

Die halbtechnischen Versuche

Übersicht über die halbtechnische Versuchsanlage

Die Versuchsanlage umfasst z.Zt. 17 Syntheseöfen verschiedener Grösse und Konstruktion:

- 1 Plattenofen für drucklosen Betrieb (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 470 ltr. Kontaktraum),
- 1 Plattenofen für die Drucksynthese bis 20 atü (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (4.5 m hoch, Rohre mit 14 mm l.W., Kontaktraum 40 ltr.),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (9.5 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 26 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 2 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (4,5 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 6 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (1 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 3 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 20 atü liegend (1.5 m lang, 16 Rohre mit 15 mm l.W., 3.1 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (1.5 m hoch, 159 Rohre mit 6 mm l.W., 6.5 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü, bei dem der Kontakt in 8-mm-Rohren in 5 Etagen zu je 30 cm Höhe angeordnet ist, mit Vorrichtung zur Gas- und Produktprobenahme hinter jeder Etage.

Bei sämtlichen Öfen wird die Reaktionswärme an unter Druck verdampfende Flüssigkeit abgeführt. Da bei der geringen Grösse der Öfen -mit Ausnahme eines 470 ltr.-Plattenofens und eines 150 ltr.-Röhrenofens- die Reaktionswärme infolge der verhältnismässig grossen

Abstrahlung nicht ausreicht, um die notwendige Temperatur aufrecht zu erhalten, sind alle Öfen mit einer Vorrichtung zum Einblasen von Dampf in das Kühlsystem ausgerüstet. In die Dampfleitung sind automatische Regler eingebaut, die im Stande sind, die Ofentemperatur auf $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten (siehe Abbildung Seite 34).

Die Plattenöfen sind mit Dampfsammler versehen, während bei den Röhrenöfen zur Vereinfachung der Apparatur die Trennung zwischen Wasser und Dampf in den Ofen selbst verlegt wurde. Dabei ist der Kühlmantel nur z.T. ($\frac{3}{4}$ - $\frac{9}{10}$) mit Wasser gefüllt und der Kontakt muss so eingebracht werden, dass kein Katalysator oberhalb des Kühlwasserstandes liegt.

Die beiden Plattenöfen stellen Teile der üblichen Plattenofengrösse dar; einer ist für die Drucksynthese in ein druckfestes Rohr eingesetzt.

Sämtliche Öfen sind mit indirekter Restgas-Kühlung und A-Kohleanlage zur Absorption des Gasbenzins und des Gasols ausgerüstet. Die indirekte Kühlung erfolgt in 3 Stufen: Hochsiedendes mit Dampfkühlung, danach Warmwasserkühlung und als letztes die gewöhnliche Kaltwasserkühlung. Die ersten beiden Stufen sind in beiliegender Skizze ^{Seite 35} wiedergegeben. Die A-Kohleabsorption ist so gross bemessen, dass das Gas jeweils 8, bei den kleineren Öfen 12 Stunden durch ein und dasselbe Absorptionsgefäss gefahren werden kann. Als Adsorptionskohle wird Supersorbon A von I.G. Leverkusen verwendet.

Synthesegase und Gasreinigung

Als Synthesegase stehen zur Verfügung:

- 1) Ein auch anderweitig im Werk benötigtes, teilweise konvertiertes Kokswassergas unter 240 atü Druck mit etwa 4 mg S/m^3 und einem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis wie 1 : 2.5. Dieses Gas wird in der Versuchsanlage mittels Asche aus einem Pattenhausen-Generator bei 100°C

und anschließend mit M-Kohle bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen Endgehalt an Schwefel von unter $0,1 \text{ mg/m}^3$ gereinigt.

- 2) Ein aus Braunkohlenbriketts durch Vergasen mit Sauerstoff und Dampf bzw. Kohlensäure erzeugtes Gas, dessen CO- : H₂-Verhältnis durch die Fahrweise des Generators beliebig verändert werden kann. Im allgemeinen wurde ein CO- : H₂-Verhältnis von 1 : 2 eingestellt. Das aus dem Generator abziehende Gas passiert nach einer Grobreinigung von H₂S durch die Generatorasche eine Alkaziid-Anlage zur Entfernung der Kohlensäure und wird dann mit Generatorasche bei 100° C und anschließend mit Zinkoxyd bei 400° C auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gebracht. Außerdem steht ein Cowper zur Reinigung des Gases durch Erhitzen auf hohe Temperaturen zur Verfügung. Mit dieser Anlage können bis $500 \text{ Nm}^3 \text{ Gas/h}$ geliefert werden.

Weitere Synthesegase können durch Mischen von Betriebsgasen, z.B. Winkler-Nullwassergas und Hy-Wasserstoff, hergestellt werden.

In allgemeinen wird in der Versuchsanlage das oben erwähnte Kocksgas benutzt, da dieses in stets gleichbleibender Zusammensetzung und Reinheit und unter Druck zur Verfügung steht.

Die Synthesegas-Analysen sind:

		Synthesegas aus :	
		Koks	Braunkohle
CO ₂	%	0,8	7,8
H ₂	%	70,0	60,0
CO	%	28,0	30,0
CH ₄	%	0,4	2,0
N ₂	%	0,8	0,2
S	mg/m ³	< 0,1	< 0,1

Der Wasserstoffüberschuß des Koks-Synthesegases über das CO- : H₂-Verhältnis wie 1 : 2 hinaus wird für die Ausbeuteberechnung als Inertgas betrachtet, so daß sich für dieses 15 - 16 % Inerte ergeben.

Für die Reduktion und die Regeneration der Kontakte wird ein technisches CO-freies 96%iges Wasserstoffgas (Rest Methan und Stickstoff) benutzt, das über Zinkoxyd bei 400°C bis auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gereinigt wurde.

Als Spülgas stand Linde-Stickstoff zur Verfügung. Da dieser jedoch 0.5 - 1% Sauerstoff enthält, wurde er vor Gebrauch bei ca. 400°C über Kupferspäne geleitet und dadurch vollkommen von Sauerstoff befreit (siehe Abbildung Seite 38).

Katalysatoren und Reduktion

Es wurde bisher hauptsächlich mit Co-ThO₂-Kontakten auf Kieselgur in verschiedenen Mischungsverhältnissen und mit Co-ThO₂-MgO Kontakten auf Kieselgur gearbeitet. Daneben wurden Co-Kontakte mit anderen Aktivatoren wie ZnO, MgO, Al₂O₃ erprobt. Über die Herstellung der einzelnen Katalysatoren wird an anderer Stelle berichtet. In die Öfen der Versuchsanlage wurden nur solche Kontakte eingebaut, die sich vorher im Laboratorium bewährt hatten.

Die auf Kieselgur gefällten Katalysatoren sind sehr weich, besonders bei einem Co-Kieselgurverhältnis von 1 : 2, und überstehen deshalb die starke mechanische Beanspruchung beim Einfüllen in die Öfen nur schlecht. Ein Teil des Kontaktes zerfällt dabei, so daß der Widerstand des Ofens zu gross und bei Röhrenöfen in den einzelnen Röhren verschieden wird. Es wurde daher versucht, dem Kontakt eine grössere mechanische Festigkeit zu geben und ausserdem eine möglichst gleiche Korngrösse zu erreichen. Pressen des Katalysators in Pillen wird allen diesen Anforderungen gerecht, bedeutet jedoch einen Mehraufwand an Katalysatormetall (3 mm-Pillen haben ein Schüttgewicht von etwa 1.0 gegenüber 0.3 - 0.4 bei einfach getrocknetem Kontakt) der durch erhöhte Zugabe von Kieselgur bis jetzt nicht ausgeglichen werden konnte, weil sich stark kieselgurhaltige Kontakte nur sehr schwer pressen lassen. Ausserdem bedingt der Kieselgurgehalt bei der geringen möglichen Grösse der Presslänge einen grossen Verschleiss an den Stempeln und Matrizen der Pressen.

Die besten Ergebnisse wurden erzielt durch leichtes Vorpressen, Brechen und Aussieben einer engen Fraktion (2 - 3 mm Korngrösse). Der fertige Kontakt hat dann ein Schüttgewicht von 0.6 - 0.7. Der höhere Preis des Kontaktes infolge der grösseren Kobaltdichte wird zum mindesten teilweise durch erhöhte Lebensdauer dichter Katalysatoren ausgeglichen. Mit diesem Kontakt gelingt es leichter, im Röhrenofen gleiche Gasverteilung auf die einzelnen Röhre zu erzielen.

Die Reduktion der Kontakte wurde zunächst im Syntheseofen selbst durchgeführt und zwar bei Temperaturen von 280 - 300°C. Dabei war allerdings die Reduktionsdauer sehr lang; sie betrug im allgemeinen 3 - 4 Tage. Um die notwendige Temperatur zu erreichen, wurde bei den Plattenöfen der Wasserstoff entsprechend vorgeheizt und das Kühlsystem entleert, während bei den Röhrenöfen der Kühlmantel mit einem Gemisch von 75% Diphenyloxid und 25% Diphenyl gefüllt wurde, das dann elektrisch beheizt wurde.

