

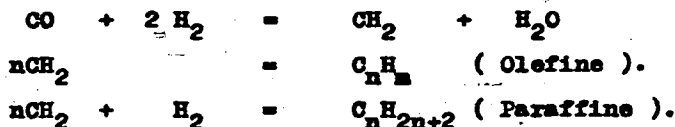
Gasverarbeitung.

3441 - 30/5.01 - 31

000804

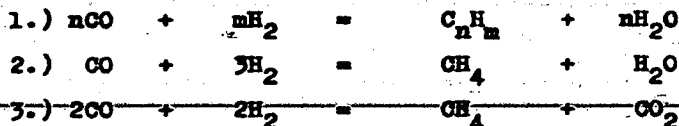
Betr.: Kohlenstoff-Bilanz der Bensen-Synthese.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ erfolgt über das Methylenradikal CH₂ infolge Polymerisationen mit teilweise gleichzeitiger Hydrierung nach folgenden Formeln:



Der aktive Kontakt bevorzugt die Bildung hochmolekularer Paraffine, mit denen er sich auflädt. Die dadurch bedingte Aktivitätsverminderung erfordert Erhöhung der Synthesetemperatur und führt zu niedriger molekularen und olefinreicheren Kohlenwasserstoffen.

Nach folgendem einfachem Schema wurde bisher die Kohlenstoffbilanz durchgeführt, wobei eine über die Kontraktion hinausgehende zusätzliche CO₂-Bildung mit zu berücksichtigen ist, wie sie in den Versuchsanlagen von Holten und Raukel beobachtet wurde. Neben der Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Kontaktparaffin wird CO verbraucht für folgende Nebenreaktionen:



Beispiel Vers.-Ofen Raukel

P. S.	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	Kontr.
Endgas	4,6	1,7	24,0	46,3	10,3	13,1	64,2%
Sy.-Gas	1,3	0,0	30,7	62,1	1,2	4,7	
Endg.unger.	1,6	0,6	8,6	16,6	2,7	4,7	
Differenz	0,3	0,6	22,1	45,5	1,5	-	
f.CO ₂ n. 3.)	0,3		0,6	0,6	0,3		
f.CH ₄ n. 2.)			1,2	3,6	1,2		
f.C _n H _m n. 1.)		0,6	1,2	2,4			
Summe:			3,0	6,6			
f.Kwt.			19,1	38,9			= 1; 2,04
Ausbeute:	$\frac{14,3}{22,4} \times 191 = 122 \text{ g/m}^3$ gefd. 94 g fl.Pr. + 10 g Kont.Par.						

Beispiel: Garantiversuch Südafrika Sept. 1936.

Ofen 103	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	H ₂	Kontr.
Endgas	34,6	2,4	16,8	32,3	7,4	7,3	60,5%
Sy.-Gas	13,7	0,0	27,7	55,2	0,5	2,6	
Endg.umger.	13,7	0,9	6,6	12,8	2,9	2,6	
Differenz	-	0,9	21,1	42,4	2,4	-	
f. CH ₄ n.2.)			2,4	7,2	2,4		
f. C _n H _m n.1.)		0,9	1,8	3,6			
Summe:			4,2	10,8			
f. Kwst.			16,9	31,6			= 1 : 1,87

Ausbeute: $\frac{14,3}{22,4} \times 169 = 108 \text{ g/m}^3$. gefd. 93,8 g fl. Prd. + 6,6 g Kont. Par.

Schwierigkeiten bestehen bei der Kohlenstoffbilanz hinsichtlich der C-Bewertung der gasförmigen Produkte C_nH_m und CH₄ + Hom. In den beiden angeführten Beispielen wurde C_nH_m = C₂H₄ und CH₄ + H. = CH₄ gesetzt. Tatsächlich aber bestehen beide Gruppen aus einem Gemisch der jeweiligen olefinischen und paraffinischen Homologen, vorzugsweise C₃H₆/C₄H₈ und CH₄/C₂H₆/C₃H₈/C₄H₁₀. In den folgenden Betrachtungen soll versucht werden, diese Tatsache in eine exaktere Kohlenstoffbilanz einzubauen. (Unterlagen z.T. aus Januar 1936, Rauxel).

