

Ta. 8.

B e r i c h t
über die
Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche
in Leuna
FEB. 1939

Leuna Werke, Ende Februar 1939/Sab/r.

15

B e r i c h t

über die Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche in Leuna.

Zweck, Durchführung und Ergebnis der bisherigen Versuche
(Zusammenfassung)

Laboratoriumsarbeiten

Halbtechnische Versuche

Wärmetechnische und theoretische Prüfung des Verfahrens

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Versuchsofen-Konstruktionen

817

Inhaltsverzeichnis

<u>Zweck, Durchführung und Ergebnis der Versuche</u>	1 - 3
<u>Laboratoriumsarbeiten</u>	
Apparatur für Serienkontaktversuche	4 - 5
Dampfesselgekühlte Laboröfen	6 - 7
Synthesegas	8 - 9
Produkterfassung und Aufarbeitung	10 - 11
Die reinen Kontaktversuche	12 - 13
Reduktion der Kontakte	14 - 15
Allgemeines über Kontaktherstellung	16 - 17
Reaktivierung im Ofen	18 - 19
Art der Produkte	20 - 21
Einfluß des Kontaktschüttlengewichts	22 - 23
Temperaturversuche im Kontakt	24 - 25
Temperaturbelastung	26 - 27
Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese	28 - 29
Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm	30 - 31
<u>Die halbbilanziellen Versuche</u>	
Übersicht über die Versuchsöfen	32 - 33
Synthesegas und Reinigung	34 - 35
Katalysatoren und Reduktion	36 - 37
Wärme- und Kälteverluste der Öfen	38 - 39
Arbeitsweise	40 - 41
Regeneration der Katalysatoren	42 - 43
Echtlaufkontrolle	44 - 45
<u>Versuchsergebnisse</u>	
Produkte	46 - 47
Reduktionsversuche	48 - 49
Säurereinigungs- und Vergleichsversuche	50 - 51
Belastungsversuche	52 - 53
Versuche unter Druck	54 - 55
2-Stufen-Fahrweise	56 - 57
Einfluß des Kontaktschüttlengewichts	58 - 59
Einfluß der Höhe der Kontaktschicht	60 - 61

Vorkursarbeiten 38 - 50
 Versuche in engen Kontaktrohren 51
 Versuche in liegenden Röhrenöfen 52 - 60
 Paraffinsynthese 60 - 61
 Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm 61

Elementartheoretische Beschreibung der Synthesen

Wärmeübergang aus der Kontaktschicht
 und Temperaturverteilung 62 - 68
 Mittel zur Verringerung des Temperaturunter-
 schiedes in der Kontaktschicht 69 - 72
 Einfluß des Drucks auf den Wärmeübergang
 aus der Kontaktschicht 72 - 74
 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die
 Wärmeüberföhr 74 - 76
 Aufheizung des Gases in Synthesenöfen 76 - 78
 Zusammenfassung der kinetischen und thermischen
 78 - 79

Diagramme zur Betriebsüberwachung

Gegenseitige Abhängigkeit der Konzentration
 CO_2 Bildung 80 - 81
 Abhängigkeit der Abhängigkeit von Druck und
 Reaktionsgeschwindigkeit 81 - 82
 Abhängigkeit der Abhängigkeit von Druck und
 Reaktionsgeschwindigkeit 82 - 83

Wahl der Synthesen bei Synthesen

. 84 - 85
Einfluß der Größe der Reaktorvorkammer auf die
 100 000 Gole Ergabe auf Basis CO_2 86 - 88
 100 000 Gole Ergabe auf Basis CO_2 88 - 104

Ofenkonstruktionen

Niederdruckplattenöfen 105 - 107
 Druckplattenöfen 107 - 110
 Stabrohr-Kontaktöfen 110 - 111
 Wasserdampf-Röhrenöfen 111 - 117
 Wasser-schichtöfen 117
 Röhrenöfen 118 - 121
 Niederdruck-Röhrenöfen 121 - 122
 Landheizung im Röhrenöfen 122 - 123

Zweck, Durchführung und Ergebnisse der Versuche

Der Auftrag, Versuche über die Synthese der Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durchzuführen, wurde uns Anfang Oktober 1937 von Herrn Direktor Dr. B ü t e f i s c h erteilt. Der Auftrag umfaßte Nachprüfung des Bekannten und weitere Verbesserung des Verfahrens in chemischer und technischer Hinsicht.

Die beauftragte Versuchsgruppe, zuerst 1 Chemiker und 1 Ingenieur sowie 1 Chemiker nebenamtlich, hatte sich bis dahin mit Benzin-Synthese nicht befaßt. Es mußten eine technische Versuchsanlage und ein geeignetes Laboratorium eingerichtet werden. Bezüglich der Kontakte konnten wir uns auf die in Leuna vorhandene Kontaktfabrik und ihre Chemiker stützen. Mit der Kontaktherstellung waren wir auf die Literatur angewiesen. Als Synthesegas stand außerdem in Leuna vorhandenes Methanol-Synthesegas aus Steinkohlenkoks eine gut eingerichtete kleine Versuchsanlage für Synthesegase aus Braunkohlenbriketts zur Verfügung. Die Gasreinigung, im besonderen die organische Entschwefelung war noch auszuarbeiten.

Anfang Januar 1938 kam der erste drucklose Plattenofen mit etwa $1/2 \text{ m}^3$ Kontaktinhalt in Betrieb. im März ein gleicher Ofen kleineren Inhalts für Drücke bis 20 at und ab Januar wurde eine steigende Zahl von kleinen dampfkesselgekühlten Röhrenöfen für Drücke bis 25 atü aufgestellt. Ende 1938 können die Versuchseinrichtungen, wie sie im nachfolgenden Bericht beschrieben sind, im großen und ganzen als fertig angesehen werden.

Nachdem wir uns in den ersten Monaten in das Arbeitsgebiet eingearbeitet hatten, traten im Juni noch 2 Chemiker zu der Versuchsgruppe, die heute folgende Herren umfaßt:

Dr. Wenzel,	Leiter der Versuchsgruppe, nebenamtlich,
Dr. Kratz,	Kontaktherstellung, "
Dr. Landenklos,	halbtechnische Versuchsanlage,
Dr. Wintzer,	} Labor für Kontaktherstellung u. Kontaktvers.
Dr. Zerrweck,	
Dr. Wirth,	Versuchseinrichtungen und theoretische und wärmetechnische Nachprüfung der Verfahren.

Diese Herren haben die Arbeiten gemeinsam durchgeführt und auch den nachfolgenden Bericht ausgearbeitet. Die Versuche wurden wesentlich unterstützt durch Dr. Keilig für Synthesegaserzeugung und -reinigung, Obering. Keinke für Konstruktion und besonders auch durch die Herren der Betriebskontrolle Leuna.

Es wäre nicht zweckmäßig gewesen, wenn die Versuche frühzeitig nach einer Richtung, z.B. nach bestimmten Kontakten oder speziellen Ofenkonstruktionen, betrieben worden wären. Wir haben deshalb möglichst umfassend Kontakte, Öfen und Fahrweisen studiert und erst nach und nach aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus diese oder jene Arbeitsweise vorgezogen. Bei der Bearbeitung des ganzen Gebietes wurden nur die Versuche über Lebensdauer der Kontakte etwas zurückgestellt. Bei der Kürze der Zeit und bei der für unsere Zwecke notwendigen Häufigkeit des Kontaktwechsels hätten Versuche in dieser Richtung uns aufgehalten.

Der erste Teil unseres Auftrages ist heute praktisch beendet; wie der nachfolgende Bericht zeigt, bringen unsere Arbeiten eine gute, bis ins einzelne gehende Bestätigung der auf der USAC-Tagung im November 1938 bekannt gewordenen Erfahrungen und Anschauungen der Ruhrchemie.

Bezüglich der Verbesserung der Synthese dürften unsere Arbeiten gewisse Fortschritte bringen. Zunächst im Ofenbau: Es liegt eine Reihe von guten Konstruktionen vor, die bezüglich der Ausnutzung der Kontakträume, der Wärmeabfuhr und der Herstellung der Röhrenöfen besser sein dürften als die heute von der Ruhrchemie benutzten Syntheseöfen. Ferner sind Fortschritte erzielt in der Fahrweise der Öfen: Die Berieselung der dampfkesselgekühlten Röhrenöfen mit einer Produktfraktion sowie die Anwendung von Wälzgas in den Röhrenöfen ergibt eine bessere Temperaturkonstanz in den Kontakträumen, vielleicht auch eine längere Lebensdauer der Kontakte und, soweit Wälzgas in Frage kommt, auch eine Mehrleistung des Kontaktraumes. Neu und wichtig ist ferner die Erkenntnis, daß voraussichtlich eine erhebliche Mehrleistung des Kontaktraumes dadurch erreicht werden kann, daß in mehr als 2 Stufen hintereinander, zweckmäßig 4-6 Stufen,

mit Zwischenabscheidung der kondensierbaren Produkte gefahren wird. Wir glauben weiter eine Verbesserung erzielt zu haben dadurch, daß die Öfen vom Augenblick des Anfahrens ab ständig in ihrer Methanbildung überwacht werden. Diese Überwachung der Methanbildung soll direkt zum Steuern der Ofentemperatur durch Beeinflussen des Dampfdruckes auf der Kühlseite ausgenutzt werden.

Bessere Kontakte und andere Produkte sind bisher nicht gefunden. Wir sind jedoch z.Zt. auch in dieser Richtung mit Hoffnung auf Erfolg an der Arbeit: Es werden z.Zt. spezielle Paraffinkontakte und auch spezielle Paraffinöfen studiert. Einzelwerte bis 90 % Paraffin bei 120 g Gesamt-Primärprodukt/m³ CO + 2H₂ sind erzielt worden. Außerdem haben wir Eisenkontakte in unsere Versuche neuerdings einbezogen. Auch Oppauer und Ludwigshafener Kontakte werden z. Zt. in unseren Versuchseinrichtungen geprüft, ebenso wie der inzwischen eingetroffene Originalkontakt der Ruhrchemie.

Damit ist unser Versuchsprogramm neben der Erhärtung der bisher gewonnenen Erkenntnisse für die nächsten Monate festgelegt.

Laboratoriumsarbeiten

Apparatur für die Serienkontaktversuche

Da zu Beginn unserer Versuche keinerlei eigene Kontaktverfahren vorlagen, war die für das Laboratorium zunächst gegebene Aufgabe die Suche nach für die K.W.-Synthese geeigneten Kontakten. Jeder Kontaktversuch nimmt aber, wenn die Auswertung sinngemäß erfolgen soll, eine Zeit von mindestens 3 bis 4 Wochen in Anspruch. Dadurch und durch die Tatsache unserer völligen Unbefangenheit auf diesem für die Synthese ausschlaggebend wichtigen Gebiet waren wir gezwungen, um in absehbarer Zeit ein greifbares Ergebnis zu erzielen, uns von Anfang an auf dem reinen Kontaktgebiet auf Massenversuche einzustellen. So wurden im Labor insgesamt 40 Kontaktöfchen mit je 4 Rohren aufgestellt, so daß gleichzeitig 160 Kontakte geprüft werden konnten.

Diese Maßnahme erwies sich im folgenden als sehr nützlich, denn nach etwa 1/2 Jahr intensiver Arbeit auf dem Kontaktgebiet lagen 2 für die Benzinsynthese brauchbare Kontakte vor, welche die laufenden Nummern 925 und 1 111 trugen. Als Kontaktöfen wurden für diese

Versuche zunächst die von Fischer beschriebenen Aluminiumblocköfen mit Gasheizung verwandt. Der Aluminiumblock trägt 4 Bohrungen, die die Glaskontaktrohre aufnehmen. Die lichte Weite der Glasrohre betrug ca. 14 bis 15 mm. In der fünften nachträglich angebrachten Bohrung wurde, um die Temperatur schreibend zu verfolgen, ein Widerstandsthermometer angebracht. Die Temperaturregelung erfolgte durch sogenannte automatische Temperaturregler, mechanische Temperaturregler, die auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnung zweier konzentrisch ineinander liegender Rohre das eigentliche Gasregelventil betätigten. Die Genauigkeit der Temperaturregelung war bei diesen Instrumenten nicht sehr groß. Schwankungen von $\pm 2^\circ$ waren unvermeidlich. Außerdem arbeiteten die Gastemperaturregler durch mechanische Unzulänglichkeiten, wie Nachlassen der Federspannung und Klemmen des Ventils, unzuverlässig, so daß, um definierte Temperaturen aufrechtzuerhalten, noch viel von Hand nachgestellt werden mußte.

Aus diesem Grunde und auch um Bedienungspersonal zu sparen gingen wir bald zur elektrischen Heizung der Öfen über und regelten die Temperatur mit Kontaktthermometer. Bei richtiger Dimensionierung der Heizwicklung des Ofens lassen sich die Temperaturen bis 250° ohne weiteres bis auf $\pm 0,5^\circ$, bis 400° bis auf $\pm 1^\circ$ einhalten. Für Sonderversuche kam eine Anordnung mit 2 Heizwicklungen zur Anwendung, bei der nicht mehr der ganze Strom ein- und ausgeschaltet wurde, sondern eine Wicklung diente als Dauerheizung, während die zweite, die vom Kontaktthermometer gesteuerte, nur eine schwache Zusatzheizung lieferte. Auf diese Weise konnte die Temperaturkurve der Öfen, die sonst innerhalb der angegebenen Fehlerbreite regelmäßige Schwankungen nach oben und unten zeigte, praktisch völlig gerade gefahren werden. Etwa noch vorhandene Streuungen waren mit unseren Meßinstrumenten nicht mehr meßbar und damit für die Versuche selbst belanglos. Die Temperatur im Aluminiumblock war konstant, jedoch ergaben sich bei Messungen im Kontakt Temperaturdifferenzen, z.T. bis zu 20° , was auf die schlechte Wärmeabfuhrmöglichkeit vom Kontakt über Glasrohr und Luftspalt zum Aluminiumblock bedingt war. Trotzdem haben diese Öfen für die reinen Kontaktvergleichsversuche vollkommen genügt. Diese Öfen waren also nicht geeignet für genauere Laboruntersuchungen, besonders nicht für die Aufstellung richtiger Stoffbilanzen. Deshalb

wurde auch für das Labor auf Eisenrohre mit Dampfkesselkühlung übergegangen und die alten Öfen nur noch für Kontaktvergleiche benutzt.

Dampfkesselgekühlte Laboröfen

Für Versuche, die zur genauen Feststellung der Umsatzausbeute = $\frac{\text{Ausbeute in g Öl}}{\text{m}^3 \text{ umges. CO} + 2\text{H}_2}$ dienen sollten, wurde also eine andere

Konstruktion, die im wesentlichen eine vereinfachte Form der in unseren technischen Versuchen angewandten, dampfkesselgekühlten Röhrenöfen darstellt, angewandt. Das eigentliche Kontaktrohr ist dabei umgeben von einem Mantelrohr, auf dem sich die elektrische Heizwicklung befindet. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Mantelrohr wird mit Wasser gefüllt. Ein Schauglas im oberen Teil des Wassermantels zeigt den Wasserstand an. Um Verluste durch Undichtigkeiten auszugleichen, kann Wasser mittels einer Pumpe während des Betriebes nachgedrückt werden. Die Steuerung der Heizung erfolgte wie bei den Aluminiumblocköfen über Relais mit Kontaktthermometer. Eine thermometrische Ausmessung der leeren Kontaktrohre ergab mit Ausnahme der unteren 30 cm völlige Temperaturkonstanz. Diese Strecke, die aber bei der ausnutzbaren Länge des Rohres von 1,50 m belanglos ist, wurde mit Quarzscherben gefüllt, so daß der Katalysator vollständig im richtig und konstant beheizten Raum lag. Die Öfen, von denen im Labor insgesamt 20 aufgestellt wurden, haben eine Länge von 2,50 m.

Für die Mehrzahl der Öfen wurde für das Kontaktrohr der rechnerisch ermittelte und inzwischen auch bereits technisch erprobte zulässige größte Durchmesser von 15 mm gewählt. Um experimentell noch weiter in die Temperaturverhältnisse im Kontaktraum während der Synthese eindringen zu können wurden auch Öfen von 6, 10, 20 und 25 mm ϕ gebaut und erprobt. Die Wärmeabfuhr in diesen Öfen ist, wie ja durch die besseren Wärmeübergänge von Kontakt zu Eisen und Eisen-Wasser bedingt ist, weit besser als in den Aluminiumblocköfen. Vor allem ist das Druckwasser in der Lage, ohne Temperaturerhöhung Wärme aufzunehmen. Kennzeichnend für die Wärmeabfuhr in den Öfen ist die Gasausnutzung, die sich in der Umsatzausbeute zeigt. Für einen Aluminiumblockofen im Glasrohr ist z.B. die spez. Ausbeute = 77,0 g Öl/m³, die Umsatzausbeute 91,6 g Öl/m³. Für einen dampfkesselgekühlten Laborofen ist die spez. Ausbeute = 101 g Öl/m³, die Umsatzausbeute = 178 g Öl/m³. Auf Gasseite und Dampfseite sind 25 atü zulässig. Dadurch ist die obere Temperaturgrenze mit 225° gegeben, so daß eine Reduktion des Kontaktes im Ofen z.B. nicht ohne weiteres möglich ist.

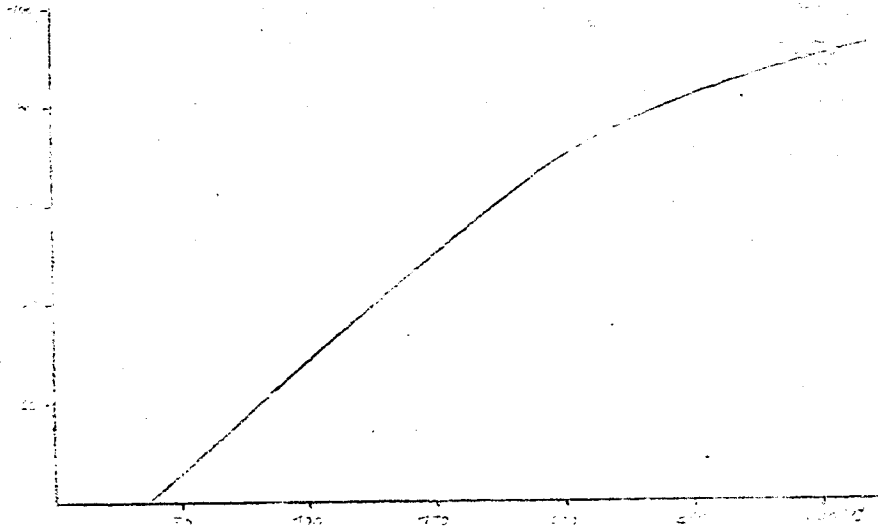
Synthesegas

Für die Laborversuche wurde im allgemeinen Methanol-Frischgas angewandt, das in einer 240-atü-Leitung bis unmittelbar in das Labor geleitet wurde. In 2 Stufen wurde auf ca. 25 und weiter auf 0,6 atü entspannt und so unmittelbar den Öfen zugeleitet. Um die Regulierung möglichst einfach zu gestalten, war noch vor jedem drucklos betriebenen Ofen ein Wasserdruckregler vorgeschaltet, der einen völlig gleichen Vordruck von einigen 100 mm WS einstellte. Das Gas wurde von dem Druckregler über einen Chlorkalziumturm dem Strömungsmanometer zugeleitet. Die Glasdüsen für die Strömungsmanometer wurden fertig für Methanol-Frischgas geeicht von der Leunaer Betriebskontrolle bezogen und nur gelegentlich nach längerem Gebrauch von uns mit einer Gasuhr nachgeeicht. Die Meßfehler bei Anwendung der Düsen für die von uns benötigten kleinen Gasmengen (4 l/h/Rohr) betrug etwa 3 %, die entsprechenden Fehler bei den vor uns verwendeten Gasuhren ca. 5 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases ist durch folgende Zahlen gegeben: •

Stoichiometrie

Prozent von P_2O_5 im Kalkstein $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 Fälltemperatur: $110^\circ - 105^\circ$, Baumgut-Anzahl: 100

Fällzeit	spez. Gewicht	Gasdruck	Gasdruck
35—200"	0,717 / 20"	0,594 / 20"	32,5
200—370"	0,760 / 20"	0,760 / 20"	5,2



H ₂	70 %
CO	28 %
CO ₂	0,8 %
CH ₄	0,4 %
N ₂	0,8 %

Das Gas enthielt ca. 5 bis 7 mg/m³ Schwefel, der fast ausschließlich als organischer Schwefel vorlag. Eine Nachreinigung mit Pattenhausen-Schlacke, einer sehr aktiven Generatorschlacke, die neben einem Gemisch von Schwermetalloxyden noch 30 % C enthält, bei 120° ergab ein Gas mit etwa 1 mg/m³ Schwefel. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Überleiten des Gases über Palladiumasbest bei 900° und Einleiten in Cadmiumacetat. Die eigentliche Schwefelbestimmung wurde titrimetrisch mit Jod-Thiosulfat durchgeführt.

Produkterfassung und Aufarbeitung

Bei den kleinen Versuchsöfen nach Fischer wurden so weit wie möglich alle Verbindungen durch Schiffe hergestellt. Wo flexible Verbindungen notwendig waren wurde Igelitschlauch, also völlig schwefelfreies Material verwendet. Die bei der Synthese sich bildenden Kohlenwasserstoffe wurden bei ca. - 10° aufgefangen. Das Niedrigsiedende, das bei dieser Temperatur nicht flüssig niedergeschlagen wurde, wurde in einem mit 500 ccm Benzorbonkohle gefüllten Rohr festgehalten und in Abständen von etwa 20 Tagen ausgedämpft und mit der Hauptmenge des Flüssigproduktes, in dem zum Teil noch ungelöste höhere Paraffine suspendiert waren, vereinigt.

Das bei dieser Methode in der A-Kohle erfaßte Produkt beträgt je nach Kontakt und Fahrtemperatur 10 - 20 % vom gesamten. Zur Kennzeichnung der Produkte benutzen wir die Siedeanalysen, die Dichte und den Olefingehalt. Eine charakteristische Siedekurve mit den dazugehörigen Daten stellt die nebenstehende Abbildung dar.

Die im folgenden als spezifische Ausbeuten bezeichneten Werte geben die Ausbeute in g/m³ Idealgas (CO + 2H₂) bezogen auf 760 mm Hg und 0° wieder. Die gelegentlichen Angaben der Umsatzausbeute geben die je m³ umgesetztes Gas erzielten Ausbeuten an.

Die reinen Kontaktversuche

Die erste Arbeitshypothese, mit deren Hilfe wir das umfangreiche Material untersuchten, ergab bei der Durchsicht der vorhandenen Literatur und den ersten eigenen Versuchen, daß der Kontakt bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer folgendes zu leisten hat.

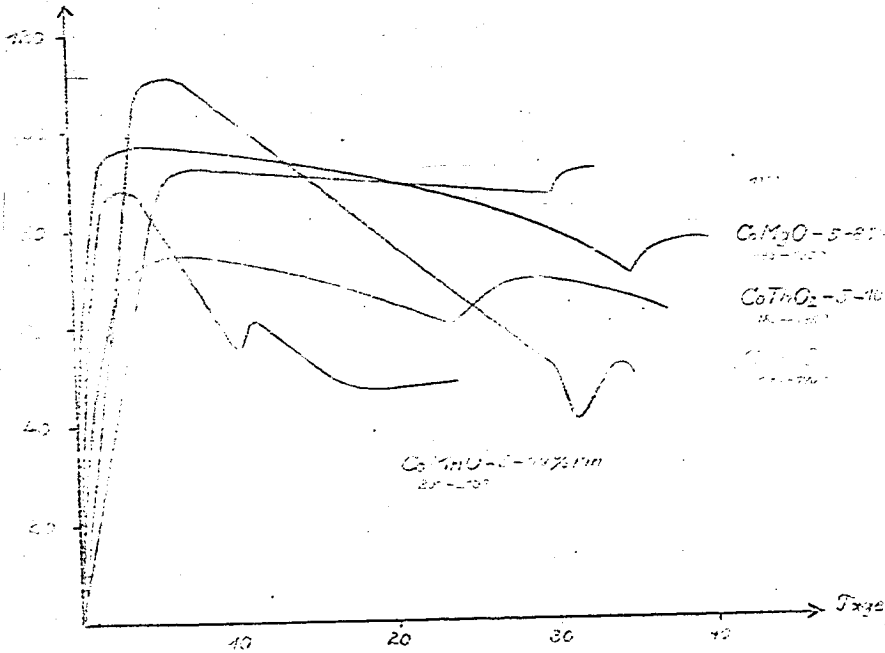
- 1.) Da eine Hydrierreaktion vorliegt, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht, muß eine Hydrierkomponente in aktiver Form vorliegen.
- 2.) Da nebenher eine Wasserabspaltung stattfindet, wird die Kombination der Hydrierkomponente mit einem Dehydrationskatalysator notwendig sein.

Nach verhältnismäßig wenig Testversuchen mit Eisen, Kobalt und Nickel als Hydrierkomponenten der Kontakte für die K.W.-Synthese wurde als Folgerung aus dem Ergebnis für die nun auf breiterer Basis aufgebauten Kontakte zunächst ausschließlich Kobalt als Hydrierungskatalysator angewandt. Als Zweitkomponente, die die sonst nur kurz anhaltende Wirkung des Kobalts in eine Dauervirkung umwandeln und die Polymerisation der Primärprodukte des Prozesses zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bewirken soll, wurden systematisch die in der Literatur bekannten Dehydratisierkontakte angewandt. Es handelt sich hierbei um die bei den Reaktionsbedingungen beständigen Oxyde von Th, Al, W, Cr, Ti, Be, Zr, U, Mo, Fe, V, Zn, Mn und Mg. In unseren Versuchen erwiesen sich dabei als wirksam: ZnO, ThO₂, MgO, U₃O₈ und MnO. Die spezifischen Ausbeuten über einen Zeitraum von 20 - 30 Tagen waren bei Vergleichsversuchen mit bestimmter Fahrweise mit 108,5 g/m³ Idealgas bei Kontakten mit ZnO am höchsten und mit 50 - 60 g/m³ bei MnO-Kontakten am niedrigsten. Die Werte für ThO₂, MgO, U₃O₈ liegen zwischen diesen Grenzen. Als Träger wurde im allgemeinen chemisch reine Kieselgur der Vereinigten Kieselgur-Werke verwandt. Eine besonders starke Wirksamkeit wurde mit H₂F₂ vorbehandelter Kieselgur erzielt (WH 564). Ebenso erwies sich besonders eine leichte, rohe Kieselgur als Träger für einen Kobalt-Thorium-Kontakt (3807) als günstig. In einigen anderen Fällen wurde käufliches Al₂O₃ als Träger verwandt.