Später wurde dazu übergegangen, die Kontakte ausserhalb der Syntheseöfen zu reduzieren. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuss bei etwa 400°C zu arbeiten. Die Reduktionsdauer schwankt dann je nach Kontakt zwischen 30 und 60 Minuten. Kontakte mit grösserer Dichte brauchen etwas längere Reduktionszeiten (bei sonst gleichen Bedingungen).

Auf Seite 40 ist die verwendete Reduktionsapparatur dargestellt. Bei A wurden 5.5 ltr. Kontakt eingefüllt und auf dem 1 mm Sieb B gleichmässig (in 110 mm hoher Schicht) verteilt. Nach Spülen des Apparates mit Stickstoff wurden bei C etwa 100 m³/h Wasserstoff von 400°C eingeleitet. Der Wasserstoff verlässt den Apparat bei D. Der Gasaustritt ist durch ein Blech abgeschirmt so daß beim Abkippen des Kontaktes keine Kontaktkörner in die Abgasleitung gelangen können. Ist die Reduktion beendet, so wird der Apparat mit Stickstoff gespült und der Kontakt nach Öffnen des Schiebers E durch Kippen des Siebes B um die Achse F in den Vorratsbehälter G gebracht. Dort wird der Kontakt mit Stickstoff bis auf etwa 50°C gekühlt und dann unter Kohlensäure aufbewahrt.

Der verwendete Wasserstoff enthält:

H ₂	96%
CH ₄	2%
N ₂	2%

und ist absolut schwefelfrei und trocken.

Die besten Katalysatoren wurden erzielt, wenn der Kontakt mit einem geringen Wassergehalt zur Reduktion kam; ganz trockener Kontakt gab schlechte Resultate nach der Reduktion.

Es wird in dünnen Kontaktschichten gearbeitet, um den Katalysator nicht zu lange der verhältnismässig hohen Reaktionstemperatur auszusetzen. Längere Einwirkung hoher Temperatur ist für den Kontakt sehr schädlich. Ein Kontakt, der nach Reduktion unter optimalen Bedingungen eine Flüssigausbeute von 105 g/m³ CO + 2 H₂ in einer Stufe brachte, gab, als er 12 Stunden bei 400°C reduziert worden war, nur 65 g Primärprodukt je m³ durchgesetztes Idealgas.

Die Reduktion wird also nach 2 Methoden vorgenommen:

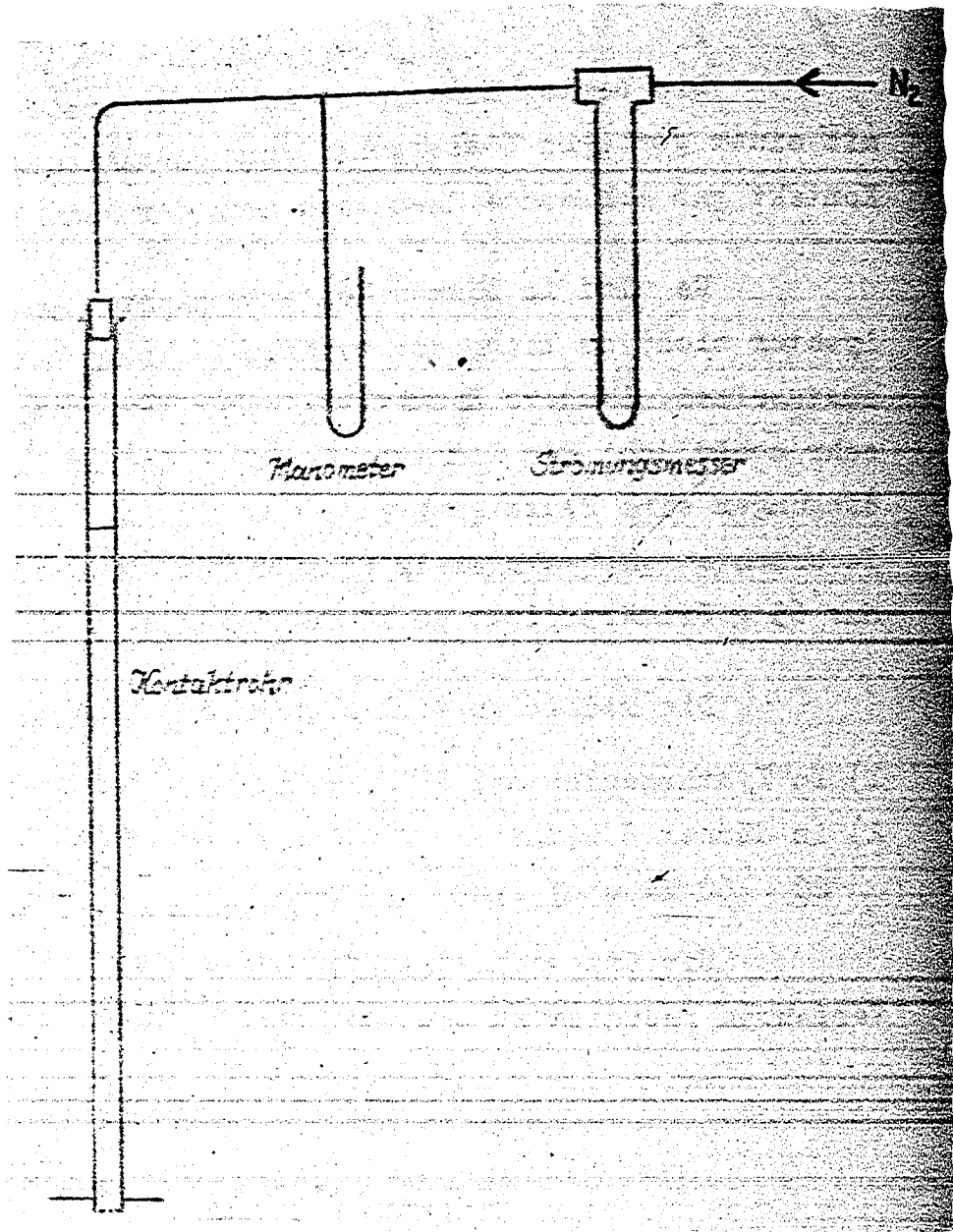
- 1) Im Synthesefofen bei 280 - 300°C, 3 - 4 Tage lang, oder
- 2) in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuß bei 400°C 20 - 60 Minuten lang.

Ein Unterschied in der Wirksamkeit der nach diesen beiden Verfahren reduzierten Kontakte konnte nicht festgestellt werden.

Füllen und Entleeren der Ofen

Bei den Plattenöfen und bei den grösseren Röhrenöfen (mit über 30 ltr. Kontaktinhalt) ruht der Katalysator auf Sieben die den ganzen Ofenquerschnitt ausfüllen, während bei den kleineren Röhrenöfen jedes einzelne Kontaktrohr mit einer Siebplatte abgeschlossen ist, so dass die Rohre gegebenenfalls auch einzeln zwecks Probenahme entleert werden können.

190000259



Das Einfüllen reduzierten Kontaktes geschieht in einer CO_2 -Atmosphäre. Katalysatoren, die nach der Reduktion mit Kohlensäure behandelt waren; konnten zwar im allgemeinen eine nicht zu lange Berührung mit Luft ohne Schädigung aushalten doch wurde immer streng darauf geachtet, dass reduzierter Kontakt möglichst nur in N_2 - oder CO_2 -Atmosphäre umgefüllt wurde.

Bei den Röhrenöfen muss jedes Rohr einzeln mit Katalysator gefüllt werden, da ja, wie oben beschrieben, die Rohre nicht bis zum oberen Rand gefüllt werden können.

Um die mechanische Beanspruchung des Kontaktes beim Einfüllen in die Öfen (besonders bei grosser Schichtlänge) zu mildern, wurde versucht, den Ofen vor der Kontakteinfüllung voll Benzin zu füllen und dann erst den Kontakt einzubringen. Infolge ihres hohen Kieselgehaltes saugen jedoch die Kontakte an der Trennungsschicht Benzin-Gas soviel Flüssigkeit an, daß sich Brücken bilden und der Kontakt nicht mehr in die Rohre hineinrutscht.

Nach dem Füllen wird der Widerstand eines jeden Kontaktrohres gemessen. Diese Messung geschieht mit nebenstehender Messanordnung dadurch, dass die gleiche Menge Stickstoff durch das Rohr geschickt wird wie später Synthesegas. Der dabei entstehende Druck wird gegen Atmosphärendruck (der Ofenausgang ist ebenfalls mit der Atmosphäre verbunden) gemessen. Die sich hierbei ergebenden Unterschiede, die mitunter 5 - 10%, bei gleichmässig geformten, mechanisch widerstandsfähigen Kontakten etwa 3% betragen, werden dann durch Einfüllen von Quarzsand in die einzelnen Rohre ausgeglichen. Der Widerstand eines Ofens mit Kontaktfüllung von 1 m Höhe beträgt im allgemeinen 150 - 250 mm WS. Im Betrieb sind die Widerstände nicht so hoch, wie die nach obigem Verfahren gemessenen, weil das Synthesegas nur eine Dichte von etwa 0.45 hat, gegenüber 1.25 von Stickstoff.

