

**Werkstoffchemie Aktiengesellschaft**  
Oberhausen-Holten

18

Obh.-Holten, den 11. August 1943  
Abt. DVA. Hr./Wg.

000183

Herrn Professor Dr. Martin,  
" Direktor Dr. Hagemann,  
" Dr. Roelen,

Sekretariat Hg.	
Eingang:	23.8.43
Lfd. Nr.:	788
Quartw.:	

je besonders.

Beiliegend den Bericht über einen paraffinbildenden  
Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrföfen.

*[Handwritten signature]*

Betr.: Paraffinsynthese mit Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrföfen 15.

Bei der Konstruktion von Kontaktföfen für die paraffinbildende Eisensynthese unter einem Gasdruck von 20 atü und Temperaturen bis zu 265°C = 50 atü Sattedampf ergaben sich Schwierigkeiten, weshalb es nahe lag, den bereits für die Kobalt-MD-Synthese verwendete Doppelrohrföfen so zu gestalten, daß er obigen Bedingungen für die Eisensynthese genügen wird. In Erkenntnis dieser Tatsache haben wir unter Verwendung normaler Doppelrohrföfen, wie diese für die Öfen der Kobalt-MD-Synthese in der Großanlage gebraucht werden, im Jahre 1941 einen Versuchsofen bauen lassen. Die Wasserein- u. -austrittsstutzen an diesem Ofen wurden so angebracht, daß die Rohrelemente mit den Rohrböden ganz von Wasser umspült sind, um so die Bildung von Dampfpolstern am oberen Rohrboden zu verhindern. Der Ofen wurde nach seiner Fertigstellung einer Druckprobe im Wasserraum von 80 atü unterzogen.

Im Zuge der Anfahrversuche für die Olefinsynthese wurde der Ofen aus kreislauftechnischen Gründen zunächst in seinem Volumen durch Aufschweißen eines Bleches auf den oberen Rohrboden verkleinert und dann zweimal mit Kobaltkontakt betrieben. Mit diesem verkleinerten Volumen von 154 Ltrn. erhielt der Ofen als 3. Füllung seinen ersten paraffinbildenden Eisenkontakt.

1. Kontakt:

Eingesetzt war ein Fadenkorn-Kontakt aus dem Forschungslabor mit der Kenn-Nr. 1775.

2. Anfahrt:

Der Ofen wurde, wie bisher alle vorangegangenen Eisen-Syntheseöfen, bei normaler Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 unter einem Gasdruck von 20 atü kalt angefahren und in der Temperatur stündlich um 1 atü bis 15 atü erhöht, sodann weiter stündlich 0,5 atü gesteigert, bis bei 25 atü = 225°C der gewünschte CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von über 70 % erreicht war.

Für den Kreislauf wurde das benzinhaltige Endgas nach der Kondensation entnommen und dem Frischgas vor dem Ofen wieder zugeführt, sodaß die A.K.-Anlage im Kreislaufstrom nicht mit eingeschlossen war.

### 3. Weiterer Versuchsverlauf:

Während die früheren Eisenkontakte schon in den ersten Tagen für den Umsatz von 75 % weit höhere Temperaturen, d.h. 240 - 250°C erforderten, dann aber bei dieser Temperatur monatelang bei gleichbleibendem Umsatz gefahren werden konnten, was von uns gerade für den Eisenkontakt als besonderes Charakteristikum herausgestellt wurde, zeigte dieser Kontakt hinsichtlich der Temperaturlage ein grundsätzlich anderes, jedoch kobaltähnliches Verhalten, indem zur Aufrechterhaltung des Mindestumsatzes von 70 % eine stete Temperaturerhöhung notwendig war:

So lag z.B. die Temperatur

in den ersten 5 Betriebstagen	bei	225 °C
bis zum 13. Betriebstag	"	230 °C,
" " 25. "	"	235 °C,
" " 43. "	"	240 °C

und mußte dann zur Beibehaltung des gewünschten CO+H<sub>2</sub>-Umsatzes von rd. 70 % auf 245°C erhöht werden.