1.) Olefine. Molgewichte, Molvolumen und Litergewichte.

C _n H _m	Mol.-G.	Mol.-V.	Lit.-G.
C ₂ H ₄	28	22,237	1,260
C ₃ H ₆	42	21,709	1,937
C ₄ H ₈	56	21,720	2,581

Unter der Annahme verschiedener Zusammensetzungen für C_nH_m ergibt sich

C ₂ H ₄ Vol.-%	C ₃ H ₆ Vol.-%	C ₄ H ₈ Vol.-%	Lit.-Gew.ber.
80	20	-	1,395
20	80	-	1,802
-	80	20	2,066
-	85	15	2,010

Für eine propylenbetonte Mischung kann als Litergewicht 2,0 eingesetzt werden, das entspricht einem Mol-Gewicht von etwa 44 und der Formel $C_{3,15}H_{6,3} = \frac{CH}{H_2}$. also C - Zahl = 3,15.

2.) Paraffine. Molgewichte, Molvolumen und Litergewichte.

C_nH_{2n+2}	Mol.-G.	Mol.-V.	Lit. - Gew.
CH ₄	16	22,363	0,117
C ₂ H ₆	30	22,160	1,356
C ₃ H ₈	44	21,823	2,019
C ₄ H ₁₀	58	21,729	2,670

Im Falle der CH₄-Homologen kann die C.-Zahl aus der Analyse ermittelt werden; sie beträgt im Mittel 1,60 für Endgase, das entspricht einer Formel $C_{1,6}H_{5,2} = \frac{CH}{H_2} 3,24$ und einem Liter-Gewicht von etwa 1,0 bis 1,1.

Mit einer bestimmten C.-Zahl sind eine ganze Reihe von Mischungen der genannten Gase verträglich, die z.B. für das ternäre Gassystem CH₄/C₂H₆/C₃H₈ zwischen folgenden Grenzfällen liegen:

$$CO_2\% = CH_4\% + 2C_2H_6\% + 3C_3H_8\%$$

$$C_nH_{2n+2}\% = CH_4\% + C_2H_6\% + C_3H_8\%$$

$$C.Z. = \frac{CO_2}{C_nH_{2n+2}} : \frac{CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8}{C_nH_{2n+2}}$$

a.) C₂H₆ = 0% :

$$C_nH_{2n+2}\% = CH_4\% + C_3H_8\%$$

$$CO_2 - C_nH_{2n+2}\% = 2C_3H_8\%$$

$$C.Z. \times C_nH_{2n+2}\% - C_nH_{2n+2}\% = 2C_3H_8\%$$

$$C_3H_8\% = \frac{C.Z. - 1}{2} \times C_nH_{2n+2} \dots \dots \text{max. Wert.}$$

$$CH_4\% = \frac{3 - C.Z.}{2} \times C_nH_{2n+2} \dots \dots \text{max. Wert.}$$

b.) C₃H₈ = 0% :

$$CO_2\% = CH_4\% + 2C_2H_6\%$$

$$C_nH_{2n+2}\% = CH_4\% + C_2H_6\%$$

$$CO_2 - C_nH_{2n+2}\% = C_2H_6\%$$

$$C_2H_6\% = (C.Z. - 1) \times C_nH_{2n+2} \dots \dots \text{max. Wert.}$$

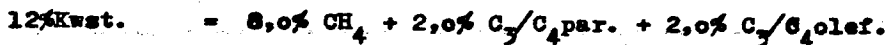
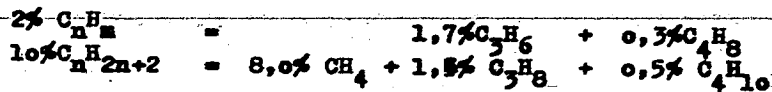
$$CH_4\% = (2 - C.Z.) \times C_nH_{2n+2} \dots \dots \text{min. Wert.}$$

Beispiel:

C.Z. = 1.52	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
CH ₄	10,5	8,0	6,8
C ₂ H ₆	-	5,0	7,4
C ₃ H ₈	3,7	1,2	-
<hr/>			
C _n H _{2n+2}	14,2	14,2	14,2

Für die Verteilung der Einzelgase bieten 2 Tatsachen einen Anhalt: C_nH_{2n+2} besteht zum größten Teil aus CH₄; C₃H₈ und C₄H₁₀ müssen in solcher Menge vorhanden sein, dass in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Olefine C₃H₆/C₄H₈ und die Paraffine C₃H₈/C₄H₁₀ im Volumenverhältnis 1 : 1 im Abtriebsgas der A.-K.-Anlage anfallen.