Das Entleeren der Öfen geschieht durch einfaches Entfernen der Siebbleche, auf denen der Kontakt ruht. Es ist zweckmässig, etwa auf dem Katalysator befindliches Paraffin vor dem Entleeren weitgehend zu entfernen. Der Kontakt rutscht dann leichter aus dem Ofen heraus.

Arbeitsweise

Um die vorhandenen Öfen für verschiedene Kontakte und verschiedene Versuchswünsche besser ausnutzen zu können, wurde im allgemeinen in einer Stufe gearbeitet, da die in 2 Stufen erhältlichen Ausbeuten hieraus leicht geschätzt werden können. Einige Versuche wurden jedoch auch in mehr als einer Stufe gefahren.

Schon gleich zu Beginn der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass die Katalysatoren im Anfang ihrer Laufzeit dazu neigen, besonders viel Methan zu bilden, was fast immer zu kontaktschädigenden Überhitzungen führte. Es wurde deshalb die Ofentemperatur beim Anfahren ziemlich niedrig gewählt ($160 - 165^{\circ}\text{C}$) und später ausserdem mit etwa $\frac{1}{3}$ der normalen Gasmenge angefahren. Die Eingangsgasmenge wurde dann so gesteigert, dass nach 6 - 10 Stunden die normale Belastung ($100 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Kontakt/h}$) erreicht war.

Bei allen Versuchen wurde in dem Maße, wie die Aktivität des Kontaktes nachliess, die Reaktionstemperatur gesteigert, die Belastung aber konstant gehalten.

Besonders Kontakte, die im Syntheseofen selbst reduziert und im Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur abgekühlt wurden, neigen in den ersten Betriebsstunden stark zu übertriebener Bildung von Methan, was leicht zu schädlichen örtlichen Überhitzungen führen kann. Es wurde deshalb in diesen Fällen besonders vorsichtig, d.h. bei besonders niedriger Temperatur, angefahren. Mit Kohlensäure getränkte Kontakte zeigen diese Erscheinung nicht, können also mit höherer Temperatur (bis 175°C) angefahren werden.

Ebenso wurde beim Anfahren unter Druck die Beobachtung gemacht, dass am Anfang viel Methan gebildet wird. Bei Druckversuchen wurden deshalb die Kontakte die ersten Betriebstage meist drucklos betrieben. Dann konnte ohne erhöhte Methanbildung auf Druck übergegangen werden. Dabei musste allerdings die Ofentemperatur etwas zurückgenommen werden, weil unter Druck die optimale Betriebstemperatur um durchschnittlich $5 - 10^{\circ}\text{C}$ niedriger liegt als bei drucklosem Betrieb.

Regeneration der Katalysatoren

Die Regeneration der Katalysatoren wurde durch Wasserstoffbehandlung sowie durch Extraktion mittels Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Wasserstoffbehandlung kann schon bei Synthesetemperatur vorgenommen werden. Dabei wird der grösste Teil des auf dem Kontakt befindlichen Paraffins aufgespalten, und zwar zu Methan und Mittelöl. Z.B. wurde ein $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -Kontakt nach 48 Betriebstagen, als die Ausbeute auf $70 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ gefallen war, 3 Tage lang bei Synthesetemperatur (ca. 200°C) mit Wasserstoff behandelt. Dabei wurden $475 \text{ g} = 44\%$ des Kontaktgewichtes an Öl gewonnen. Der Rest des im Kontakt enthaltenen Paraffins war zu Methan gespalten worden. Nach der Regeneration wurde der Kontakt 8°C unter der am letzten Tage vor der Wiederbelebung gefahrenen Temperatur wieder angefahren und brachte nach kurzer Zeit wieder 100 g/m^3 Idealgas. Man kann aber auch bei höheren Temperaturen arbeiten (die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen bis 370°C). Dann erhält man einen Teil des Paraffins in seiner ursprünglichen Form, während der Rest ebenfalls gekrackt wird. Diese Arbeitsweise erfordert ziemlich lange Zeit, besonders wenn bei Synthesetemperatur regeneriert wird (in diesem Falle 2 - 3 Tage).

Die Extraktion mittels Lösungsmitteln kann dagegen in 6 - 8 Stunden erledigt werden. Kontakte, die viel Paraffin lieferten, wur-

den hauptsächlich nach diesem Verfahren regeneriert, weil dabei das gesamte Paraffin in unzeretzter Form anfällt, so dass eine einwandfreie Erfassung der gesamten Reaktionsprodukte möglich ist. Ein guter Benzinkontakt kann nach 50 Betriebstagen unter gewöhnlichem Druck 150% seines Gewichts an Paraffin enthalten.

Die Extraktion des Kontaktes wurde meist mit Xylol, bei einigen Versuchen auch mit einer Fraktion des Syntheseproduktes bis 150°C vorgenommen. Das Lösungsmittel wurde entweder flüssig in den Ofen gegossen und dort auf etwa 120°C erwärmt oder in den 120°C heissen Ofen hineindestilliert, wobei es am Kontakt kondensiert und das Paraffin herauslöst. Bei letzterem Verfahren wird die Apparatur etwas komplizierter, doch kommt man mit einer geringeren Menge Lösungsmittel aus.

In vielen Fällen wurde auch so gearbeitet, daß das nach der Paraffinextraktion im Kontakt verbleibende Xylol mit einer bis 100°C siedenden Fraktion des Syntheseproduktes wieder entfernt wurde. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das verhältnismässig teure Xylol restlos wiedergewonnen werden kann und nicht in das Syntheseprodukt gelangt.

Ein Unterschied in der Regenerationswirkung auf den Katalysator konnte zwischen den angewandten Verfahren nicht festgestellt werden.

Bei drucklosem Betrieb muss nach 50 - 60 Betriebstagen zum ersten Mal regeneriert werden (ausgenommen bei Kontakten, die viel Paraffin liefern). Bei Drucksynthese sind die Zeiten bis zur ersten Regeneration vielfach länger, vermutlich weil ein grösserer Teil des Syntheseproduktes flüssig im Ofen vorhanden ist, der das Paraffin fortlaufend aus dem Kontakt herauslöst. Mit zunehmender Betriebsdauer werden die Fahrperioden zwischen 2 Regenerationen immer kürzer, wahrscheinlich, weil das Hartparaffin nicht restlos aus dem Kontakt entfernt werden kann.

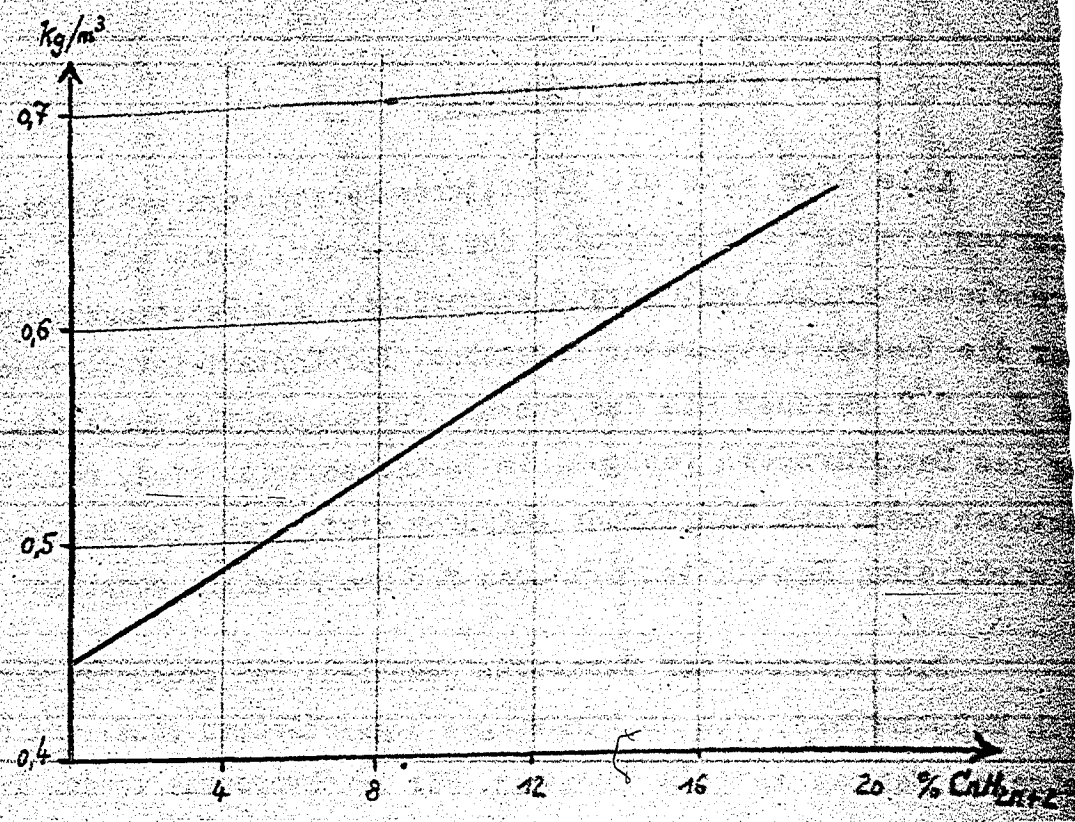
Betriebskontrolle

Alle Öfen sind mit Widerstandsthermometern zur Messung der Wassertemperatur (zur Kontrolle der Manometer) sowie mit 1 - 9 Thermoelementen im Kontaktraum ausgerüstet. Als Fahrtemperatur wird immer die Kontakttemperatur angegeben. Der Kontakt ist durchschnittlich $3 - 7^{\circ}\text{C}$ heisser als das Wasser. Betriebsmässig würde die Verfolgung des Dampfdruckes genügen; im Versuchsbetrieb wird, wenn auch praktisch nach dem Dampfdruck gefahren wird, doch eine Nachkontrolle der wirklichen Kontakttemperaturen für unerlässlich gehalten.