Verhalten verdunsteter Kontakte

Mg Kontakte > 100 Grad Celsius
 alle anderen 100

0-100% Luftdruck



CoMgO-5-20% MgO

CoThO2-5-10% ThO2

CoThO2-5-10% ThO2

100 Grad Celsius
 alle anderen 100

Aus den beiden genannten Beispielen geht hervor, daß die Funktion der Kieselgur nicht allein die eines Trägers ist, sondern daß ihre Eigenschaften mitbestimmend für die Wirksamkeit der Kontakte sind. Diese Arbeiten beschäftigten uns bis etwa September 1938.

Um nicht eine Vielzahl von vergeblichen und uninteressanten Versuchen von Kontaktvariationen zu bringen, bei denen systematisch die erfaßbaren Bedingungen, wie Träger, Verhältnis von Hydrier- und Dehydratisierungskomponente, Konzentrationsverhältnisse, Fällungstemperatur und Fällungsgeschwindigkeit variiert wurden, soll hier nur kurvenmäßig das Verhalten verschiedener Kobaltmischkontakte im Syntheseeofen während einer Zeit von je 30 - 40 Tagen dargestellt werden. Die in den Kurven auftretenden Knickpunkte geben den Zeitpunkt und die Auswirkung einer im Ofen unter Synthesetemperatur mit H_2 vorgenommenen Reaktivierung an. Die Kurven geben, was die Absolutwerte der spezifischen Ausbeuten anbetrifft, keineswegs die mit diesen Kombinationen erzielbaren maximalen Ausbeuten an, sondern zeigen lediglich ein über einen größeren Zeitraum typisches Verhalten der Kontakte.

Man kann ohne weiteres die 5 angeführten Beispiele auf 2 einander gegenüberstehende Katalysatortypen zurückführen. Auf der einen Seite stehen Co-ZnO und Co-MnO, die nach verhältnismäßig kurzer Laufzeit ihren Höchstwert an Flüssigproduktion erreichen, um dann in ziemlich kurzer Zeit auf die Hälfte des Spitzenwertes zurückzugehen. Diese Kontakte sind gleichzeitig durch nur schwache Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 gekennzeichnet, außerdem sind sie empfindlich gegen hohe Reduktionstemperaturen. Besonders die Co-ZnO-Gemische geben bei Reduktionstemperaturen über 280° bereits eine starke Verringerung der spez. Ausbeute. Die tiefen Reduktionstemperaturen jedoch bedingen eine Reduktionsdauer von 3 - 4 Tagen, während man bei temperaturunempfindlichen Gemischen bei $370 - 400^\circ$ in ebensovielen Stunden eine ausreichende Reduktion durchführen kann. Diese praktisch sehr bedeutsamen Nachteile zusammen mit der schlechten Reaktivierung veranlassen uns, unsere Aufmerksamkeit mehr dem zweiten Typ, der durch Co-MgO, Co-ThO₂, Co-U₃O₈ dargestellt wird, zuzuwenden. Diese Mischungen sind durch ein bedeutend langsames Abfallen der Ausbeutekurve

im gleichen Zeitraum gekennzeichnet. Innerhalb von ca. 30 Tagen beträgt der Produktionsrückgang, gemessen an der spez. Ausbeute, nur etwa 10 - 20 % gegenüber 50 % bei dem zuerst angeführten Typ. Daneben zeichnen sich diese Katalysatoren durch eine praktisch vollkommene Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 unter Synthesebedingungen aus. Greift man einerseits den Co-ZnO-Kontakt, andererseits den Co-MgO-Kontakt heraus und betrachtet die topographischen Kristallverhältnisse bei diesen Systemen, so liegen beim ZnO durch die Möglichkeit, in 5 verschiedenen Modifikationen auftreten zu können, die Verhältnisse, was Reproduzierbarkeit anbetrifft, besonders ungünstig, während beim MgO, das nur in einer einzigen Form auftritt, die überdies mit dem CoO isomorph ist, keine strukturmäßigen Variationsmöglichkeiten vorliegen. Co-ZnO und Co-MgO sind 2 besonders extreme Fälle; schon bei den ersten Versuchen war die leichte Reproduzierbarkeit bei den MgO-haltigen Mischungen und die schwierige, von vielen Bedingungen abhängige bei ZnO offenbar. Bei Co- U_3O_8 -Kontakten, bei denen die Fällung getrennt erfolgte, war für die Wirksamkeit des Katalysators lediglich die Fällung des Kobalts ausschlaggebend. Im allgemeinen wurde das Co mit Na_2CO_3 auf Kieselgur gefällt, und zwar umgekehrt in der Hitze bei 90 - 100°. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß so schnell wie möglich das gefällte basische $CoCO_3$ aus der Salzlösung entfernt wurde und in der Wärme bei 60 - 70° in wenigen Minuten ausgewaschen.

Die Zumischung des Urans erfolgte im allgemeinen durch dieses Vermahlen von aus Uranylнитrat gefülltem Ammoniumuranat. Für die Synthesewirkung des Kontaktes ist es gleichgültig, ob das Uran wie oben beschrieben oder durch einfaches Anfeuchten der Co-Kieselgur-Fällung mit Uranylнитrat erfolgt. Jedoch zeigen die Co-Urankontakte, die durch Vermahlen mit Ammoniumuranat hergestellt sind, eine bedeutend größere mechanische Festigkeit als die durch Tränken mit Uranylнитrat hergestellten.

Beim Füllen von Öfen mit hoher Schichthöhe (5m und höher), die, wie sich bei unseren technischen Versuchen herausgestellt hat, wärmetechnisch günstiger liegen als solche von Schichthöhen von 2 m und darüber, ist aber ein mechanisch fester Kontakt außerordentlich wichtig.

Bei den von uns untersuchten Co-Mischkontakten hat sich herausgestellt, daß das prozentuale Verhältnis von Aktivator zu Kobalt bei allen aktiven Katalysatoren innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Wirksamkeit eintritt. Bei Co-ZnO, Co-ThO₂, Co-MnO, Co-MgO bewegt sich das mögliche Mischungsverhältnis zwischen 5 und 20 % Aktivator, bezogen auf den Gesamtkontakt, bei Urankontakten zwischen 7 und 30 %. Besonders die Urankontakte mit hohem U₂O₈-Gehalt zeichnen sich durch große mechanische Festigkeit aus. Das Verhältnis Co : Kieselgur hielten wir bei der Mehrzahl unserer Kontakte konstant 1 : 1, doch wurden gelegentlich auch stärker mit Kieselgur verdünnte Mischungen untersucht. Bis zu einem Verhältnis von Co : Kieselgur = 1 : 2 konnte noch keine merkliche Verringerung der Ausbeute je Volumen Kontakt festgestellt werden. Was die Lebensdauer dieser Kontakte anbetrifft, können z.Zt. noch keine Aussagen gemacht werden, da die betreffenden Versuche erst kurze Zeit in den dampfkesselgekühlten Öfen, die allein genaue Aussagen über Kontakteigenschaften, besonders aber über die Lebensdauer erlauben, laufen.

Reduktion der Kontakte

Bei unseren ersten Versuchen mit Co-Kontakten hielten wir, um einen weiteren Unsicherheitsfaktor auszuschalten, die Reduktionsbedingungen konstant. Es wurde bei 280° in 30 cm langer Schicht etwa 70 - 80 Stunden mit Wasserstoff und 100-facher Belastung reduziert. Wir wählten diese Bedingung, um eine möglichst schonende Reduktion zu erreichen. Spätere systematische Versuche ergaben, daß man gleich wirksame Kontakte erhalten kann, wenn man bei Temperaturen von 320, 350, 370 und 400° arbeitet. Nur muß hier die Reduktionszeit immer mehr verkürzt werden. Hält man z.B. die Reduktionszeit konstant auf 3 Stunden, die Belastung auf 375, so erhält man mit steigenden Temperaturen einen steigenden Reduktionsgrad. Doch ist auch bei 400° keineswegs 100 % die Reduktion des vorhandenen Kobalts eingetreten. Der niedrigste Reduktionsgrad, gemessen an der Wasserstoffentwicklung, der reduzierten Kontakte beträgt bei 320° 15 % des vorhandenen Co, der höchste bei 55 % des vorhandenen Co bei 400°. Die anderen Werte

bewegen sich zwischen diesen Grenzen. An der katalytischen Wirksamkeit zeigen die zwischen 320° und 370° reduzierten Kontakte trotzdem keine wesentlichen Unterschiede, der bei 280° in 30 Stunden reduzierte Kontakt ist ebenfalls aktiv. Nur bei Temperaturen über 370° streuen die Aktivitäten, so daß im Labor eine Reduktion bei 370° in 3-4 Stunden bei einer Belastung von 375 als Standardbedingung eingehalten wurde. Alle bei den Reduktionsversuchen angegebenen Temperaturen wurden im Aluminiumblock gemessen. Die Reihenversuche über die Reduktion wurden mit einem Co-ThO₂-MgO-Mischkontakt, der Co : Kieselgur im Verhältnis 1 : 2 enthält, angestellt.

Allgemeines über Kontaktherstellung

Was die Füllungsbedingungen an betrifft, unter denen es uns gelang, wirksame Katalysatoren zu erzeugen, so läßt sich nachträglich und unter Einbeziehung von Versuchen, die an anderer Stelle ausgeführt wurden, sagen, daß entweder schnelle Fällung bei $90 - 100^{\circ}$ und dabei gleichzeitig möglichst schnelle Entfernung der gefällten basischen Carbonate von der verbleibenden konzentrierten Salzlösung (innerhalb von wenigen Minuten soll ein trockener, ausgewaschener Filterkuchen der Kontaktsubstanz vorliegen), oder langsame Fällung bei Zimmertemperatur verbunden mit Dekantieren bei 20° zu aktiven Katalysatoren führt. So verschieden beim ersten Betrachten die Bedingungen erscheinen, haben sie doch eines gemeinam, nämlich die Darstellung nicht gealterter basischer Carbonate, aus denen dann ebenfalls nicht gealterte, i. h. energiereiche oder "aktive" Oxide oder Metalle hergestellt werden können. Während aber bei der Fällung aus heißer Lösung leicht inaktive Produkte entstehen können, weil innerhalb von Minuten die Fällung und das Auswaschen beendet sein müssen, können hier leichter Fehlschlüße vor als bei dem Arbeiten bei Zimmertemperatur, bei der mindestens ebenso viele Stunden wie oben Minuten zur Verfügung stehen. Es soll nun noch für beide Füllungsarten für von uns als hochwirksam gefundene Katalysatoren je ein Beispiel gegeben werden.

1.) WE 925. Zusammensetzung: 40 % Co
40 % Kieselgur
20 % U_3O_8
ca. 0,01 % Na

Ausgangsmaterial: Co $(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Sohring p.a.)
 $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Schuchardt)
Kieselgur (Deutsche Kieselgurwerke AG)
Soda (March, p.a.)
Konzentration der Lösungen: 15 %

Bei Zimmertemperatur wird zu der Kobaltnitratlösung, in der die Kieselgur suspendiert ist, unter lebhaften Rühren im Laufe von ca. 5 Stunden eine Sodälösung gegeben, so daß am Ende der Fällung etwa 10 % über die berechnete Menge Soda vorliegen.

Die Fällung des Urans erfolgt getrennt, indem zur Uranynitratlösung 20 %ige Ammoniaklösung bis zur vollständigen Fällung zugesetzt wird. Das ausgefällte Ammoniumuranat wird durch mehrfaches Dekantieren bei 20° mit destilliertem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniumnitrat befreit und dann mit dem sorgfältig bei 20° dekantierten und zuletzt mehrfach auf derutsche gewaschene Kobaltnitrat-Kieselgurgenisch einige Stunden auf einer Porzellan-Kugelmühle vermahlen.

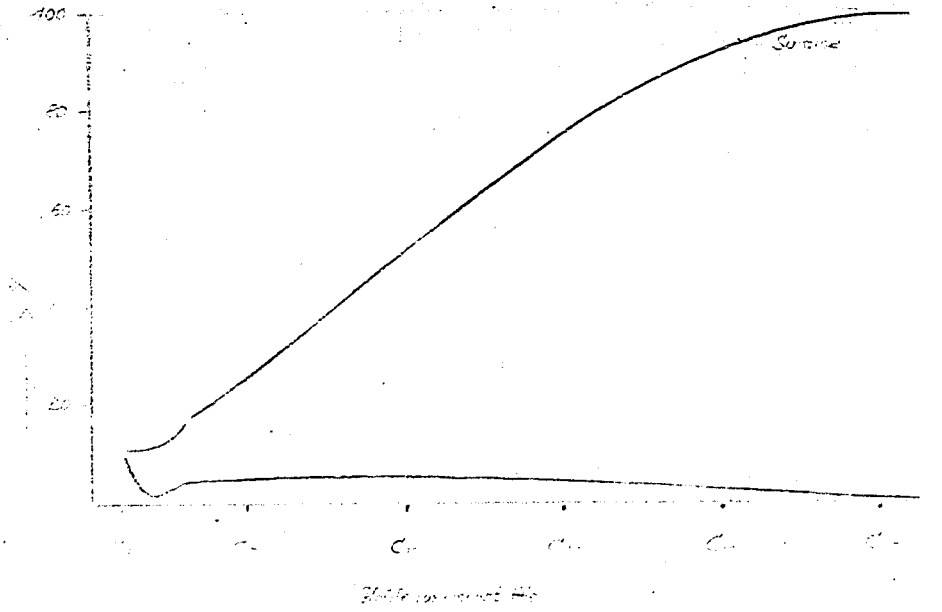
Der Kontaktbrei wird auf Aluminiumbleche gestrichen und bei 100 - 120° getrocknet. Das getrocknete Produkt hat in ca. 1 cm großen Würfeln ein Schüttgewicht von 0,45. Es ist mechanisch fest und gegen Abrieb widerstandsfähig.

Spez. Ausbeute über 50 Tage: 96 g/m^3 (erzielt im kleinen Laborofen).

Kontakt Nr. 1580

Zusammensetzung: 40 % Co
30 % U_3O_8
30 % Kieselgur
0,01 % Na

Verteilung der Kohlenwasserstoffe



Der Nachteil der Behandlung mit Flüssigkeiten ganz allgemein liegt darin, daß die Ofentemperatur geändert werden muß; daneben werden lockere, kieselgurreiche Kontakte leicht mechanisch angegriffen, so daß Staub entsteht und der Widerstand im Ofen erhöht wird.

Die Reaktivierung des Kontaktes mit Wasserstoff hat demgegenüber den Vorteil, daß die Temperatur des Ofens nicht verändert zu werden braucht. Bereits die normale Ofentemperatur von 180 - 200° C genügt, um dem Kontakt im Laufe von 24 Stunden seine volle Wirksamkeit wiederzugeben. Temperaturerhöhung bei der Reaktivierung bis 250° C beschleunigt den Prozeß, ebenso eine starke Belastung mit Wasserstoff. Wird der Wasserstoff etwa mit der Belastung 1 : 300 geföhren, so erreicht man bei 200° C in etwa 12 Stunden schon die Anfangsaktivität wieder. Das im Kontakt festgehaltene Paraffin wird dabei zum großen Teil zu flüssigen Produkten abgebaut. Verwendet man aber unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasserdampf gemischten Wasserstoff, so unterbleibt die Krockung und das Paraffin wird als solches abgegeben. Reaktivierung mit reinem Wasserdampf ließ sich in Labor ebenfalls unter Abscheidung von Paraffin erfolgreich durchföhren, wies jedoch im halbertechnischen Maßstab auf Schwierigkeiten.

Art der Produkte

Föhrt man den Kontakt auf Flüssigproduktion und analysiert sich ein ungefähres Bild von der Verteilung der Molekulargrößen an machen, so ergibt eine Siedeanalyse den ersten Überblick. Prinzipielle Unterschiede bei verschiedenen zusammengesetzten Substraten gleicher Aktivität konnten bei der gleichen Föhrtweise nicht beobachtet werden. Die beigeheftete Siedekurve zeigt etwa den normalen Siedeverlauf. Im Laufe mehrerer Wochen zeigt sich, wenn man den Kontakt, wie es üblich ist, allmählich bei immer höheren Temperaturen föhrt, um die Produktionshöhe zu halten, eine leichte Verschiebung nach der Richtung des Leichtflüchtigen.

Da bei der Siedeanalyse bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde, mußte bei ca. 300 - 320° C die Destillation unterbrochen werden, um eine zu weitgehende Krockung zu vermeiden. Der verbleibende

Siederrückstand besteht in der Hauptsache aus festen Kohlenwasserstoffen vom Schmelzintervall von 20 - 50°. Die C-Zahlen der Rückstände bewegen sich zwischen C = 20 - 22, die Molekulargewichte betragen etwa 260 - 310. Die im Rohr verbleibenden noch höhermolekularen Paraffine, die nur durch Extraktion mit Lösungsmitteln zu gewinnen sind, haben Schmelzpunkte von 70 - 90°C. Die C-Zahlen der Produkte sind 25 und größer als 26.

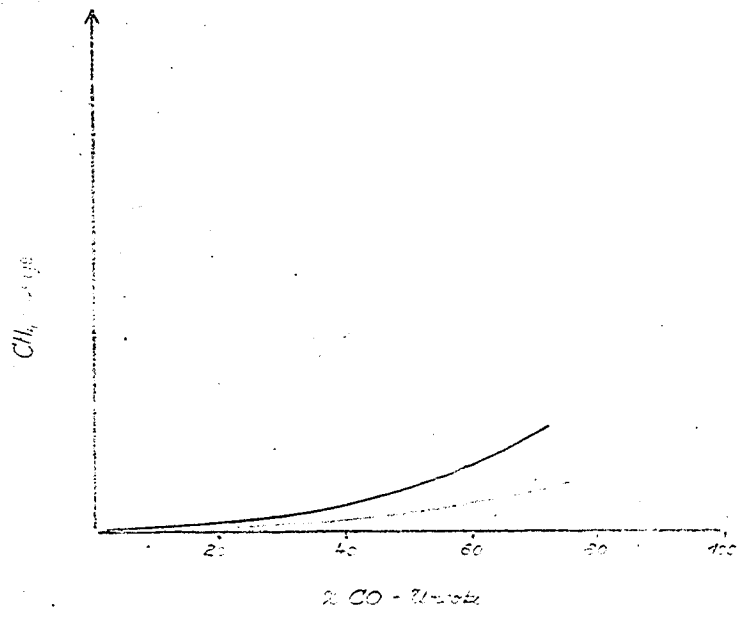
Eine Übersicht über die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe zeigt Rückseite 16. Einzig auffallend bei der sonst stufenlosen Verteilung ist das Fehlen von C₂.

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte hat innerhalb der einzelnen Fraktionen einen gewissen Gang in dem Sinne, daß die niedersiedenden Anteile relativ mehr Ungesättigte enthalten als die höhersiedenden Anteile. Außerdem ist der gesamte Gehalt an Ungesättigten wie bekannt abhängig von Kontakt, Wassergehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases. Ein Beispiel für die Verteilung der Ungesättigten bei einem Co-FeO₂-Kontakt gibt die folgende Tabelle:

Fraktionen von Produkt Kontakt 4020, Co(22% FeO ₂), Verbrauch von CO 11,133 124. 5	C ₂₀ und 4/10 und Brennstoffwert	% Olefine
35 - 100	77,0	24,0
100 - 125	67,0	24,3
125 - 150	54,0	22,5
150 - 175	26,0	11,8
175 - 200	20,7	10,2
200 - 225	12,5	7,3
225 - 250	3,0	4,6
250 - 275	5,5	3,8
275 - 305	6,0	4,0

Reinhold Pöcher

Ordn. 15 10 5 Kontakt 4208 Temp. 180-184° Versuch. ab 22.12.09.



Einfluss der Kontaktdrurchmesser

In der Erkenntnis der ausschlaggebenden Bedeutung der Temperatur und Wärmefuhr für die Synthese und besonders in Hinblick darauf, das bei den technisch angewandten Rohrdurchmessern die Kontakttemperatur fast auswegs überall gleich und gleich der Ansattemperatur des Kühlmittels ist, wurden zunächst Versuche ohne innere Temperaturmessungen in Kontakt in dampfheissgedühlten Eisenrohren mit verschiedenen Durchmessern angestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der Bild zu ersehen. Der Methangehalt ist in Abhängigkeit vom CO-Umsatz angegeben. Es ist ohne weiteres ersichtlich, das der Methangehalt des Endgases bei gleichem CO-Umsatz mit steigendem Rohrdurchmesser stark ansteigt. Da die Versuche alle unter gleichen Bedingungen mit Kontakt-Nr. 1 III vorgenommen wurden, kann aus die mit zunehmendem Rohrdurchmesser immer schlechter zu beherrschende Temperatur die Ursache sein. Wie an anderer Stelle angeführte Versuche zeigen, bei denen die Temperatur auch in Kontakt abwandfroh gemessen und geführt werden konnte, genügen, wenn man einen aktiven Kobalt-Kontakt an der Grenze seiner höchsten Flüssigproduktion führt, schon 5° C Temperaturüberhöhung, um die Flüssigprodukte stark zu durchdrücken und Methanbildung zurückgehen zu lassen.

Temperaturmessungen in Kontakt

Für die Temperaturmessungen in Kontakt benutzten wir Eisen-Konstantan-Thermoelemente aus 0,4 mm starken Draht. Der Körper der Elemente war mit dünnem Pythagorasrohr überzogen und nur die Kontaktstelle selbst war frei. Für die meisten Messungen wurden Mehrfachelemente benutzt, d.h. an einem Eisendraht wurden mehrere Kontaktelemente angebracht und das ganze in den auszumessenden Kontaktraum eingebracht. Da wir die Temperaturen auch schreibend mit Hilfe von Multi-thermographen verfolgten, wurden meist 6 Meßstellen auf ein Kontaktrohr verteilt. Das Anzeigeelement hatte eine Empfindlichkeit von 0,1 mV = 2° C, so das Temperaturunterschiede von 1° C noch bequem ablesbar waren. Eine solche Messung im Glasrohr des kleineren Rohrdurch-

bei der 5 Meßstellen auf eine Länge von 40 cm verteilt hintereinandergeschaltet waren, ergab folgendes:

Bei Beginn der Versuche in den ersten 6 Stunden ist die Temperaturdifferenz größer als 30° . Am ersten Tage 16° , am 10. Tage 12° , am 50. Tage 5° . Die gemessene Übertemperatur ist außerordentlich empfindlich gegen jede Änderung der Versuchsbedingungen. Herabsetzen der Gasmenge bewirkt ein Kleinerwerden der Temperaturdifferenz, Erhöhen der Belastung bewirkt Vergrößerung der Temperaturdifferenz. Nummeriert man die Meßstellen vom Gasabgang beginnend von 1 - 6, so ist bei Beginn der Versuche 1 die Stelle der höchsten Temperatur, nach etwa 10 Tagen rückt 2 an den Platz von 1 und nach 50 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, zeigte 3 die höchste Temperatur im Kontaktrohr an. Die heißeste Stelle im Reaktionsraum wandert im Laufe von Wochen durch den Kontakt. Gleichzeitig wird die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Meßstellen kleiner. Während sich zunächst die Hauptreaktion bei 1 und 2 abspielt und die übrigen Thermoelemente nur wenig höhere Temperatur als die des Aluminiumblocks zeigen, ändert sich das mit zunehmender Versuchsdauer in dem Sinne, daß in dem Maße, wie die Gesamtdifferenz kleiner wird, die kälteren Kontaktstellen bei 3 - 6 sich unter Temperaturerhöhung an der Reaktion stärker beteiligen. Während zu Beginn der Versuche jede Änderung der Bedingungen sich auch stark im Verlauf der Temperaturen im Kontakt spiegelt, so daß z. B. eine Belastungserhöhung um 10 % oder die Erhöhung der angelegten Blocktemperatur um 1° C bereits die Temperaturunterschiede im Glasrohr um ca. 5° C erhöhen, wird diese Wirkung im Laufe der Zeit immer kleiner, um schließlich völlig zu verschwinden. Schließlich bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur später nur noch ein Mitgehen der Kontakttemperatur, nicht aber eine Vergrößerung der vorhandenen Temperaturdifferenzen im Glasrohr. Auf Erhöhung der Belastung reagiert dann der Kontakt, der in diesem Zustand noch immer ca. 90 % seiner Höchstausbeute liefert, überhaupt nicht mehr. Das spätere Ausbleiben der anfänglich zu beobachtenden Temperaturdifferenzen ist sehr wahrscheinlich durch Bedeckung des Kontaktes mit kochsiedendem Öl bedingt. Wenn man durch Behandeln mit Wasserstoff oder Lösungsmitteln das Paraffin entfernt, so zeigt der

Kontakt wieder das Verhalten wie bei Beginn des Versuches. Solange der Kontakt noch einigermaßen trocken ist, bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur jedes Mal, daß, gleichgültig wo sich die Stelle der höchsten Temperatur vorher befand, diese wieder nach 1, d.h. am den Anfang der Kontaktschicht, rückt, der dem Gaseingang zunächst liegt. Das bekannte Aktivwerden des Kontaktes bei Erhöhung der Temperatur spiegelt sich also auch bei dieser Messung wieder. Die Versuche wurden bei Belastung 100 und einer Temperatur von 190°C , die konstant gehalten wurde, gefahren.