Ansatz:

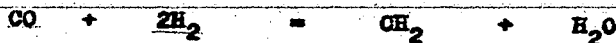


Bei 10% CH₄ + Hom. und 70% Kontraktion ergibt sich rechnerisch daraus für einen mit 1000 m³ Synthesegas belasteten Ofen eine Gasolausbeute von 12 m³ = ca. 25 kg. Dabei muss natürlich ein inertes Gas vorausgesetzt werden. Da erfahrungsgemäss nur 8 - 10 kg/1000m³ anfallen, so ist anzunehmen, dass die tatsächlichen Mengen an olefinischen und paraffinischen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen noch geringer sind als oben angenommen wurde. Es wäre daher von Interesse, durch Fraktionierung insbesondere die Zusammensetzung des paraffinischen Gemisches zu ermitteln.

Eine Reihe von Kohlenstoff-Bilanzen ist in den Tabellen 1 u. 2 zusammengestellt für den Rauxeler Versuchsofen und den Ofen 103 vom Garantieveruch für Südafrika im September 1936. Bei ersterem musste eine über die Kontraktion hinausgehende CO₂-Bildung berücksichtigt werden, die nach der Gleichung: 2CO + 2H₂ = CO₂ + CH₄ erfolgen kann. C_nH_m und CH₄ + Hom. sind eingesetzt mit den Litergewichten 2,0 bzw. 1,0 und den C.-Zahlen 3,15, bzw. 1,5 - 1,6. Für Kontaktparaffin wurde der doppelte Betrag der bei der Hydrierung anfallenden flüssigen Produkte eingesetzt. Für die kondensierten Produkte =

flüssige Produkte + Kontaktparaffin wurde angenommen, dass zur Bildung von 14,3 kg 22,4 m³ CO erforderlich sind. Aus Tabelle 1 u. 2 ergibt sich, dass in der Mehrzahl der Fälle die berechneten Werte für die kondensierten Produkte unter den gefundenen liegen, besonders ausgeprägt beim Südafrikaversuch. Der Anschluss ist nur zu gewinnen, wenn ein höherer Synthesegas-Einsatz angenommen wird, z. B. 970 statt 900 m³/Std. Vom C-Einsatz entfallen ca. 55 % auf kondensierte und 20 % auf gasförmige Produkte, vom Umsatz entsprechend 73 und 27 %.

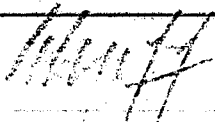
Für 8 Fahrperioden des Rauxeler Versuchsofens und 5 Fahrtage des Ofen 103 ergeben sich pro 22,4 m³ CO - Umsatz ca. 10 kg kondensierte und 5 kg gasförmige Produkte. Entsprechend der Grundgleichung:



muss der Sauerstoff des umgesetzten CO als sogenanntes Reaktionswasser im Kondensat erscheinen. 22,4 m³ CO liefern 10 kg kondensierte Produkte, davon 1 kg Kontaktparaffin, und 18 kg H₂O. Somit ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 2 für die Menge anfallender flüssiger Produkte und Reaktionswasser. Gefunden werden 1 : 1,6 bis 1 : 1,8.

Der Berichterstatter:

Abteilung Synthese:



Ddr. Alberts,
Feinst
Neweling
Betriebskontrolle,

000809

Ruhrlöcher Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten

T a b e l l e 2.

Kohlenstoffbilanzen für Ofen 103. Stufe I.
(Garantieveruch Südafrika, 20.9.- 24.9.36.)