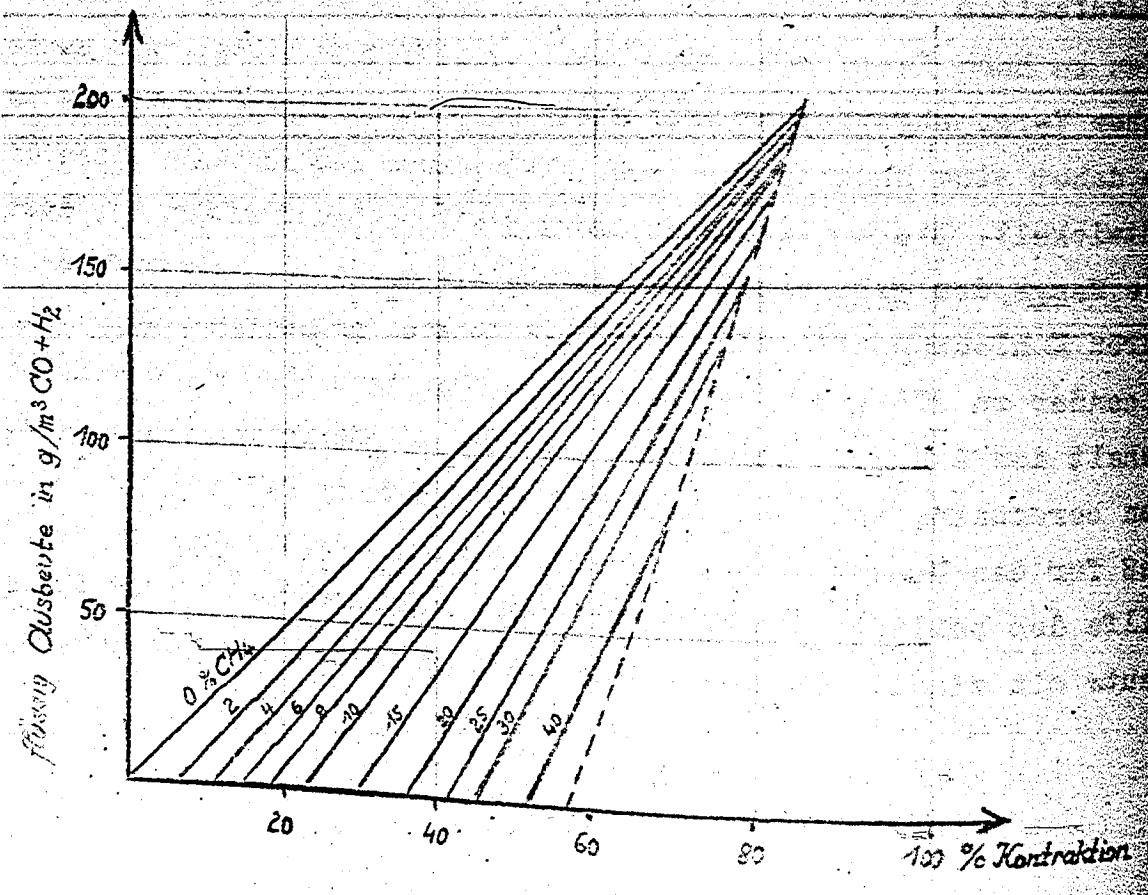
Die Messung der Gasmengen geschieht bei grösseren Mengen durch Meßscheiben, die an Ringwagen angeschlossen sind, und bei kleineren Mengen mittels Gasuhren. Für Druckversuche werden Trockengasuhren verwendet, die in ein druckfestes Gehäuse eingesetzt sind und durch ein Schauglas abgelesen werden können (siehe Seite 46). Diese Anordnung hat sich ausserordentlich gut bewährt. Es können so bei Drucken bis 25 atü Gasmengen von $0.02 - 70 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einwandfrei gemessen werden.

Es ist vor allem für den Betrieb von grösster Wichtigkeit, rasch zu erkennen, wie die Ausbeute ist. Erstens werden dadurch lange Anlaufzeiten vermieden, und zweitens bemerkt man sofort, wenn der Ofen zu hohe Temperatur hat, d. h. zuviel Methan bildet, was ausser hohem Vergasungsverlust auch stets kontaktschädigend wirkt. Es wurde daher eine Methode zur Schnellbestimmung der Ausbeute eines Ofens entwickelt. Diesem Verfahren liegt die Überlegung zu Grunde, dass die Menge des gebildeten Methans und die Menge der entstandenen höheren Kohlenwasserstoffe (berechnet in g/m^3 umgesetztes $\text{CO} + \text{H}_2$) einander zu $203 \text{ g}/\text{m}^3$ ergänzen müssen. Man kann also aus dem Methan-gehalt des Endgases leicht die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen berechnen, wenn man ausserdem den Umsatz in Rechnung setzt. Ein Maß für den Umsatz gibt die Kontraktion. Aus diesen Angaben kann mit Hilfe des beiliegenden Kurvenblattes (s. Rückseite) leicht die Ausbeute mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Beispielsweise ist

Beziehung zwischen Gasdichte und K.W. Gehalt des Endgases



Umsatz von Synthesegas (15% Inerte) zu C_2H_6 und Methan.



beim Versuch am 22.2.1939 mit Kontakt 4194 (Co-ThO₂-H₂O auf Klansgur) die Kontraktion gemessen zu 54.8%, und der Methangehalt des Endgases durch Analyse bestimmt zu 9.1%. Nach dem Diagramm müsste die Ausbeute 106 g/m³ CO + 2 H₂ betragen, gefunden wurden 101.8 g/m³ Idealgas. Die Differenz dürfte das im Kontakt festgehaltene Paraffin sein.

Um den Methangehalt des Endgases schneller als durch normale Gasanalyse zu erhalten, wurde dazu übergegangen die Dichte des Gases und daraus den Methangehalt zu bestimmen. Dies wurde dadurch möglich, daß das Synthesegas in sehr gleichmässiger Zusammensetzung zur Verfügung steht. Die Umrechnung der Dichte in CH₄-Gehalt des Abgases geschieht auf graphischem Wege mittels einer empirisch festgestellten Kurve (nebenstehend) Es hat sich herausgestellt, dass zur genauen Beurteilung und Überwachung der einzelnen Versuche die Aufstellung von Stoffbilanzen unerlässlich ist. Daher wurden für jeden Ofen täglich genaue Bilanzen gerechnet (z.B. beiliegende Bilanz für Ofen 8 vom 27.1.1939).

Die Unterbilanz bei Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht dem Gasol, das bei der Bilanz nicht erfasst wird, sowie dem vom Kontakt festgehaltenen Paraffin.

Versuchsergebnisse

a) Produkte

Die erhaltenen Produkte haben bei guten Co-ThO₂-Kontakten folgende Zusammensetzung:

	drucklos	5 - 20 atü
Siedebeginn	35°C	35°C
bis 100°C siedend %	30	28
" 200°C " %	60	44
" 300°C " %	85	70
spez. Gewicht bis 200°C	0.695	0.69
Alkohole im Produkt %	Spuren	Spuren
" " Reaktionswasser %	ca. 1.0	3 - 7
Oktanzahl der Fraktion:		
bis 135°C) C.F.R.	50 - 55	30 - 35
" 190°C) Research Methode	40 - 47	25 - 30

Bei der Abscheidung der Produkte tritt gleichzeitig eine Teilfraktionierung ein. Die über 150°C siedenden Anteile kondensieren durch die Kühlung allein aus, während das niedriger Siedende dampfförmig im Gas bleibt und erst durch Absorption in A-Kohle gewonnen werden kann.

Mit steigendem Druck entstehen mehr sauerstoffhaltige Produkte, deren grösster Teil im Reaktionswasser gefunden wird. Im flüssigen Primärprodukt konnten nie mehr als Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen festgestellt werden.

Druck begünstigt die Bildung von Paraffin. Z.B. brachte ein spezieller Kontakt (Ko. 30) bei drucklosem Betrieb 8% Paraffinanteile im Produkt, während bei 12 atü 50% des Gesamtproduktes aus Paraffin bestanden. Auf die Art des Paraffins hat der Druck offenbar keinen Einfluss. Das mit Co-ThO_2 -Katalysatoren erhaltene Paraffin ist in siedendem Xylol ohne Rückstand löslich und schmilzt zu etwa 75% bis 85°C . Die höher molekularen Anteile schmelzen bei etwa 120°C .