Natürgemäß war es praktisch weit wichtiger, die Temperaturverhältnisse im wassermantelgekühlten Eisenrohr, wie es als Bauelement im technischen Versuch als Röhrenofen gefahren wird, kennenzulernen. Im 15-mm-Rohr fanden wir mit Kontakt 1 III bei Belastung 150 als größte Temperaturdifferenz 6°C , die nach 2 Tagen bereits auf 4°C zurückging. In dieser Zeit waren im Glasrohr die Temperaturdifferenzen noch 16°C . Dieser Unterschied zeigt sich auch, wie schon anfangs erwähnt, in der Gasausnutzung der Öfen. So ist z.B. bei einer spez. Ausbeute von $71\text{ g CO}_2/\text{m}^3$ die Umsatzausbeute im Glasrohr $91\text{ g CO}_2/\text{m}^3$ d.h., schon bei der niedrigen spez. Ausbeute von 71 g ist noch mehr an CH_4 gebildet worden als an Flüssigkeit als Folge der schlechten Temperatur-Wärmeverhältnisse im Glasrohr.

Erregt ist beim Eisenrohr bei einer spez. Ausbeute von 100 g die Umsatzausbeute 165 g , d.h., das den Ofen verlassende Gasgemisch enthält relativ wenig Methan und kann noch weiter ausgenutzt werden.

Ein vollkommen anderes Bild ergab eine thermische Durchmessung eines 25 mm Eisenrohres, also eines Rohrdurchmessers, der sich für die Synthese aus Gründen der schlechten Wärmeabfuhr als zu groß erwiesen hat. Der Ofen war einer der dampfkegelgekühlten großen Inberöfen. Er wurde bei 170°C Heiztemperatur mit Belastung 100 angefahren. Unmittelbar nach dem Anfahren zeigt Meßstelle 2 (Meßstelle von oben nach unten) eine mehr als 100°C höhere Temperatur. Die genaue Temperatur konnte nicht gemessen werden, da sie außerhalb des Meßbereiches des Registrier- und Anzeigeelementes lag. Die Zone der starken Überhitzung wandert bei der angegebenen Belastung mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 mm/h in Richtung des Gasstromes. Unter

diesen Umständen artete die Synthese, wie die untenstehende Restgasanalyse ergibt, fast quantitativ in eine Methanbildung aus.

CO ₂	19,5 %	
O ₂	0,0 %	
H ₂ O	15,9 %	
CO	1,5 %	
Zn	0,0 %	(Zn relatives Maß für höhere KW.)
CH ₄	47,5 %	
N ₂	16,0 %	

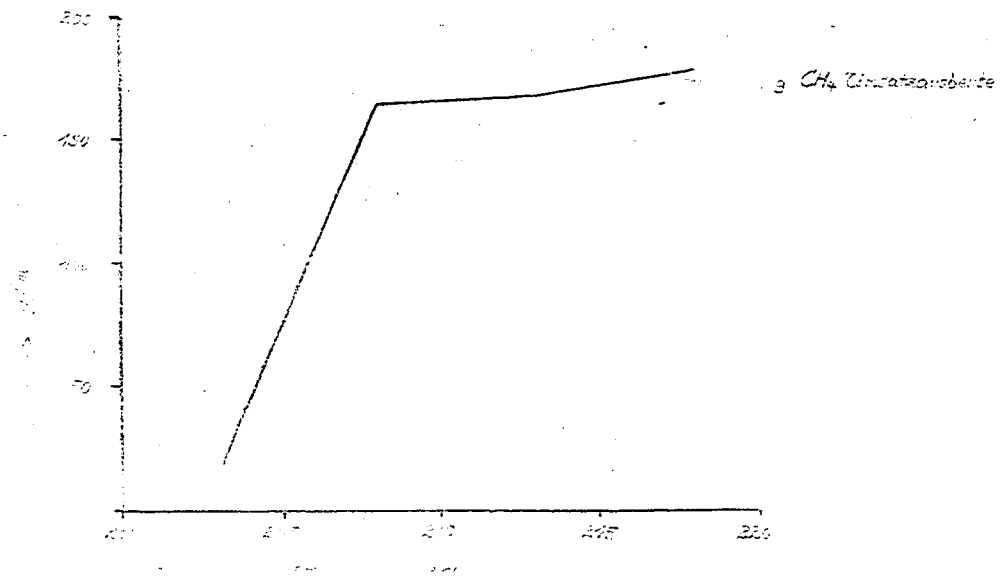
Die Benetzung des Kontaktes mit einer hochsiedenden Fraktion des Syntheseproduktes

Die Folgerungen, die aus diesen Temperaturmessungen in Kontakt zu ziehen sind, lassen sich dahin zusammenfassen:

Zur äußeren Temperaturbeherrschung, wie sie bei Platt- oder Rührkesseln durch verdampfendes Wasser erreicht wird, muß zusätzlich die Möglichkeit einer Temperaturregulation im Kontakt in Betracht kommen.

Nur die Temperaturregulation im Kontaktpunkt ist die Frage, die auch über den Querschnitt, was bisher im wesentlichen nur das Gas in Frage. Dieser Versuch und Versuche und Beobachtungen an dem oben erwähnten kleinen Kontakt, die die Beherrschung der Temperatur im gegebenen Verhältnis gerade noch zulässig sind, zeigen die Möglichkeit, größere Kontaktflächen durch einen zu können. Es handelt sich also darum, da sich das Gas alleine über den Wärmetransport zur temperaturkonstanten Wand für diese kleinen Kontakte, was ausreichend erwiesen hatte, um durch Zusatz einer Flüssigkeit eine größere Wärmekapazität zu geben. Der Versuch zeigte, daß sich bei Kontakt von sehr kleinen Mengen eine völlig befriedigende Temperaturregulation im Kontakt möglich ist:

Das gleiche obige 25-cm-Nehr wurde mit 100 cm³ Wasser gefüllt und im Kontakt mit 20 cm³ Zn (Stehkatalysator 1000 - 2500 °C)



berieselte. Der größte messbare Temperaturunterschied im Rohr betrug um 2° bei Belastung 100. Die spez. Ausbeute war etwa $100\text{g}/\text{m}^3$, die Umsatzausbeute ca. $155\text{g}/\text{m}^3$. Das besagt, daß durch die einfache Berieselung ein Ofen, der sonst überhaupt nur Methan lieferte, mit praktisch brauchbarer Ausbeute bei guter Gasausnutzung gefahren werden konnte.

Wie außerordentlich eng die Möglichkeiten begrenzt sind und wie wichtig wenige Grad schon für die Synthese sind, zeigte ein anderer Versuch, der erst durch die völlige Beherrschung der Temperatur, durch Berieselung in Kombination mit temperaturkonstanten Ofen durchführbar wurde.

Es gelangte wieder W.Z. 1 III zur Anwendung. Berieselung $20\text{ cm}^3/\text{h}$ auf 720 cm^3 Kontakt. Bei 203°C ist die Umsatzausbeute für Methan noch mit $17\text{ g}/\text{m}^3$ durchaus erträglich. Schon 5°C höher einsetzt mit $100\text{ g}/\text{m}^3\text{ CH}_4$ fast quantitative Methanbildung. Die beigefügte Kurve zeigt den Methangehalt in Abhängigkeit von der Temperatur. Umgekehrt zeigte eine große Reihe von Versuchen mit trockenen Kontaktrohren, die durch Temperaturüberhitzung in Methanbildung übergegangen war, daß durch vorübergehende Berieselung „durch Gabe flüssiger Spritze“, die normale Flüssigproduktion wieder hergestellt wird. Da es aber technisch notwendig ist, den Kontakt stets an der Spitze der Flüssigproduktion zu fahren, liegt es auf der Hand, daß jede Verbesserung der Temperaturführung im Kontakt eine Verbesserung der Gasausnutzung bedeutet.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß ein Übergang von in der Belastung als 100 nach unseren ersten Versuchen bei einer Berieselung in Laboratorien schwierig war. Wird im Ofen weiter durchgeführt, so geht es, weil örtliche Überhitzung weitestgehend verschwinden wird, unumgesetzt wieder heraus, während der gleiche Kontakt, wenn er ohne Berieselung gefahren wird, während der ersten 20 - 30 Tage sonst Belastungen bis ca. 150 unsetzt. Nach dieser verhältnismäßig kurzen Zeit, während der sich der Kontakt selbständig mit siedendem II bedeckt, muß dann ebenfalls in Laboratorien die Belastung auf 100 zurückgenommen werden.

Demgegenüber bietet die Anwendung der Verflüssigung in temperaturkonstanten Ofen bei der H.W.-Synthese eine Menge von Vorteilen, von denen einige hier angeführt werden sollen:

- 1.) Anwendung größerer Bohrdurchmesser, dadurch billigerer Ofenbau.
- 2.) Die Methanbildung ist geringer, da örtliche Überhitzung vermieden wird (die Methanbildung findet hauptsächlich an den heißesten Kontaktstellen statt), dadurch geringere CO-Verluste.
- 3.) Durch das Umsauföl findet dauernde Reinigung des Kontaktes von Paraffin statt, dadurch werden Verstopfungen vermieden. Dadurch gleichmäßige Gasverteilung bis zum Ausbau des Kontaktes.
- 4.) Erhöhung der Lebensdauer des Kontaktes durch Vermeiden von Überhitzung.
- 5.) Während des Betriebes plötzlich auftretende Methanbildung kann in kurzer Zeit durch Erhöhen der Umlauffl. Menge oder Senken der Üitemperatur behoben werden, d.h. ein leichteres Fahren der Ofen.

Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese

Die bei der Kohlenwasserstoff-Synthese mit Co- und Ni-Kontakten herausgefahrenen Syntheseprodukte bestehen praktisch aus unverzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen von Methan bis zu den festen Paraffinen. Sie sind teils gesättigter, teils ungesättigter Natur. Soweit Unterschiede zwischen den verschiedenen Syntheseprodukten festzustellen sind, erstrecken sich diese hauptsächlich auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe (gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe), sowie auf das Verhältnis gesättigter zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

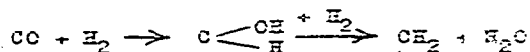
Daß der Aufbau der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Synthese über Methylen und eine Methylen-Polymerisation geht, darüber sind sich die meisten Bearbeiter dieser Synthese einig. Wie sich Methylen aus CO bildet, darüber gehen allerdings die Meinungen auseinander.

Fischer selbst schreibt in einer Arbeit zur Chemie der K.W.-Synthese in der "Brennstoff-Chemie" 11, Seite 428 (1912) u.a.:

"... Spätere eingehendere Untersuchungen über den CO-Zerfall an den Metallen der Eisen-Gruppe bestätigten dann die Existenz dieser Carbide. Es bleibt zu bezweifeln, ob es sich um Verbindungen vom Typus des Zementits Fe_3C oder um kohlenwasserstoffreichere, unbeständige Carbide handelt."

Der weitere Verlauf der Reaktion soll sich nach Fischer / abspielen, daß der Carbidkohlenstoff durch den E_2 in Form von CE_2 -Radikalen herausgelöst wird. Diese Radikale unterliegen dann der Polymerisation und schließlich der Hydrierung zu fertigen Kohlenwasserstoffen.

Bei Co- und Ni-Kontakten dürfte die Bildung von CH_2 aus CO am einfachsten durch eine CO-Hydrierung gemäß nachstehenden Reaktionsgleichungen zu erklären sein:



Die Möglichkeit zu einer solchen Reduktion ist bei der Annahme gegeben, daß CO sich mit seinen freien Valenzen an den Kontakt unter Bildung einer labilen Zwischenstufe addiert.

Die Tatsache, daß CO_2 nicht direkt in höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt werden kann, wird unter diesen Umständen klar. Ebenso wie eine Bildung von Methylen aus CO_2 so gut wie unmöglich ist, kann die Bildung von Methan aus CO_2 nicht über Methylen vor sich gehen.

Bildet sich Methylen bei der Synthese intermediär, so muß es, da es wie jedes Radikal für sich nicht existenzfähig ist, sich zu stabilisieren suchen. Hierfür stehen ihm bei den Bedingungen der F.W.-Synthese 2 Wege offen:

- 1) Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff unter Bildung von Methan und
- 2) die Polymerisation zu Ketten.

Kettenabbruch dürfte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit durch H_2 -Addition und durch Stabilisation der Ketten durch Umlagerung zu Olefinen erfolgen.

Die ganze Fischersynthese läßt sich danach durch folgende Teilreaktionen charakterisieren:

1. Phase der Synthese: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Phase der Synthese: $x \cdot \text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_x$ und $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
3. Phase der Synthese: $(\text{CH}_2)_x \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{x-2} \text{CH}_3$
 $\xrightarrow{\text{Umlagerung zu Olefin}} \text{CH}_2 = (\text{CH}_2)_{x-2} \text{CH} - \text{CH}_2$

Die von Myddleton gemachte Annahme, daß sich primär aus CO über Methylen ausschliesslich Olefine bilden, die dann in sekundärer Reaktion teilweise in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, dürfte den Verhältnissen der Praxis nicht gerecht werden (siehe hierzu Öl und Kohle, Jahrg. 14, S. 656, 1939).

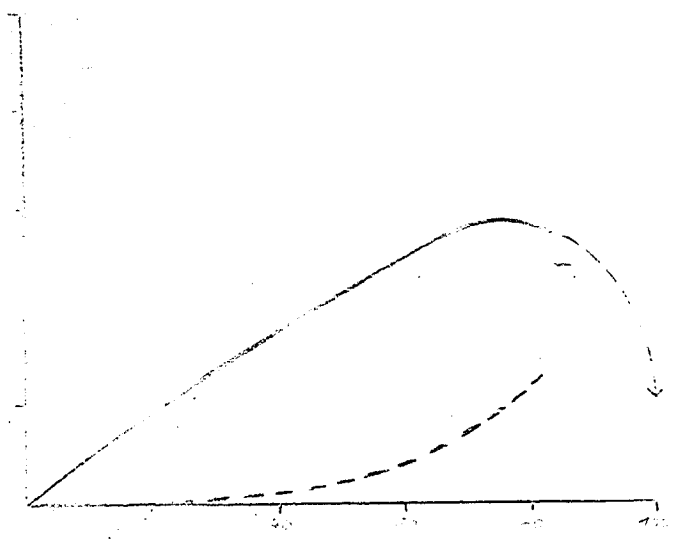
Das Verhältnis des Kettenabbruches durch Hydrierung und Olefinbildung ist, wie die Praxis lehrt, ein wechselndes. Aus den ganzen Produktuntersuchungen geht weiter hervor, daß der Olefinteil in den einzelnen Fraktionen eines Syntheseproduktes durchweg in Richtung der höher siedenden Fraktionen abnimmt. Diese Feststellung lässt sich so erklären, daß für die Anteile mit zunehmender Kettenlänge eine zunehmende Verweilzeit im Ofen vorgelegen hat, und damit auch die Möglichkeit zur Hydrierung grösser gewesen ist.

Die wichtigste der Teilreaktionen der Kohlenwasserstoff-Synthese "die CH_2 -Polymerisation" wird beherrscht:

- 1) von der Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung,
- 2) von den Reaktionsgeschwindigkeiten der kettenbrechenden Reaktionen.

Die Geschwindigkeit der CH_2 -Bildung und die Konzentrationsverhältnisse, in denen Methylen bei der Synthese auftritt und das durch die CH_2 -Polymerisation- werden durch die Faktoren Synthesegas-Zusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Synthesedruck beherrscht. Die Paraffinbildung geht unter Druck sehr weit, erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gibt äusserer Flexibilität, und man macht weiter die Beobachtung, daß mit steigender Temperatur das Syntheseprodukt sich in Richtung Niedrigsiedendes verschiebt und umgekehrt mit fallender Temperatur in Richtung Paraffin.

25.000, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 95.000, 100.000



100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 0

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktzusammensetzung		
			35-200°C %	200-320°C %	offene %
Ofen Nr. 1. Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 185-191° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	46.4	35.6	18
Ofen Nr. 12. Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 170° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	29.5	33.2	37.3

Die Synthese in der Praxis bei einer bestimmten Temperatur durchzuführen, ist nicht möglich, da die Aktivitätsverhältnisse eines Kontaktes bei einer Temperatur nicht konstant bleiben. Man ist dadurch gezwungen, mit der Temperatur im Laufe der Zeit höher zu gehen. Die Folge davon ist, daß sich die Zusammensetzung des Syntheseproduktes während der Kontaktlaufzeit etwas ändert.

Das bei der Synthese primär entstehende Methan polymerisiert nicht so leicht zu Werten, sondern geht auch teilweise in Methanol über. Ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung und die der Methylenpolymerisation temperaturabhängig sind, ist auch die der Methanolbildung temperaturabhängig. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit der CH₂-Bildung gleich der Geschwindigkeit der CH₂-Bildung, so wird die katalytische Methanolreaktion als Grenzfall der eigentlichen Kohlenwasserstoff-Synthese erreicht. In diesem Zusammenhang interessiert ganz allgemein: Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolbildung mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung, oder wie verhält sich das wasserstoffreiche CO mit wachsendem CO-Umsatz auf höhere Kohlenwasserstoffe und Methan? Die Verteilung wurde an Hand von CO-Bilanzen bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in nebenstehender Figur dargestellt.

Diese Daten sind an frisch eingebauten Kontakten während der ersten 14 Tage Laufzeit festgestellt worden.

Beim Arbeiten in Kontaktöfen mit einwandfreier Wärmetföhrung ist das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan lediglich von der Grösse des CO Umsatzes und der Aktivität der Kontakte abhängig. Ist dagegen die Wärmetföhrung des Kontaktofens nicht einwandfrei, so kommt noch dieser Faktor hinzu.

Zum Abschluss der Betrachtungen sei auf den Einfluss der Faktoren: Synthesegaszusammensetzung, Synthesegas Strömungsgeschwindigkeit und Synthesedruck, den diese auf das Syntheseprodukt ausüben, eingegangen:

Der Einfluss dieser Faktoren muß bei Richtigkeit der gewählten Annahmen unter der Voraussetzung, daß diese bei ein und demselben Kontakt und derselben Temperatur studiert werden, folgender sein:

- 1) Je mehr Inerte das Synthesegas enthält, umso mehr Niedriggliedendes muß bei der Synthese anfallen.
- 2) Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit muß ebenfalls in Richtung Niedriggliedendes zielen. Gleichzeitig muß der OH-Gehalt anwachsen.
- 3) Steigerung des Arbeitsdruckes muß in Richtung Paraffin wirken.

Diese Abhängigkeiten decken sich vollständig mit den Beobachtungen der Praxis.

Zusatz: Auf Grund laborer Versuche sowie aus den durch die Natur her bekannt gewordenen kann gesagt werden: Je mehr das Synthesegas vom theoretischen Verhältnis $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ zu Gunsten von H_2 abgewandt wird, umso olefinärmer wird das Produkt, und umso mehr Niedriggliedendes fällt bei der Synthese an. (Grenzfall ist reine Methanbildung) Steigerung im CO Gehalt bewirkt olefinreicher und bis zu einem gewissen Grade paraffinreichere Produkte.

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktsammensetzung				
			flüssige KW		Paraffine %		
			35 200°C %	Bren- ver- brauch		200 320°C %	Bren- ver- brauch
Ofen Nr. 5. Kontakt: 3900 Temp.: 190-192°C Rauchgeschwin- digkeit: 125	Wassergas	1 : 1-2	30.4	(72.0)	32.6	(33.0)	47
Ofen Nr. 6. Kontakt 3900 Temp.: 190-192°C Rauchgeschwin- digkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	51.0	(33.0)	37.0	(10.0)	10

Es ist die unter Druck anfallenden Paraffine untersuchen nach ihrer Natur nach kann von den bei der drucklosen Synthese anfallen den. Ein Arbeiten unter Druck begünstigt vor allem wegenmäßig die Paraffinbildung. Vermehrte Paraffinbildung bei der Kohlenwasserstoff Synthese unter Druck ist so gut wie ausschließlich dem erhöhten Druck zuzuschreiben und ist weniger von der Natur der Kontakte abhängig.

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm:

Die z. Zt. im Laboratorium laufenden Arbeiten sind darauf abgestellt:

- 1) Die Temperaturabhängigkeit des Syntheseprozesses möglichst vollständig zu erfassen, und
- 2) Den Einfluss der Druckes auf die Art der Produkte zu bestimmen.

Zu 1: Es sind Versuche in Gange, mit Kontakten bestimmter Aktivität bei gegebenem CO Umsatz, die Aufteilung in Methan und flüssige Produkte zu bestimmen. Wir hoffen so, die Kurve der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, von der wir einen Teil schon im vorliegenden Bericht zeigen konnten, vollständig festzulegen. Da wir durch die Berieselung mit Öl in der Lage sind, auch bei hohen Temperaturen und aktiven Kontakten ein "Durchgehen" der Reaktion zu vermeiden

Dann soll, ebenfalls in Zusammenhang mit den Berieselungsversuchen, die größte technisch brauchbare Rohrweite, bei der noch eine vollständige Beherrschung der Temperaturen möglich ist, mit und ohne Absenkkühlung, gesucht werden.

Zu 2: Die Syntheseveruche unter Druck sollen vor allem die Frage klären: Gibt es spezielle Paraffinkontakte, oder ist die Menge des bei der Synthese erzeugten Paraffins lediglich eine Frage der Synthesebedingungen?

Daneben werden bei der Drucksynthese vor allem auch die Temperaturpunkte auf ihre Eignung zur Paraffinsynthese geprüft.

Somit laufen noch Versuche, die gezielte O-Kontakte zur Synthese aus Nitro- oder aus anderen Kohlenwasserstoffen O-Weg verfolgt:

- 1) Verfestigung durch mechanische Verarbeitung
- 2) Verfestigung durch Zusatz von Feststoffen.

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-Röhren 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 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 Braunkohlenbricketts 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 Alkalis-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 Nm³ Gas/h geliefert werden.

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

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

Die Synthesegas-Analysen sind:

		Synthesegas aus :	
		Kokn	Braunkohle
CO ₂	1	0,8	7,8
H ₂	1	70,0	60,0
CO	1	28,0	30,0
CH ₄	1	0,4	2,0
N ₂	1	0,8	0,2
S	100	< 0,1	< 0,1

Der Wasserstoffüberschuß des Koks-Synthesegases über das CO- : H₂-Verhältnis wie 1 : 2 hinaus wird für die Ausbeuterechnung 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/m³ 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, in Röhrenöfen gleiche Gasverteilung auf die einzelnen Röhre zu erzielen.

Die Reduktion der Kontakte wurde zunächst im Synthesofen 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 73% Diphenyloxid und 27% Diphenyl gefüllt wurde, das dann elektrisch beheizt wurde.

Später wurde dazu übergegangen, die Kontakte ausserhalb der Synthesöfen 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 10 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 Flüssigauberte von 105 g/m³ CO + 2 H₂ in einer Stunde brachte, gab als er 12 Stunden bei 400°C reduziert worden war nur 65 g Primärprodukt je m³ durchgesetztes Idealgas.

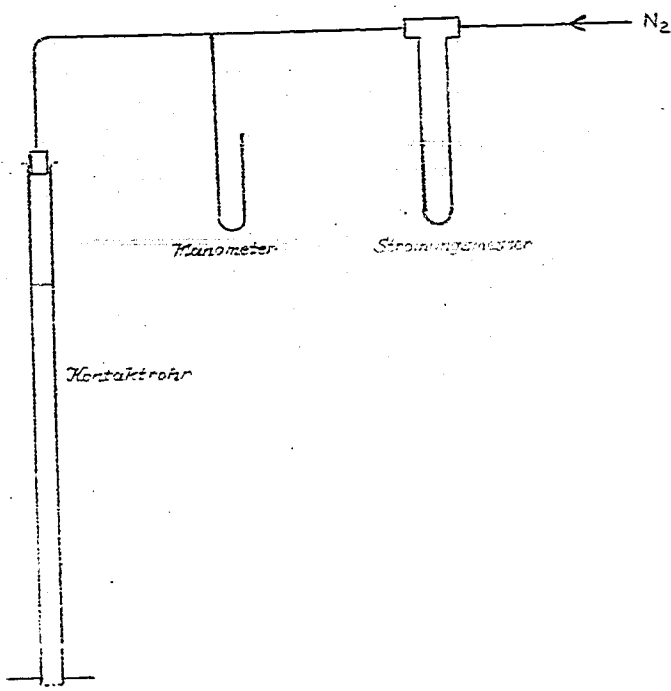
Die Reduktion wird also nach 2 Methoden vorgenommen:

- 1) Im Syntheseeofen 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 Öfen

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.



Das Einfüllen reduzierten Kontaktes geht vor in einer CO_2 Atmosphäre. Katalysatoren, die nach der Reduktion mit Kohlen- säure behandelt waren, konnten zwar im allgemeinen eine nicht zu lange Berührung mit Luft ohne Schädigung aushalten doch wurde im mer 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 Röhre nicht bis zum oberen Rand gefüllt werden können.

Um die mechanische Beanspruchung des Kontaktes beim Ein- füllen 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 einzubrin- gen. Infolge ihres hohen Kieselsäuregehaltes saugen jedoch die Kontakte an der Trennungsschicht Benzin Gas soviel Flüssigkeit an, daß sich Brücken bilden und der Kontakt nicht mehr in die Röhre hineinrutscht.

Nach dem Füllen wird der Widerstand eines jeden Kontaktroh- res gemessen. Diese Messung geschieht mit nebenstehender Messanord- nung dadurch, dass die gleiche Menge Stickstoff durch das Rohr ge- schickt wird wie später Synthesegas. Der dabei entstehende Druck wird gegen Atmosphärendruck (der Ofenausgang ist ebenfalls mit Nor- Atmosphäre verbunden) gemessen. Die sich hierbei ergebenden Unter- schiede, die mitunter 5 - 10%, bei gleichmässig gefornten, mecha- nisch widerstandsfähigen Kontakten etwa 3% betragen, werden dann durch Einfüllen von Quarzsand in die einzelnen Röhre 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°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 ($100 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 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.

den hauptsächlich nach diesem Verfahren gearbeitet, weil dabei das gesamte Paraffin in unzersetzter Form anfällt, so dass eine einwandfreie Erfassung der gesamten Reaktionsprodukte möglich ist. Ein guter Kontakt kann nach 50 Betriebs Tagen unter gewöhnlichem Druck 150% seines Gewichtes an Paraffin enthalten.

