederholen und damit erhärten.

2. Eisensynthese:

Der in Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohröfen - eingesetzte Eisenkontakt der Katorfabrik zeigte gegenüber früheren Eisenkontakten aus dem F.L., mit Ausnahme eines der letzten Kontakte, über den wir im Monatsbericht

b.w.

September 1942 berichteten, ein grundsätzlich anderes Verhalten: Der Ofen ist jetzt 47 Betr.-Tage alt; er wurde bei normaler Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5, einem Gasdruck von 20 atü und einer Temperatur von 240 - 249 °C gefahren und brachte bis zum 47. Betr.-Tage im Mittel einen CO+H₂-Umsatz von 69 % und eine Ausbeute an flüss. PP. von 112 g/Km³ Nutgas (CO+H₂). Wenn auch die Menge des Paraffins anfänglich nicht so groß war wie bei früheren Eisenkontakten, so blieb sie zumindest in der bisherigen Laufzeit von 47 Betr.-Tagen hinreichend konstant bei 50 - 45 % der flüss. PP. und zeigte bis heute einen nur schwachen Abfall. Das erzielte H₂/CO-Verbrauchsverhältnis von 1,45 und höher bei einem H₂/CO-Verhältnis von 1,20 - 1,25 im angebotenen Wassergas muß in Hinblick auf eine weitgehende Aufarbeitung in einer 2. Stufe, wie diese in Verbindung mit dem Großofen bei uns vorgesehen ist, infolge der Anreicherung von CO im Sygas II, als ungünstig bezeichnet werden.

In einer kurzfristigen Versuchsreihe im Rahmen der 47 Betr.-Tage wurde durch Einsatz H₂-reicheren Frischgases unter Beibehaltung der Temperatur, des Kreislaufes und der Belastung versucht, ein H₂/CO-Verbrauchsverhältnis zu erzielen, das dem Verhältnis von H₂/CO im Frischgas entspricht:

Bei Frischgas mit H ₂ /CO = 1,20	betrug das Verbr.-Verh.	1,48;
" " " " = 1,44	" " " "	1,62;
" " " " = 1,92	" " " "	1,80.

Aus diesen Zahlen geht eindeutig hervor, daß es durchaus möglich ist, bei Einsatz entsprechenden Gases an das Verbrauchsverhältnis heranzukommen. Während nämlich in den beiden ersten Fällen das Verbrauchsverhältnis über dem Verhältnis von H₂/CO im Frischgas lag, ging das Verbrauchsverhältnis im letzten Falle unter das Verhältnis von H₂/CO im Frischgas zurück, was besagt, daß zwischen 1,44 und 1,92 ein H₂/CO-Verhältnis für das einzusetzende Frischgas liegen muß, das dem Verbrauchsverhältnis dieses Kontaktes genau entspricht; dieses Verhältnis muß rd. 1,8 sein. Es konnte durch diese Versuchsreihe außerdem für diesen Kontakt einwandfrei festgestellt werden, daß bei Einsatz H₂-reicheren Frischgases zum Zwecke äquivalenter Aufarbeitung - H₂/CO im Frischgas = H₂/CO-Verbrauchsverhältnis - die Produkte leichter u. olefinärmer werden und wesentlich mehr Methan entsteht, ohne daß der effektive CO+H₂-Umsatz hierbei ansteigt. Während beispielsweise bei Einsatz des normalen Wassergases rd. 5 % CH₄ bez. auf das umgesetzte CO, gebildet wurden, betrug die CH₄-Bildung in 2. Falle rd. 8 % und im letzten Falle, bei Einsatz von Synthesegas mit H₂/CO = 1,92, rd. 13 %, bez. auf das umgesetzte CO; die Hartparaffin-Bildung ging von 28 über 17 auf 49 Gew. % der flüss. PP. zurück, wohingegen Dieselöl und Weichparaffin im wesentlichen unverändert blieben und nur der Benzolanteil eine entsprechende Steigerung erfuhr. Parallel hierzu fiel der Olefingehalt im Benzindestillat von 67 über 57 auf 47 % und im Ödestillat von 56 über 49 auf 40 %. Bei Wiederaufgeben von Wassergas kamen die alten Aufarbeitungsverhältnisse wieder zustande.

Aus diesem Versuch kann man folgern, daß der Eisenkontakt zweckmäßig so hergestellt wird, daß er Wassergas und kein Synthesegas wie der Kobaltkontakt aufarbeitet, da sonst die Ergebnisse, besonders hinsichtlich der Produkte, schlechter liegen können. Außerdem hat man bei der Aufarbeitung des Wassergases den Vorteil, die Konvertierung des Gases, wie diese für den Kobaltkontakt außerhalb der Synthese notwendig ist, beim Eisenkontakt im Ofen selbst vornehmen zu können.

Ddr.: Hg.,
A.

000864

Herrn Professor Martin.

Betr.: Monatsbericht Februar 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

a) Im abgelaufenen Berichtsmonat wurde in Ofen 10 - 4 m Doppelrohrföfen - der 3. Versuchsabschnitt des Wassergaskreislauf-Dauerversuches unter Herabsetzen der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes abgeschlossen. Er brachte folgendes Ergebnis:

Belastung	1,21
Temperatur °C	209 - 211
CO + H ₂ -Umsatz %	64,7
Ausbeute an flüss. PP.	99,2 g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)
" " Gasöl	14,1 g/Nm ³ " "
Gesamtausbeute	113,3 g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)

Gegenüber dem 2. Versuchsabschnitt bei 1,24-facher Belastung ist das vorstehende Ergebnis praktisch unverändert.

Der Ofen war mit Ende des obigen Versuchsabschnittes 103 Tage alt. Das olefinhaltige Ölkondensat aus diesem Versuch wird laufend gesammelt und der Oxo-Synthese zur Verfügung gestellt.

b) In Ofen 2 wurde wieder ein Anfahrversuch zur Olefinsynthese durchgeführt, in dem direkt mit CO-reichem Kreislaufgas ohne Restgasvorbehandlung angefahren wurde. Die Belastung lag hierbei, bez. auf Wassergas, bei 25 % der Normalbelastung und wurde jeweils nach 3 Tagen erhöht, bis nach 10 Tagen die gewünschte Anfangs-Höchstbelastung von 1,35, bez. auf Wassergas, erreicht war. Es wurde mit diesem Versuch das gleiche Ergebnis erzielt, wie in einem vorangegangenen Versuch im gleichen Ofen, über den bereits im Monatsbericht Januar 1943 berichtet wurde. Die bei diesen Versuchen verwendeten Mischkontakte ungleicher Kieselgur "Buscherhoff" u. "Oberhe" ließen Unterschiede in der Synthese nicht erkennen.

Daß aber die Qualität der Kontakte schon für das Ingangsetzen der Olefinsynthese von weit größerer Bedeutung ist, als für die Inbetriebnahme einer normalen Kohlenwasserstoff-Synthese bei Einsatz von Synthesegas mit H₂: CO = 2,0, konnte von uns im Laufe der vielen Anfahrversuche in den letzten 13 Monaten einwandfrei gezeigt werden.

Nach dem vorbeschriebenen Anfahrversuch in Ofen 2 bei niedriger Belastung und vorsichtiger Steigerung der Temperatur ist uns ein Mittel an die Hand gegeben, die Olefinsynthese einwandfrei ohne Restgasvorbehandlung direkt mit Kreislaufgas ingang zu bringen. Diese Methode birgt infolge der milden Bedingungen die Sicherheit in sich, auch bei Einsatz von Kontakten mit wechselnder Qualität zu einem guten Ergebnis zu kommen.