Bei höherer linearer Geschwindigkeit entsteht weniger Paraffin als bei der normalen Fahrweise (siehe Seite 58).

Reduktion der Katalysatoren

Die ersten Ende 1937 aufgenommenen Versuche ergaben, dass man durch Reduktion bei $280 - 300^{\circ}\text{C}$ sehr aktive Kontakte erhalten kann. Es wurde daher zunächst bei solchen Temperaturen gearbeitet. Dabei erforderte aber die Reduktion verhältnismässig lange Zeit (3 - 4 Tage), was hauptsächlich deshalb als unvorteilhaft empfunden wurde, weil im Synthesofen selbst reduziert wurde. Die Versuche zeigten weiter, dass die Reduktion bei höherer Temperatur weniger aktive Kontakte lieferte, was auf die lange Kontaktschicht (1 - 2 m) und somit auf die lange Einwirkung hoher Temperatur zurückgeführt wurde. Um nun die Zeit, in der die Katalysatoren hoher Temperatur ausgesetzt sind, weiter zu verkürzen, muss-

te die Reduktion ausserhalb des Synthesofens vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde der auf Seite 39 beschriebene Reduktionsapparat entwickelt. Es hat sich bei den Versuchen ergeben, daß die Reduktion am besten gelingt, wenn man in Schichten von nur 10 - 30 cm Höhe, bei etwa 400°C und mit grossem Wasserstoffüberschuß arbeitet. Die notwendigen Reduktionszeiten schwanken dann je nach Schichtdicke zwischen 20 und 60 Minuten.

Die Versuche waren sehr langwierig, weil die Wirksamkeit eines Katalysators nur durch einen Syntheserversuch festgestellt werden kann. Der Reduktionsgrad ist nicht im Stande, irgend einen Anhaltspunkt für die Aktivität des Kontaktes zu geben. Es hatten z.B. 2 Kontakte gleicher Herstellung, von denen der eine bei 400°C 40 Minuten und der andere bei 300°C 3 Tage reduziert worden war, verschiedene Reaktionsgrade (50 bzw. 20% des vorhandenen Kobalts lagen als Metall vor), jedoch vollkommen gleiche Aktivität.

Bei zinkoxydhaltigen Kontakten darf die Reduktionstemperatur nicht über 300°C gewählt werden, weil sonst die Aktivität stark leidet.

e) Gasreinigung- und Gasvergleichsversuche

Es ist bekannt, dass ein Wassergas, das aus Braunkohlen erzeugt ist, für die Benzinsynthese weniger geeignet sein kann als ein Kokswassergas. Diese Tatsache wurde durch unsere Versuche bestätigt. Das Braunkohlengas unserer kleinen Synthesegas-Versuchsanlage brachte bei unseren anfänglichen Versuchen durchschnittlich um 15% niedrigere Ausbeuten als das Koksgas, trotzdem gasanalytisch keinerlei Unterschied zwischen beiden Gasen festgestellt werden konnte. Es ergab sich dann weiter, daß auch die Art der Entschwefelung des Braunkohlengases einen Einfluss auf seine Brauchbarkeit für die Benzinsynthese hat. Ein mittels alkalisierter Eisenoxydmasse bei 300°C entschwefeltes Braunkohlengas war trotz grösserer Schwefelreinheit um 12% schlechter als das

gleiche Rohgas, das bei 400 - 450°C mit Zinkoxyd gereinigt war, z. B. Kontakt 3440 (Co-ThO₂ auf Kieselgur):

	Kokegas	Braunkohlengas mit ZnO bei 400°C entschweif.	Braunkohlengas mit aktivierter Eisenoxydmasse bei 300°C entschweif.
Anorg. S mg/m ³	1	1	0.0
org. S mg/m ³	3	3	1
Ausbeute g/m ³ CO + H ₂	95	81	69

Aus diesen Vergleichsversuchen geht hervor, dass die Braunkohlengase ausser Schwefelverbindungen noch andere für die Synthese schädliche Substanzen enthalten können, die offenbar durch die bei der Entschwefelung durch Zinkoxyd angewandten höheren Temperaturen teilweise zerstört werden. Um diese Substanzen völlig zu zerstören, wurde das Gas nach der Schwefelreinigung auf Temperaturen von 1 000 - 1 100°C erhitzt und dann über den Synthesekontakt geleitet. Dabei ergab sich, daß das Gas durch diese Behandlung dem Kokegas völlig gleichwertig geworden war.

Durch aktive Kohle verschiedener Art waren die genannten Substanzen nicht genügend wirkungsvoll zu entfernen.

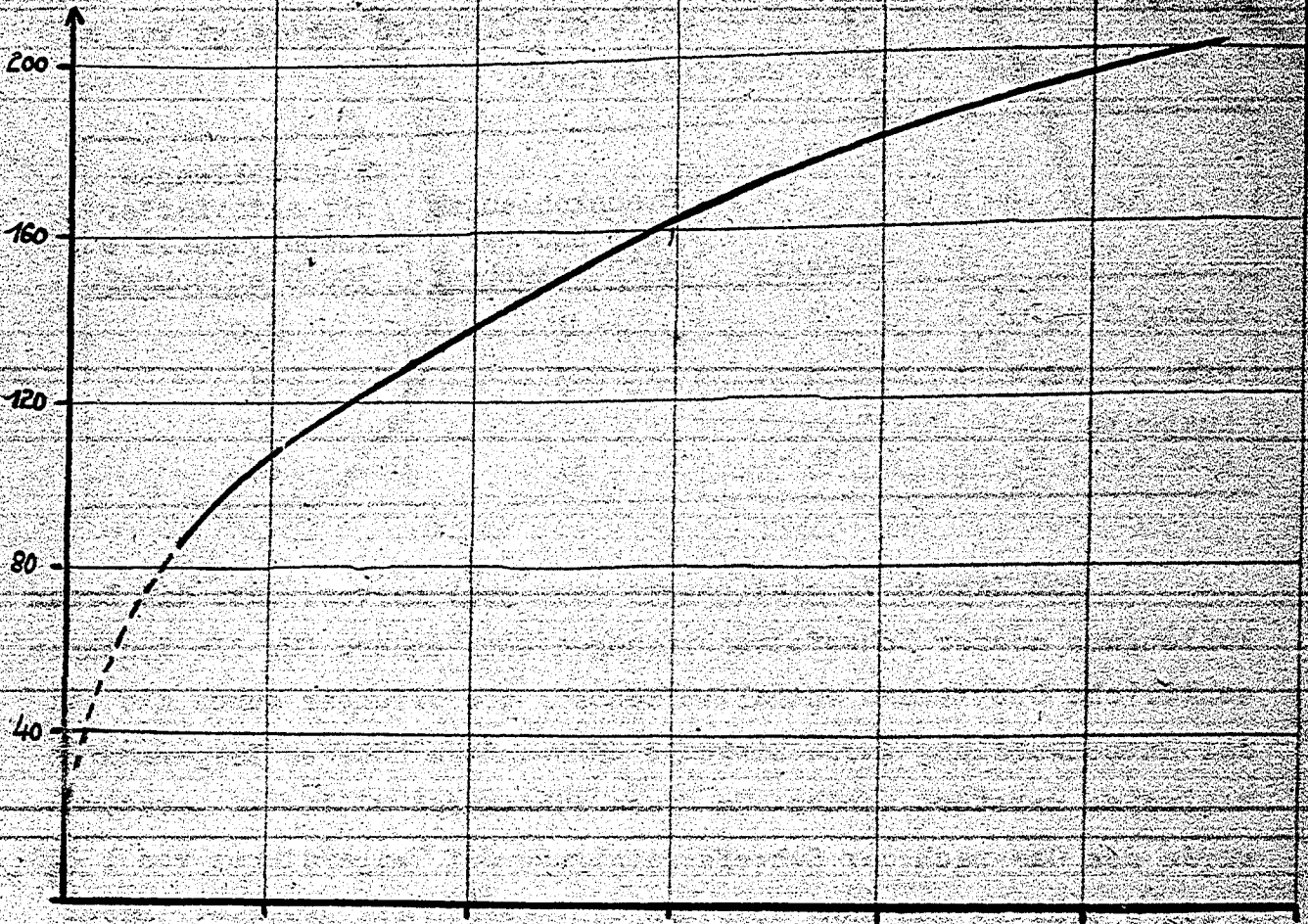
Die Versuche zur Ausglühung des Gases bei 1 000 - 1 200°C wurden auch in Grossversuchen in einem Cowper mit annähernd 1 000 m³ Stundenleistung vorgenommen. Das Ergebnis war nicht ganz so eindeutig wie im Laborversuch. Dieser Versuch konnte leider aus Zeitmangel nicht fortgesetzt werden; welchen Einfluss aber die unbekannteren Verunreinigungen des Gases besitzen, zeigte sich, als einmal aus Reparaturgründen eine Mischung aus Wasserstoff und Braunkohlengas aus anderer Quelle benutzt werden musste. Obgleich dieses Gemisch absolut schwefelfrei war, wurden in der technischen Versuchsanlage plötzlich nur noch die Hälfte der bisherigen Ausbeuten erzielt. Diese Erscheinung ging prompt zurück, nachdem nach einigen Tagen wieder auf das alte Synthesegas umgestellt werden konnte.