Die Extraktion des Hartparaffins wurde meist mit Xylol bei einigen Versuchen auch mit einer Fraktion des Syntheseproduktes bis 150°C vorgenommen. Das Lösungsmittel wurde entweder flüssig in dem Ofen gegossen und dort auf etwa 120°C erwärmt oder in den 120°C heißen Ofen hineindestilliert, wobei es an 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 Hauptreaktion im Kontakt verbleibende Xylol mit einer bis 100°C siedenden Fraktion des Syntheseproduktes wieder entfernt wurde. Dieses Verfahren hat das Vorteil, daß das verhältnismäßig schwere Xylol leichter abgetrennt werden kann und nicht mit dem Syntheseprodukt gemischt.

Ein Unterschied in der Regenerationszeit und in der Kontaktverluste ist bei den verschiedenen Verfahren nicht festzustellen.

Bei Druckverlusten betrug etwa nach 50 - 60 Betriebs Tagen zum Teil ein geringeres Ausmaß an Kontaktverlusten bei Hartparaffin als bei Paraffin (Lithum). Bei Druckverlusten sind die Zeiten bis zur zweiten Regenerationsperiode vielfach länger, wenn gleich wohl ein größerer Teil des Syntheseproduktes flüssig im Ofen verbleibt, auch bei den bei 250°C Kontakt aus dem Kontakt herausläßt. Mit zunehmender Betriebsdauer kann die Folgeperioden bedeutend länger dauern, immer kürzer, nicht selten, weil das Hartparaffin nicht restlos ab dem Kontakt entfernt werden kann.

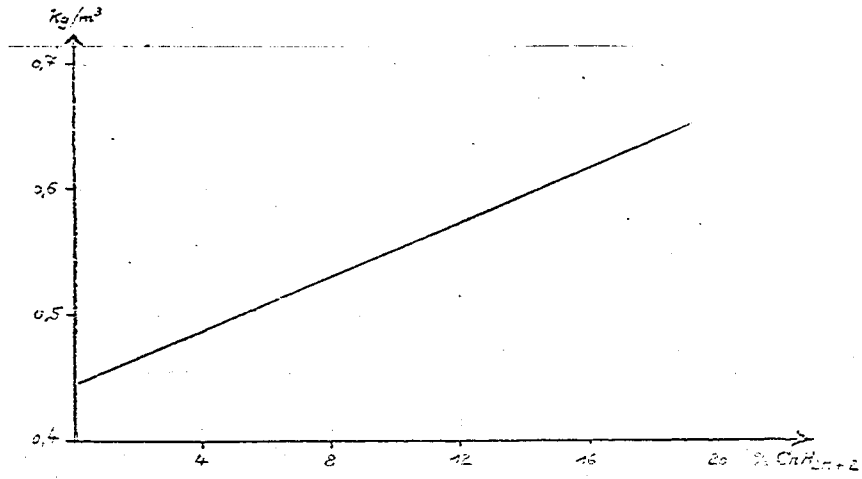
Betriebskontrolle

Alle Öfen sind mit Widerstandsthermometern zur Messung der Wassertemperatur (zur Kontrolle der Manometer) sowie mit 1 - 9 Thermoelementen im Kontaktraum ausgerüstet. Als Fahrttemperatur wird immer die Kontakttemperatur angegeben. Der Kontakt ist durchschnittlich $5 - 7^{\circ}\text{C}$ heißer als das Wasser. Petrolunlöslich 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.

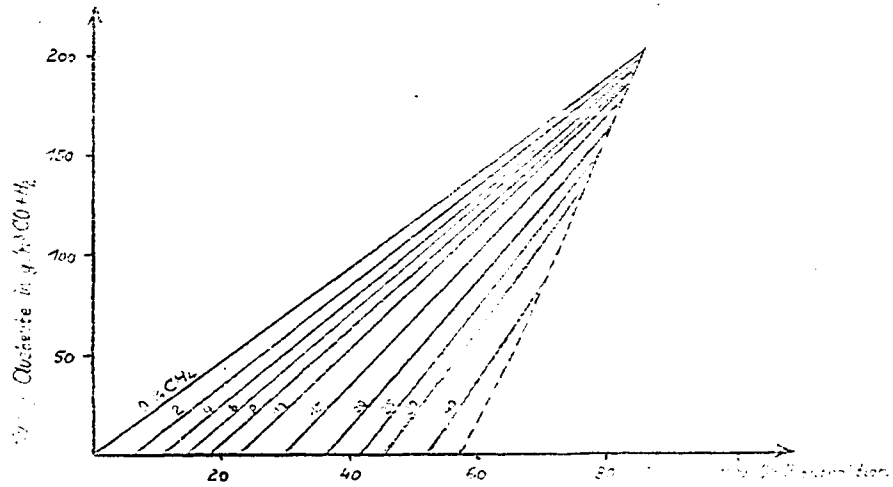
Die Messung der Gasmenge geschieht bei größeren Mengen durch Maßscheiben, die an Ringwagen angeschlossen sind, und bei kleineren Mengen mittels Gasuhren. Für Druckversuche werden Trocken-gasuhren verwendet, die in ein druckfestes Gehäuse eingesetzt sind und durch ein Schmelzglas abgelesen werden können (siehe Seite 46). Diese Anordnung hat sich außerordentlich gut bewährt. Es können so bei Drucken bis 25 atü Gasmengen von $0,02 - 70 \text{ Nm}^3$ stufenlos gemessen werden.

Es ist vor allem für den Betrieb von größter Wichtigkeit, nach zu erkennen, wie die Ausbeute ist. Hierbei sind die folgenden Punkte zu beachten: Die Ausbeute ist die Menge an Gas, die bei der Reaktion über dem Temperaturbereich, die bei der Reaktion über dem hohen Vergasungsverlust auch stets kontaktbenutzt wird. Es war daher eine Methode zur Schnellbestimmung der Ausbeute eines Ofens auszuwickeln. Dieses Verfahren liegt die "Methanmethode" vor, dass die Menge des gebildeten Methans und die Menge der entstandenen höheren Kohlenwasserstoffe (berechnet in g/l^3 verdichtetes $\text{C}_2 - \text{C}_6$) zueinander zu 20 g/l^3 ergänzen müssen. Man kann also aus dem Methangehalt des Erdgasen leicht die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen berechnen, wenn man ausserdem den Umsatz an Kohlenstoff kennt. Ein Maß für den Umsatz gibt die Kontraktion. Aus diesem Grund kann mit Hilfe des beiliegenden Kurvenblattes (s. Rückseite) leicht die Ausbeute mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Beispielsweise ist

Beziehung zwischen Gasdichte und H.W. Gehalt des Endgases.



Umsätze von Synthesegas (CO + 2 H₂) in C_nH_{2n+2} und H₂O



Im Versuch am 22.2.1939 mit Katalysat. 4794 (Co-ThC₂-MgO auf Kieselgur) die Kontraktion gemessen zu 54 %, und der Methan Gehalt des Enigases durch Analyse bestimmt zu 9,1%. Nach dem Diagramm müsste die Ausbeute 106 g/m² 20 = 2 H₂ betragen, tatsächlich wurden 101,8 g/m² Idealgas. Die Diffusionskoeffizienten des in Kontakt festgehaltene Paraffins sind

Um den Methan Gehalt des Enigases schneller als durch normale Gasanalysen zu erhalten, wurde eine Messanordnung des Tichtes der Gase mit Ansatz für Methan Gehalt anbestimmt. Dies wurde durch möglich, daß das Synthesegas in sehr gleichmäßiger Zusammensetzung zur Verfügung steht. Die Umrechnung der Tichte zu CH₄ Gehalt des Abgasen geschieht auf graphischem Wege mittels einer empirisch festgestellten Kurve (nebenstehend) die sich herausgestellt, dass zur besseren Verteilung und Berechnung der einzelnen Versuche die Aufstellung von Stoffschichten unerlässlich war. Daher wurden für jeden Versuch 25 g/l. eines Silikon Öl benutzt (s. d. beiliegende Blätter die sich von 47.1-47.11)

Die Temperatur des Methanstoff und Paraffinstoff entspricht der Temperatur des Enigases nicht konstant weil, auch der von dem Enigase abgegebene Druck variiert.

Vergleichsversuche

Die folgenden Versuche wurden in gleichen Gasdruck-Kontakten folgendermaßen durchgeführt:

	<u>Temperatur</u>	<u>β = 20 atm</u>
Enigase	35°	35°
Enigase + Paraffin	35	36
" " " "	40	44
" " " "	45	50
" " " "	50	56
" " " "	55	62
" " " "	60	68
" " " "	65	74
" " " "	70	80

Bei der Abschölung der Paraffine tritt gleichzeitig eine Teilfraktionierung ein. Die über 150°C siedenden Anteile kondensieren durch die Kühlung allein aus, während das niedriger Siedende kampfkräftige Gas bis zu und erst durch Absorption in A-Kohle gewonnen werden kann.

Mit steigendem Druck entstehen mehr sauerstoffhaltige Produkte, deren größter Teil in Benzolwasser gelöst wird. Im flüssigen Druckprodukt konnten bis zu 1% die Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen festgestellt werden.

Druck begünstigt die Bildung von Paraffin. Z.B. brachte ein spezieller Kontakt (Zn 30) bei drucklosem Betrieb 6% Paraffinanteile im Produkt, während bei 12 bis 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 höhermolekularen Anteile schmelzen bei etwa 120°C .

Bei höherer Katalysatorkonzentration entsteht weniger Paraffin als bei den normalen Turmverhältnissen (siehe Seite 58).

1) Bedeutung der Katalysatorkonzentration

Die in den vorliegenden Versuchsversuchen ergab, dass man durch Reduktion bei $200 - 300^{\circ}\text{C}$ sehr aktive Kontakte erhalten kann. Es wurde immer zunächst bei solchen Temperaturen gearbeitet, wobei etwa eine Woche die Bedienung von Platinmäßig lange Zeit (3 - 4 Tage), was aus wirtschaftlichen Gründen als unvorteilhaft empfunden wurde. Es ist Syntheseeisen selbst reduziert wurde. Die Versuche zeigten weiter, dass die Reduktion bei höherer Temperatur weniger aktive Katalysate liefert, was auf die lange Kontaktzeit (1 - 2 h) und somit auf die lange Einwirkung hoher Temperatur zurückgeführt werden kann. 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 50 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 30 und 60 Minuten.

Die Versuche waren sehr langwierig, weil die Wirksamkeit eines Katalysators nur durch einen Syntheseversuch 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 5 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.

b) Braunkohlengas- und Gasvergleichsversuche

Es ist bekannt, dass ein Wassergas, das aus Braunkohlengas erzeugt ist, für die Benzinsynthese weniger geeignet sein kann als ein Kokewassergas. 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 Kokergas, 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 alkalischer Eisenoxydnasse bei 300°C entschwefeltes Braunkohlengas war trotz grösserer Schwefelreinheit um 10% schlechter als ein

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

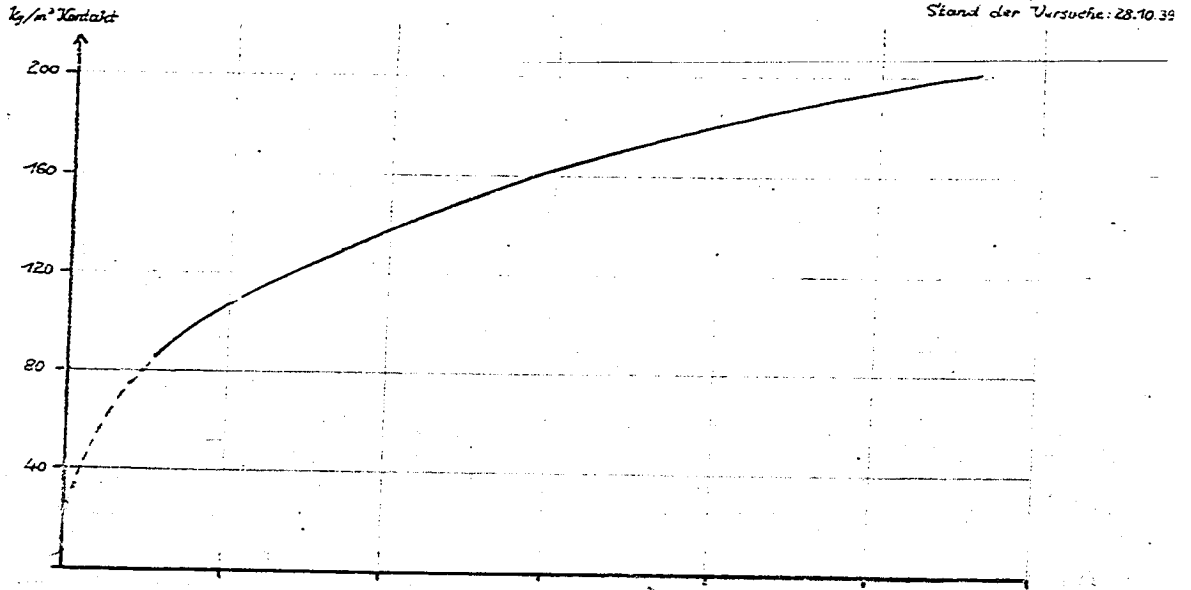
	Koks gas	Braunkohlengas mit ZnO bei 400°C entschwef.	Braunkohlengas mit aktivierter Eisenoxydmasse bei 300°C entschwef.
Anorg. S mg/m ³	1	1	0,2
org. S mg/m ³	3	3	1
Ausbeute g/m ³ CO + H ₂	95	81	69

Aus diesen Vergleichsversuchen geht hervor, dass die Braun Kohlengase 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 ergibt sich, daß das Gas durch diese Behandlung dem Koks gas völlig gleichwertig geworden war.

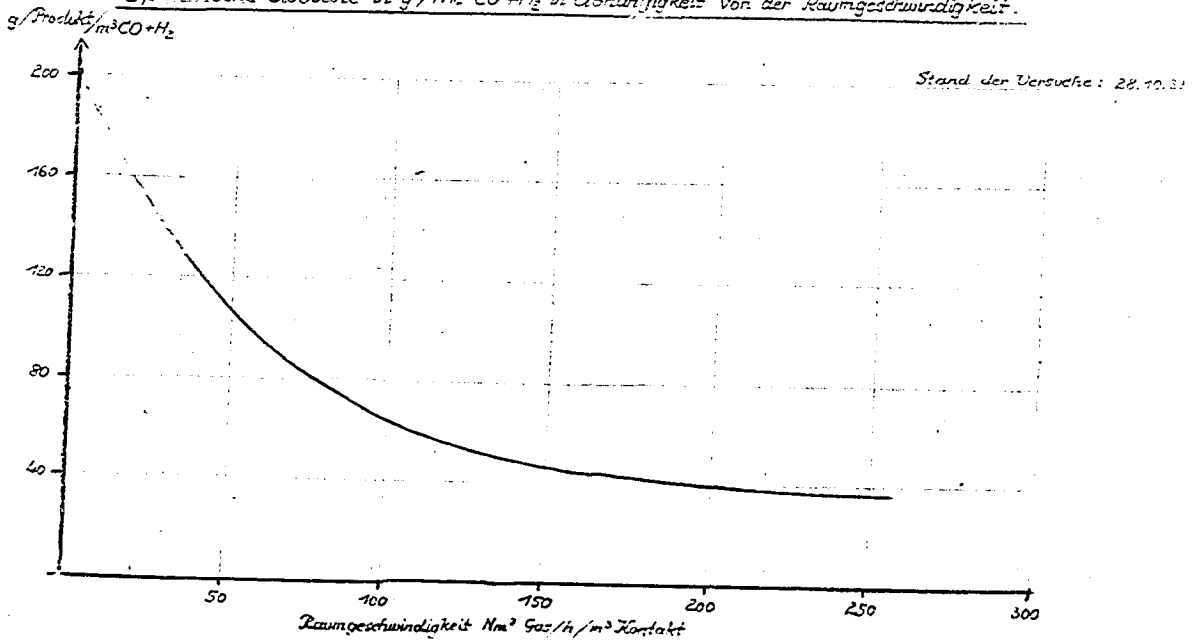
Durch aktive Kohle verschiedener Art waren die genannten Substanzen nicht genügend wirkungsvoll zu entfernen.

Die Versuche zur Ausgütung des Gases bei 1 000 - 1 200°C wurden auch in Grobversuchen in einem Cowper mit annähernd 1 000 m³ Stundeleistung vorgenommen. Das Ergebnis war nicht ganz so eindeutig wie im Laborversuch. Dieser Versuch konnte leider aus Zeitmangel nicht fortgesetzt werden; welchen Einfluss aber die unbekanntem 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 das Gas ein Tag wieder auf das alte Synthesegas umgestellt worden konnte.

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



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



d) Belastungsversuche

Um den Einfluss der Raumgeschwindigkeit (Nm^3 Synthesegas pro m^3 Kontakttraum und Stunde) auf die Ausbeute und die Offenleistung zu studieren, wurden viele Versuche mit wechselnder Belastung gefahren. Für diese Versuche, die im Mai 1958 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 Kohlenwassergas 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 Raumgeschwindigkeit die spezifische Ausbeute ($\text{g/L}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) zwar abnimmt, die Kontaktraumleistung ($\text{kg Brücknerprodukt/m}^3 \text{ Kontakt und Tag}$) 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 Raumgeschwindigkeit steigt, müsste es möglich sein, damit Arbeiten bei höherer Belastung mit weniger Kontakttraum 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 Kontaktträume von 120, 40, 10 und 3 ltr. Die Raumgeschwindigkeit ist von einer Stufe zur nächsten angepasst und beträgt auf den gesamten Kontakttraum berechnet 125. Die Anlage liefert jetzt drucklos

135 140 g Iridiumprodukt mit $0,5 \text{ cm}^2$ angeführtes Ideal-
 den bei 2000 V. Kontaktanordnung von 100 mg/cm^2 Kontakt-
 nach 100 Tag. 2. Schritt 140 g Iridiumprodukt in 1 -
 2 Stufen. 3. Schritt der Versuchsdauer. es zu erproben, wie
 sich die höhere Anodenleistung und Kontaktanordnung auf
 die Iridiumausbeute auswirkt. (siehe Schaltung des 4-Stufenversuchs
 Seite 54).

- Belastungsversuche im 4.5 m langen Ofen mit Iridium nach den
 neuesten Erfahrungen. In der ersten Co- ThO_2 - NiO -Kontakte sind
 u. St. nach in Gegenwart. Mehrere wurde gefordert, daß bei Steigerung
 der Reaktionsgeschwindigkeit von 100 auf 200 die Kontaktanleistung
 auf das Doppelte steigen, während die spezifische Ausbeute prak-
 tisch gleich bleibt.

b) Vergleich mit Druck

Die Versuche zur Drucksynthese wurden zunächst in einem
 Plattenofen (Plattenabstand 10 mm) durchgeführt. Der Ofen arbei-
 tete bei drucklosem Betrieb zunächst einwandfrei und brachte mit
 den üblichen verhältnismäßig wenig aktiven Kontakten ausbeuten
 von durchschnittlich 70 g/cm^2 $\text{CO} + \text{O}_2$ an. Diese sind aber als 70-
 110 g ungeeignet für die Drucksynthese. Schon bei 2 - 3 atü Druck
 ist die Wärme nicht mehr zu beherrschen, so daß die Temperaturen
 im Ofen (gemessen) Temperatur anliegen bis zu 2000°C im Kon-
 takt gemessen) und fast quantitativ Methan entstand. Vielleicht
 hat der frühzeitige Durchbruch des Ofens auf den wohl etwas zu
 kleinen Plattenabstand von 10 mm zurückzuführen. Es wurde darauf-
 hin versucht, die Wärmeabführung dadurch zu verbessern, daß dem
 Kontakt Niederspanne beigelegt wurden. Selbst bei einem Verhält-
 nis Kontakt : Niederspanne = 1 : 3 konnte der Synthesedruck
 nicht über 2 - 3 atü gesteigert werden, ohne daß schädliche Über-
 temperaturen 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 Betriebsbedingungen 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 0 atü gefahren. In den 6 mm-Röhrenöfen 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 $100 - 110 \text{ g/n}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ in einer Stufe zu erreichen bei einem Methangehalt von 8 - 10% im Reaktionsgas.

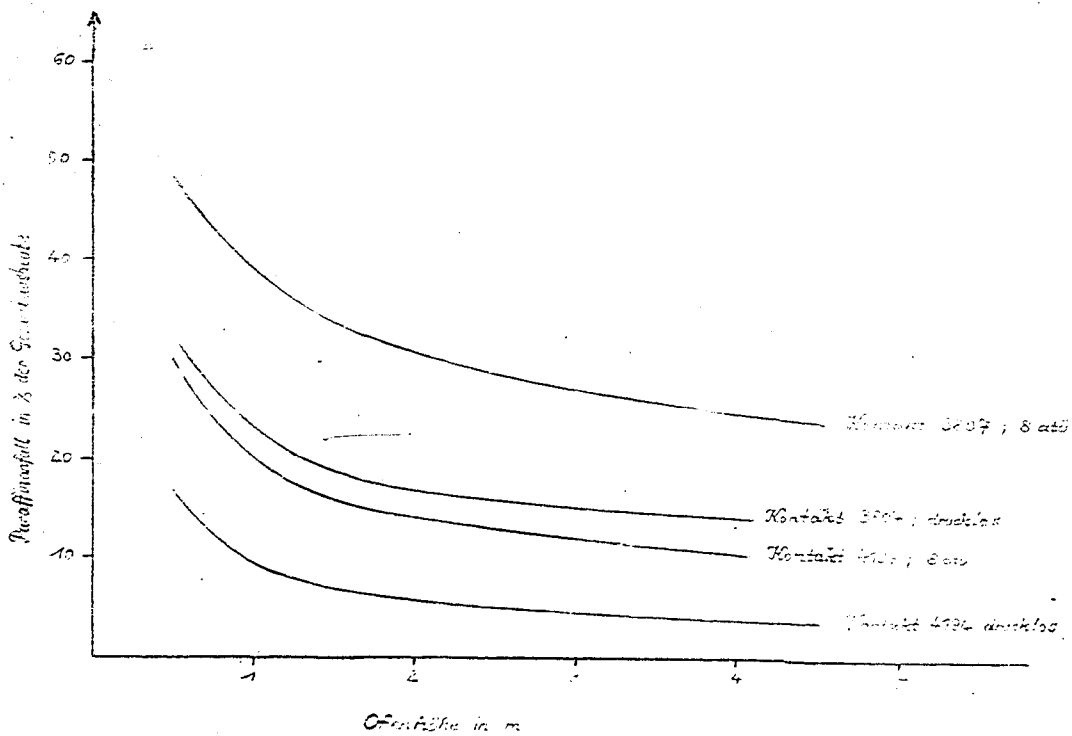
Mit steigendem Arbeitsdruck steigt auch der Anteil an Paraffin im Produkt. Bei guten Benzinkontakten wurden im drucklosen Betrieb 5 - 6% des Gesamtproduktes als Paraffin ($K_p > 320^\circ\text{C}$) erhalten, während bei 8 atü bis zu 25% und bei 20 atü bis zu 55% des Anfalls aus Paraffin bestanden (siehe auch Seite 57, Rückseite).

Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, die bei drucklosem Betrieb nur spurenmäßig auftreten, steigt ebenfalls mit dem Arbeitsdruck. Es handelt sich bei diesem Substrat um weitestgehendsten Teil um Ethyl- und Propylalkohol sowie 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 enthält bei Betrieb unter 0 atü durchschnittlich 1% Methyl- und 3% Äthylalkohol; die entsprechenden Zahlen bei 20 atü sind 2 und 5%.

2) 2-Stufen-Fahrweise

Um die vorhandenen Öfen besser auszunutzen 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 $100 \text{ g/n}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ er-

Paraffinfall in % der Gesamtausbeute abhängig von der Ofenhöhe und dem Betriebsdruck.



Fahrperiode von bis	Ofen Nr.	Schicht Höhe m	Reaktions- schicht- tiefe m	Temperatur °C	Flüchtige ausbeute g/m ³ CO+2H ₂
2.12.1938 2.1.1939	10	0,5	103	100 209	84
1.2.1939- 20.2.1939	7	1,0	102	100 198	98
2.12.1938 2.1.1939	8	4,5	102	100 211	105

Durch die größere lineare Strömungsgeschwindigkeit wird auch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt. Im 10 m Ofen wurden je m³ ungesetztes CO + 2 H₂ im Durchschnitt 30 g, im 4,5 m Ofen nur 20 g Methan erhalten.

Bei der größeren Schichthöhe entsteht auch weniger Wasser, wie aus nebenst. Kurve zu ersehen ist. Kontakt Nr. 4294 ist ein Benzinkontakt (Co-ThO₂MgO auf Kieselgur), während Kontakt 1007 (Co ThO₂ auf Kieselgur) etwas zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen neigt. Diese Versuche werden z. Zt. durch einen 10 m Ofen mit 27 m Kontaktrohr noch erweitert.

1) Wirksamkeit

Entsprechend den Versuchen mit langer Kontaktsschicht, bei denen die lineare Gasgeschwindigkeit größer ist als bei der kurzen Kontaktsschicht, wurden auch Versuche mit Wirbelgasgeführt. Es wurde dabei bei gleicher Einzugsgasmenge hinter den Zähler ein Teil des Feststoffes abgezogen und nochmals über dem Kontakt geleitet. Die Wirbelgasmenge beträgt das Vierfache der Einzugsgasmenge. Es handelt sich hierbei nicht um einen Kreislaufprozess im üblichen Sinne, bei dem die Reaktionswärme durch das Kreislaufgas geführt 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 15 mm-Röhrenöfen liegen die Kontaktteilchen (3 mm Pillen oder unregelmäßig geformte Körner) regellos in den Kontaktrohren, während in dem 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 sich nur über einen sehr kurzen Weg transportiert werden muss, konnte von diesem Ofen eine besonders gute Wärmeabführung und nahezu völlige Temperaturgleichheit in Kontaktzone erwartet werden. Diese Erwartungen wurden durch die Versuche vollkommen bestätigt. Der Ofen konnte bei sehr hohen Belastungen und Drücken bis zu 25 atü einwandfrei betrieben werden, ohne dass verschärkte Methanbildung auftrat, was bei den 15 mm Röhren schon bei 20 atü Druck der Fall war.

