

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

05036

70

Empfänger:	17.11.1941
U. N. N.:	1242
Beaufw.:	

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Monatsbericht Oktober 1941 der Druckversuchsanlage.

1.) Olefinsynthese.

Die am frischen Kontakt vorliegenden labilen Verhältnisse können durch äußere Umstände, so z.B. durch Betriebsstillstände, in andere unerwünschte und nachteilige Zustände überführt werden. Bei allen Wassergaskreislaufversuchen der letzten Zeit wurden Kontaktbestandteile durch den Paraffingatsch bei Wiederanfahren nach einem Stillstand herausgetragen, wenn der Stillstand in den ersten Betriebstagen eintrat. Da die Ursachen hierfür im 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 R8stgur), wurde ⁷¹⁰bisher, 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 254 Betr.-Stunden, d.h. zu einer Zeit, als der Ofen abgeköhlt, 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

aufgegebene

Durchschrift

aufgegebene Stickstoffmenge war gleich der zuvor aufgegebenen Wassergasmenge, sodaß unter Kreislaufführung mechanisch gleiche Gassustände 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 stundenmäßige Probenahme des Paraffingases und die analytische Untersuchung der Restgasproben ließen keinerlei Veränderung erkennen, d.h. der Paraffingasgehalt blieb geblieben, der Verflüssigungsgrad nicht abgefallen. Auch zeigte die Siedelage des Gesamtproduktes in den darauffolgenden Tagen, außer der allgemeinen allmählichen Verschiebung zu den Leicht siedenden, 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 ^{49h}	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^{00h} auf Wassergas im Kreislauf umgestellt und die Temperatur stündlich um 0,5 atü erhöht, sodaß 20 Betr.-Stunden nach dem Wiederanfahren die zuletzt gefahrene Betriebstemperatur von 198,9⁰C erreicht war. Der anfallende Paraffingatsch war weiß, Verflüssigungsgradabfall und Siedelageverschiebung waren auch hierbei nicht festzustellen. Hiermit ist gezeigt worden, daß 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 198,9⁰C begonnen:

Der Ofen wurde stillgesetzt, gasseitig gesperrt und in der Temperatur oberhalb 195,4⁰C gehalten. In 4 1/2 Stunden fiel der Gasdruck von 7 auf 6,4 atü, infolge anhaltender Aufarbeitung bis zum weitgehenden H₂-Umsatz, ab. Dann wurde der Ofen wieder mit Wassergas im Kreislauf 1 + 1 angefahren und sofort auf die alte Temperatur von 198,9⁰C 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 Bensinanteil um rd. 5 Punkte, um die der Paraffinanteil oberh. 320⁰C siedend abfiel. Die nachteiligen Erackelungen machten sich somit nicht mehr voll bemerkbar. Die Ursache hierfür (weißes 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, daß der Ofen zunächst stillgesetzt, sofort entspannt und unter einem Endgasdruck von 0,2 - 0,3 atü über 1 Stunde gehalten wurde. Die Temperatur blieb unverändert bei 198,9⁰C 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-

Durchschrift

über

-4-

gegenüber Stillständen gezeigt war. Der Ofen ist z.Zt. 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 Benzinnengen 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 %, bez. 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 %, bez. auf das ungesetzte CO . Weitere Zahlenwerte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Belastung	1,01	2,01	2,84
Temperatur °C	246	266,5	280
CO + H ₂ -Umsatz %	72,1	68,3	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>Ausbente:</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.% Benzin im Ges.-Flüssigprodukt (nach Engler)	33	41	62

B.) In Ofen 14a, Drucklamellenofen von 4,5 m Länge, wurde der Eisenkontakt F.1480 des F.L. eingesetzt. Der Ofen wurde mit Wassergas im 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 umgesetzten CO. Der Ofen ist noch nicht abgesättigt, weshalb über Ausbente 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.

65041

- 3.) In Ofen 2, Kruppenofen mit sternförmigen Wärmeleitblechen, wird z.Zt. ein MD-Syntheseversuch mit Sygas ($CO : H_2 = 1 : 2$) im geraden Durchgang unter 7 atü als Versuch zum Vergleich für einen weiteren Versuch im gleichen Ofen, jedoch unter Einsatz eines frischen Kontaktes, über den Einfluß der Schwankungen von $H_2 : CO$ im Synthesegas, betrieben.



Ddr.: Hg.: ✓

A.