2. Eisensynthese:

Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohrföfen - enthält Eisenkontakt der Katorfabrik. Der Ofen ergab etwa 50 Tage lang konstante Aufarbeitungsdaten, um aber dann allmählich in der Vergasung anzusteigen und im Paraffin-gehalt abzufallen. Der Ofen wurde 1 Tag im geraden Durchgang gefahren,

b.w.

wobei der Umsatz von 70 % bei Kreislaufbetrieb auf 45 % im geraden Durchgang abfiel. Der unbedeutende Abfall des Verbrauchsverhältnisses von 1,48 auf 1,40 bestätigt auch hier wieder die schon früher von uns erkannte Tatsache, daß der Kreislauf bei kieselgurreichen, Paraffinbildenden Eisenkontakten für das Verbrauchsverhältnis von nicht so großem Einfluß ist. Die Ursache für den Abfall des Umsatzes ist darum in der schlechteren Gasverteilung bei Betrieb im geraden Durchgang zu suchen. Die Wiederinbetriebnahme des Kreislaufes ließ allmählich über 24 Stunden die alten Aufarbeitungsdaten wie zuvor wieder aufkommen. Es erscheint hiernach zweckmäßig, die technischen Einrichtungen bei Kreislaufbetrieb so zu treffen, daß das Kreislaufgebläse in den meisten Fällen in Betrieb gehalten werden kann. Zweckmäßig wird man bei Großanlage Elektro- und Dampftrieb vorsehen. Inwieweit diese Erscheinungen auch bei frischen Eisenkontakten, die von vornherein im geraden Durchgang betrieben werden, zu verzeichnen sind, muß später einmal durch zwei Parallelversuche (gerader Durchgang u. Kreislauf) festgestellt werden. Diese Erscheinungen sind von Kobaltkontakten her in so starkem Maße nicht bekannt.

Als bei diesem Kontakt nach 60 Betriebstagen der Paraffingehalt der flüss. Produkte (oberh. 320°C siedend) bis auf 37 Gew.-% abgefallen war, wurde der Kontakt extrahiert. Bei Wiederanfahrene zeigte sich jedoch, daß ein Regeneriereffekt hinsichtlich der Temperaturlage nicht zu verzeichnen war. Um den alten Umsatz zu erreichen, mußte der Ofen schon am 4. Tage auf die zuletzt gefahrene Temperatur von 249°C gebracht werden. Da die Absättigung des Kontaktes mit Paraffin n. Stde. noch nicht erfolgt ist, kann über die Siedelage der Produkte und damit über ein evtl. Mehrausbringen an Paraffin als vor der Extraktion - 37 Gew.-% der flüss. Produkte - noch nichts gesagt werden.

Ddr.: Hg.

A.

Herrn Prof. Martin.

000866

Betr.: Monatsbericht März 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese.

- a.) Der in Ofen 10 - 4 m Doppelrohrföfen - durchzuföführende "Wassergaskreislauf-Dauerversuch unter Herabsetzung der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes", wurde in den ersten Tagen des Berichtmonats durch die zahlreichen Stromausfälle häufig unterbrochen. In der Zeit vom 9.3.-22.3. konnte der Ofen, wie auch alle anderen Versuche, infolge Stillstandes der Großanlage wegen Störung in der Feinreinigung nicht betrieben werden. In der Nacht vom 26./27.3. mußte dieser Versuch, wie auch alle anderen Ofen stillgesetzt werden. Eine Wiederinbetriebnahme ist erst nach Fertigstellung der Gaszerzeugung möglich.
- b.) Der in Ofen 2 durchgeföhrte Anfahrversuch zu Olefinsynthese - Ofen wurde direkt mit CO-reichem Kreislaufgas ohne Restgasvorbehandlung angefahren - zeigte bei der Anfangshöchstbelastung von 1,4 bis zur 72). Betriebsstunde ein gutes Ergebnis. Sowohl Ausbeute als auch Qualität der Produkte befriedigten hierbei in jeder Hinsicht.

2. Eisensynthese.

- a.) Der mit dem Eisenkontakt der Katorfabrik gefüllte Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohrföfen - war am 26./27. März 77 Tage alt und erreichte gerade hier wieder, nach der am 60. Betriebstag erfolgten Extraktion seine Absättigung mit Paraffin. Wie bereits im letzten Monatsbericht mitgeteilt, war durch diese Extraktion temperaturgemäßig kein Erfolg zu verzeichnen. Über die Siedelage der Produkte nach der Extraktion kann erst berichtet werden, wenn der Ofen zumindest noch eine Woche betrieben wird.
- b.) In Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - ist ein Tieftemperatur-Eisenkontakt der Katorfabrik eingesetzt. Der Ofen war bereits bei 175°C. einem Gasdruck von 10 atü und einem Kreislauf von 1 + 2,5 schwach in Reaktion gekommen, als am 26./27.3. nach 9 Betr.-Stdn. der Stillstand erfolgte.

3. Allgemeines.

Für die Dauer des Stillstandes haben wir 6 unserer Betriebswerker der Hauptwerkstatt zur Arbeitsleistung zur Verfügung gestellt. Diesen Männern ist hiermit die Gelegenheit gegeben, handwerkliche Fähigkeiten zu erwerben, die später der Druckversuchsanlage bei Betriebsstörungen und Überholung von Maschinen zugute kommen werden. Im Übrigen werden sämtliche Maschinen und Apparate überholt und die Gasreinigungsanlage zur Entschwefelung des Gases wieder hergerichtet.

Ddr.: Hg.,

A.



Obh.-Holten, den 8. Juni 1943.

Aht.DVA. Hr./Ng.

Herrn Professor Martin.

000867

Betr. Monatsbericht April-Mai 1943 der Druckversuchsanlage.

In Monat April konnten infolge Stillstandes der Gaserzeugung in der Druckversuchsanlage keine Versuche durchgeführt werden. Die Zeit wurde dazu benutzt, um Überholungsarbeiten an Maschinen und Apparaten durchzuführen.

Bei Wiederinbetriebnahme der KW-Betriebe wurden unsere Synthesversuche sofort in Gang gesetzt.

1. Olefinsynthese:

In Ofen A0 - 4 m Doppelrohröfen - konnte der 4. Versuchsabschnitt des Wassergaskreislauf-Dauerversuches unter Herabsetzen der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes abgeschlossen werden, wobei folgendes Ergebnis erzielt wurde:

Belastung	1,20
Temperatur $^{\circ}\text{C}$	214
$\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz %	63,4
Ausbeute an flüss. PP.	92,3 g/Nm ³ Nutogas ($\text{CO}+\text{H}_2$)
" " Gasol	14,7 g/Nm ³ " (")
Gesamtausbeute	107,0 g/Nm ³ Nutogas ($\text{CO}+\text{H}_2$)

Der Ofen war mit Ende dieses Versuchsabschnittes 133 Tage alt. Schon jetzt lassen sich bei Vergleich der bisherigen Laufzeit dieses Ofens mit Versuchen bei geringerer Belastung als oben, für die höhere Belastung nachteilige Unterschiede erkennen, die sich vor allen Dingen in der Qualität der Produkte deutlich bei der Weiterverarbeitung bemerkbar machen.