Nachdem der Ofen abgesättigt war, betrug die Ausbeute an flüss. Produkten vom 11. - 20. Betriebstag 110,4 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas bei einem CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von 71,5 %; später jedoch, vom 21. - 30. Betriebstag, lag die die Ausbeute bei einem CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von 70,3 % bei 115,8 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas. Parallel hierzu stieg das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis von 1,21 auf 1,30 und die Paraffinbildung von 50 auf 60 Gew.% der flüssigen Produkte an.

Der Ofen wurde 77 Betriebstage alt, jedoch soll im Rahmen dieses Versuchsberichtes nur über die ersten 46 Betriebstage mitgeteilt werden. Von dieser Zeit ab wurde das benzinhaltige Endgas dieses Ofens als 2. Stufe-Gas über einen Eisenkontakt gleicher Qualität in Ofen 11 als 2. Stufe geschickt; über diesen Versuch wurde im Monatsbericht Oktober 1942 ausführlich berichtet.

Das Durchschnittsergebnis aus den ersten 46 Betriebstagen war:

Temperatur	°C	214 - 245, im Ø 235
Gasdruck	atü	20
Kreislauf		1 + 2,5
Belastung		1,00 nach Vol.
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz	%	71,8
Ausbeute an flüss.PP.		114 g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )
" " Gasol		10 " " ( " )
Gesamtausbeute		124 g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )
CO+H <sub>2</sub> -Verflüss.-Grad incl.Gasol		54,7 %
Benzin	- 200 °C	28,3 Gew.%
Öl	200 - 320 °C	17,7 "
Weichparaff.	320 - 460 °C	23,5 "
Hartparaff.	oberh. 460 °C	30,5 "
Gesamtparaff.	" 320 °C	54,0 "
Olefine "SPL" im Bl.	- 200 °C	61 Vol.%
" " " Öl	200 - 320 °C	50 " "

Weitere Daten sind im beilieg. Versuchsbericht aufgeführt.

Bemerkenswert ist das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis in den 46 Betriebstagen von 1,26, das genau dem Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO im Wassergas entspricht.

#### 4. Produkte:

- a) Zur Siedelage und zum Charakter der flüss.Produkte ist zu bemerken, daß hier die Daten auch wesentlich anders liegen, als bei früheren Eisenkontakten: Während z.B. in Ofen 11, 9.Füllg. (siehe Bericht vom 22.8.1941) und in Ofen 14a, 3.Füllg. ( " " " Juli 1942) gleich in den ersten Tagen große Paraffinmengen erzielt wurden, die aber mit Alterwerden des Kontaktes bei gleichbleibender Temperatur stetig abfielen, war hier das Bild, wie in der beilieg. Zahlentafel aufgeführt ist, gänzlich anders. Hier steigt z.B. nach Absättigung des Kontaktes der Paraffingehalt von 50 Gew.% der flüss.Produkte am 10.Betriebstag auf 60 Gew.% der flüss. Produkte bis zum 25.Betriebstag, wobei die Temperatur zur Aufrechterhaltung des Umsatzes von 230 auf 235 °C gebracht

gebracht wurde. Parallel hierzu stieg der Olefingehalt in den flüss. Produkten, so z.B. im Benzin - 200°C siedend von 46 Vol.% auf 64,5 Vol.% und damit die n-Öl-Ausbeute bei der Polymerisation der Fraktion 60 - 200°C von 29,7 % auf 40,2 %, wobei die VPH von 1,81 auf 1,67 abfiel. Die Beziehung Olefingehalt, Siedelage und Ausbeute ist uns bekannt und auch zu erklären, nur haben wir bei den bisherigen Eisenkontakten ihre Veränderungen in umgekehrter Folge beobachtet als diese bei dem hier beschriebenen Eisenkontakt festgestellt wurden, denn allgemein konnte man bisher sagen, daß Paraffingehalt und Ausbeute mit Alterwerden des Kontaktes abfielen. Streng genommen gilt diese Tatsache bei genauer Betrachtung der Zahlen-tafel auch für diesen Kontakt, denn am 45. Betriebstag liegt der Paraffingehalt bei 50,6 Gew.% der flüss. Produkte, die Schmierölausbeute bei 38,5 % und die VPH bei 1,77. Man kann daher hier nur von einem Optimum um den 25. Betriebstag sprechen, das wir bei früheren Eisenkontakten gleich in den ersten Tagen feststellen konnten, so wie es auch bei Kobaltkontakten unter Wassergas-Kreislaufführung bisher in unseren Versuchen beobachtet wurde.