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

L) Versuche im liegenden Röhrenofen

Im Laboratorium wurde bei den Aluminium Blocköfen nach Erfahrung festgestellt, daß u. U. die Ausbeuten bei liegenden Kontaktrohren besser sind als bei stehenden. Es wurde daher ein Versuchsofen mit waagrecht liegenden Kontaktrohren mit 3 ltr. Kontakt gebaut.

Dieser Ofen unterscheidet sich, abgesehen von der Richtung des Gasstroms, in keiner Weise von den anderen aufrecht stehenden Ofen gleicher Größe.

Eine Verbesserung der Ausbeute gegenüber den senkrechten Ofen konnte zwar nicht festgestellt werden, doch konnte der Ofen bei Drucken bis zu 10 atü betrieben werden, ohne daß schädliche Veränderungen des Kontaktes, wie vermehrte Methanbildung, beobachtet wurden, was bei den anderen Ofen 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 80 - 90 g/m³ CO + 2 H₂ in Betrieb, ohne dass er jemals wiederbelebt wurde. Ein Vergleich der Kontakte mit der vertikalen Bauart ist eine Berechnung wird darauf zurückgeführt, daß beim aufrechtstehenden Ofen die gebildeten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe durch die ganze Kontaktschicht verdammen können, während die liegenden Ofen nur die äußere Schicht bis zur Bohrung durch den Kontakt mit dem Gas der Trop durchfließen. Das Abfließen von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen erfolgt hier durch die Bohrung.

a) Paraffinsynthese

Die üblichen Techniken zur Gewinnung von Paraffin aus CO, H₂, Metalloxyden sowie auch mit hier entwickelt wurden Kontakten Paraffin zu erzeugen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß man zur Synthese von Paraffin zweckmäßig unter Druck (5 - 10 atü) und bei hoher Dichte des Kontaktes arbeitet.

Mit den üblichen Co-ZnO₂-Katalysatoren wurden bis zu 70% Paraffinanteile im Gasprodukt erzielt. Die spezifischen Ausbeuten lagen zwischen 80 - 100 g/m³ CO + 2 H₂.

Der Kontakt: 3 K. 35 (Co - ZnO - Spezialkontakt) lieferte bis zu 90% Paraffinanteile. Das hiermit erzeugte

Das Paraffin ist wesentlich härter als das mit Co-TiO_2 -Katalysator
hergestellte; es wird daran gearbeitet, das Paraffin mit nie-
dersenem Schmelzpunkt anfallend zu lassen.

	Co-TiO ₂ - Katalysat. Nr. 3440		Co-EnO - Kontakt Nr. VM 5b	
	%	Schmelzpt.	%	Schmelzpt.
Benzol-lösliche Fraktion	88.2	76°C	59.3	85°C
Chloro-lösliche Fraktion	0.6	91°C	11.4	100°C
Nylo-lösliche Fraktion	3.2	106°C	14.2	107°C
Nylo-unlösliche Fraktion	-	-	5.0	120°C
Gesamtdurchschnitt	100.0	us. 80°C	100.0	101°C

Laufende Arbeiten und Versuchsprotokoll

Die beiden Plattenöfen wurden inzwischen stillgelegt, weil
die Temperatur nicht mehr reguliert werden kann.

Einige Versuche sind im Anhang Nr. 10, 11, 12, 13, 14
aufgeführt.

Synthese in 4 Stufen. Dabei wird versucht, die durch die
1. Stufe erzeugte Unlöslichkeit auf den Resten der Kontakt-
katalysatoren zu vermeiden.

Während der verschiedenen TWR der Kontaktkatalysatoren
Versuche werden die 1. und 2. Stufen für etwa 10. Aus-
schließen sind weitere Belastungsversuche der Katalysatoren
möglich zu erwarten.

Die beiden mit Paraffin erzeugten mit Kontaktkatalysator
erzeugten.

Die beiden mit Paraffin erzeugten mit Kontaktkatalysator
erzeugten.

Bezeichnungen, die bei der wärmetechnischen
Berechnung benutzt werden.

d	- Durchmesser	m
d_k	- Kontaktkorndurchmesser	m
l	- Länge	m
r_0	- Radius des Kontaktrohres	m
s_0	- Halbe Kontaktschichtdicke	m
w	- Geschwindigkeit	m/sek.
ρ	- Spezifisches Gewicht	kg/m ³
t	- Temperatur	°C
Δt	- Temperaturgefälle in der Kontaktschicht	°C
T	- Temperatur	°C
η	- Zähigkeit	kg sek/m ²
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$	- Kinematische Zähigkeit	m ² /sek.
g	- Erdbeschleunigung	m/sek ²
λ	- Wärmeleitfähigkeit	Kcal/m ² h ⁻¹ °C
α	- Wärmeübergangszahl	Kcal/m ² h ⁻¹ °C
β	- Wärmedurchgangszahl	Kcal/m ² h ⁻¹ °C
Q	- Wärmemenge je m ³ und Stunde	Kcal/m ³ h
V	- Gasmenge	m ³
R	- Kontaktraum	m ³
η	- Spezifische Ausbeute in g/m ³ CO + 2 H ₂ im Eingangs-gas	g/m ³ CO + 2 H ₂
η'	- Umsatzausbeute in g/m ³ umgesetztes CO + 2 H ₂	g/m ³ CO + 2 H ₂
ν	- Raumgeschwindigkeit m ³ Synthesegas je m ³ Kontaktraum und Stunde	m ³ /m ³ h
$\eta'' = \frac{\eta'}{\nu}$	- Wirkungsgrad der Synthese	
G	- 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.

Wärmetechnische Berechnung der Synthese Öfen

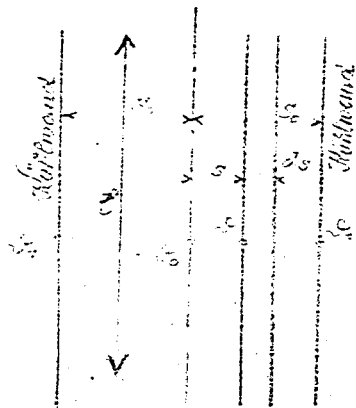
I. Wärmetransport aus der Kontaktschicht und Temperaturverteilung

Da die stark exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoff-Synthese nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen in der gewünschten Richtung verläuft, wird der Kontakt zweckmäßig zwischen Kühlflächen angebracht. Die einfachsten Formen der Ausführung, die auch der Berechnung zugänglich sind, bestehen darin, daß man den Kontakt entweder zwischen parallelen Platten oder in Rohren anordnet, wobei vorteilhaft auf der dem Kontakt gegenüberliegenden Seite der Kühlfläche sich eine verdampfende Flüssigkeit zur Wärmeabführung befindet. Die Ermittlung der Abmessungen der Kontakträume, also Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstand, ergibt sich dann wie folgt:

1) Der Kontakt ist zwischen parallelen Kühlflächen gelagert.

Es bedeuten:

- δ - Kühlflächenabstand in mtr.
- t - Temperatur in °C.
- λ - Wärmeleitzahl in $\text{kal}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$. (Es ist eine mittlere Wärmeleitzahl einzusetzen, welche die Wärmeleitung im Kontakt und im Gas berücksichtigt).
- Q - Bei der Reaktion erzeugte Wärme in kal/m^3 Kontaktraum, h.
- Δt - Zulässige Temperaturdifferenz in °C zwischen Mitte Kontaktschicht und Kühlfläche.



Angenommen: Oberflächentemperatur der Kühlwände konstant

Die erzeugte Wärme ist dann:

$$dQ = 1. ds. q \quad 1)$$

Die Wärme, die aus dem inneren dem Volumenelement zugeführt wird:

$$dQ' = - \alpha \cdot \rho \cdot \frac{dT}{ds} \quad 2)$$

Schnitt durch eine Kontakttasche

Die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:

$$dQ'' = - \alpha \cdot \rho \cdot \frac{dT}{ds} - \alpha \cdot \rho \cdot \frac{dT}{ds} \cdot ds \quad 3)$$

$$dQ = dQ' - dQ'' \quad 4)$$

$$dQ = - \alpha \cdot \rho \cdot \frac{dT}{ds} \cdot ds \quad 5)$$

$$dQ = - \alpha \cdot \rho \cdot \frac{dT}{ds} \cdot ds + C_1 \quad 6)$$

für $dQ = 0, \frac{dT}{ds} = 0, C_1 = 0$

$$dQ = - \alpha \cdot \rho \cdot ds \quad 7)$$

$$\frac{dQ}{ds} = - \alpha \cdot \rho + C_2 \quad 8)$$

für $dQ = 0, \frac{dT}{ds} = 0$

$$C_2 = \alpha \cdot \rho + \frac{dQ}{ds} \quad 9)$$

$$dQ = - \alpha \cdot \rho \cdot ds + (\alpha \cdot \rho + \frac{dQ}{ds}) \cdot ds \quad 10)$$

Maximaltemperatur für $s = 0$

$$s_0 = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \cdot (k_1 - k_2)} \quad (13)$$

Der halbe Plattenabstand ergibt sich dann zu

$$s_0 = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \cdot \Delta t} \quad (12)$$

oder die auftretende Temperaturdifferenz ist:

$$\Delta t = \frac{s_0^2}{2} \cdot \lambda \quad (13)$$

- 2) Der Kontakt befindet sich in einem Rohr, das vom Kühlmedium umschlossen ist.

Es bedeutet:

r_0 = Radius des Rohres in m.

Die Bezeichnung der übrigen Zustandsgrößen ist wie für 1) gewählt worden.

Angenommen die Oberflächentemperatur des Rohres ist konstant

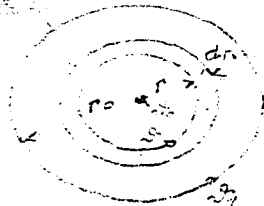
Die in einem Volumenelement erzeugte Wärme ist:

$$dQ = 2r \cdot dr \cdot q \quad (14)$$

Die Wärme, die aus dem Inneren des Rohres dem Volumenelement zugeführt wird, ist:

$$dQ' = -\lambda \cdot 2\pi r \cdot \frac{dT}{dr} \quad (15)$$

und die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:



Schnitt durch ein Kontaktrohr

(16)

Die im Volumenelement erzeugte Wärme ist dann:

$$dQ = dQ'' - dQ' \quad 17)$$

$$dQ = - \rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot \frac{d(r \frac{dT}{dr})}{dr} dr \quad 18)$$

oder in Gleichung 14 eingesetzt:

$$\rho \cdot c \cdot dr = - \rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot \frac{d(r \frac{dT}{dr})}{dr} dr \quad 19)$$

$$c \cdot r \cdot dr = - 2\pi \cdot d(r \cdot \frac{dT}{dr}) \quad 20)$$

$$\frac{c \cdot r^2}{2} = - 2\pi \cdot r \cdot \frac{dT}{dr} + C_1 \quad 21)$$

für $r = 0, \frac{dT}{dr} = 0, C_1 = 0$

$$c \cdot r \cdot dr = - 2\pi \cdot dT \quad 22)$$

$$\frac{c \cdot r^2}{4} = - T + C_2 \quad 23)$$

für $r = r, T = T_2$

$$C_2 = \frac{c \cdot r^2}{4} + T_2 \quad 24)$$

Die Temperatur an einer Stelle mit dem Radius r wird dann

$$T = T_2 - \frac{c}{4} \cdot (r^2 - r_2^2) \quad 25)$$

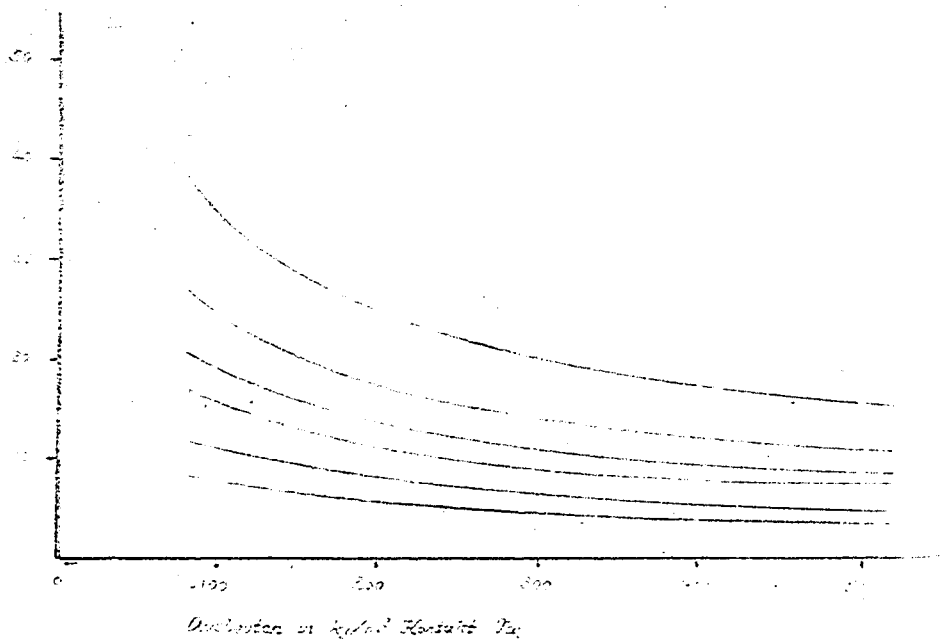
Die Maximaltemperatur stellt sich bei $r = 0$ ein und ergibt sich zu:

$$T_{max} = T_2 = T_1 - \frac{c}{4} \cdot r_1^2 \quad 26)$$

oder $c = \frac{4(T_1 - T_2)}{r_1^2}$ 27)

Kühlflächenabstand vom Plattenofen als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

2 Kontakt-Gas = 0,2 kcal/m² h⁰.



Der Radius des Kontaktrohres wird dann:

$$r_0 = \frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta t}$$

oder die auftretende Temperaturdifferenz zwischen Rohrmitte und Wand:

$$\Delta t = \frac{r_0^2}{4} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \quad 29)$$

Der Vergleich von Gleichung 28 und 12 ergibt, daß ein Plattenofen einem Röhrenofen in Bezug auf Wärmeabfuhr gleichwertig ist, wenn sich der Plattenabstand zum Rohrdurchmesser verhält wie 1 : 1.4. (Siehe auch Seite 107 unten).

Der notwendige Plattenabstand ist aus Rückseite 65 für beliebige Kontaktraumleistungen und verschiedene Temperaturunterschiede Δt innerhalb der Kontaktschicht zu entnehmen. In gleicher Weise sind auf Rückseite 66 die Dimensionen der Kontaktrohre eines Röhrenofens eingezeichnet.

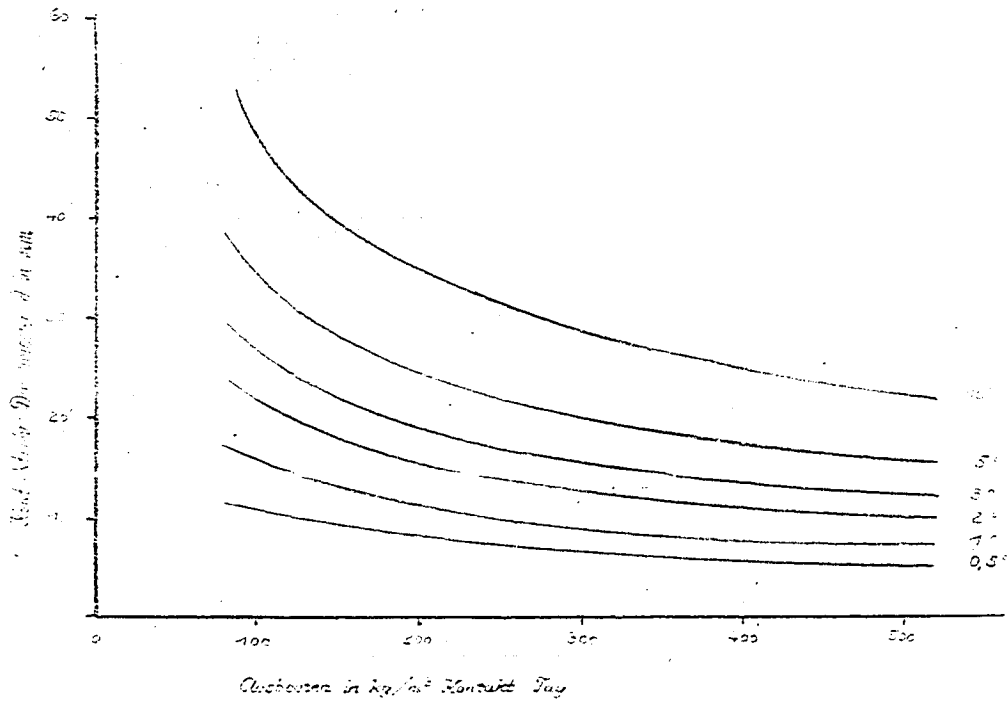
Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- a) Die Reaktion ist über den ganzen Kontaktraum gleichmäßig verteilt.
- b) Die pro m^3 Kontaktraum erzeugte Wärme wurde errechnet für eine Wärmetönung von 552 kal bei der Umsetzung von $1 m^3$ $CO + H_2$ zu C_7H_{16} und unter der Annahme, daß 15 % des umgesetzten Gases sich zu CH_4 mit einer Wärmetönung von 540 kal/ m^3 $CO + H_2$ umsetzen.
- c) Die Zusammensetzung des Synthesegases wurde wie folgt angenommen:

H_2	=	57,9 %
CO	=	27,1 %
CO_2	=	15,0 %

Kontaktrohr-Durchmesser als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle Δt innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmässiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

$\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0,2 \text{ Kcal/m h}^\circ\text{C}.$



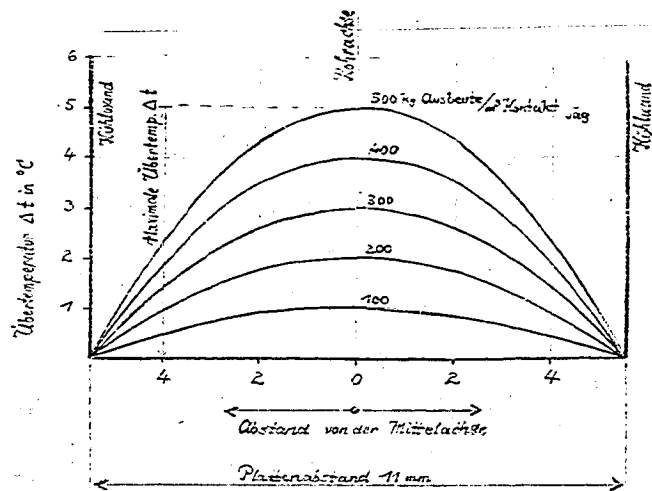
- d) Die Wärmeleitfähigkeit von Kontakt Gas-Gemisch wurde errechnet als eine Summe der Einzelkomponenten nach Versuchen von Hengst⁴⁾, der Werte für Diatomitmehl und verschiedene Gase angegeben hat. Sie beträgt $0,2 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$

Kontakt H_2	=	0,27
Kontakt CC	=	0,11
Kontakt CO_2	=	0,10
Kontakt-Gas-Gemisch	=	$0,579 \cdot 0,27 + 0,271 \cdot 0,11 + 0,15 \cdot 0,10$
	=	$0,20 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$

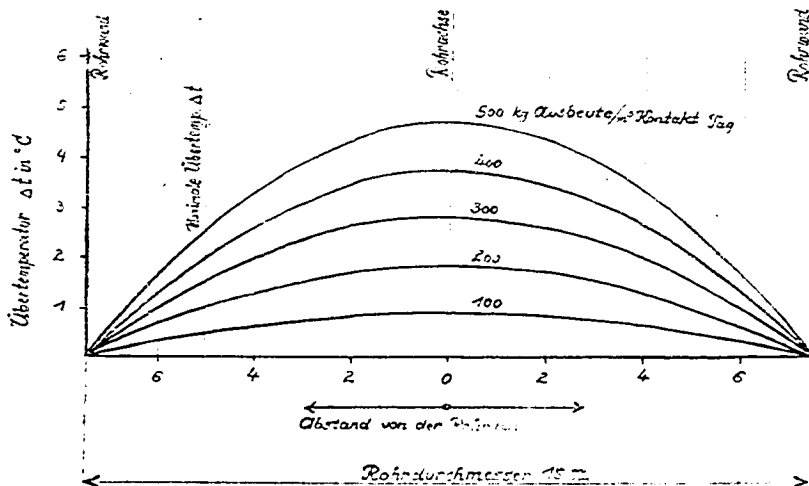
Diese Berechnung ist natürlich nur eine Näherungsmethode. Nach den Angaben in Landolt Börnstein ergeben sich für die Wärmeleitfähigkeiten von Kohlenoxyd-Wasserstoff- und von Kohlen-säure-Wasserstoff-Gemischen bei 60 % Wasserstoffanteil um etwa 35 % geringere Werte, als man aus der Summe der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten multipliziert mit dem jeweiligen Gasanteil erhalten würde. Für Kieselgur-Synthesegas ist eine entsprechende Abweichung zu erwarten. Dem steht gegenüber, daß es sich bei dem Kontakt nicht um reine Kieselgur, sondern um eine mit metallischem Überzug versehene Masse handelt, wodurch eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit in ähnlicher Größenordnung von mindestens 15 % zu erwarten ist, so daß die der weiteren Berechnung zu Grunde liegende Wärmeleitfähigkeit = 0,2 mit großer Wahrscheinlichkeit den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird.

4) Hengst: "Die Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Wärmeisoliertstoffe bei hohem Gasdruck". Dissertation Techn. Hochschule München, 1934

No. 1 - Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Platten-
ofens mit 11 mm Plattenabstand für verschiedene Kontakt-
raumleistungen bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion
über den Kontaktraum und $\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0.2 \text{ Kcal/m h } ^\circ\text{C}$.



No. 2 - Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Röhren-
ofens mit 15 mm Kontaktrohrdurchmesser für verschiede-
ne Kontaktraumleistungen bei gleichmäßiger Verteilung
der Reaktion über den Kontaktraum und
 $\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0.2 \text{ Kcal/m h } ^\circ\text{C}$.

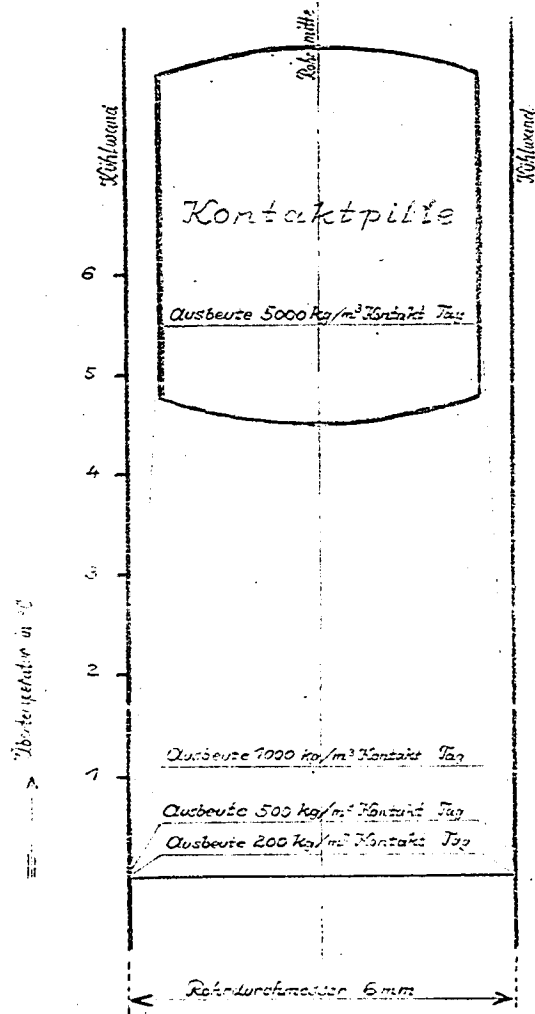


- Zu a) Die Annahme, daß die Reaktion über den ganzen Querschnitt verteilt ist, gilt umso weniger, je größer die Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstände des Kontaktofens sind. In ersten Teil des Ofens werden anfangs etwas höhere Übertemperaturen auftreten, bedingt durch einen verstärkten Umsatz. Im zweiten Teil des Ofens wird die Reaktion schwächer sein als dem Durchschnittswert entspricht. Es nimmt jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches mit steigendem Umsatz infolge der Abnahme des Wasserstoffanteiles ab, und beide Einflüsse werden sich ungefähr ausgleichen.
- Zu d) Die in die Rechnung eingesetzten Wärmeleitzahlen stammen von Versuchen mit ruhendem Gas. Da die Gasgeschwindigkeit in Syntheseföfen, wie in folgenden noch gezeigt wird, so niedrig ist, daß die Strömung im laminaren Gebiet verläuft, können die Werte für ruhendes Gas der Rechnung zu Grunde gelegt werden.

Die nebenstehende Kurve 1 zeigt für einen Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand den Temperaturverlauf in der Kontaktschicht bei verschiedenen Ofenleistungen, und nebenstehende Kurve 2 das gleiche für einen Röhrenofen mit 15 mm Rohrdurchmesser. Beim Plattenofen ergibt sich bei einer Ölleistung von 200 kg/n^2 Kontakt und Tag eine Übertemperatur in der Kontaktschicht von ungefähr 2°C , bei 400 kg/n^2 Kontakt und Tag von etwa 4°C . Bei dem Röhrenofen mit 15 mm sind die Übertemperaturen bei den gleichen Kontaktstromleistungen genau so hoch wie beim Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand.

Temperaturverlauf im Grenzschiebtofen mit 6 mm Rohr-
und 5 mm Pilledurchmesser bei verschiedenen Kontakt-
raumleistungen.