In der Reihe der Anfahrversuche zur Olefinsynthese wurde ein weiterer Versuch in Ofen 2 mit gutem Ergebnis zu Ende geführt. Der Ofen war ohne Restgasvorbehandlung direkt mit CO -reichem Kreislaufgas angefahren worden, wobei die Belastung 0,25 und der Kreislauf 1 + 3, bez. auf das primäre Wassergas, betrug. Die jeweils von 3 zu 3 Tagen vorgenommene Steigerung der Belastung von 0,25 auf 0,5, sodann auf 1,0 und schließlich auf 1,40 war mit gutem Ergebnis durchzuführen. Nach Stillständen durch Stromausfall wurde der Ofen jedesmal entsprechend seinem jeweiligen Alter in der Temperatur erniedrigt und wieder direkt mit CO -reichem Kreislaufgas in Betrieb genommen. Sowohl durch diesen als auch schon durch vorangegangene Versuche dürfte gezeigt sein, daß das direkte Anfahren mit CO -reichem Kreislaufgas später in der Großanlage keine Schwierigkeiten machen kann, wobei vorausgesetzt wird, daß die Kontaktqualität der für diese Versuche angesetzten normalen Kontakte aus der Katorfabrik entspricht.

2. Eisensynthese:

- A. Der Versuch mit dem ersten paraffinbildenden Eisenkontakt der Katorfabrik im 4,5 m Doppelrohröfen wurde nach 90 Betr.-Tagen stillgesetzt. Der Kontakt zeigte, wie schon früher mitgeteilt, gemäß seinem Verbrauchsverhältnis von H_2 : CO kobaltähnliches Verhalten.

b.w.

Unter Anwendung von Wassergas jedoch konnte das Verbrauchsverhältnis herabgedrückt werden, blieb aber immer noch wesentlich über dem Verhältnis von $H_2 : CO$ im Wassergas. Eine planmäßig durchgeführte Extraktion mit dem Ziel, die anfänglich gewonnene Paraffinmenge, die wie bei früheren Versuchen so auch hier von einer bestimmten Zeit ab stetig gefallen war, wieder zu erreichen, brachte Überlegungsgemäß keinen Erfolg. Beim Eisenkontakt ist darum die mit Alterwerden des Kontaktes bei konstanter Temperatur des Ofens abfallende Paraffinbildung scheinbar durch Nachlassen der Alkalität des Katalysators bedingt. Die nach 90 Tagen durchgeführte Extraktion zum Zwecke der Entleerung und nachfolgende Trocknung des Kontaktes mit überhitztem Wasserdampf bei $200^{\circ}C$ ermöglichte eine leichte Entleerung des Ofens in kürzester Zeit.

- B. In Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - läuft ein Tiefemperatur - Eisenkontakt. Über bisher 27 Betr.-Tage wurde bei einer Temperatur von $207 - 214^{\circ}C$, normaler Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 und einem Gasdruck von nur 10 atü, im Durchschnitt 55 % $CO + H_2$ -Umsatz erreicht. Während selbst nach Abkühlung des Kontaktes die flüss. Produkte zunächst einen Benzingerhalt bis $200^{\circ}C$ von über 60 % auswiesen, ging dieser allmählich mit Alterwerden des Kontaktes bis heute auf rd. 50 % zurück, wobei der Paraffinanteil auf 30 - 35 % anstieg. Diese Erscheinung konnten wir früher einmal auch bei ausgesprochen paraffinbildenden Eisenkontakten feststellen, wobei naturgemäß schon die anfängliche Paraffinbildung wesentlich höher lag als beim vorliegenden Tiefemperaturkontakt.

Obh.-Holtten, den 12. Juli 1943.
Abt. DVA. Hr/Wg.

Herrn Professor Martin.

000869

Betr.: Monatsbericht Juni 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

Die 5. Periode des in Ofen 10 - 4 m Doppelrohrföfen - durchzuföhrenden Wassergaskreislauf-Dauerversuches über Kobaltkontakt (Herabsetzen der Belastung mit Alterwerden des Kontaktes) wurde im abgelaufenen Monat abgeschlossen und brachte folgendes Durchschnittsergebnis:

Belastung	1,13	
Temperatur °C	218	
CO+H ₂ -Umsatz %	62,1	
Ausbeute an flüss. PP.	84,0 g/Nm ³	Nutzgas (CO+H ₂)
" " Gasöl	16,7 g/Nm ³	" " "
Gesamtausbeute	100,7 g/Nm ³	Nutzgas (CO+H ₂)

Der Ofen war nach dieser Periode 163 Tage alt.

2. Eisensynthese:

A. Der in Ofen 11 - 14 mm Röhrenföfen - eingesetzte

Tieftemperatur-Eisenkontakt arbeitete im abgelaufenen Monat unverändert mit Wassergas im Kreislauf, bei einem Gasdruck von 10 atü und einer Temperatur von 214°C, ohne daß der Umsatz hierbei abgefallen wäre. Das H₂/CO-Verbrauchsverhältnis lag im Mittel bei 1,02. Im Durchschnitt war bei einem CO+H₂-Umsatz von 53,6 % die Ausbeute an flüss. Produkten 34,4 g/Nm³ Nutzgas; hierzu kommen rd. 17,5 g Gasöl pro Nm³ Nutzgas, sodaß die Gesamtausbeute rd. 72 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) betrug. Rund 35 Gew. % der flüss. Produkte siedeten oberh. 320°C. Wenn auch Umsatz und Ausbeute dieses Kontaktes nach dem ersten, hier vorliegenden Ergebnis über rd. 60 Betr.-Tage im Vergleich zum Kobaltkontakt noch nicht voll befriedigen, so kann doch schon heute gesagt werden, daß ein Austausch von Kobalt gegen Eisen in den bestehenden MD-Anlagen, sofern diese für Kreislauf eingerichtet sind, ohne Änderung der übrigen Syntheseeinrichtungen, grundsätzlich möglich ist.

B. In Ofen 12 - 4,5 m Doppelrohrföfen - wurde ein weiterer

Tieftemperatur-Eisenkontakt der Katorfabrik eingesetzt. Der Ofen wurde wie Ofen 11 angefahren, d.h. bei einem Gasdruck von 10 atü u. einem Kreislauf 1 + 2,5, zeigte aber bei 214°C nur 47 % CO+H₂-Umsatz. Für den 75 %igen CO + H₂-Umsatz, wie dieser vor Aufnahme des Versuches als Ziel festgelegt war, mußte 225°C, d.h. die Höchsttemperatur gefahren werden. Aber schon am 10. Betr.-Tag fiel der Umsatz bis auf 72 % ab und zeigte weiterhin fallende Tendenz. Sowohl Ausbeute als auch Qualität der Produkte aus diesem Versuch waren wesentlich schlechter als beim Eisenkontakt in Ofen 11; denn Benzinnengen bis zu 60 Gew. % der flüss. Produkte sind unerwünscht, Olefingehalte im Benzin mit 43 % und in Öl mit 26 % sind zu niedrig. Die beiden Kontakte unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch den Kieselgurgehalt. Ofen 11 enthält einen Eisenkontakt mit 50 Kieselgur auf 100 Eisen, während der Doppelrohrföfen 15 einen Kontakt von 75 Kieselgur auf 100 Eisen hat.

Obh.-Holtten, den 10. August 1943.
Abt. DVA. Hr./Wg.