Datum	20.9.	21.9.	22.9.	23.9.	24.9.
Betr.Temp.	188/89°	190/91°	191/92°	192/93°	193°
Synthesegas m ³ /Std.	900	896	902	893	894
Endgas " "	301	343	340	328	331
Kontraktion %	66	62	62	63	63
Flüss.Prod. g/m ³	94,5	93,8	92,6	94,5	95,1
Kont.Paraff. "	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Ges.Kond.Prod. "	101,1	100,4	99,2	101,1	101,7
Gasole	7,0	6,5	7,8	6,4	7,9
Summe:	108,1	106,9	107,0	107,5	109,6
Synthesegas CO ₂	13,0	13,7	13,8	13,4	13,4
CO	28,3	27,7	27,6	28,2	29,9
H ₂	55,2	55,2	54,9	55,0	55,6
CH ₄	0,5	0,5	0,8	0,6	0,5
Endgas CO ₂	34,3	34,6	35,8	36,0	36,3
C _n H _m	2,3	2,4	2,3	2,2	2,4
CO	18,2	16,8	16,6	17,1	15,8
H ₂	32,5	32,3	31,3	30,5	31,3
CH ₄ + Hom.	6,3	7,4	7,0	7,8	7,5
C - Zahl	1,43	1,53	1,60	1,71	1,59
CO - Einsatz m ³	255,0	248,0	249,0	252,0	249,0
CO - Abgang: "	54,8	57,6	56,4	56,1	52,3
CO - Umsatz	200,2	190,4	192,6	195,9	196,7
CO - Umsatz %	78,4	76,8	77,3	77,8	79,0
CO f.kond.Prod.ber.%	55,9	56,7	56,2	56,1	57,2
CO f.gasf.Prod.ber.%	22,5	20,1	21,1	21,7	21,8
C - Einsatz kg	136,50	132,80	133,40	135,00	133,40
C f.C _n H _m "	11,66	13,90	13,20	12,18	12,57
C f.CH ₄ + Hom. "	11,04	17,14	18,10	21,10	19,77
C - Summe: "	22,70	31,04	31,30	33,28	32,34
C f.kond.Prod. "	113,80	101,76	102,10	101,72	101,06
Kond.Prod.ber.gr/m ³	150,7	135,4	134,8	135,8	134,6
Kond.Prod.gsf. " "	101,1	100,4	99,2	101,1	101,7

000810

Tabl. Kohlenstoff - Bilanzen für 9 Fahrperioden des Hauklers-Versuchsofens.
(19.11.25. bis 23.2.26.)

