

FC

Sekretariat	
Eingang:	12.7.41
Lfd. Nr.:	643
Beantw.:	

Herrn Professor Hartmann.

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 /Horn.Vol.
Gasdruck	7 atü
Kreislauf	1 + 3
Temperatur	194 - 209°C im β 202°C
CO + H ₂ -Umsatz	70 %
Ausbeute an flüss.Prod.	108 g/Nm ³ Wassergas = 124 g/Nm ³ Wategas (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 - 450°C	19 "
Hartparaffin	oberh. 450°C	9 "
<u>Die Olefingehalte = SFL waren:</u>		
im Benzin	- 200°C	68 - 72 Vol.%
" Öl	200 - 320°C	47 - 50 " "

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

Die vorstehenden Daten erklärten 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 -Umsatz	62,7 %	70,0 %
prakt. CO + H_2 -Verfl.-Grad (ohne Gasol)	33,0 %	39,5 %
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 Bensen im Kreislauf, besonders im Hinblick auf den Charakter der Produkte, wird der Ofen jetzt abwechselnd 1 Woche mit Bensen und dann 1 Woche ohne Bensen im Kreislauf gefahren.

Größere Probenmengen wurden laufend zur analytischen Untersuchung, zur Schmierölherstellung, zur Herstellung von Oxo-Produkten 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 Er^3 Wassergas/127 Ltr. Fe-Kontakt

CO + H ₂ -Umsatz	75 %	
prakt. CO + H ₂ -Verfl.-Grad	52,2 %	(ohne Gasol)
Verbrauchsverhältnis H ₂ /CO	= 1,29	
Ausbeute an flüss. Prod.	103,0 g/Hm ³	Wassergas
	= 121,7 g/Hm ³	Nutzgas (CO+H ₂)
+ Gasol	12,9 g/Hm ³	" (")
Gesamtausbeute	114,6 g/Hm 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. 320-460°C Gew.%	Hartpar. über 460°C Gew.%	oberh. 320°C Gew.%
9.	17,5	14,6	20,6	47,1	57,9
23.	28,9	15,1	17,7	38,3	56,0
49.	36,2	19,5	20,6	23,5	44,3
60.	42,4	22,8	20,0	14,8	36,8
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. 460°C siedend, während der Ölanteil 200 - 320°C eine Anreicherung um 8 Gew.%, und der Weichparaffinanteil 320 - 460°C nur eine Minderung um 5,5 Gew.% vom Gesamtprodukt erfährt. Die gleiche Erscheinung wurde schon mit dem letzten Eisenkontakt (Ofen 11, 7. 7 Fullg.) 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.

dem 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 (RHStgur) 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 H_2 -reichere Drucksynthesegas der RB umgestellt, das CO u. H_2 in Verhältnis 1 : 1,6 enthält. Aber auch mit diesem Gas konnten trotz vorangegangener Temperaturerniedrigung bis auf 162°C und nachfolgender vorsichtiger Erhöhung keine wesentlich besseren Aufbereitungsverhältnisse geschaffen werden:

CO + H_2 -Umsatz	76,2 %
CO + H_2 -Verfl.-Grad	38,0 %

Wohl ging die Kohlenstoffabscheidung wesentlich zurück. Nach der CO + H_2 -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 + H_2 -Verfl.-Grad nur 38 % betrug.

Als Folgerung aus diesen Daten wurde der Ofen erneut mit einem Synthesegas im Kreislauf angefahren, das CO u. H₂ im Verhältnis 1 : 2 enthielt (derzeitiges ND-Synthesegas). Hierbei erreichte der Ofen bei einer Temperatur von 185°C einen CO + H₂-Umsatz von 87 %, wobei der CO + H₂-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 Aufarbeitungsdaten 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 % + H₂ = 53,0 % und Kreislauf 1 + 1,7, analytisch nicht mehr festgestellt.

Der Anfahrversuch wurde über seine gesamte Laufzeit (621 Betr.-Stdn.) 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 + H₂-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, H₂/CO, dem Verbrauchsver-

hältnis

Verbrauchsverhältnis entspricht, d.h. für Kobaltkontakt
 $CO : H_2 = 1 : 2$ und für den s.St. entwickelten Eisenkontakt
 $CO : H_2 = 1 : 1,25$ (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
HD-Synthese gemacht werden.

J. H. P.

Direkt. Hg. ✓
A.