Herrn Professor M a r t i n .

000870

Betr.: Monatsbericht Juli 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

Im abgelaufenen Berichtsmonat konnte der im Oktober vorigen Jahres aufgenommene Wassergaskreislauf-Dauerversuch über 6 Monate zum Abschluss gebracht werden. In der letzten Periode war das Ergebnis hinsichtlich Ausbeute und Charakter der Produkte infolge der zu hohen, aber notwendig anzuwendenden Temperatur nicht gut. Bei normaler Belastung des Ofens und einer Temperatur von 2250°C wurde in dieser letzten Versuchsphase, d.h. im 6. Versuchsmonat, nur 58,6 % vom CO+H₂ umgesetzt, wobei die Ausbeute an flüssigen Produkten 68,4 g und die an Gasol 22,8 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) betrug. Rund 16 % vom umgesetzten CO waren Methan, wohingegen in der 5. Periode bei einer Belastung von 1,13 und einer Durchschnittstemperatur von 217,7°C nur 12,6 % vom umgesetzten CO an Methan gebildet wurden. Im Durchschnitt wurden in den 6 Monaten dieses Dauerversuches das gesteckte Ziel hinsichtlich der Belastung und des Umsatzes erreicht:

Belastung	1,19 nach Vol.
Kreislauf	1 + 3
Temperatur i. β °C	213
CO+H ₂ -Umsatz %	63
Ausbeute an flüss. PP	90,2 g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)
" " Gasol	16,2 " " (")
Gesamtausbeute	106,4 g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)
Paraffin oberh. 320°C	20 Gew.% vom Flüssigprodukt.

Einzelresultate aus diesem Dauerversuch werden demnächst in einem besonderen Bericht zusammengefaßt und den Resultaten aus anderen Versuchen bei geringerer Belastung des Ofens gegenübergestellt. Jedenfalls wurde das gesteckte Ziel hinsichtlich der Kontaktleistung über 6 Monate mit einem Umsatz von 280.000 Nm³ CO+H₂/m³ Kontakt erreicht.

2. Eisensynthese:

- a) Die Erforschung eines TT-Eisenkontaktes im Dauerbetrieb wurde im vergangenen Monat weiter in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - durchgeführt. Der Ofen brachte bei normaler Belastung mit Wassergas im Kreislauf unter einem Gasdruck von 10 atü und einer Temperatur von 214/219°C rd. 55 % CO+H₂-Umsatz, wobei die Ausbeute an flüssigen Produkten in der Größenordnung von 55 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) war. Der Ofen ist nun 85 Tage alt. Siedelage und Charakter der Produkte zeigten bis heute wenig Veränderung. Der Paraffingehalt lag, solange die Temperatur des Ofens 214°C war, zwischen 33 u. 35 Gew.% der flüss. PP und blieb 70 Betriebstage praktisch unverändert.

000871

Jedoch eine notwendig werdende Temperaturerhöhung des Ofens zur Aufrechterhaltung des Umsatzes auf 219°C, bedingte Abfall des Paraffingehalts auf 27 - 29 Gew.% der Flüss.PP.

Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten ist wesentlich höher als bei den früheren Paraffinkontakten, was sich besonders in der Polymerisation des Produktes zu Schmieröl bemerkbar macht.

- b) Die weitere Erprobung eines anderen TT-Kontaktes im Doppelrohrföfen 15 wurde nach 14-tägigen Betrieb eingestellt, da der hier eingesetzte Kontakt für den als Versuchsziel gesetzten 75 %igen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz schon im Anfang Höchsttemperatur von 225°C erforderte.

Der Kontakt wurde zum Zwecke der Entleerung mit Schwerbenzin 160 - 250°C siedend 5 mal bei 140°C durch Extraktion entparaffiniert, wobei 72 Gew.% bez. auf den eingefüllten Frischkontakt, an Kontaktparaffin herausgebracht wurden. Die Trocknung wurde mit entspanntem Wasserdampf von 0,3 atü bei einer Ofentemperatur von 200°C durchgeführt. Der Ofen war in kürzester Zeit ohne Schwierigkeit restlos entleert, der Kontakt war nur schwach pyrophor.

3. Erprobung neuer Ofenkonstruktionen:

Der Horizontal-Lamellenofen - Ofen 16 - wurde mit Normal-Kobaltkontakt gefüllt und mit CO -reichem Kreislaufgas, so wie später die Wassergaskreislauf-Synthese über Kobaltkontakt in Betrieb zu setzen ist, angefahren. Über Ergebnisse kann erst später mitgeteilt werden.

Ddr.: Hg.,

A.

Osn.-Holten, den 7. September 1943.
Abt. DVA. Hr./Wg.

Herrn Professor M a r t i n .

000872

Betr.: Monatsbericht August 1943 der Druckversuchsanlage.

1. Eisensynthese:

Der in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzte
TZ-Eisenkontakt wurde 90 Tage unter den großtechnisch möglichen
Bedingungen - Gasdruck 10 atü, Temperatur unterh. 225°C = 25 atü -
betrieben und brachte hierbei folgendes Durchschnittsergebnis:

Belastung	1,00	
Kreislauf	1 + 2,5	
Gasdruck atü	10	
Temperatur °C	207 - 219 im Ø 214,5	
CO+H ₂ -Umsatz %	53	
CO+H ₂ -Verfl.-Grad	44	
Ausbeute an flüss.PP.	54,3 g/Nm ³	Nutzgas (CO+H ₂)
— " " Gasöl	19,2 " "	" "
Gesamtausbeute	73,5 g/Nm ³	Nutzgas (CO+H ₂)
H ₂ /CO-Verbrauch	rd. 1,0	

Siedelage der flüss.PP.

Bi	- 200°C	47,2 Gew.%
Öl	200 - 320°C	18,0 "
WP	320 - 460°C	16,5 "
HP	oberh. 460°C	18,3 "
Ges.-Par.	" 320°C	34,8 "

Olefine "SPL"

im Bi	- 200°C	62,5 Vol.%
" Öl	200 - 320°C	42,0 "

Dieser Kontakt brachte mehr O₂-haltige Produkte als frühere
Paraffinbildende Eisenkontakte. So wurden beispielweise
2,45 g/Nm³ CO+H₂ wasserlösliche Produkte festgestellt, die zu
25 % in Reaktionswasser und zu 75 % in der Aktivkohle gefunden
wurden. Dementsprechend war die Ausbeute an Schmieröl aus der
Fraktion 6C - 200°C, selbst bei einem Olefingehalt "SPL" von
60 - 63 %, nur 29 %. Wenn auch Umsatz, H₂/CO-Verbrauch und
Ausbeute nicht befriedigend sind, so muß doch betont werden,
daß erstmalig mit Eisenkontakt bei nur 10 atü Gasdruck und
unterh. 225°C hinreichend konstant 3 Monate gearbeitet werden
konnte.

b.w.