Fahrperiode	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Fahrzeit Std.	330	160	272	228	246	201	225	294	204
Max. Beir. temp.	192	191	191	191	191	191	191	191	191
2. Synthesegas m/Std.	982	982	994	996	994	994	999	990	981
Endgas	400	303	298	313	330	375	349	330	357
Kontraktion %	60,6	73,4	70,2	68,6	67,5	62,3	64,8	64,7	61,2
3. Müsseprod. g/m ³	81	104	107	101	102	93	94	98,7	98,7
4. Kont. Paraff. "	8	12	8	12	10	14	10	4,8	7,1
Ges. kond. Prod. "	89	116	115	113	112	109	107	107,3	106,3
5. Gasole	9	13	16	16	15	13	11	14,0	11,0
Summe	98	131	121	129	127	122	113	117,3	117,3
6. Synthesegas CO2	1,17	1,03	1,10	1,10	1,10	1,10	1,17	1,07	1,27
H2	30,82	30,81	30,51	30,25	30,75	30,72	30,7	30,6	30,8
CH4	62,24	61,96	61,7	61,6	61,7	61,8	62,1	61,6	61,7
CO	0,97	1,04	1,05	0,97	1,19	1,22	1,18	1,23	1,41
CO2	4,08	3,41	3,00	2,10	3,12	4,34	4,61	6,73	4,78
H2O	1,54	2,02	1,92	1,88	1,86	1,75	1,72	1,99	2,02
CH4 + Hom	26,65	22,92	21,55	22,51	28,22	24,38	24,0	23,8	25,2
CO + Hom	45,88	39,86	38,72	40,35	43,21	47,59	46,3	41,6	45,2
CO2 + Hom	10,58	12,51	13,71	11,79	11,68	9,21	10,3	11,4	10,3
CO-Zahl	1,55	1,57	1,55	1,55	1,47	1,47	1,46	1,48	1,49
8. CO-Einsatz m	363	362	363	361	366	363	365	363	362
CO-Abgang "	104	70	65	67	73	61	84	63	58
CO-Umsatz "	199	238	238	234	233	214	221	229	212
9. CO-Einsatz %	65,7	76,8	78,6	77,7	76,2	70,2	72,3	72,6	70,2
10. CO kond. Prod. ber. %	45,2	59,4	59,3	58,6	57,1	55,6	53,1	53,4	54,0
11. CO gasf. Prod. "	20,3	17,4	19,3	19,1	19,1	14,6	19,4	19,2	16,2
12. CO-Einsatz kg	106,00	124,30	127,60	123,40	124,70	114,60	118,40	117,80	113,60
13. CO-Einsatz m	2,38	2,94	2,69	2,68	2,66	2,85	2,39	2,68	2,45
14. CO-Einsatz m + Hom.	10,40	10,32	9,65	9,94	10,36	11,06	10,13	11,75	12,16
15. CO-Einsatz m	27,55	17,60	25,65	22,62	21,08	17,62	18,93	22,00	18,31
16. CO kond. Prod. ber. %	46,33	57,39	57,39	55,24	54,30	51,53	52,47	56,43	52,22
17. CO gasf. Prod. ber. %	65,27	93,44	90,21	90,16	90,20	83,97	86,93	87,37	80,68
CO-Einsatz m Ref.	72,2	113,4	108,2	107,7	108,2	99,6	104,2	97,8	98,9
CO-Einsatz m Ref.	89	116	115	113	112	109	104	103,5	100,3

A/14 2008 21

Überhausen-Holteln, den 13. Aug. 1937.
RS Abtlg. 37A 12/305.

31

000811

Sy. Verlauf

Herrn Dr. R o e l e n .

Betr.: C-Bilanz.

Die Aufstellung einer vollständigen C-Bilanz für einen Synthese-Versuch erfordert:

- 1.) eine fortlaufende Kontraktionsmessung,
- 2.) eine fortlaufende Analyse des Gy-Gases und Reaktionsgases,
- 3.) eine fortlaufende Ermittlung der gesamten Reaktionsprodukte, Sammeln und Analysieren derselben.

Die Kontraktionsmessung sowie die gasanalytischen Untersuchungen werden zweckmäßig in Abständen von 50 Stunden vorgenommen. Die Ermittlung der Ausbeute an flüssigen Produkten einschließlich Reaktionswasser in Abständen von 100 Stunden. Für die analytische Untersuchung der flüssigen Produkte steht erst nach etwa 500 Stunden eine ausreichende Menge zur Verfügung.

Um die Bestimmung der flüssigen Produkte möglichst genau vorzunehmen, empfiehlt es sich, das Synthesegerät mit einem Gasmesser zu versehen, sofern nicht ein Schenk-Ventil mit gleichbleibendem Durchfluss zur Verfügung steht.

Die verschiedenen Ausbeutezahlen werden in geeigneter Weise auf 24 Stunden-Mittel bzw. 50-Stunden-Mittel umgerechnet.

Sie werden auf die angegebene Art eine Bilanz für den Chlorium- und Iodärsäure-Kontakt aufstellen.

Das oben beschriebene Verfahren ist zu umständlich, um allgemein anwendbar zu sein. In vielen Fällen wird es genügen, sich über den Umsetzungsgrad des ^{Walden} Gases und seine Aufarbeitung in flüssige Produkte einerseits, in gasförmige andererseits, zu unterrichten. Hierzu genügt die Kontraktionsmessung sowie eine Analyse des Gy-Gases und Reaktionsgases zu einem beliebig gewählten Zeitpunkt. Auf Grund einer einfachen Rechnung erhält man dann ein ungefähres Bild über den derzeitigen Synthese-Verlauf.

Betr.: Bösch, Schenk, Neussen.

Bal.