190000268

Gesamt Ausbeute in kg/m^3 Kontakt/Tag in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit.

Stand der Versuche

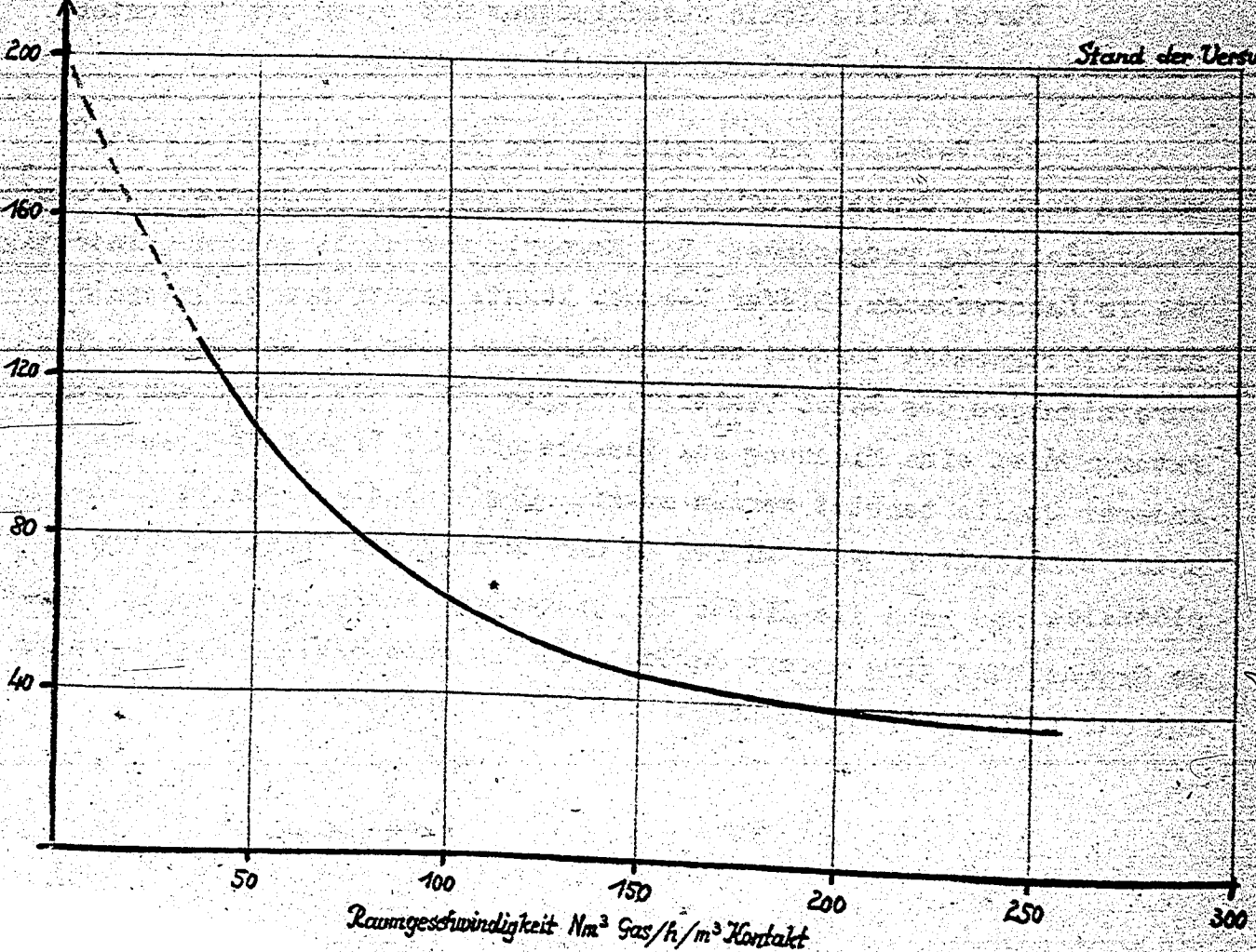
kg/m^3 Kontakt



Spezifische Ausbeute in $\text{g}/\text{Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit.

Stand der Versuche

$\text{g}/\text{Produkt}/\text{m}^3 \text{CO} + \text{H}_2$



d) Belastungsversuche

Um den Einfluss der Raugeschwindigkeit (Nm^3 Synthesegas pro m^3 Kontaktraum und Stunde) auf die Ausbeute und die Ofenleistung zu studieren, wurden viele Versuche mit wechselnder Belastung gefahren. Für diese Versuche, die im Mai 1938 in Angriff genommen wurden, stand zu Anfang ein verhältnismässig wenig aktiver Co-ThO_2 -Kontakt zur Verfügung, der aber für diesen Zweck gewählt wurde, weil er in grösserer Menge und in gleichmässiger Beschaffenheit vorhanden war.

Die Versuche wurden sowohl drucklos als auch unter Druck in verschiedenen Öfen, jedoch nicht über 1.5 m Kontaktschichtlänge, durchgeführt. Als Synthesegas wurde in allen Fällen das auf Seite 33 beschriebene teilweise konvertierte Kokswassergas benutzt.

Die Ergebnisse, die aus Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen gewonnen wurden, stimmen sehr gut überein und sind in nebenstehenden Kurven zusammengefasst. Daraus ist zu ersehen, dass mit steigender Raugeschwindigkeit die spezifische Ausbeute ($\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) zwar absinkt, die Kontaktraumleistung ($\text{kg Primärprodukt/m}^3 \text{Kontakt und Tag}$) jedoch zunimmt.

Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer bestehenden Syntheseanlage ist nun aber ausser der spezifischen Ausbeute die Kontaktraumleistung sehr wesentlich. Da nun die Kontaktraumleistung mit wachsender Raugeschwindigkeit steigt, müsste es möglich sein, durch Arbeiten bei höherer Belastung mit weniger Kontaktraum für eine bestimmte Produktion auszukommen.

Es wurde daher eine Syntheseanlage in 4 Stufen gebaut und seit Ende Januar in Betrieb genommen. Die einzelnen Stufen haben Kontakträume von 120, 40, 12 und 3 ltr. Die Raugeschwindigkeit ist den einzelnen Stufen angepasst und beträgt auf den gesamten Kontaktraum berechnet 125. Die Anlage liefert jetzt drucklos

135 - 140 g Primärprodukt mit Gasol je m^3 eingeführtes Idealgas bei einer Kontaktraumleistung von 320 - 340 kg/m^3 Kontaktraum und Tag, gegenüber 180 - 230 beim bekannten Betrieb in 1 - 2 Stufen. Z.Zt. läuft der Versuch weiter, um zu erproben, wie sich die höhere Raumeschwindigkeit und Kontaktraumleistung auf die Lebensdauer auswirkt (siehe Schaltung des 4-Stufenversuches Seite 54).

Belastungsversuche im 4,5 m langen Ofen mit den nach den neuesten Erfahrungen hergestellten Co-ThO₂-MgO-Kontakten sind z.Zt. noch im Gange. Bisher wurde gefunden, daß bei Steigerung der Raumeschwindigkeit von 100 auf 200 die Kontaktraumleistung auf das Doppelte steigt, während die spezifische Ausbeute praktisch gleich bleibt.

e) Versuche unter Druck

Die Versuche zur Drucksynthese wurden zunächst in einem Plattenofen (Plattenabstand 10 mm) durchgeführt. Der Ofen arbeitete bei drucklosem Betrieb durchaus einwandfrei und brachte mit den damaligen verhältnismässig wenig aktiven Kontakten Ausbeuten von durchschnittlich $70 g/m^3$ CO + 2 H₂, erwies sich aber als völlig ungeeignet für die Drucksynthese. Schon bei 2 - 3 atü Druck war die Wärme nicht mehr zu beherrschen, so daß die Temperaturen durchgingen (es wurden Temperaturerhöhungen bis zu 80°C im Kontakt gemessen) und fast quantitativ Methan entstand. Vielleicht ist das frühzeitige Durchgehen des Ofens auf den wohl etwas zu grossen Plattenabstand von 10 mm zurückzuführen. Es wurde daraufhin versucht, die Wärmeabführung dadurch zu verbessern, daß dem Kontakt Eisenspäne beigemischt wurden. Selbst bei einem Verhältnis Kontakt : Eisendrehspänen = 1 : 3 konnte der Synthesedruck nicht über 2 - 3 atü gesteigert werden, ohne daß schädliche Übertemperaturen im Kontakt auftraten. Daraus ist zu ersehen, daß der Wärmetransport hauptsächlich durch das Gas und praktisch nicht durch die Kontaktmasse erfolgt.