Wir haben zur Orientierung über den Einfluß des Gasdruckes bei diesem Kontakt nach Abschluß des eigentlichen Versuches - 90 Tage - den Gasdruck auf 20 atü erhöht, wobei aber die zuletzt gefahrene Temperatur von 219^oC beibehalten wurde. Hierbei zeigte sich folgendes: In den ersten 10 Tagen unter 20 atü war der CO+H₂-Umsatz 67 %, die Ausbeute an flüss. Produkten 62 g/Nm³ Nutzas, der Paraffingehalt oberh. 320^oC siedend nach Engler 24,5 Gew.%, wohingegen in den letzten 10 Tagen unter 10 atü der CO+H₂-Umsatz 51,8 %, die Ausbeute an flüss. Produkten 52,3 g/Nm³ Nutzas, der Paraffingehalt oberh. 320^oC siedend nach Engler 24 Gew.% betrug. Hieraus kann man folgern, daß die Gasdruckerhöhung von 10 auf 20 atü eine Umsatzsteigerung von 51,8 auf 67 %, d.h. um 29 % mit sich brachte, wobei aber der Paraffingehalt nicht anstieg und die Verflüssigung auch nicht besser wurde, sondern nach den hier aufgeführten Daten sich eher noch verschlechterte, was vielleicht durch die Bildung größerer Mengen O₂-haltiger, wasserlöslichen Produkte bedingt sein kann; sie wurden aber nicht genau ermittelt.

2. Erprobung neuer Ofenkonstruktionen:

Der Horizontal-Lamellenofen 16
- gefüllt mit Normal-Kobaltmischkontakt - konnte mit CO-reichem Kreislaufgas gut angefahren werden und brachte im Mittel über 17 Betriebstage bei einem CO+H₂-Umsatz von 60,5 % 97 g flüss. PP/Nm³ Nutzas, die einen Olefingehalt "SPL"

im B1 - 200^oC von 51 %
und "Öl 200 - 320^oC " 30 %

zeigten. Dieser Olefingehalt ist, verglichen mit den Daten aus Versuchen in Röhrenöfen vertikaler Bauart in beiden Fraktionen, d.h. sowohl im Bensin- als auch im Ölanteil, um mindestens 7 Punkte geringer. Es bleibt abzuwarten, was die Weiterverarbeitung der Produkte bringt.

Obh.-Holten, den 9. Dezember 1943.
Abt. DVA, Hg.

000874

Herrn Professor Dr. M a r t i n

Betr.: Monatsbericht September - Oktober 1943
der Druckversuchsanlage

1.) Eisensynthese:

Der TT-Eisenkontakt, eingesetzt in 14 mm Röhrenofen Nr. 11, wurde in den beiden Monaten unter einem Gasdruck von 20 atü, einer Temperatur von 219 - 225°C, im ϕ 225°C, im Kreislauf 1 + 2,5 betrieben und brachte hierbei bis Ende Oktober - in 75 Tagen - folgendes Durchschnittsergebnis:

CO+H ₂ -Umsatz	65 %
Ausbeute an flüss. PP.	61 g/Km ³ Nuttgas (CO+H ₂)

Wenn auch Umsatz und Ausbeute nicht befriedigen, so muß doch hervorgehoben werden, daß auch dieser TT-Eisenkontakt wie andere paraffinbildende Fe-Kontakte (arbeitend zwischen 240 u. 260°C) die Eigenschaft hat, über lange Zeit bei gleichbleibender Temperatur gleichen Umsatz zu bringen.

Über das Ergebnis in 90 Tagen bei einem Gasdruck von 10 atü wurde im Monatsbericht August 1943 berichtet. Die hier aufgeführten Daten beziehen sich auf die Fahrweise unter 20 atü in nachfolgendes 75 Tagen, d.h. vom 91. - 165. Betriebstag. Der Ofen war Ende Oktober 1943 5 1/2 Monate alt. In der Siedelage der Produkte war bei der Fahrweise unter 20 atü gegenüber 10 atü kein Unterschied festzustellen, d.h. es entstand nicht mehr Paraffin. Auch war der Verflüssigungsgrad unter 20 atü nicht höher. Jedoch die Umsatzsteigerung von 53 auf 65 % bei der Druckerhöhung von 10 auf 20 atü ist bedeutend und verdient deshalb besonders erwähnt zu werden, weil es scheinbar eine Eigenart des Eisenkontaktes ist, bei höheren Gasdrücken - um 20 atü - Umsatz zu bringen, wie diese vom Kobaltkontakt her unter Gasdrücken von 5 - 10 atü bekannt sind. Hier werden die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten, d.h. der Konvertierung des CO zu CO₂ am Eisenkontakt und der H₂O-Bildung am Kobaltkontakt für die ungleichen Umsetzungsgrade beider Kontakte die Ursache sein.

2.) Erprobung neuer Ofenkonstruktionen unter Einsatz von Kobaltkontakt.

Ofen 16 - Horizontal-Lamellenofen - wurde unverändert mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 bei einer Temperatur von 206 - 215°C betrieben und brachte hierbei folgendes Ergebnis:

Durchschrift

b.w.

000875

CO+H₂-Umsatz 58,6 %
 Ausbeute an flüss. PP. 96,2 g/Nm³ Reingas (CO+H₂)

Olefine "SPL"
 im Öl - 200°C 50 Vol.-%
 im Öl 200 - 320°C 28 "

Aus dem bisherigen Ergebnis dieses Versuches kann abgeleitet werden, daß dieser Ofentyp hinsichtlich der Qualität der Produkte - Olefine - gegenüber einem Vertikal-Röhrenofen Nachteile zeigt, denn diese Olefingehalte liegen gegenüber unseren früheren Versuchen bei gleichen Umsätzen um mindestens 7 Punkte niedriger.

Das beim Wiederanfahren nach einem Stillstand auftretende schwarze Paraffin ist mit Sicherheit auf die Bauart des Ofens zurückzuführen, denn dieses schwarzlaufende Paraffin wurde bei Röhrenöfen in unseren bisherigen Wassergas-Kreislaufversuchen über Kobaltkontakt nur in den ersten 3 Betriebswochen beobachtet, niemals aber wie hier nach 80 Tagen Laufzeit.

Am 1. November 1943 übernahm Herr Dr. D a h m die Druckversuchsanlage.



Ddr.: Hg.

Oberhausen-Kolten, den 26. Januar 1943
Abt. DVA

Herrn Professor Dr. M a r t i n

000876

Betrifft: Monatsbericht November-Dezember 1943
der Druckversuchsanlage.

Zur Einarbeitung in die Anlage wurden bis zur Aufstellung eines neuen Versuchsprogramms die alten Versuche übernommen, die im Wesentlichen als abgeschlossen zu betrachten sind. Es liefen zwei Versuche:

- 1) T.T.-Eisenkontakt im 14 ^m/_m Glattrohfen,
- 2) ein Normal-Kobaltkontakt in einer besonderen Ofenkonstruktion.

Der Eisenkontakt war nach seinen ca. 4.000 Laufstunden und 225°C am Ende seiner Leistung angekommen und bot mit ca. 50 % Umsatz kein zufriedenstellendes Resultat, um als Ersatz für Kobaltkontakte in die Mitteldrucksynthese eingesetzt werden zu können.