λ Synthesegas - 0,096



II. Mittel zur Verringerung des Temperaturunterschiedes
in der Kontaktschicht

1) Verringerung der Kontaktraumbreite bzw. des Kontaktrohrdurchmessers.

Die Verringerung der Kontaktraumabmessung ist begrenzt durch die Möglichkeit des Füllens und Entleerens der Kontakträume. 8 mm Abstand der Kühlflächen beim Flattensofen und 15 mm Durchmesser der Kontaktröhre beim Röhrenofen sind die kleinsten Abmessungen, die man mit Rücksicht auf das Füllen und Entleeren für Betriebsöfen bei den heute üblichen Kontakten noch zulassen kann, wie eingehende Versuche erwiesen haben. Vorausgesetzt ist dabei ein Kontakt mit 2 - 3 mm Korngröße

Eine in Leuna zur Verringerung des Temperaturunterschiedes entwickelte Bauart ist der Grenzschichtofen. In Pillenform gepresster Kontakt wird in Rohre mit nur wenige zehntel Millimeter größerem Durchmesser eingefüllt (siehe nebenstehende Abbildung). Das Synthesgas strömt durch den Ringraum, der von Kontaktpille und Rohr gebildet wird

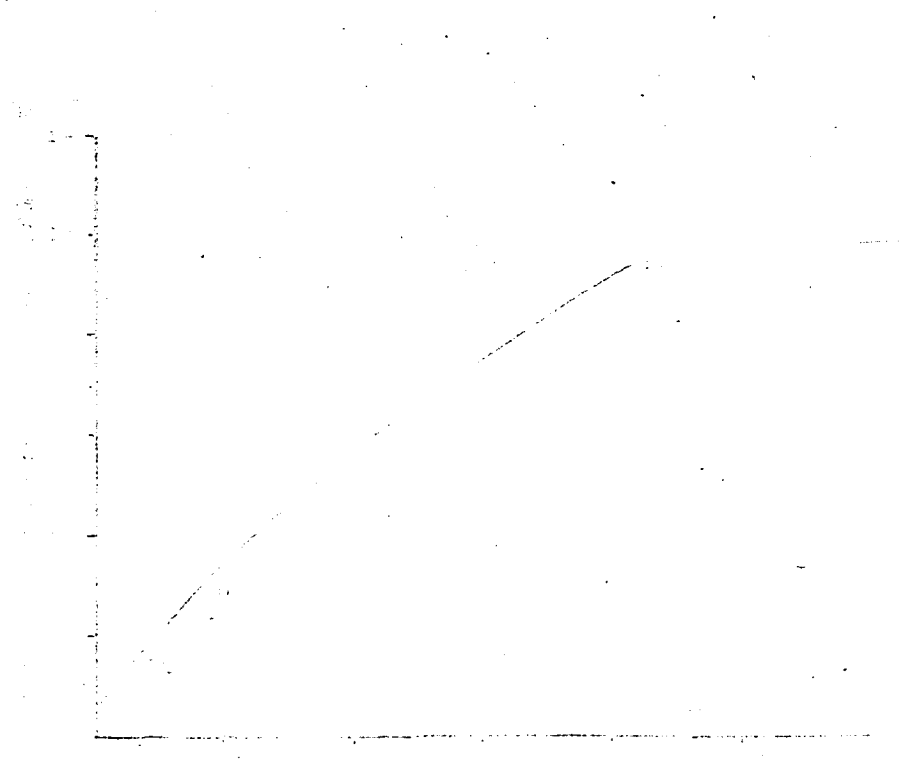
Unter der Annahme, daß innerhalb der Kontaktpille ein verhältnismäßig guter Wärmeausgleich infolge der metallischen Beschaffenheit des Kontaktes erreicht wird, muß die Wärme über den nur einige zehntel Millimeter betragenden Raum zwischen Kontaktpille und Rohr abgeführt werden. Nebenstehende Abbildung (Rückseite 66)

Synthesgas



Schnitt durch die Rohre eines Grenzschichtofens

Figure 1. The effect of the concentration of the reactants on the rate of the reaction.



der Wärmeleitfähigkeit der festen Materialphase auf das 60-fache bei einem Kugelhafwerk nur eine 4 mal höhere Wärmeleitfähigkeit.

3) Erhöhung der durch den Ofen strömenden Gasmenge.

Eine Größe, welche die Übertemperaturen in der Kontaktschicht beeinflussen kann, ist bei den bisherigen Ableitungen noch nicht berücksichtigt worden. Es ist dies die über den Kontakt strömende Gasmenge, die eine bestimmte Wärmekapazität hat, welche der Temperaturerhöhung entgegenarbeitet. Bei 1°C Temperaturerhöhung von 1 m³ Synthesegas werden 0,33 Kcal benötigt. Die Temperatursteigerung bei einer Raumbeschwindigkeit von 100 und bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg Produkt/m³ Kontakt und Tag wäre ohne jegliche Kühlung 300°C. Durch eine Steigerung der Gasmenge auf den 100-fachen Wert bei gleicher Kontaktraumleistung könnte die Temperaturerhöhung ohne Kühlung auf 3°C reduziert werden.

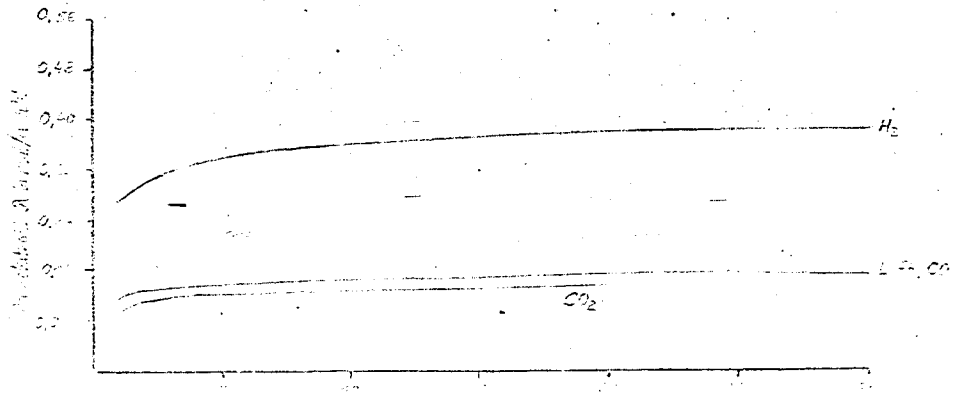
Diesen Weg der starken Gasumwälzung hat Michael bei seinen Verfahren beschritten.

Die guten Ergebnisse bei Raumbeschwindigkeiten von 300 und 400 zeigen jedoch, daß auch eine wesentlich geringere Steigerung der Gasmenge als sie Michael anwendet, bei einem Ofen mit Dampfkegelkühlung zu einem Abbau der Temperaturspitzen im Kontakt und zu besseren Arbeiten der Dampfkegelgekühlten Öfen führt.

4) Verdampfen von Flüssigkeiten innerhalb der Kontaktschicht.

Die bisher besprochenen Öfen besitzen voneinander getrennte Kontakt- und Kühlwasserströme. Durch Einbringung einer bei Synthesetemperatur verdampfenden Flüssigkeit in den Kontakt-raum ergibt sich ein weiteres Mittel zur Vermeidung hoher Übertemperaturen in der Kontaktschicht.

Wärmeleitzahl von Diatomitmehl in Wasserstoff, Luft
und Kohlensäure bei 50°C in Abhängigkeit vom Druck.



Es sind bisher zwei Wege zur Verwirklichung dieses Gedankens besprochen worden. Winkler - Duftschmid legen den Kontakt vollständig in Öl und lassen das Gas durch Öl und Kontakt hindurchperlen.

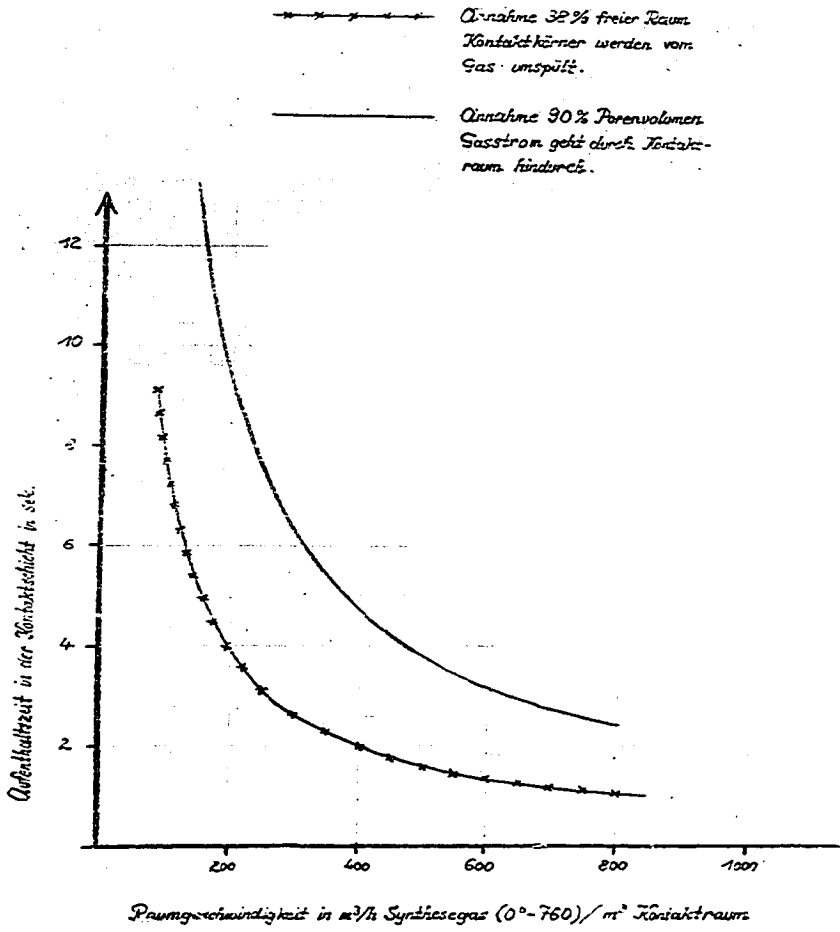
In Leuna sind Versuche gemacht worden, den Kontakt mit Öl zu benetzen, um so an jede Stelle das zur Verdampfung benötigte Öl zu bringen. Wollte man die gesamte Reaktionswärme durch Ölverdampfung wegbringen, so müßte man bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg/m^3 Kontakt und Tag und einer Verdampfungswärme des Öles von 100 Kcal/kg 267 kg Öl stündlich auf einen Kubikmeter Kontakt aufbringen, jedoch unter der Voraussetzung, daß man das Öl sehr gut verteilen kann und alles Öl verdampft. Benutzt man die Ölberieselung nur als Unterstützung der bisher üblichen Wärmeabfuhr, so kommt man mit einem Bruchteil dieser Ölmenge aus, z.B. wenn man eine Temperaturspitze von 8°C beheben will, mit 2,67 kg.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist dann ohne weiteres möglich, wenn der chemische Umsatz durch die Berieselung nicht beeinträchtigt wird. Nach den bisher vorliegenden Versuchen ist die Berieselung mit eigenem Produkt ohne Störung der Reaktion möglich.

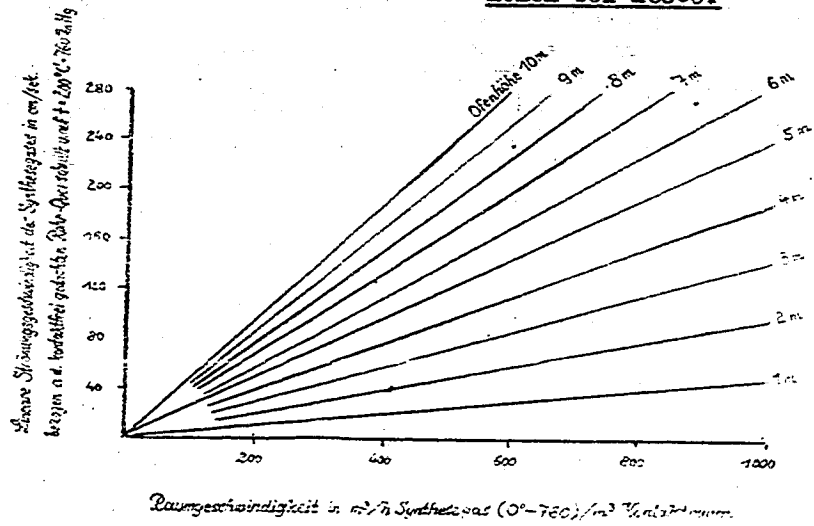
III. Einfluß des Druckes auf den Wärmetransport aus der Kontaktschicht

Versuche von Hengst (Siehe Anmerkung auf Seite 67) zeigen, daß bei Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit Diatommehl durch Erhöhung des Druckes von 1 ata auf 10 ata nur eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens um etwa 28 % eintritt (Siehe nebenstehende Kurve). Die weitere Steigerung des Druckes auf 30 ata bringt nochmals eine Verbesserung um etwa 7,5 %. Man sieht aus diesen Zahlen, daß durch Drucksteigerung eine große Verbesserung der

Aufenthaltszeit des Synthesegases im Syntheseofen bei 200°C.



Die Strömungsgeschwindigkeit im Syntheseofen bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt als Funktion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Ofenhöhen bei 200°C.



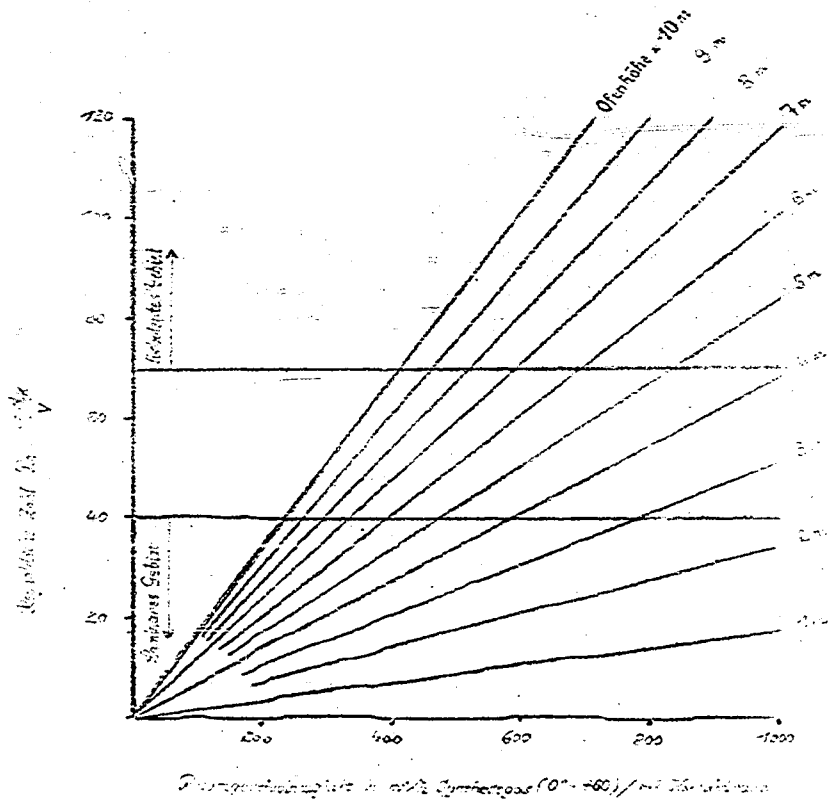
Wärmeleitverhältnisse nicht erwartet werden kann, umso weniger, als bei Druckbetrieb die Gefahr besteht, daß sich die Zone, in der sich die Reaktion abspielt, gegenüber drucklosem Betrieb verkleinert, und die abzuführenden Wärmemengen dann in diesem Teil des Reaktionsraumes erheblich größer werden als angenommen.

Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bei Druck ist auch in jenem Teil des Synthesefofens nicht zu erwarten, wo Öl sich infolge des hohen Partialdruckes bereits flüssig abscheidet, denn die Wärmeleitfähigkeit des Öles ist von gleicher Größenordnung wie die des wasserstoffreichen Gasgemisches.

IV. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeabfuhr

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit in den Syntheseföfen ist außerordentlich gering (vgl. nebenstehende Kurve). Sie beträgt z.B. für drucklosen Betrieb und Raugeschwindigkeit 100 bei einer Ofenhöhe von 2 m und 200°C Temperatur nur etwa 10 cm/sec, bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt. Bei größerer Ofenhöhe von 5 m und sehr hoher Raugeschwindigkeit von 400 erreicht sie den Wert von 96 cm/sec. Die Aufenthaltszeiten des Synthesegases in den Öfen sind entsprechend diesen kleinen Geschwindigkeiten sehr lange. Unter der Voraussetzung, daß 62 % des Kontaktraumes durch den Kontakt eingenommen werden, und 38 % freier Raum sind - die Kontaktkörner also von dem Gas umströmt werden - , ergeben sich die auf der Rückseite von Seite 71 dargestellten Aufenthaltszeiten. Bei Raugeschwindigkeit 200 bleibt das Synthesegas z.B. 4 Sekunden über dem Kontakt. Nimmt man an, daß das Synthesegas die Kontaktkörner durchströmt, so muss man mit 90 % Porenvolumen rechnen und die Aufenthaltszeiten werden durch die glatte Kurve auf Seite 73 wiedergegeben. Bei Raugeschwindigkeit 200 hält sich das Gas 9,4 Sekunden über dem Kontakt auf. Bei Druckbetrieb erhöhen sich die Aufenthaltszeiten entsprechend.

Die Reynold'sche Zahl für verschiedene Ofen-
höhen als Funktion der Raumgeschwindigkeit
bei $t = 200^{\circ}$ und 2 mm Kontaktkorngröße.



Die geringe Strömungsgeschwindigkeit verbunden mit dem kleinen Kontaktdurchmesser d_k bewirkt, daß sich die Strömung in der Kontaktschicht im laminaren Gebiet abspielt. Auf nebenstehen der Kurve sind die Reynold'schen Zahlen

$$Re = \frac{w \cdot d_k}{\nu}$$

für verschiedene Ofenhöhen als Funktion der Raugeschwindigkeit aufgetragen. Als Kontaktkorndurchmesser d_k wurde im Mittel 2 mm angenommen. Die Zähigkeit des Gasgemisches ν wurde nach dem Bericht von Rammler u. Breitling⁺⁾ errechnet. Als Geschwindigkeit w wurde die Geschwindigkeit bei Synthesetemperatur (200°C), bezogen auf den kontaktfrei gedachten Rohrquerschnitt, eingesetzt. Der Umschlag des Druckabfallgesetzes erfolgt dann bei dem verwendeten Schüttgut etwa bei

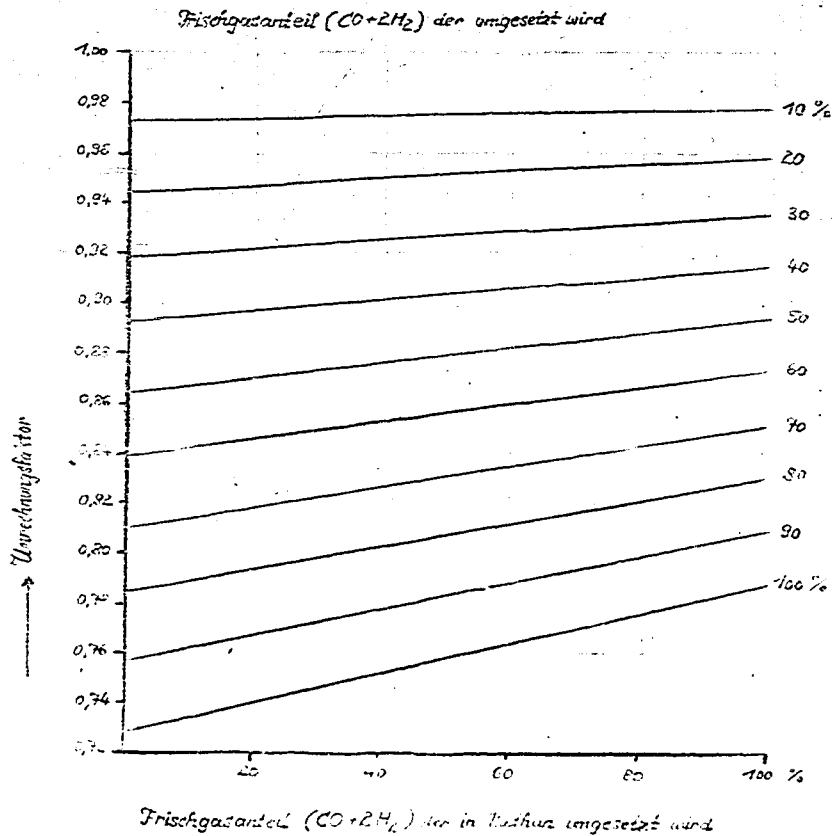
$$Re_{krit.} = 40 - 70.$$

Man sieht aus nebenstehender Kurve, daß selbst bei sehr grossen Ofenlängen und den heute üblichen Raugeschwindigkeiten sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt. So ergibt die Ofenhöhe 5 m bei Raugeschwindigkeit 400 nur eine Reynold'sche Zahl $Re = 34$, die Ofenhöhe 10 m bei der gleichen Raugeschwindigkeit $Re = 68$.

Da die heute üblichen Raugeschwindigkeiten bei 100 bis 200 liegen und die Raugeschwindigkeit, wie später dargelegt wird, über 400 gesteigert werden kann, ist eine Verbesserung der Wärmeleitung im Kontakt durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht zu erwarten, es sei denn, daß man zum Hilfsmittel der Gasumwälzung greift und durch diese Maßnahme die Strömung in das turbulente Gebiet rücken kann.

+) E. Rammler und K. Breitling. "Über die Zähigkeit von Gasen und Gasgemischen, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur". Bericht E 6 des Reichskohlenrates, Berlin, Oktober 1937.

Umrechnungsfaktor zur Ermittlung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Syntheseofen, aus der Geschwindigkeit des Synthesegases am Eingang in den Ofen in Abhängigkeit von der Methanbildung für verschieden hohen Umsatz.



Auch bei Verwendung höheren Druckes werden die Wärmeleitverhältnisse durch die Gasströmung nicht günstiger. Die Gasgeschwindigkeit w nimmt proportional dem Druck ab. Die dynamische Zähigkeit η ist unabhängig vom Druck und die kinematische Zähigkeit $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ wird mit steigendem Druck proportional dem Druck entsprechend der Zunahme von ρ kleiner. Die Reynold'sche Zahl ist also unter der Voraussetzung, daß der Kontaktraum stündlich ein bestimmtes Synthesegasgemisch verarbeiten soll, unabhängig von dem für die Synthese angewandten Druck. Die Kurve auf der Rückseite der Seite 74 gilt also auch für die Drucksynthese unter der Voraussetzung, daß die Raumgeschwindigkeit auf druckloses Gas bezogen ist.

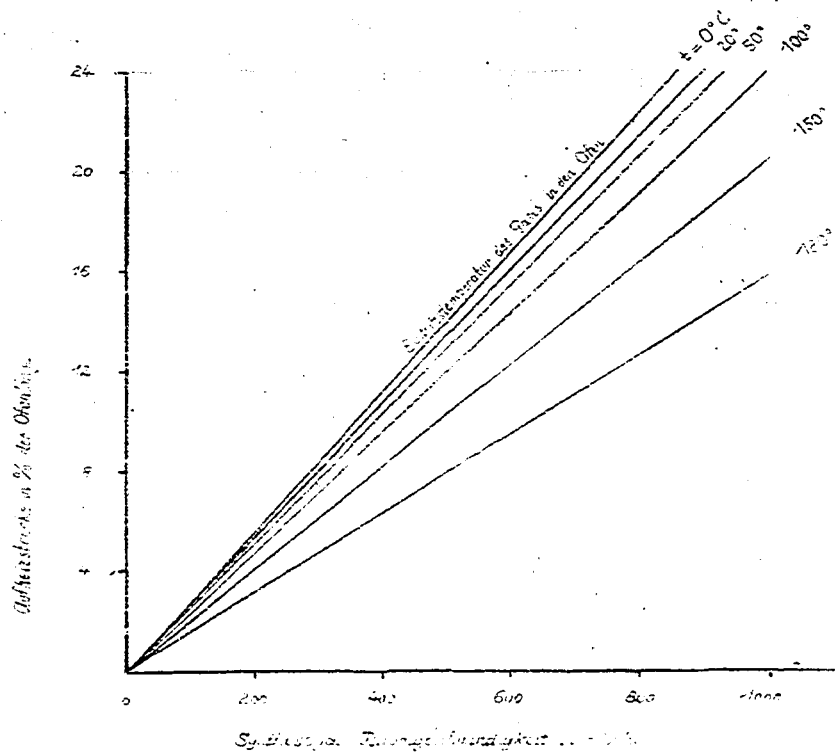
Die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit (Kurve auf Rückseite von Seite 75) ebenso wie die Aufenthaltsdauer (Kurve auf Seite 73) und die Reynold'sche Zahl (Kurve auf Rückseite von Seite 74) gelten unter der Voraussetzung, daß sich das Synthesegas in seinem Volumen während der Reaktion nicht verändert. Da jedoch die Umsetzungsprodukte, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure, Methan, Wasserdampf zusammen mit dem Restwasserstoff und Restkohlenoxyd ein anderes Volumen haben als das Frischgas, müssen die Geschwindigkeit (vgl. Kurve auf der Rückseite der Seite 75) mit einem Faktor multipliziert und die Aufenthaltsdauer (vgl. Kurve auf Seite 73) mit einem Faktor dividiert werden, der verschieden ist je nach dem Grad der Umsetzung und aus der nebenstehenden Kurve für beliebige Umsetzung entnommen werden kann.

7. Aufheizung des Gases im Synthesefen

Die Aufheizung des Synthesegases kann entweder außerhalb des Synthesefens erfolgen oder man legt die Aufheizung in den Ofen hinein. Zur Beurteilung der Frage, welchen Anteil des Ofenraumes man für die Aufheizung des Synthesegases benötigt, wenn

Aufheizstrecke des Synthesegases auf 1° unter
Synthesetemperatur in % der Ofenlänge als Funk-
tion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene
Gaseintrittstemperaturen in den Syntheseofen.