Die Druckversuche wurden deshalb in die Röhrenöfen verlegt. Dort wird die Reaktionswärme einwandfrei abgeführt, so daß Übertemperaturen mit den normalen Betriebselementen nicht festgestellt werden konnten. Erst bei 10 atü Druck war bei den 15 mm-Röhrenöfen verstärkte Methanbildung zu beobachten, ohne daß jedoch Übertemperaturen gemessen werden konnten. Die meisten Druckversuche wurden deshalb bei 8 atü gefahren. In dem 6-mm-Röhrenofen war die Wärmeabführung so gut, daß bei Drucken bis zu 20 atü gearbeitet werden konnte. Die Ausbeuten liegen bei Drucken bis zu 8 atü 10 - 15% höher als bei drucklosem Betrieb. Es gelang leicht 100 - 110 g/m³ CO + H₂ in einer Stufe zu erreichen bei einem Methangehalt von 8 - 10% im Restgas.

Mit steigendem Arbeitsdruck steigt auch der Anteil an Paraffin im Produkt: Bei guten Benzinkontakten wurden im drucklosen Betrieb 5 - 8% des Gesamtproduktes als Paraffin ($K_p > 320^\circ\text{C}$) erhalten, während bei 8 atü bis zu 25% und bei 20 atü bis zu 35% des Anfalls aus Paraffin bestanden (siehe auch Seite 57, Rückseite).

Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, die bei drucklosem Betrieb nur spurenweise auftreten, steigt ebenfalls mit dem Arbeitsdruck. Es handelt sich bei diesen Substanzen zum weitaus grössten Teil um Alkohole, hauptsächlich um Methyl- und Äthylalkohol. Diese finden sich fast ausschliesslich im Reaktionswasser. Im Primärprodukt konnten nur Spuren (unter 1%) sauerstoffhaltiger Verbindungen, hauptsächlich Alkohole, festgestellt werden. Das Reaktionswasser enthielt bei Betrieb unter 8 atü durchschnittlich 1% Methyl- und 3% Äthylalkohol; die entsprechenden Zahlen bei 20 atü sind 2 und 5%.

f) 2-Stufen-Fahrweise

Um die vorhandenen Öfen besser ausnutzen zu können, wurden nur einige wenige Versuche in 2 Stufen gefahren. Dabei wurde mit einem verhältnismässig wenig aktiven Katalysator bei drucklosem Betrieb beider Stufen eine Ausbeute von 100 g/m³ CO + 2 H₂ er-

zielt. Bei einem anderen Versuch mit besserem Kontakt, bei dem die 1. Stufe unter 5 atü Druck, die 2. Stufe drucklos betrieben wurde, betrug die Durchschnittsausbeute $137 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$. Nach den neuesten, z.Zt. noch laufenden Versuchen liefert die 1. Stufe 70 - 75% des Gesamtanfalls.

g) Einfluss des Kontaktschüttgewichts

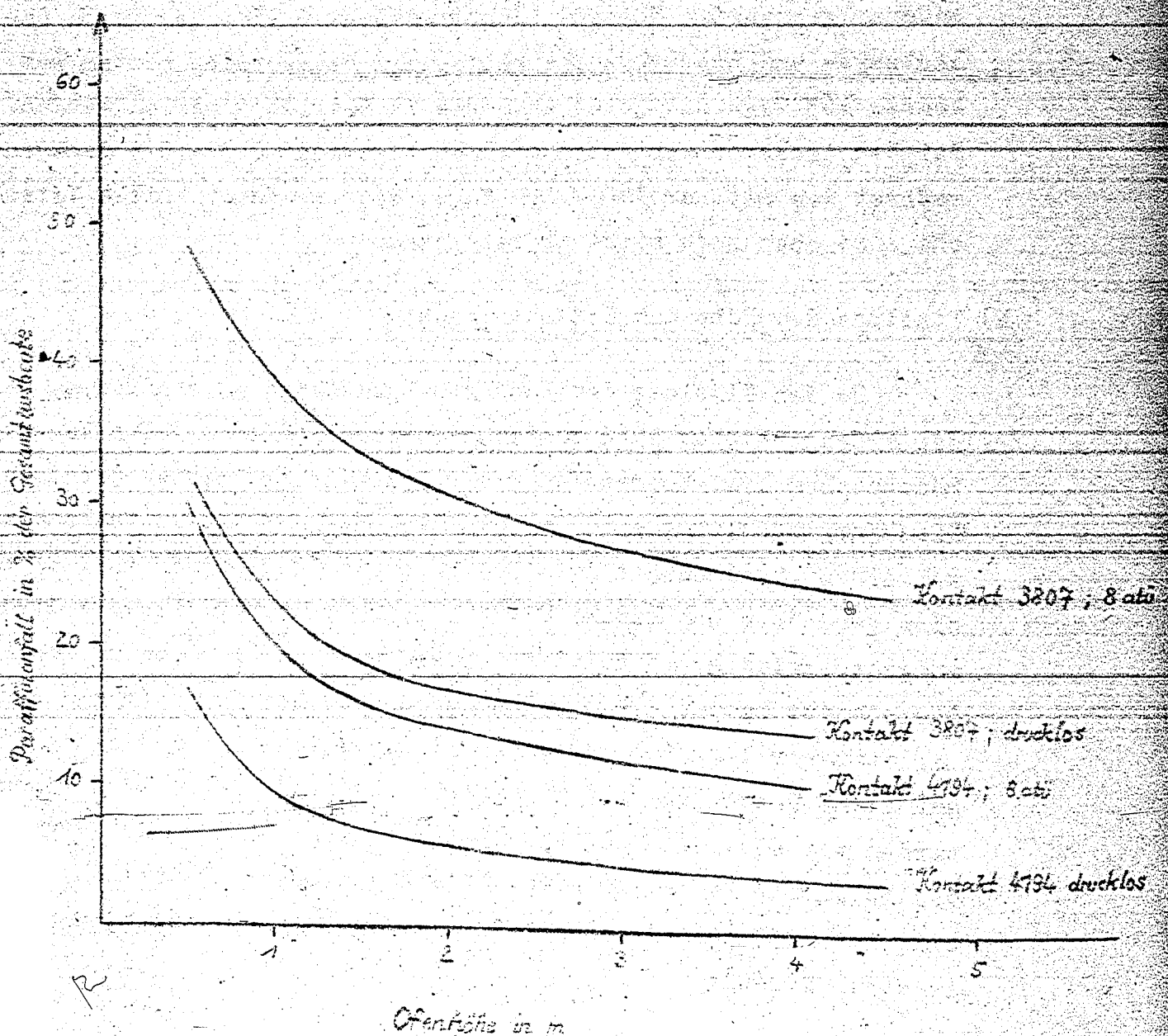
Das Schüttgewicht der Katalysatoren hat offenbar auf die Höhe der Ausbeute und die Art der Produkte keinen Einfluss, jedoch scheint die Lebensdauer dichter Kontakte grösser zu sein. Ein gepresster Kontakt mit dem Schüttgewicht 0.9 (gegenüber 0.3 bei einfach getrockneten Kontakten) war z.B. 274 Tage in Betrieb, bis er wegen des Ausbeuteabfalls abgestellt werden musste. Ein anderer gepresster Kontakt (Schüttgewicht 0.95), der durch Belastungs- und Druckversuche sehr stark beansprucht worden war, konnte 163 Tage mit guter Ausbeute in Betrieb gehalten werden. Bei den lockeren Kontakten mit Schüttgewicht 0.3 - 0.5 dagegen rechnet man mit nur 100 - 120 Tagen Betriebsdauer. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

h) Einfluss der Höhe der Kontaktschicht

Um den Einfluss der Kontaktschichtlänge zu studieren, wurden Anfang Oktober 1938 zu den vorhandenen Öfen mit 1 m Kontakthöhe noch 2 15mm-Röhrenöfen von 4.5 m Höhe in Betrieb genommen. Die Raumgeschwindigkeiten wurden zunächst auf den üblichen Wert von 100 m^3 Synthesegas je m^3 Kontakt und Stunde gehalten. Es war also gegenüber den kurzen Öfen (1 m Höhe) nur die lineare Strömungsgeschwindigkeit geändert. Diese war, da die Öfen gleichen Querschnitt haben, 4 - 5 mal so gross wie bei den kurzen Öfen. Ein weiterer 1-m-Ofen wurde nur zu 50 cm Höhe mit Kontakt gefüllt, und seine Ergebnisse mit zum Vergleich herangezogen. Die Versuche wurden mit einem Co-ThO₂-MgO-Kontakt auf Kieselgur (Nr. 4194) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die grössere Schütthöhe günstig auf die Ausbeute einwirkt. Die Ergebnisse waren (jeweils in einer Stufe):

190000273

Paraffinanteil in % der Gesamtausbeute abhängig von der Ofenhöhe und dem Betriebsdruck



Fahrperiode von bis	Ofen Nr.	Schicht- länge m	Raunge- schwindig- keit	Temperatur °C	Flüssig- ausbeute g/m ³ CO+2H ₂
2.12.1938- 2. 1.1939	10	0.5	103	180-209	84
1.2.1939- 20.2.1939	7	1.0	102	180-198	88
2.12.1938- 2. 1.1939	8	4.5	102	180-211	105

Durch die grössere lineare Strömungsgeschwindigkeit wird auch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt. Im 1m-Ofen wurden je m³ umgesetztes CO + 2 H₂ im Durchschnitt 30 g, im 4.5 m-Ofen nur 20 g Methan erhalten.