Durch besondere Betriebsverhältnisse bedingt, mußte die Temperatur um ca. 15 - 20°C abgesenkt werden. Der Ofen wurde daher nur mit ca. 80 % Frischgas belastet. Bei diesen Betriebsverhältnissen zeigte es sich, daß der Kontakt nunmehr in anderer Weise aufarbeitet. Die nebenherlaufende Konvertierungsreaktion ging stark zurück, die CO₂-Neubildung verringerte sich dementsprechend, das im Kreislauf zurückgeführte Gas enthielt weniger H₂, die CO-Konzentration am Kontakt stieg also an. Als Folge stieg der Paraffinanteil ferner der prozentuale Olefingehalt, aber auch der Anteil an O-haltigen Produkten und somit die Säure- und Verseifungszahl. Das Restgas hat natürlich auch eine andere Zusammensetzung, der ganze Reaktionsverlauf gleicht mehr einem von den Kobaltkontakten her gewohnten Bild. Bei Steigerung der Temperatur stellt sich der alte Zustand wieder ein. Man hätte also durch vorsichtige Führung von Temperatur und Belastung beim Fe-Kontakt die Möglichkeit CO und H₂ in einer ganz bestimmten Weise aufzuarbeiten. Dies wäre von besonderem Interesse, wenn man ein bestimmtes Restgas haben will, um beispielsweise in zweiter Stufe einen Kobaltkontakt zu betreiben.

000877

Sonst wäre zu diesem Versuch noch zu bemerken, daß der Kontakt - wenn auch bei zu geringem Umsatz - außerordentlich konstant arbeitete und eine Laufzeit von 6.000 Stunden erreichte. Es wurden Vorbereitungen getroffen, einen neuen Ti.-Fe-Kontakt einzusetzen, doch wurde der Kontakt in der Berichtszeit nicht angeliefert.

Zur Klärung der Betriebsverhältnisse beim Anfahren von Kobalt-Kontakten mit Wassergas im Kreislauf wurden Anfahrversuche durchgeführt. Insbesondere sollte festgestellt werden, unter welchen Bedingungen ein "Schwarzlaufen" des Paraffins eintritt und wie dieses gegebenenfalls zu beseitigen ist. Bei einem Neuversuch im Doppelrohröfen konnte trotz vieler Stillstände in der ersten Anfahrperiode kein Schwarzlaufen beobachtet werden. Der Kontakt war vor dem Anfahren einer thermischen Vorbehandlung unterworfen worden. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Ofen 16 - Lamellenofen mit quergeführtem Gasstrom - lief bei Übernahme "schwarz". Es wurde versucht, mit einfachen Mitteln, die auch im Großbetrieb durchführbar sind, das "Schwarzlaufen" zu beseitigen. Eine Veränderung von Belastung und Temperatur brachte keinen Erfolg, ebenso führte eine energische Hydrierung nur zu einer teilweisen Besserung. Nach Zugabe einer organischen Base in ganz geringen Mengen konnte das Schwarzlaufen beseitigt werden. Da der Kontakt schon sehr alt und inaktiv war, müßte der Versuch evtl. bei einem jüngeren Kontakt nochmal durchgeführt werden, um festzustellen, daß durch diese Zugabe keine Aktivitätsbeeinflussung stattfindet. Im übrigen scheint das hartnäckige "Schwarzlaufen" bei diesem Kontakt auf die besondere Ofenkonstruktion zurückzuführen sein.

51

Obh.-Holten, den 9. März 44
Abt. DVA. RS.

Herrn Professor Dr. M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Januar-Februar 1944
der Druckversuchsanlage.

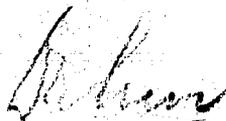
1.) Im normalen Doppelrohröfen wurden noch einige Anfahrversuche mit Wassergaskreislauf bei Kobalt-Kontakt durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von unverdünntem Wassergas das Anfahren Schwierigkeiten verursachte. Die Kontakte sind bei dieser Anfahrmethode außerordentlich labil und neigen zum „Durchgehen“. Erst nach ca 14 Tagen wird ein stabiler Betriebszustand erreicht. Die Produkte hatten die übliche Zusammensetzung und Qualität, sie werden zur Durchführung von Schmierölsynthesen an die Ölversuchsanlage abgegeben. Bei der Entleerung des Ofens traten wie zu erwarten erhebliche Schwierigkeiten auf. Es empfiehlt sich hiernach das Anfahren mit Wassergas zu vermeiden, und zunächst vom Restgas auszugehen, dem nach und nach Wassergas beigemischt werden kann.

2.) Es werden Kontakte aus der normalen Produktion geprüft, die einen um 10 % verringerten Kobaltgehalt hatten. Die Kontakte werden unter den Bedingungen unserer Großanlage sowohl für Normaldruck als auch für Mitteldruck untersucht. Der Druckofen ist noch nicht über seine Anfahrzeit hinaus, eine Beurteilung ist noch nicht möglich. Der Normaldruckofen hat eine Laufzeit von ungefähr 25 Tagen. Verglichen mit Öfen aus der Großanlage ist das bis heute gewonnene Bild nicht günstig. Die Temperatur liegt bei 190°, um bei normaler Belastung die in der 1. Stufe der Großanlage übliche 60 % CO/H₂ Umsatz zu erreichen. Die Methanbildung liegt mit ca 14 % über dem Durchschnitt der Großanlage und hat steigende Tendenz. Die Beobachtungszeit ist noch zu kurz, um diesen Kontakt endgültig zu beurteilen, doch scheint eine Verschlechterung der Kontaktqualität, wenigstens in diesem Fall, unverkennbar zu sein.

3) In der Berichtszeit wurde auch der neue Tieftemperatur-Eisenkontakt in Betrieb genommen. Die Untersuchung wird im 14 m/m Glattrohröfen durchgeführt. Es handelt sich hier im wesentlichen darum festzustellen, ob dieser Kontakt bei einer oberen Temperaturgrenze von 225° befriedigende Ergebnisse gab. Anfangs mußte die Temperatur erheblich gesteigert werden.

Bei 219° trat dann eine Stabilisierung ein. Der Ofen verhält sich nun außerordentlich stabil und konnte ohne weitere Temperatursteigerung bis jetzt weiterbetrieben werden.

Die Laufzeit beträgt jetzt ca 700 Stunden. Bei 9 atü Gasdruck und einem Kreislauf von 1 + 3 wurden 70 % CO/H₂ Umsatz erzielt. Hierbei ergibt sich ein gemessener Produktenanfall von ca 100 g/m³ Nutzgase. Die Methanbildung liegt mit ca 5 % außerordentlich niedrig. Es fallen an Produkten ca 50 % Paraffin und je 25 % Ölkondensat und Benzin an. Die Gasolbildung ist mit ca 8 - 10 g/m³ Wassergas als niedrig anzusprechen. Alle Resultate stimmen bis jetzt mit den Ergebnissen des Forschungslabor gut überein.



Ddr.: Dr. Hagemann,

Herrn Professor Dr. Martin.

000880

Betr.: Monatsbericht März 1944 der Druckversuchsanlage.