Während die Farbe des Rohparaffingatsches schlechthin weiß war, zeigte eine genaue Betrachtung der Proben die in der Tabelle aufgeführten Farbtönungen; auch diese Erscheinung ist bei einem Eisenkontakt erstmalig.

b) Die Zusammensetzung des Gasols war wie bei früheren Eisenkontakten,

Propan	30 Gew.%	}	= 57	<	Propan	= 53 %
Propylen	27 "				Propylen	= 47 %
Butan	15 "	}	= 43	<	Butan	= 35 %
Butylen	28 "				Butylen	= 65 %

d.h. während im C<sub>3</sub> die gesättigten und ungesättigten Bestandteile zu fast gleichen Teilen enthalten sind, macht im C<sub>4</sub> das Ungesättigte rd. 2/3 aus.

Der C<sub>2</sub>-Gehalt wurde mit 2,7 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) festgestellt, wovon aber nur 0,6 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) Äthylen war.

Der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den gasförmigen  
KW ist wie folgt:

C <sub>1</sub>	=	0	%
C <sub>2</sub>	=	23	%
C <sub>3</sub>	=	47	%
C <sub>4</sub>	=	65	%

steigt als SPL im C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> auf rd. 70%, um dann mit steigender  
C-Zahl abzufallen.

5. Extraktion und Entleerung:

Der Kontakt wurde zum Zwecke der Entleerung viermal extrahiert  
und dann mit H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei 205°C getrocknet. Die Entleerung war  
in kürzester Zeit ohne Schwierigkeit restlos durchgeführt.  
Über die Auswaage des eingefüllten Frischkontaktes und des  
ausgebrauchten Kontaktes konnte eine Paraffinrestbeladung von  
0,2 % und über die Bestimmung des Schüttgewichtes eine Paraf-  
finbeladung von 0,8 %, bez. auf auf den eingefüllten Frisch-  
kontakt, ermittelt werden.

6. Zusammenfassung:

Der 4,5 m Doppelrohrföfen ist für die paraffinbildende Eisen-  
synthese bei Kreislaufführung des Gases mit gutem Ergebnis  
zu verwenden.

Wenn auch dieser Kontakt gegenüber den früheren Eisenkontakten  
manch andere interessante Arbeitsrichtung zeigte, so liegt das  
Durchschnittsergebnis hinsichtlich Ausbeute und Siedelage über  
46 Betriebstage im Rahmen früherer Ergebnisse.

Ofen 15, 3. Füllg. Paraffinbildender Eisenkontakt.

Die Untersuchung der flüss. Produkte wurde durch das Betr.-Labor II und das HL durchgeführt.

Ofentag	10.	17.	25.	31.	38.	45.
Ofentemperatur °C	230	235	235	240	240	240/245
Benzin - 200°C Gew. %	32,7	28,2	<u>23,8</u>	25,3	30,2	29,6
Öl 200 - 320°C "	17,3	18,3	16,2	19,3	15,0	19,8
WP 320 - 460°C "	21,8	21,6	25,5	25,8	22,3	23,9
HP oberh. 460°C "	28,2	31,9	<u>34,5</u>	29,6	32,5	26,7
Gesamtp. " 320°C "	50,0	53,5	<u>60,0</u>	55,4	55,8	50,6
Olefine SPL im Bi. Vol. %	46,0	57,5	<u>64,5</u>	64,5	65,5	66,0
" " " Öl "	41,0	45,0	<u>52,5</u>	52,5	53,5	52,5

Ölsynthese aus Fraktion 60 - 200 °C

Olefine SPL % vor Raff.	52	56	<u>62</u>	59	60	60
nach	45	49	<u>55</u>	55	56	57
Restolefine %	7	7	9	10	5	9
n-Öl-Ausbeute %	29,7	33,5	<u>40,2</u>	38,7	43,8	38,5
d <sub>20</sub>	0,841	0,845	0,841	0,842	0,841	0,842
V <sub>50</sub>	7,2	7,5	7,3	7,9	8,3	7,3
VPH	1,81	1,68	<u>1,67</u>	1,77	1,73	1,77

Aufarbeitung u. Ausbeute an flüss. Primär- Syntheseprodukten.