Bei der grösseren Schichthöhe entsteht auch weniger Paraffin, wie aus nebenst. Kurve zu ersehen ist. Kontakt Nr. 4194 ist ein Benzinkontakt (Co-ThO₂MgO auf Kieselgur), während Kontakt 3807 (Co-ThO₂ auf Kieselgur) etwas zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen neigt. Diese Versuche werden z. Zt. durch einen 10 m hohen Ofen mit 15 mm Kontaktrohren noch erweitert.

1) Wälzgasversuche

Entsprechend den Versuchen mit langer Kontaktschicht, bei denen die lineare Gasgeschwindigkeit grösser ist als bei der kurzen Kontaktschicht, wurden auch Versuche mit Wälzgas ausgeführt. Es wurde dabei bei gleicher Eingangsgasmenge hinter dem Kühler ein Teil des Restgases abgezogen und nochmals über den Kontakt geleitet. Die Wälzgasmenge betrug das Vierfache der Eingangsgasmenge. Es handelt sich hierbei nicht um einen Kreislaufprozess im üblichen Sinne, bei dem die Reaktionswärme durch das Kreislaufgas abgeführt wird, sondern nur um eine Veränderung der Strömungsverhältnisse im Ofen, da ja die Ofenkonstruktion allein eine genügende Wärmeabführung gewährleistet.

Die Versuche wurden im 470-ltr. Plattenofen und im drucklosen Betrieb durchgeführt. Sie ergaben eine Erhöhung der spezifischen Ausbeute um 10%.

Wälzgasversuche in den Röhrenöfen sind z.Zt. in Vorbereitung.

k) Versuche in engsten Kontaktrohren (Grenzschichtofen)

Der 6-mm-Röhrenofen gleicht in allen Einzelheiten den anderen Röhrenöfen und unterscheidet sich nur durch die geringeren Rohrdurchmesser und die Art der Kontaktfüllung. In den 15-mm-Röhrenöfen liegen die Kontaktteilchen (3-mm-Pillen oder unregelmäßig geformte Körner) regellos in den Kontaktrohren, während im 6-mm-Rohr Kontaktpillen von 5 mm Durchmesser aufeinanderstehen (siehe auch Seite 69 Bild). Das Gas strömt also durch den nur wenige Zehntel Millimeter weiten Ringquerschnitt zwischen Kontaktpille und Rohrwand. Da die Reaktionswärme also nur über einen sehr kurzen Weg transportiert werden muss, konnte von diesem Ofen eine besonders gute Wärmeabführung und nahezu völlige Temperaturgleichheit im Kontaktraum erwartet werden. Diese Erwartungen wurden durch die Versuche vollkommen bestätigt. Der Ofen konnte bei sehr hohen Belastungen und Drucken bis zu 25 atü einwandfrei betrieben werden, ohne daß verstärkte Methanbildung auftrat, was bei den 15-mm-Röhren schon bei 8 - 10 atü Druck der Fall war.

Die Ergebnisse der in diesem Ofen durchgeführten Versuche sind bereits unter "Belastungsversuche" und "Syntheseveruche unter Druck" beschrieben.

l) Versuche im liegenden Röhrenofen

Im Laboratorium wurde bei den Aluminium-Blocköfen nach Fischer festgestellt, daß u.U. die Ausbeuten bei liegendem Kontaktrohr besser sind als bei stehenden. Es wurde daher ein Versuchsofen mit waagerechten Kontaktrohren mit 3 ltr. Kontakt gebaut.

Dieser Ofen unterscheidet sich, abgesehen von der Richtung des Gasstromes, in keiner Weise von den anderen aufrecht stehenden Öfen gleicher Grösse.

Eine Verbesserung der Ausbeute gegenüber den senkrechten Öfen konnte zwar nicht festgestellt werden, doch konnte der Ofen bei Drucken bis zu 14 atü betrieben werden, ohne daß schädliche Überhitzung des Kontaktes, d.h. verstärkte Methanbildung, beobachtet wurde, was bei den stehenden Öfen gleicher Bauart schon bei 8 - 10 atü eintrat.

Besonders günstig scheint sich die liegende Bauart auf die Lebensdauer der Kontakte auszuwirken. Ein Kontakt, dessen Syntheseprodukt zu 65% aus Paraffin besteht, ist jetzt schon seit 135 Tagen mit gleichbleibender Ausbeute zwischen 85 - 90 g/m³ CO + 2 H₂ in Betrieb, ohne dass er jemals wiederbelebt wurde. Ein Abklingen des Kontaktes ist noch nicht zu bemerken. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß beim aufrechtstehenden Ofen die gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe durch die ganze Kontaktschicht wandern müssen, während sie beim liegenden Ofen nur die kurze Strecke bis zur Rohrwand durch den Kontakt und dann längs der Wand abfliessen. Das Abfliessen kann beobachtet werden, und tatsächlich bildet sich in den liegenden Röhren unten gewissermaßen ein kleiner Paraffinbach, der abläuft.

m) Paraffinsynthese

Es wurden Versuche angestellt, mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren sowie auch mit hier entwickelten Spezialkontakten Paraffin zu erzeugen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß man zur Synthese von Paraffin zweckmässig unter Druck (5 - 15 atü) und mit grosser Dichte des Kontaktes arbeitet.

Mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren wurden bis zu 70% Paraffinanteile im Gesamtprodukt erzielt. Die spezifischen Ausbeuten lagen zwischen 80 - 100 g/m³ CO + 2 H₂.

Der Kontakt W. K. 5b (Co - ZnO - Spezialkontakt) lieferte bis zu 90% Paraffinanteile. Das hiermit erzeug-

te Paraffin ist wesentlich härter als das mit Co-ThO₂-Katalysatoren erhaltene; es wird daran gearbeitet, das Paraffin mit niedrigerem Schmelzpunkt anfallen zu lassen.

	Co-ThO ₂ - Kontakt Nr. 3440 ^a		Co-ZnO - Kontakt Nr. WK 5b	
	%	Schmpkt.	%	Schmpkt.
Benzol-lösliche Fraktion	88.2	75°C	69.3	83°C
Toluol-lösliche Fraktion	8.6	91°C	11.4	100°C
Xylol-lösliche Fraktion	3.2	106°C	14.2	107°C
Xylol-unlösliche Fraktion	-	-	5.0	120°C
Gesamtdurchschnitt	100.0	ca. 80°C	100.0	101°C

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die beiden Plattenöfen wurden inzwischen stillgelegt, weil hier neue Erkenntnisse nicht mehr erwartet werden können.

Folgende Versuche sind in Arbeit oder für die nächste Zeit vorgesehen:

Synthese in 4 Stufen. Dabei wird erprobt, wie sich die höhere Raugeschwindigkeit auf die Lebensdauer des Kontaktes auswirkt.

Versuche mit verschiedener Höhe der Kontaktschicht. Diese Versuche werden mit einem 10 m langen Ofen erweitert. Außerdem sind weitere Belastungsversuche mit langer Kontaktschicht vorgesehen.

Versuche zur Paraffinsynthese werden mit Spezialkontakten fortgesetzt.

Im Etagenofen soll studiert werden, wie sich die Reaktion auf den Kontaktraum verteilt.

190000218

Bezeichnungen, die bei der wärmetechnischen
Berechnung benutzt werden.

d	= Durchmesser	m
d_N	= Kontaktkorndurchmesser	m
l	= Länge	m
r_0	= Radius des Kontaktrohres	m
s_0	= Halbe Kontaktschichtdicke	m
w	= Geschwindigkeit	m/sek.
γ	= Spezifisches Gewicht	kg/m ³
t	= Temperatur	°C
Δt	= Temperaturgefälle in der Kontaktschicht	°C
T	= Temperatur	°C
η	= Zähigkeit	kg sek/m ²
$\nu = \frac{\eta \cdot g}{\rho}$	= Kinematische Zähigkeit	m ² /sek.
g	= Erdbeschleunigung	m/sek. ²
λ	= Wärmeleitfähigkeit	Kcal/mh °C
α	= Wärmeübergangszahl	Kcal/m ² h °C
K	= Wärmedurchgangszahl	Kcal/m ² h °C
Q	= Wärmemenge je m ³ und Stunde	Kcal/m ³ h
Q_g	= Gasmenge	m ³ /h
P	= Kontaktraum	m ³
η_e	= Spezifische Ausbeute in g/m ³ CO + 2 H ₂ im Eingangsgas	g/m ³ CO + 2H ₂
η	= Umsatzausbeute in g/m ³ umgesetztes CO + 2 H ₂	g/m ³ CO + 2H ₂
V	= Raumgeschwindigkeit m ³ Synthesegas je m ³ Kontaktraum und Stunde	m ³ /m ³ h
$\eta_s = \frac{y}{2030}$	= Wirkungsgrad der Synthese	%
L	= Kontaktraumleistung in kg Produkt pro m ³ Kontakt und Tag	kg/m ³ , Tag
$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$	= Reynold'sche Zahl	

Als Normalzustand für das Synthesegas wurde
0° und 760 mm Hg gewählt.