1. Anfahrversuche mit Wassergas im Kreislauf.

In der Reihe der Anfahrversuche wurde ein Kobalt-Kontakt eingesetzt, der von der Katorfabrik hergestellt war und einen um 10 % verminderten Kobaltgehalt aufwies. Der Anfahrversuch wurde im normalen Doppelrohrföfen ausgeführt. Er wurde mit Wassergas im Kreislauf angefahren und zwar gemischt mit $\frac{1}{4}$ Frischgasbelastung. Im Verlauf von 10 Tagen wurde die Belastung auf das normale Maß erhöht. Unter den angeführten Betriebsbedingungen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Belastung	0,25 - 1,0
Kreislauf	1 + 3
Gasdruck	9 atü
Temperatur °C	171 - 206
Betriebsdauer	850 Std.
CO+H ₂ - Umsatz	60 %
Ausbeute an flüss.PP.	100g
" " Gasöl	10 - 11 g/Nm ³
CH ₄ bes. CO Ums.	7,2 %
<u>Siedelage der flüss.PP.</u>	
B1 - 200°C	45 % Gew.
Ö1 200 - 300°C	30 % "
Par. - 320°C	24 % "
<u>Olefine "SPL"</u>	
im B1 - 200°C	60 % Vol.
" Ö1 200 - 300°C	40 % "

Die erzielten Resultate stimmen im Wesentlichen mit denen überein, die früher bei normalen Kobalt-Kontakten erhalten wurden. Es zeigte sich jedoch auch hier wieder, wie bei den vorhergegangenen Versuchen, daß ein Anfahren mit reinem Wassergas nicht möglich ist. Die hohe CO-Konzentration führte auch hier wieder zu C-Ausscheidung und zur Verstopfung des Ofens. Rein gasanalytisch ließ sich der Prozess nicht nachweisen. Auch am registrierenden Gerät ließ sich kein Anzeichen für ein „Durchgehen“ erkennen, die Produktion zeigte keine fallende Tendenz, lediglich der Differenzdruck im Ofen ließ eine Verlegung des Kontaktes erkennen.

Beim Öffnen des Ofens wurde dann festgestellt, daß die Kohlen-
 Ruhrchemie Aktiengesellschaft
 Störichscheidung durch den ganzen Ofen bis zum unteren Rohrboden
 Oberhausen-Höfen
 ging.

Es ist also nach den bis jetzt entwickelten Anfahrmethoden nicht
 möglich einen Kobalt-Kontakt unmittelbar mit Wassergas in Betrieb
 zu nehmen. Eine vorherige Behandlung mit CO-ärmeren Gas (Restgas)
 ist auch bei etwas verdünnteren Kontakten erforderlich. Der Versuch
 wurde abgesetzt, die Entleerung bereitet die zu erwartenden
 Schwierigkeiten.

2. Erprobung der von der Katorfabrik hergestellten Kontakte mit vermindertem CO - Gehalt.

Es sollte festgestellt werden, ob die etwas verdünnteren Kontakte
 stärkere Abweichungen von der üblichen Verflüssigung und von der
 Qualität der Produkte erbringen. Zur schnellen Orientierung sind
 zunächst einige Kursversuche vorgesehen worden.

Bis jetzt liegen folgende Ergebnisse vor:

1. Kontakt mit geringer Senkung der Co-Konzentration (-10%)

a) Normaldruck

unter Betriebsbedingungen: der Großanlage

Versuchsdauer: 5 Wochen

Keine Änderung in der Qualität
 der Produkte

etwas schlechtere Verflüssigung

b) Mitteldruck

der Olefinsynthese

4 Wochen

keine Änderung in
 Verflüssigung u.

Qualität der Prod.

2.) Kontakte mit stärkerer Senkung der Co-Konzentration (-30%)

Die Versuche laufen erst wenige Tage u. lassen noch keine Beur-
 teilung zu, eine starke Abweichung vom Verhalten der Normalkontak-
 te sind jedoch bis jetzt nicht zu erkennen.

Im Anschluß an diese Kursversuche sind Dauerversuche vorgesehen,
 die letzten Endes die Brauchbarkeit der Kontakte entscheiden.

3.) Eisensynthese:

Der zum Betrieb in den Mitteldruckanlagen vorgesehene Eisenkon-
 takt, der nach Angaben des Forschungslabors in der Katorfabrik
 hergestellt wurde, ist seit 1800 Stunden in Betrieb. Die Betriebs-
 bedingungen sind so gestellt, daß der Kontakt in den bestehenden
 Anlagen nach Fertigstellung des Kreislaufbetriebes eingesetzt
 werden kann.

Zur Charakterisierung der außerordentlich konstanten Betriebs-
 eigenschaften des Kontaktes sind die Bedingungen u. Ergebnisse
 zu Beginn des Versuches u. nach 1800 Stunden im folgenden
 gegenübergestellt.

	218,6°	218,6°
Gasdruck	9 atü	9
Kreislauf	1 + 3	1 + 3
Belastung	1,0	1,0
CO + H ₂ - Umsatz	69 %	64 %
CH ₄ bez.auf CO-Umsatz	4,2 %	4,6 %
Ausbeute an fl.PP	100 g/Nm ³	89 g/Nm ³
Gasol	10 g/Nm ³	12 g/Nm ³
H ₂ /CO Verbrauch	1,0	1,0
Produkte:		
Benzin - 200°	29 %	27 %
mit Olefine	67 %	70 %
Öl 200-320°	19 %	20 %
mit Olefine	40 %	50 %
Paraffin	52 %	53 %

Das Paraffin besteht zu ca. 70 % aus Hartparaffin (abh. 460° sied.) und ist leicht gelblich gefärbt.

Da auch hier wieder festgestellt werden konnte, daß das CO-H₂ Verbrauchsverhältnis von Belastung und Temperatur abhängig ist, wurden diese Bedingungen so gewählt, daß ein Endgas resultiert, mit dem sich eine Kobalt-Niederdruckanlage ohne weiteres betreiben läßt.

Es ist noch besonders hervorzuheben, daß der Eisenkontakt gegenüber Kobalt-Kontakt wesentlich unempfindlicher ist, das gilt sowohl für das Anfahren als auch für den Betrieb. Durch Strom- und Gasausfälle traten in der Versuchszeit 13 Stillstände auf.

Die sonst übliche Verschlechterung der Produkte nach einer längeren Betriebsperiode trat bis jetzt nicht ein, es ist eher ein leichter Anstieg des Olefingehaltes zu erkennen. Die mit der Fraktion 60 - 200° durchgeführten Schmierölsynthesen deuten auf Vermehrung und konstitutionelle Verbesserung der Olefine. Die Ausbeute von n - Öl stieg von 33% auf 46 % an. Die Viskositätssteigerrhöhe fiel von 1,70 auf 1,62 innerhalb der Versuchszeit.

Allgemein:

Um die Mängel, die durch Fehlen an geeignetem Personal im Betrieb auftreten, wenigstens teilweise auszugleichen, wurden Teile der Anlage auf vollautomatischen Betrieb umgestellt. Da diese Maßnahmen sich bewährt haben, ist vorgesehen auch die übrigen Teile der Anlage, im Rahmen der heute noch vorhandenen Möglichkeiten, zu verbessern.

Ddr. Dir. Dr. Hagemann

000883

20. Mai 1944.

Herrn Professor Dr. Martini.

Betr.: Monatsbericht April 1944 der Druckversuchsanlage.

1. Die Versuchsreihe mit Kontakten, deren Kobaltgehalt herabgesetzt war, wurde fortgesetzt. Es wurden bis jetzt zwei Kontakttypen zum Einsatz gebracht, die einmal einen um 10%, das andere mal einen um 30% verringerten Kobaltgehalt aufwiesen. Über die ersteren wurde bereits berichtet. Unter den Bedingungen der Normalsynthese trat keine Änderung in der Zusammensetzung der Produkte, wohl aber eine unverkennbare Tendenz zu höherer Vergasung auf; alles bezogen auf die Durchschnittswerte unserer Grossanlage. Unter den Bedingungen der Olefinsynthese (Mitteldruck, Wassergaskreislauf) war innerhalb der kurzen Versuchszeit von 4 Wochen keinerlei Abweichung von den Ergebnissen zu erkennen, die mit normalen Kontakten durchgeführt wurden.