Synthesetemperatur = 200° C.



diese im Ofen erfolgt, wurde die nebenstehende Kurve entworfen. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß bei einer Synthesstemperatur von 200°C die Aufheizung bis auf 199°C erfolgt, bevor das Gas den Kontakt erreicht. Außerdem wurde angenommen, daß ein Röhrenofen mit 15 mm Rohren verwendet wird, und daß sich die Strömung in laminarem Gebiet abspielt.

Die Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand ergibt sich dann nach Merkel⁺⁾ zu

$$\alpha = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d} \quad (30)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Synthesegases ist, wie bereits früher angegeben, 0,096 Kcal/mh °C. Die Wärmeleitung durch die Metallschicht des Rohres und der Wärmeübergang an das verdampfende Wasser sind so gut, daß man die Wärmedurchgangszahl k gleich der Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand setzen kann. Dann wird

$$k = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d}$$

Bei niedrigen Raugeschwindigkeiten sind die Aufheizstrecken gering. So werden bei Raugeschwindigkeit 100 und 20°C Eintritts-temperatur des Frischgases in den Ofen 2,8 % der Ofenlänge für die Aufheizung benötigt. Mit zunehmender Raugeschwindigkeit sinkt dieser Anteil proportional der Raugeschwindigkeit. Die Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens ist also um so mehr notwendig, je höhere Raugeschwindigkeiten man anwendet, da sonst ein zu großer Prozentsatz des Ofenraumes für die Synthese verloren geht. Eine teilweise Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens und die restliche Erwärmung auf Synthesetemperatur im Ofen ist nicht zweckmäßig, da, wie nebenstehende Kurve zeigt, gerade die letzten paar Grad der Aufheizung infolge des immer kleiner werdenden Temperatur-

+) Merkel: "Die Grundlagen der Wärmeübertragung" Dresden und Leipzig, 1927. Verlag Steinkopff.

gefälltes zwischen Synthesegas und Kontaktrohrwand relativ viel Heizfläche benötigen. So braucht man für die Aufheizung von 0° bis 199°C nur doppelt so viel Heizfläche als von 180° auf 199°C. Zusammenfassend kann man sagen, daß man bei Raugeschwindigkeiten über 100 besser eine Aufheizung außerhalb des Syntheseeofens vornimmt.

VI. Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung

- 1) Röhrenofen und Plattenofen sind wärmetechnisch grundsätzlich gleichwertig unter der Voraussetzung, daß sich Rohrdurchmesser zu Plattenabstand wie 1,4 : 1 verhält und der Wärmetransport von der Kühlwand an die verdampfende Flüssigkeit in beiden Fällen gleich gut ist.
- 2) Die Öfen sind wärmetechnisch um so günstiger je kleiner der Kontaktrohrdurchmesser bzw. der Plattenabstand ist. Die untere Grenze ist durch die Möglichkeit des Füllens und durch konstruktionswirtschaftliche Gesichtspunkte bestimmt. Für Kontaktrohre ist 15 mm Durchmesser, für Plattenöfen 6 mm Plattenabstand bei 2 mm Kontaktkorn der kleinste ausführbare Wert.
- 3) Günstig für den Wärmetransport aus der Kontaktschicht zum Gas-Temperatenausgleich in der Kontaktschicht ist hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit. Man soll deshalb hohe Öfen bauen und hohe Raugeschwindigkeiten anwenden. Die Ofenhöhe 10 m und die Raugeschwindigkeit 300 sind die z.Zt. vertretbaren Höchstwerte.
- 4) Verdampfung von Flüssigkeit innerhalb der Kontaktschicht ist wärmetechnisch günstig.

- 5) Die Synthese unter Druck bietet wärmetechnisch keine Vorteile.
- 6) Die Aufheizung des Synthesegases auf Synthesetemperatur wird bei den empfohlenen hohen Öfen und den hohen Raugeschwindigkeiten zweckmäßig aus dem Ofen herausgelegt.

Produkte aus bei der unvollständigen Zersetzung von

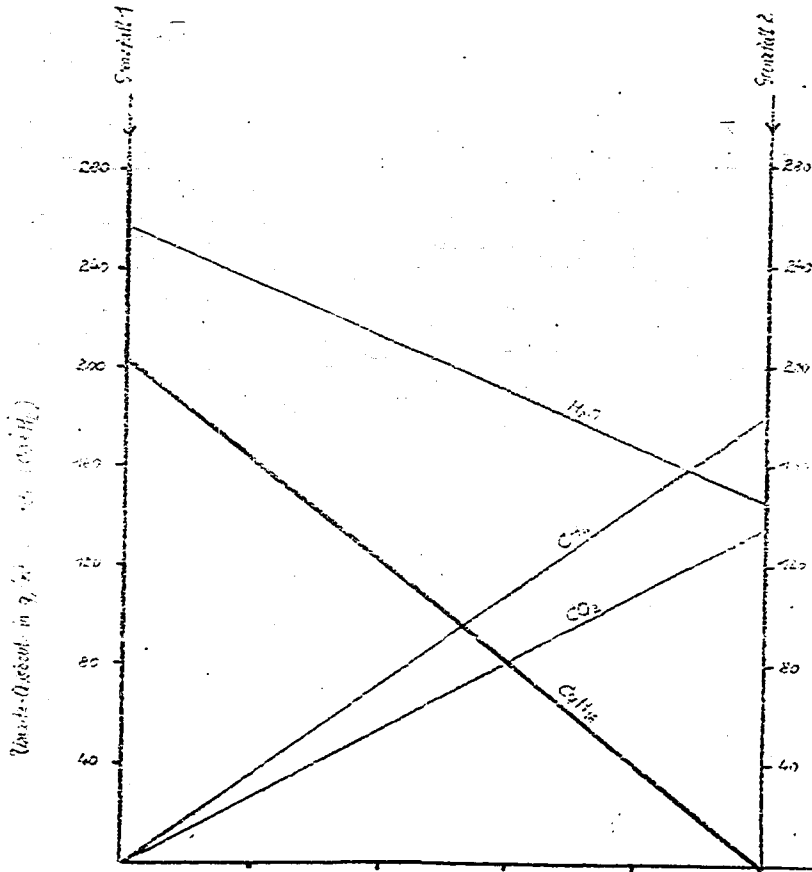
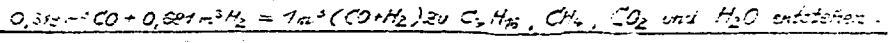


Diagramme zur Betriebsüberwachung

Für die Überwachung des Betriebes der Versuchssyntheseöfen war es wünschenswert, Zahlentafeln oder Schaubilder zu besitzen, welche den Zusammenhang zwischen Ausbeute, Kontraktion, Methan- und Wasserbildung zeigen. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Diagramme entworfen:

1) Gegenseitige Abhängigkeit der Benzin - CO₂ - CH₄ - Bildung

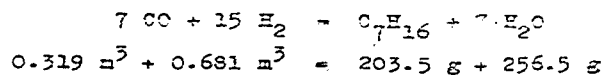
Um eine mathematische Behandlung des Problems zu ermöglichen, mussten allerdings einige vereinfachte Annahmen gemacht werden. Diese sind:

- a) Die Kohlenwasserstoffe, die neben Methan entstehen, haben integriert eine mittlere Formel C₇H₁₆.
- b) Unabhängig davon, nach welcher Richtung die Reaktion verläuft, werden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 7 : 15 verbraucht.

Unter diesen Voraussetzungen kann man 2 Grenzfälle konstruieren:

1. Grenzfall

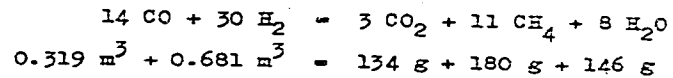
Aus 1 m³ CO + H₂ = 0.319 m³ CO + 0.681 m³ H₂ entsteht nur C₇H₁₆ und Wasser nach folgender Gleichung:



Im günstigsten Falle können aus 1 m³ Idealgas also 203.5 g Benzin und 256.5 g Wasser entstehen. Dieser Fall wird im nebenstehenden Schaubild durch die beiden Punkte 203.5 bzw. 256.5 auf der linken Ordinatenachse dargestellt. Die CO₂ - bzw. CH₄-Bildung ist in diesem Falle gleich Null.

2. Grenzfall

Aus 1 m^3 Idealgas = $0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht CH_4 , CO_2 , H_2O aber kein C_7H_{16} nach folgender Gleichung:



Im ungünstigsten Fall entstehen also aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$, 134 g CO_2 , 180 g CH_4 und $146 \text{ g H}_2\text{O}$. Der zweite Grenzfall wird in dem Schaubild auf Rückseite 79 durch die Punkte auf der rechten Ordinate festgelegt.

Verbindet man die Punkte auf der linken Ordinate mit den entsprechenden auf der rechten Ordinate des Schaubildes durch gerade Linien, so kann man aus ihm die beim vollständigen Umsatz von 1 m^3 Idealgas entstehenden Gewichtsmengen H_2O , C_7H_{16} , CH_4 und CO_2 für beliebigen Umsatz entnehmen. Die zusammengehörenden Werte der 4 Komponenten liegen immer senkrecht übereinander. So können z.B. entstehen: $201 \text{ g H}_2\text{O}$, $101.8 \text{ g C}_7\text{H}_{16}$, 90 g CH_4 und 67 g CO_2 .

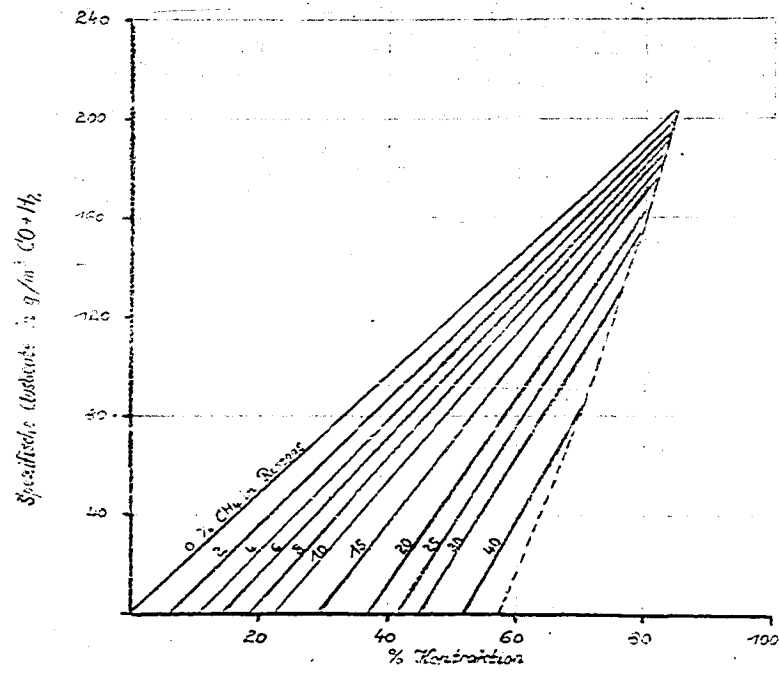
Abszissenmasstab wurde keiner in dem Schaubild angegeben, da es von sehr vielen Einflüssen, wie z.B. Temperatur, Kontakt, Ofenbauart, Kontaktbelastung usw. abhängt, in welcher Richtung der Umsatz erfolgt. Ist eine der 4 Komponenten durch Messung und Rechnung bestimmt worden, so können die anderen 3 aus dem Schaubild entnommen werden, oder, wenn alle 4 Komponenten bekannt sind, kann an Hand des Schaubildes kontrolliert werden, ob diese 4 Werte der Bilanz nach zusammenstimmen.

2) Ausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

Da in dem Schaubild jedoch die Ausbeuten in g auf den umgesetzten $\text{m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ bezogen sind (Umsatzausbeute) und in der Praxis meist mit den Ausbeuten g/m^3 in den Ofen eintretendes

Die spezifische Ausbeute an Kohlenwasserstoffen
als Funktion der Kontraktion für verschiedene
Methangehalte im Restgas.

(Synthesefrischgas 15 % Inerte)



$CO + 2H_2$ (spezifische Ausbeute) gerechnet wird, wurde mit Hilfe des Schaubildes auf Seite 79 das nebenstehende Diagramm entworfen. Dieses Diagramm liegt die Annahme zu Grunde, daß in dem Synthesefrischgas 15 % Inerte enthalten sind. Da außerdem die Kontraktion bei der Synthese durch Messung der Eingangs- und Ausgangsmenge leicht zu bestimmen ist, wurde als Abszissenmaßstab die Kontraktion gewählt, als Parameter der Methangehalt im Restgas unter der Voraussetzung, daß im Frischgas kein Methan enthalten ist, denn auch Methan ist aus der gut auszuführenden Restgasanalyse zu entnehmen. Nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas kann mit dem Diagramm die spezifische Ausbeute in $g/m^3 CO + H_2$ ermittelt werden. Bei 60 % Kontraktion und 10 % Methan im Restgas hat man z.B. eine spezifische Ausbeute von $118 g/m^3 CO + 2H_2$ erreicht.

3) Umsatzausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

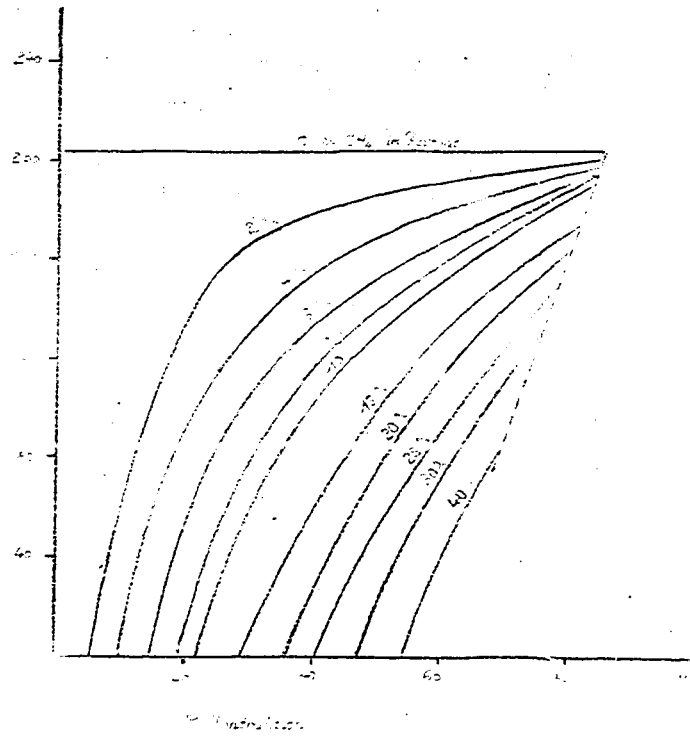
Im Betrieb interessiert ferner noch die Frage, wieviel Benzol man aus $1 m^3 CO + 2H_2$ gewinnen kann, wenn man das Synthesegas in mehreren Stufen restlos umsetzt, und zwar unter der Voraussetzung gleich hoher Methanbildung oder gleichen Wirkungsgrades der Synthese, wie z.B. in der einen Stufe oder den 2 Stufen, die man betreibt.

In diesem Zweck wurde die Umsatzleistung als $g/m^3 CO + H_2$ definiert. Sie bezeichnet die Menge Benzol in g, die aus $1 m^3$ umgesetztem $CO + 2H_2$ entstanden ist. Die Umsatzausbeute kann im besten Fall den Wert 203,5 g annehmen und ist Maßstab für die Güte des Umsetzers oder den Wirkungsgrad der Synthese. Als Wirkungsgrad η der Synthese würde man zweckmäßig den Wert

$$\eta = \frac{\text{Umsatzausbeute} \cdot 100}{203,5} \%$$

einführen.

Umsetzungsbeute von Synthesegas als
Funktion der Kontraktion für ver-
schiedene Methangehalte im Restgas.
(Synthesefrischgas 15 % Inerte)



In dem nebenstehenden Schaubild wurde unter Verwendung des Schaubildes auf Rückseite 79 die Umsatzausbeute als Funktion der Kontraktion und der Methangehalt des Restgases als Parameter aufgetragen. Man kann aus dem Diagramm nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas entnehmen, wieviel g Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ des Frischgases gewinnen könnte, wenn man das Restgas mit dem gleichen Wirkungsgrad noch weiter und zwar restlos umsetzen würde. Bei 60% Kontraktion und 10% Methangehalt im Restgas hat man z.B. eine Umsatzausbeute von 145 g oder einen Wirkungsgrad von 71.5% erreicht.

Wahl der Stufenzahl bei Syntheseanlagen

In fast allen Veröffentlichungen über die Benzinsynthese nach Fischer ist als charakteristische Grösse für die Güte der Synthese die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ angegeben. Es wird dadurch der Eindruck erweckt, als ob es nur nötig sei, hohe spezifische Ausbeuten zu erzielen, damit eine Anlage gut und wirtschaftlich arbeitet. Durch diese Ansicht ist der Bau von Syntheseanlagen in Bahnen gelenkt worden, die, wie die nachfolgenden Betrachtungen über die Stufenzahl zeigen sollen, nicht unbedingt richtig sind, denn hohe spezifische Ausbeute allein braucht keineswegs ein Zeichen für besondere Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage zu sein.

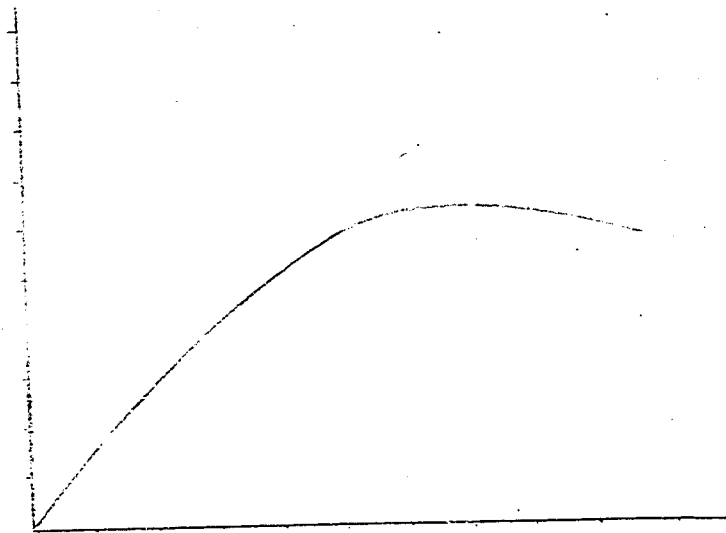
Wenn man die Benzinsynthese als wirtschaftliches Problem betrachtet, muß man 3 grundsätzliche Faktoren aufstellen und zwar:

- 1) Möglichst hohe Umsatzausbeute, also möglichst hohen Wirkungsgrad der Synthese.
- 2) Möglichst restlose Umsetzung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen, also möglichst wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff im Restgas.
- 3) Möglichst hohe Leistung an festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen (ohne Methan) auf den m^3 Kontaktraum.

Zu 1: Aus dem Bericht über die halbtechnischen Versuche ist zu entnehmen, daß die Benzinsynthese ohne Methanbildung nicht möglich ist, daß man also den Synthesewirkungsgrad 100% nicht erreichen kann. Die Methanbildung ist u.a. abhängig von der Kontaktart, der Kontaktschädigung, der Wärmeabfuhr und der Synthesetemperatur und beeinflusst in entscheidendem Maße die Lebensdauer des Kontaktes.

Handelstraurleistung in Abhängigkeit von der
Plasmaschwindigkeit

Handelstraurleistung in W/m^2



Plasmaschwindigkeit in km/s

Wie hoch man die Methanbildung bei der Synthese treiben kann, um den Synthesegasbedarf, den benötigten Kontaktraum und die Lebensdauer des Kontaktes gegeneinander so abzustimmen, daß man zu einem wirtschaftlichen Optimum gelangt, muß durch Versuche bestimmt und soll bei den folgenden Betrachtungen als bekannt vorausgesetzt werden.

Zu 2: Wie weit die Ausnutzung des Synthesegases möglich ist, muß ebenfalls durch Versuche festgestellt werden. Mit der Abnahme von $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Gas wird der Aufwand für die Erzeugung einer bestimmten Produktmenge immer größer. Evtl. ist durch Auswaschen der Inertgase oder durch Verdichtung des Gases in der letzten Stufe eine weitergehende Ausnutzung als bisher möglich. Hierauf kann aber in diesem Rahmen nicht eingegangen werden.

Zu 3: Je höher man die stündliche Leistung von 1 m^3 Kontaktraum an Kohlenwasserstoffen steigern kann, umso weniger Kontaktraum wird zur Herstellung einer bestimmten Menge Kohlenwasserstoffe benötigt, und umso niedriger werden die Anlagekosten. Auch der Kontakteinsatz ist dann geringer. Ob allerdings eine laufende Kontaktersparnis stattfindet, hängt davon ab, ob die Lebensdauer allein durch die Produktion einer bestimmten Kohlenwasserstoffmenge oder durch andere Einflüsse mitbedingt ist.

Aus dem Bericht über die halbtechnischen Versuche ist zu ersehen, daß ausser der Methanbildung die Belastung des Kontaktes mit Synthesegas, also die Raugeschwindigkeit, einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Kontaktraumes hat, und dieser Einfluß soll untersucht werden.

Die Produktmenge, die 1 m^3 Kontaktraum liefert, nimmt mit steigender Raugeschwindigkeit von 0 bis zu einem Maximum bei Raugeschwindigkeiten von 300 - 400 zu, um dann wieder abzunehmen (siehe nebenstehende Kurve). Der Vergleich bezieht sich auf sonst gleiches Verhältnis $\text{O}_2 : \text{CH}_4$. Es soll nun auf Grund theoretischer Über-

legungen bewiesen werden, daß es am zweckmässigsten ist, im Scheitelpunkt der Kurve zu arbeiten, und daß die Zahl der erforderlichen Stufen einer Anlage sich dann zwangsläufig ergibt und nur noch beeinflusst wird durch die zugelassene Restgasmenge.

- a) Die Raugeschwindigkeit, bezogen auf die $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Menge im Eingangsgas jeder Stufe, ist konstant. Bezeichnet man mit
- Q = die Menge $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ in m^3/h im Eingangsgas der 1. Stufe.
 - x = die spezifische Ausbeute jeder Stufe in $\text{g}/\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$.
 - y = die Umsatzausbeute jeder Stufe in g/m^3 umgesetztes $\text{CO} + 2 \text{H}_2$.
 - r = die Raugeschwindigkeit in $\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2/\text{m}^3 \text{Kontakt}/\text{h}$
- für alle Stufen gleich angenommen, so ist:

$$\text{Der Kontaktraum der 1. Stufe } R = \frac{Q}{r},$$

$$\text{die verbrauchte } \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{-Menge der 1. Stufe} = \frac{x}{y} \cdot Q,$$

$$\text{der Kontaktraum der 2. Stufe} = \frac{Q}{r} \cdot \left(1 - \frac{x}{y}\right),$$

$$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \text{ im Eingangsgas der n. Stufe} = Q \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1},$$

$$\text{der Kontaktraum der n. Stufe } R_n = \frac{Q}{r} \cdot \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1},$$

der gesamte Kontaktraum der n-Stufen ist dann:

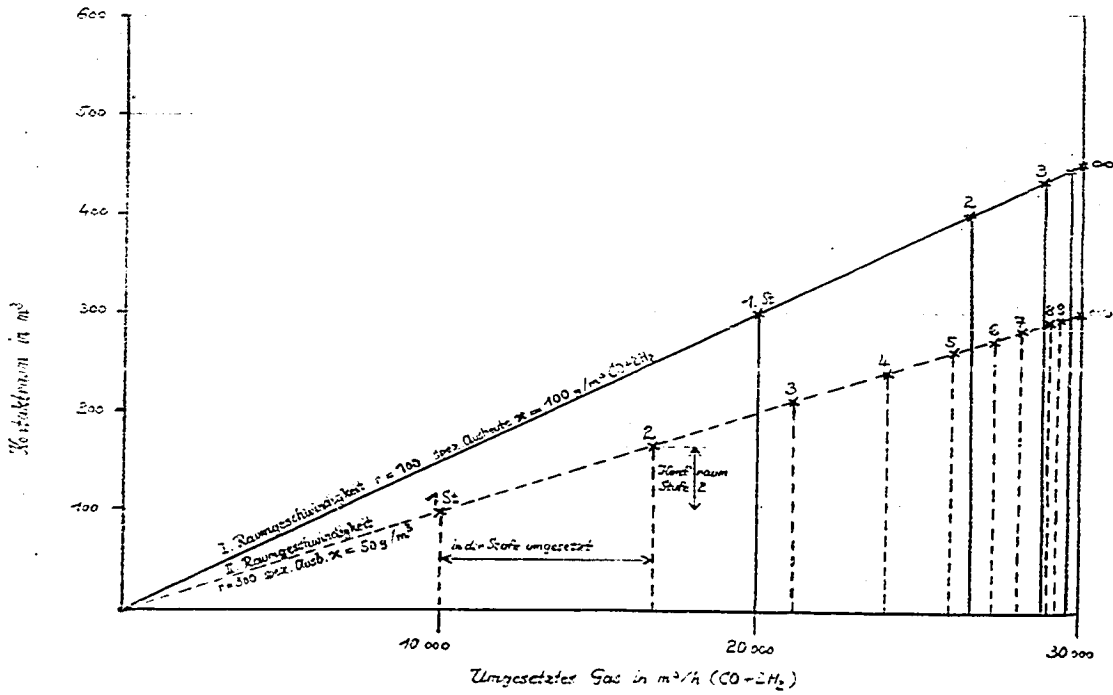
$$R = \frac{Q}{r} \left[1 + \left(1 - \frac{x}{y}\right) + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^2 + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^3 + \dots + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1} \right]$$

Den Kontaktraum bei restlosem Umsatz der $Q \text{ m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ erhält man bei einer Stufenzahl $n = \dots$ zu

$$R = \frac{Q}{r} \cdot \frac{y}{x} \quad (31)$$

Unter den vereinfachten Annahmen, daß die Raugeschwindigkeit in allen Stufen, bezogen auf den $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Anteil, konstant, die spezifische Ausbeute, bezogen auf $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Eingangsgas jeder Stufe, ebenfalls konstant ist, und die sämtlichen Stufen mit gleichem Wirkungsgrad arbeiten, ist der erforderliche Kontaktraum für den Umsatz einer bestimmten Gasmenge indirekt proportional dem Produkt aus Raugeschwindigkeit mal spezifischer Ausbeute. Je grösser also das Produkt aus Raugeschwindigkeit

- Ermittlung des Kontaktraumes und der Stufenzahl einer Synthese-
anlage für verschiedene Raumgeschwindigkeit und verschiedene
spezifische Ausbeute. Umsatzausbeute $\gamma = 150 \text{ g/cbm CO} + 2\text{H}_2$.
 (Raumgeschwindigkeit bezogen auf $\text{CO} + 2\text{H}_2$)



und spezifischer Ausbeute und damit die von 1 m^3 Kontaktraum gelieferte Kohlenwasserstoffmenge ist, umso kleiner wird der Kontaktraum. D.h. aber mit anderen Worten, man arbeitet im Scheitelpunkt der auf der Rückseite von Seite 85 gezeichneten Kurve.