Betriebstag	11. - 20.	21. - 30.	31. - 46.
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz %	71,5	70,3	70,2
H <sub>2</sub> /CO-Verbrauch	1,21	<u>1,30</u>	1,30
flüss. PP g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas CO+H <sub>2</sub>	110,4	115,8	115,2
Ausbeute-Maßzahl aus flüss. PP.	154,4	164,5	164,0

Farbe des rohen Paraffingatsches:

<u>schwach</u>	<u>blend</u>	<u>blend</u>	<u>weiß</u>	<u>weiß</u>	<u>gelb-</u>
<u>gelb</u>	<u>weiß</u>	<u>weiß</u>			<u>stichig</u>
<u>stichig</u>					

74

000190

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom - 6. 10. 1942						
Ofen-Nr. 15		Betriebsstunden 1095 = 46 Tage								
Füllung: 3.		Gasdruck 20 atü								
Gef.-Fe-Inhalt --- kg		Temperatur 1. 0 30 atü 235°C 214°C 245°C								
Sy-W-Gas 370 Nm <sup>3</sup> /Tag		Restgas 169 Nm <sup>3</sup> /Tag								
" " " "		" " 7,05 Nm <sup>3</sup> /h								
" " " "		Kreislaufgas 1300 Nm <sup>3</sup> +)								
" " 15,4 Nm <sup>3</sup> /h		Kreislauf 3 + 2,5								
Belastung --- Nm <sup>3</sup> /kg,h		1,00/ Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol.,h								
Analysen:	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N-F	litergewicht
Wassergas	6,6	---	0,1	38,3	48,3	0,3	6,4	---	6,30	
Restgas	28,7	0,5	0,1	23,6	29,7	3,5	13,9	1,05	13,70	
Kreislaufgas	22,6	0,9 <sup>+</sup>	0,1	27,5	34,6	2,3	12,0	1,15	---	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,4 %				Kontraktion nach Menge 54,3 %						
H <sub>2</sub> :CO im Sygas 1,26				" " N <sub>2</sub> 54,0 %						
H <sub>2</sub> :CO im Restgas 1,26				" " CO <sub>2</sub> --- %						
Verbrauch von H <sub>2</sub> :CO 1,26				Durchschnittliche Kontraktion 54,2 %						
		% CO	% H <sub>2</sub>			% CO+H <sub>2</sub>				
ungesetzt		71,8	71,8			71,8				
verflüssigt		49,3	35,0			41,3				
Verfl.-Grad A		68,7	48,7			57,5				
" " P						50,3				
						54,7 incl. Gasol				
CH <sub>4</sub> + C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> 7,5		CO <sub>2</sub> 23,8		bezogen auf CO-Umsatz						
<b>Produkte</b>				<b>Gesamprodukt</b>						
Paraffingalsch --- kg 66,3 %		SB 35 °C								
Ol-Kondensat --- " 24,3 %		--- 200 °C 28,3 % Gew.								
A.-K. Benzin --- " 9,4 %		200 --- 320 °C 17,7 % "								
Flüssige Prod. --- " 100 %		> 320 °C 54,0 % "								
Sywasser --- kg = 1,05 × flüss. Produkte		Olefine Vol. %								
		--- 200° 61 ; 200-320° 50								
<b>Ausbeute</b>										
Flüssige Prod. 98,7 g/Nm <sup>3</sup> Sygas		114 g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )		g/Nm <sup>3</sup> Idealgas						
Gasol 8,7 " "		10 " "		" "						
Gesamt-Produkt 107,4 " "		124 " "		" "						
Sywasser " "		" "		" "						
<b>Bemerkungen:</b>										
Durchschnittsergebnis über 46 Betriebstage.										
+) Benzin im Kreislauf.										
Die 54 Gew.% Paraffin oberh. 320°C siedend bestehen aus 23,5 Gew.% Weichparaffin 320 - 460°C und aus 30,5 Gew.% Hartparaffin oberh. 460°C siedend, bez. auf das Gesamtflüssigprodukt.										