In der Berichtszeit wurden nun die um 30% im Kobaltgehalt verringerten Kontakte in Kurzversuchen eingesetzt, und zwar wurde ein und dieselbe Kontaktcharge, die auch von der Katorfabrik hergestellt worden war, wiederum unter den Bedingungen der Normal- und der Olefinsynthese geprüft. Unter den Bedingungen der Normalsynthese zeigte sich fast das gleiche Resultat wie bei den oben beschriebenen Versuchen, d.h. die Qualität der Produkte hat sich auch hier nicht verändert bei fast gleichbleibender hoher Methanbildung. Die nur zu einer vorläufigen Orientierung dienenden Kurzversuche unter Normaldruck können erst dann endgültig beurteilt werden, wenn der im Anschluss vorgesehene Versuch mit Normalkontakt durchgeführt worden ist, da die Versuche in einem nicht ganz typgerechten Ofen durchgeführt werden mussten.

Völlig überraschend waren dagegen die Resultate, die mit derselben Kontaktcharge unter den Bedingungen der Olefinsynthese

erzielt wurden. Bei der für diese Betriebsart relativ niedrigen Temperatur von 200°C , konnte bei den üblichen Betriebsbedingungen ein Umsatz von 70% bei ausserordentlich niedriger Vergasung (unter 5% bez. auf CO-Umsatz) erzielt werden. Es ergab sich hieraus im einstufigen Betrieb eine Ausbeute von 130 - 140 g/nom an gewogenem flüssigen Produkt. Ebenso auffallend ist die Zusammensetzung der Produkte. Die Verdünnung des Kontaktes hatte nicht, wie zu erwarten eine Verschiebung nach den leichten Produkten im Gefolge, es trat vielmehr eine erhöhte Paraffinbildung auf. Der Olefingehalt ist unverändert hoch. Die einzelnen Daten sind aus der anliegenden Tabelle zu ersuchen. Da erst eine Betriebszeit von ca. 500 Stunden erreicht ist, muss abgewartet werden, ob der Versuch in Zukunft in derselben Richtung weiterläuft, aus demselben Grunde können auch noch keine Resultate über das Ausbringen und die Qualität von Schmierölen aus dem Olefinen mitgeteilt werden.

2. Eisensynthese:

Der zum Ersatz von Kobaltkontakt in den Mitteldruckanlagen vorgesehene Eisenkontakt hat nun eine Betriebszeit von 2600 Stunden hinter sich. Die Ergebnisse sind fast unverändert. Da der Umsatz etwas fallende Tendenz zeigte, wurde die Belastung von 1,0 auf 0,8 gesenkt. Der Umsatz konnte so auf 65 - 70% gehalten werden, die Temperatur liegt z. Zt. bei $218,6^{\circ}\text{C}$. Die Qualität der Produkte ist unverändert, das Paraffin ist schwach gelblich gefärbt. Die Betriebsdaten und Ergebnisse sind aus der Anlage zu ersuchen.

Es erscheint nach dem ganzen bisherigen Verhalten wahrscheinlich, dass sich der Versuch innerhalb der durch die Auslegung der Grossanlage gesetzten Grenzen noch längere Zeit wird fortführen lassen. Es muss jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, dass der Versuch nicht in einem typgerechten Ofen durchgeführt werden konnte. Der Versuch im typgerechten Doppelrohrföfen, als Vorprobe zu unserem Grossversuch gedacht, steht immer noch aus, da die Katorfabrik den Kontakt bis heute nicht geliefert hat.

Ddr. Dir. Dr. Hagemann.

gez. Dahm

000885

Anlage zum Monatsbericht D V A April 1944.

1.) Prüfung von verdünnten Kobaltkontakten:
(Kobaltgehalt um 30% vermindert)

unter den Betriebsbedingungen

a. der Normaldruckanlage

b. der Olefinsynthese

Temperatur	187°	200
Gasdruck	norm. (sy.-gas)	9 atü
Betriebsalter	900 St.	500 St.
Kreislaufverhältnis	---	1 + 3
Belastung	1,0	1,0
Umsatz (CO+H ₂)	65%	70%
CH ₄ bez. auf CO	18-19%	3-4%
Ausbeute an fl. PP	70-75 g/Nm ³	135-140 g/Nm ³
Siedelage:		
B1 -200° C	66%	29%
O1 200-320°	25%	28%
Über 320° sied.	9%	43%
Olefine SPL		
-200°	23%	70%
200-320°	7%	52%

2.) Eisenkontakt nach 2600 Betriebsstunden:

Temperatur	218,6°
Gasdruck	9 atü
Kreislauf	1 + 3
Belastung	0,8
Umsatz	68%
CH ₄ bez. a. CO-U	4,2%
Siedelage:	
-200°	27%
200-320	23%
Paraff. Üb. 320	50%
Olefine SPL	
-200°	70-72%
200-320°	50-55%

Bonn, den 24.5.44.

Herrn Direktor Dr. Hagemann.

000886

Betr. Monatsbericht der D.V.A.

Anbei überreiche ich Ihnen den Monatsbericht der D.V.A. Ich möchte noch besonders auf das Ergebnis der Prüfung des verdünnten Kontaktes unter den Bedingungen der Olefinsynthese hinweisen. Die Resultate erscheinen mir so bemerkenswert, dass ich vorschlage, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Es wäre vor allem festzustellen, ob der Versuch reproduzierbar ist, oder ob es sich um eine einmalige Leistung der Katorfabrik handelt. Der Versuch mit dem nur um 10% verminderten Kontakt scheidet zum Vergleich aus und müsste wiederholt werden, da ja hier versucht wurde direkt mit Wassergas anzufahren, was ja mit Schwierigkeiten verbunden war. - Der letzte Versuch mit dem stark verdünnten (1-30%) Kontakt wurde mit Restgas angefahren. - Ausserden wären Versuche anzustellen mit noch stärker verdünnten Kontakten, etwa mit halber Kobaltdichte. Sollten Sie mit diesem Versuchsprogramm einverstanden sein, so würde ich Sie bitten, Herrn Dr. Gehrke mit der Herstellung der Kontakte zu beauftragen. Der Eisenkontakt, der zum Einsatz in der Grossanlage vorgesehen war, sollte in der D V A einer Vorprüfung unterzogen werden. Es war bis jetzt immer noch nicht möglich mit dem Versuchen zu beginnen, da die Kontaktlieferung von einem Tag auf den andern hinausgeschoben wurde. Der einzig typgerechte Doppelrohröfen der Anlage wird seit einem Jahr für diesen Versuch in Bereitschaft gehalten. Zur besseren Abwicklung unseres derzeitigen Versuchsprogramms und zum einwandfreien Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen der Grossanlage wäre es wünschenswert, wenn noch ein oder zwei typgerechte Doppelrohröfen von ca. 500 ltr. Inhalt in der Anlage aufgestellt werden könnten, dafür könnte eine Reihe von Konstruktionen, die heute und in Zukunft doch nicht mehr interessieren, entfernt werden. Da Doppelrohrelemente vorhanden sind, dürfte der Zusammenbau der Öfen auch in der heutigen Zeit keine allzu grosse Schwierigkeiten machen. Sollten Sie mit diesem Vorschlag grundsätzlich einverstanden sein, so würde ich mich über das T B mit der Firma Molitor wegen der Lieferungs möglichkeit in Verbindung setzen.

gez. Dahm.