Nicht die spezifische Ausbeute allein ist demnach maßgebend für die Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage, denn diese kann durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. geringe Belastung des Kontaktraumes -die Versuche zeigen dies- künstlich hochgeschraubt werden.

Daß die Stufenzahl dann automatisch festgelegt ist, wenn man die oben beschriebene Fahrweise ausführt, soll das folgende Beispiel zeigen.

In der nebenstehend dargestellten Kurve ist nach Gleichung 31 der Kontaktraum für 2 Fälle für restlosen Umsatz berechnet, und die Stufenzahl bzw. das Volumen der einzelnen Stufen eingetragen.

I. Spezifische Ausbeute	$x = 100 \text{ g/Km}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
Raumgeschwindigkeit	$r = 100 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$
II. Spezifische Ausbeute	$x = 50 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
Raumgeschwindigkeit	$r = 300 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$

und für I. und II:

Menge $\text{CO} + 2 \text{ H}_2$ im Eingangsgas	$Q = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Umsatzausbeute	$y = 150 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$

Für restlosen Umsatz benötigt man im Fall I 450 m^3 Kontakt, im Fall II jedoch nur 300 m^3 Kontakt oder ein Drittel weniger. Im zweiten Fall ist die Kontaktraumleistung um 50% höher wie im ersten Fall.

Die Stufen ergeben sich dann im Fall II wie folgt:

	<u>Umgesetztes CO + 2 H₂</u>	<u>Kontaktraum der Stufe</u>
1. Stufe	10 000 m ³ /h	100.0 m ³
2. "	6 670 "	66.7 "
3. "	4 450 "	44.5 "
4. "	2 960 "	29.6 "
5. "	1 920 "	19.2 "
6. "	1 330 "	13.3 "
7. "	990 "	9.9 "

Durch die Bedingung, wie weit das Synthesegas umgesetzt werden soll, ist die Zahl der Stufen gegeben. Z.B. benötigt man, wenn man genau so viel Synthesegas wie im Fall I in 2 Stufen umsetzen will, im Fall II 6 Stufen.

- b) Die Raugeschwindigkeit bezogen auf das Eingangsgas (CO + 2 H₂ + Inerte) jeder Stufe ist konstant.

Die Annahme, daß die Raugeschwindigkeit, bezogen auf die CO + 2 H₂-Menge, in jeder Stufe gleich sei, wird sich voraussichtlich um so weniger durchführen lassen, je weitgehender das Gas ausgenutzt wird. Es wurde deshalb unter der Bedingung, daß die Raugeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtgasmenge (CO + 2 H₂ + Inerte) in jeder Stufe gleich ist, eine weitere Gleichung für den benötigten Kontaktraum aufgestellt. Diese Formel läßt sich aber nicht so weit vereinfachen, daß eine ähnliche Diskussion wie von Gleichung 31 möglich wäre. Um aber einen Überblick zu gewinnen, ob die grundsätzlichen Ergebnisse, die aus der Gleichung abgeleitet wurden, auch für die neue Annahme unter b) gelten, wurde das obige Beispiel dafür ebenfalls durchgerechnet. Der Vorteil grösserer Leistung des Kontaktraumes im Fall II bleibt grundsätzlich bestehen, wenn er sich auch etwas verringert. Bei gleicher zu leistender Produktmenge benötigt man

im Fall II einen gegenüber Fall I etwa 25% geringeren Kontaktraum. Das Verhältnis der Stufenzahl bleibt jedoch das gleiche wie unter a). Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Fahrweise einer Anlage zwischen den Fällen a) und b) liegen wird, daß die Kontaktersparnis nicht ganz so hoch sein wird wie bei a), jedoch höher wie im Fall b). Die abgeleitete Formel 3 ist also grundsätzlich geeignet, um einen guten Einblick in die entwickelten Beziehungen zwischen spezifischer Ausbeute und Raumbelastung zu geben.

Man baut also zweckmässig Anlagen mit hoher Raugeschwindigkeit, etwa $r = 300$, und erhält dann je nach der dabei zugelassenen Restgasmenge 4 - 6 hintereinandergeschaltete Synthesestufen.

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Während der Versuchsarbeiten ist eine Reihe von Projektentwürfen für den Bau von Kohlenwasserstoff-Synthesefabriken entworfen worden. Eine Durcharbeitung der Details wäre über den Rahmen der Versuchsarbeiten gegangen. Bei den Projektentwürfen handelte es sich mehr darum, die Möglichkeiten der Gasfabrikation und der Syntheseanlagen zu Orientierungszwecken zusammenzustellen. Für die Entwürfe wurden hauptsächlich verschiedene Braunkohlen-Synthesegasverfahren zu Grunde gelegt, es wurden aber auch Projekte entworfen für Kokswassergas und Spaltgas.

2 Projektentwürfe sind im folgenden aufgeführt: Eine Fabrik für 180 000 Jato Primärprodukt Kogasin auf Koksbasis und eine gleiche Fabrik auf Basis Erdgas. Als Ausbeute für gutgereinigtes Synthesegas sind 125 g Primärprodukt (ohne Gasol) bei druckloser Fahrweise angenommen. Wir glauben, auf Grund unserer Versuche diese Zahl erreichen zu können. Voraussetzung ist dabei, daß die Synthese in mindestens 4 Stufen gefahren wird, daß der Kontakt die nötige mechanische Festigkeit hat (weil Syntheseöfen mit 8 m Kontaktschichthöhe gewählt wurden) und daß die Vorreinigung des Gases unter 1 mg Schwefelverunreinigungen und 0 mg Harzbildnerverunreinigungen durchgeführt ist. Mit den in den Projekten eingesetzten Gasreinigungsstufen müßte letztere Voraussetzung erreichbar sein. Alle Schätzungen sind ohne Geländeaufschluß, Straßen, Kandel oder Geländekauf; die Fundamente sind angenommen bis 1 m Tiefe.

I. 180 000 Jato Kogasin auf Basis Koks.

Das Schema auf Seite 93 zeigt die Gasmengen. Für die Gasfabrik ist eine normale vollautomatische Kokswassergasfabrik mit 34 Generatoren mit 3,5 m l.W. gerechnet. Für die Baseneisenerz

anlage wird angenommen, daß das Gas laufend unter 20 mg Sulfid-
schwefel gereinigt wird. Für den Kontaktwasserstoff besteht die
Möglichkeit, das Verhältnis 1 : 2 dadurch zu erzielen, daß man
einen Teilstrom des Gases vollständig konvertiert und mit dem
Restwassergas mischt, oder daß man alles Wassergas teilweise
konvertiert. Erstere Anordnung ist in den Investierungskosten
und im Betrieb billiger als die zweite Möglichkeit. Trotzdem
müßte bei einem durchzuführenden Bauvorhaben ernstlich geprüft
werden, ob nicht die zweite Fahrweise Vorteile bietet, weil der
organische Schwefel, falls alles Wassergas teilweise konver-
tiert wird, bereits in der Konvertierung zu 10 - 15 mg orga-
nischen Schwefel abgebaut wird. Es könnte sein, daß es Vorteile
böte, die nachfolgende organische Entschwefelung von der Kon-
vertierungsarbeit zu entlasten (obgleich die insgesamt von
letzterer aufzunehmende Schwefelmenge die gleiche bleibt).
Außerdem müßte geprüft werden, ob nicht der Zusammenbau der Ge-
samtkonvertierung mit der nachfolgenden organischen Entschwe-
felung insofern Vorteile bringt, als letztere unmittelbar zwis-
chen Konvertierung, Kontaktöfen und der Wärmeregeneration ein-
geschaltet werden könnte. Für das vorliegende Projekt ist mit
einer Teilstromkonvertierung gerechnet. Die organische Ent-
schwefelung ist nach dem Ruhrchemie-Verfahren angegeben. Das
Projekt läßt sich auch mit einer Zinkoxyd-Entschwefelung durch-
führen, bei der je 2 Türme hintereinandergeschaltet werden und
bei welcher eine Aufladung von 10 % Schwefel erreicht wird.
Viermal im Jahre müßte jeder Turm regeneriert werden. Frühe-
stens alle 7 Jahre müßte das Zinkoxyd erneuert werden. In den
Betriebskosten dürfte die Entschwefelung mit Zinkoxyd nicht we-
sentlich teurer sein als das Verfahren der Ruhrchemie; dagegen
würden die Anlagekosten voraussichtlich etwas höher liegen. Die
Zinkoxyd-Entschwefelung reinigt auf unter 1 mg Schwefel, während
das Ruhrchemie-Verfahren auf 2 - 4 mg reinigt.

Für das Projekt ist eine nochmalige Schlußreinigung vor den Syntheseöfen angenommen, weil alle unsere Versuche ergeben haben, daß äußerste Gasreinheit die Voraussetzung für die Höchstleistung der Syntheseöfen ist. Bei den Versuchen wurde M-Kohle vor die Syntheseöfen geschaltet. Es bestehen noch weitere Möglichkeiten für die Schlußreinigung, die z.Bt. in unseren Versuchen erprobt werden. Sicher ist, daß die Schlußreinigung im Verhältnis zu der damit erreichten Leistungssteigerung der Synthese nicht teuer sein wird. Für die Synthese ist eine Vierstufenanordnung vorgesehen. Als Öfen sind Röhrenöfen mit 15 mm Röhrendurchmesser, 8 m Kontaktschichthöhe und 4 480 m² Kühlfläche bei 15,3 m³ Kontaktinhalt vorgesehen. Als Aktivkohle-Anlage ist die üblich käufliche Anlage der Burgi oder der Danag gewählt, für die Katalysatorfabrik sind etwa die Angaben der Ruhrchemie im Erfahrungsaustausch November 1978 gewählt.

Ein Schema des Projektes für Gasmengen zeigt die Seite 95, für Dampf und Kraftverteilung die Seite 94, während der Syntheseöfen auf Seite 95 dargestellt ist. Eine überschlägige Zusammenstellung der Investierungskosten und der Verbräuche und Energien befindet sich auf den Seiten 96 - 98.

Ergebnis 180.000 t/a FeS₂ (Kontakt) Basis Hekt
 Hektol. FeS₂ (Kontakt) Basis Hekt
 Hektol. FeS₂ (Kontakt) Basis Hekt

			Blower- Gas Jahrb.	Gebälse N ₂ Gas erg	Rasen- eisen erg	Kontakt- wasser- stoff	Org. Ent- schwefelung Rührchemie
<u>Ergebnis:</u>							
Hoheverbrauch	t/h	98,4	-	-	-	-	-
Asche nach Halde	t/h	12,0	-	-	-	-	-
Residualenergie- masse	t/h	-	-	1,6	-	-	0,5
Kontaktwasserstoff- Kontaktersatz	t/h	-	-	-	-	0,02	-
Hohe Dampf, 16 atü	t/h	10,0	52	-	-	-	-
Hohe Dampf, 9 atü, 200°C	"	"	(10)	-	-	-	-
Niederdampf	"	"	"	1,0	-	-	-
Hoheerzeugung	kWh	100	-	-	-	-	-
Niedererzeugung	kWh	-	-	220	-	-	2,0
Wandverlust	m ² /h	-	-	25	-	4,0	-
Leuchteverlust	m ² /h	20,0	-	22	-	-	-
Speiserverlust	"	20,0	-	-	-	-	-
Strahlungsverlust	kWh/h	-	-	4000	-	-	-
Hoheerzeugung	kWh/h	100	-	-	-	-	-
Hohe Dampf, 16 atü	t/h	10	-	-	-	-	-
Niederdampfenergie- masse	t/h	-	-	-	-	-	-
Leuchteverlust, 100°C	m ² /h	20,0	0,02	0,02	0,02	0,02	0,10

Projekt 100 000 t/a Harnstoff auf Basis Koks oder Erdgas

Verbräuche, Energien, Sauerstoff

		Synthese- anlage	A Kohle	Kontakt- fabrik
<u>Synthese:</u>				
Kontakteratz (100 Temp)	t/h	(0,29)	0,016	5
Hochdr Dampf, 16 atü	t/h	-	-	5
Niederdr Dampf, 2 atü	t/h	-	28	4
Hochspannung	kWh	1000	-	-
Niederspannung	kWh	200	10	300
Kondenrat	m ³ /h	5	-	35
Frischwasser	m ³ /h	200	100	50
Speisewasser	"	"	"	"
Kohlengas	1000 Nm ³	2000	-	1000
Reinwasserstoffvorrat	Nm ³ /h	1000	-	-
Abhitzedampf 7 atü	t/h	30	-	-
Uphnstunden / 1000 kWh		0,08	0,15	0,24

1) sind die Verluste an Sauerstoffmenge gebaudert, wenn man es raus zurick zu der Synthesebrücke

(0,29) intern verbrauch

100 000 t/a

Kocher Dampf	11 t/h	2,25
Hochdr Dampf	15 t/h	2,25
Niederdr Dampf	210 m ³ /h	2,25
Kohlengas	400 Nm ³ /h	2,25
CO ₂	9 m ³ /h	2,25
Speisewasser	2000 Nm ³ /h	2,25
Kondenrat	43 m ³ /h	2,25
H ₂ -vorrat	250 m ³ /h	2,25
Abhitzedampf	600 m ³ /h	2,25
Verluste	100 m ³ /h	2,25
Speisewasser	2000 Nm ³ /h	2,25
CO ₂	9 m ³ /h	2,25
H ₂ -vorrat	250 m ³ /h	2,25
Abhitzedampf	600 m ³ /h	2,25
Verluste	100 m ³ /h	2,25
Speisewasser	2000 Nm ³ /h	2,25
CO ₂	9 m ³ /h	2,25
H ₂ -vorrat	250 m ³ /h	2,25
Abhitzedampf	600 m ³ /h	2,25
Verluste	100 m ³ /h	2,25

100-36214

II 180 000 Tons Kerosin aus Erdgas.

Es wird angenommen, daß das Erdgas von der auf dem Schema auf Seite 101 angegebenen Zusammensetzung sulfidschwefelfrei der Zuführungsleitung entzogen wird. Es muß eine organische Entschwefelung sowohl für das Heizgas als auch für das Synthesegas errichtet werden, falls, wie anzunehmen ist, organischer Schwefel im Erdgas vorhanden ist. Das Heizgas muß auch entschwefelt werden, falls ein Cowper für die Methankrackung angewandt wird, damit während des Hochehitzens des Cowpers kein Schwefel über die Steine in das Synthesegas übergeht. Für den Cowperbau müssen selbstverständlich schwefelfreie Steine Verwendung finden, bezw. der Cowper muß solange über Dach gefahren werden, bis die Steine entschwefelt sind.

Organische Entschwefelung ist nach dem Verfahren der Ruhrchemie angenommen. Aus dem angenommenen Erdgas kann nur ein Gas im Verhältnis $\text{CO} : \text{H}_2$ wie 1 : 2,3 hergestellt werden, weil im Gas Kohlenstoff für einen höheren Kohlenoxydgehalt fehlt. Selbstverständlich kann durch Zugabe von Fremdkohlensäure das Verhältnis auf die gewünschten wie 1 : 2 gebracht werden. Dafür ist notwendig, daß geeignete, entschwefelte Fremdkohlensäure aus der das Cowper gefertigt wird. Dieser Vorzug und andere sind im Bericht über die Anlage zu berücksichtigen.

Man müßte aber das billiger und praktischere zu sein, das entsprechende Verhältnis aus dem Erdgas zu lassen und damit durch die Synthese zu sichern. Das Restgas für die Cowper-Verwendung zu benutzen. Das bedingt zwar, daß Cowper und Synthesegas-Anlage im Volumen um etwa 3 - 5 % größer sind, als wenn das Verhältnis 1 : 2 gewählt wäre. Für den Cowper bedeutet das keine erhebliche Mehrausgabe an Investierung, weil Boden, Dach, automatische Steuerung usw. in beiden Fällen gleiches bleiben. Lediglich der Füllinhalt des Cowpers muß etwas größer sein. Aber auch für die Synthesekosten ist die Mehrausgabe von

aussichtlich nicht ins Gewicht fallend, weil der nicht ausgenutzte Wasserstoff über das Verhältnis 1 : 2 hinaus als Vorwärmungsgas insofern die bekannten Vorteile bringt, als die Wärmeverteilung in den Kontaktröhren und die Spülung der Kontakträume besser werden, d.h., es wird weniger Paraffin erzeugt und der Kontakt schonender ausgenutzt.

Der Cowper ist als Doppel-Cowper gebaut. Die vorgesehene Sauerstoffzugabe ist erwünscht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es sehr schwierig ist, die großen Cowper im Dauerbetrieb mit Spitztemperaturen an den heißesten Stellen von 1400 - 1500° zu betreiben. Der Cowper wird durch den ständigen Temperaturwechsel und vor allem bei immer wieder vorkommenden Überhitzungsspitzen zu sehr beansprucht. Wir haben deshalb eine Maximaltemperatur von 1350° für die heißeste Stelle und eine Höchsttemperatur von 1400° für die höchste Aufheizung des Steines während der Periode als Grenze angenommen, um einen wirklichen jahrelangen Dauerbetrieb des Cowpereinsatzes gewährleisten zu können. Bei diesen Temperaturen kann aber ohne Sauerstoffzugabe noch nicht mit der von uns angegebenen Gasanalyse gerechnet werden. Außerdem wäre bei diesen niedrigeren Temperaturen der Kohlenstoffverlust an Ruß noch erheblich. Kohlenstoff muß aber möglichst ausgenutzt werden, um möglichst viel Kohlenoxyd im Gas zu haben. Aus diesen Gründen haben wir Sauerstoffzugabe vorgesehen, die außerdem den Vorteil bringt, den Methangehalt im Wassergas auf höchstens 1 % herabzusetzen. Die Unterlagen für die Rechnung stammen aus Versuchen; es ist mit 0,2 - 1 g Ruß im Wassergas zu rechnen. Eingesetzt in die Investierungskosten ist eine Rußreinigung mit Warmwasserwäsche und dahintergeschalteter zweimaliger Desintegratorreinigung. Hinter der Warmwasserwäsche kann auch Cottrell vorgesehen werden. Die Synthesanlage ist die gleiche wie im Projekt auf Basis Kokswassergas, nur daß die Kontakträume und Volumina den größeren Gasmengen angepaßt sind.

Auf Seite 101 sind die Gasmengen, auf Seite 102 die Dampf-, Heiz- und Kraftverhältnisse für dieses Projekt angegeben. Die Investierungskosten und Energien sind auf den Seiten 103 und 104 geschätzt.

Projekt 180 000 Jato Kogasin, Basis Erdgas, Anlagekosten.

<u>Synthesegasanlage:</u>	
3 Gebläse à 60 000 m ³ , 8, m WS, komplett } 3 Windgebläse à 80 000 m ³ , 2 m WS, " }	800.000.-
Org. Entschwefelung für 55 000 Nm ³ Erdgas einschl. Masse, komplett,	1.000.000.-
9 + 1 Doppelcowper à 24 000 Nm ³ Wasser- gas, Leitungen etc.	9.800.000.-
Sauerstoff-Fabrik, 4 + 1 Apparate,	1.000.000.-
Rußwäsche m. Turm u. 4 + 2 Desintegratoren	5.000.000.-
Betriebskontrolle	2.000.000.-
Elektr. Installation	500.000.-
Unvorhergesehenes	800.000.-
	<u>2.100.000.-</u>
	23.000.000.-
<u>Syntheseanlage:</u>	
125 + 7 Syntheseöfen	16.500.000.-
132 Vorwärmer	800.000.-
Kühlung u. Rückkühlwasseranlage	2.300.000.-
Leitungen	500.000.-
Gebäude mit Laufkran	3.000.000.-
Aktiv-Kohle-Anlage m. Füllung	4.800.000.-
Tanks, kleine Leitungen u. Gasometer	2.500.000.-
Regenerationsanlage	500.000.-
Kontaktfüllung	6.400.000.-
Betriebskontrolle	1.000.000.-
Elektr. Installation	1.300.000.-
Kontaktfabrik	4.000.000.-
Unvorhergesehenes	6.400.000.-
	<u>6.400.000.-</u>
	50.000.000.-
<u>Allgemeine Anlage:</u>	
Kesselanlage u. Kraftwerk } Speisewasseraufbereitung }	12.000.000.-
Kondenswasseranlage	500.000.-
Wasserwerk f. 700 m ³ /h	500.000.-
Bürogebäude und Kantine	500.000.-
Labor	600.000.-
Reparaturwerkstätte	300.000.-
Unvorhergesehenes	1.600.000.-
	<u>1.600.000.-</u>
	16.500.000.-

Ofenkonstruktionen

1. Niederdruckplattenofen

Als erster Ofen wurde ein Niederdruckplattenofen von $0,5 \text{ m}^3$ Kontaktraum (Seite 106) erprobt, bei dem die Platten im Abstand von 10 mm voneinander angebracht sind und auf beiden Seiten der Platten Kontakt angeordnet ist. Zur Wärmeabfuhr sind die Platten auf senkrecht zu ihnen verlaufende Kühlrohre von 25 mm äusserem Durchmesser aufgebracht. Die Befestigung der Platten auf den Rohren erfolgt durch hydraulisches Aufweiten der Rohre bei 700 atü.

Die Befestigung der Platten auf den Rohren sieht äusserlich sehr gut aus. Die Beherrschung der Wärmeabfuhr war möglich, es zeigten sich aber in der Kontaktschicht mit normalen Betriebsthermoelementen messbare Temperaturunterschiede bis zu 12°C . Auf diese Erscheinung wird bei Besprechung des nächsten Ofens näher eingegangen.

Die Kühlung erfolgt durch verdampfendes Wasser, welches die Kühlrohre durchströmt und nach der Trennung von Dampf und Wasser in einer Überströmleiche des Ofens aufsteigt. Die Wärmeabfuhrschaltung des Wasserkreislaufes wird unterstrahlt durch eine Dampföse, welche in die Leitung vom Synthesofen zum Dampfsammler eingebaut ist und die Funktion einer Umwälzpumpe erfüllt. Im Dampfsammler wird der überschüssige Dampf durch eine Kühlschleife welche gleichzeitig die Konstanzhaltung des Dampfdruckes und damit die Ofentemperatur garantiert, kondensiert und über einen Kondensatopf zum Kreislauf abgeführt.

Die Kühlung des Syntheserestgases mit dem Umsetzungsgas wird erfolgt ebenso wie bei allen anderen Versuchsofen durch in der Ofenheizung mit Wasser. Zur Abschaltung des Leichtgasstromes bei der Plattenofen ebenso wie die bei zwei Versuchsofen mit einer

Die Entleerung des Ofens erfolgt durch Öffnen von Jalousien, auf denen der Kontakt ruht, und die durch eine Zugstange aufgeklappt werden. Die Schaltung des Synthesofens im Rahmen der gesamten Anlage einschließlich Gaserzeugung und Gasreinigung ist aus Seite 108 zu ersehen.

2. Druckplattenofen

Um Versuche unter erhöhtem Druck bis 20 atü durchzuführen zu können, wurde ein Plattenofen von 190 ltr. Kontaktraum im grundsätzlichen gleicher Ausführung wie der Niederdruckplattenofen in ein druckfestes Gehäuse eingebaut (Seite 109). Die Wasserkühlung mit Thermosyphonwirkung unterstützt durch Einblasedampf und die Anordnung eines Dampfsammelns ist ganz ähnlich wie bei dem Niederdruckofen. Ebenso die Abfuhr des überschüssigen Kondensates aus dem Dampfsammler über einen Kondensstopp, wodurch der Wasserspiegel im Dampfsammler auf gleicher Höhe gehalten wird. Diese Anordnung zur Feinregulierung des Wasserspiegels wurde bei allen anderen Versuchsversuchen mit Ausnahme der gleichzeitig betriebenen Zellversuche.

Der Druckofen hat im Gegensatz zum Niederdruckofen eine besondere Ausstattung hinsichtlich der Kühlung. Bei 10 atü und 100°C. Temperatur hat der Ofen schon bei geringen Überdrücken von 1 - 2 atü verdrahtet und ist durchgegangen, d.h. Überwiegende Methanbildung. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß die Beförderung der Wärme auf der Kühlrohre doch nicht ausreicht, um einen einseitigen Wärmeabtransport von der Platte zum Kühlrohr zu gewährleisten. Die Temperaturdifferenz in der Platte zwischen der am weitesten zum Rohr entfernten Stelle und dem Rohr dürfte nach einer ungefähren Berechnung von 100°C betragen. Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Rohres dürfte die Wärmeabfuhr an dieser Stelle nur geringfügig sein, und die Temperaturen in der Platte nicht so hoch, wie bei dem Niederdruckofen.

Die Höhe der Kontaktschicht in den Versuchsöfen ist 1 500 mm. Durch Verwendung eines anderen Mediums als Wasser in Heizmantel können Synthesetemperaturen bis 400°C in diesen Öfen erreicht werden.

b) Einrohröfen bis 200 atü

Für höhere Drücke bis 200 atü auf der Gasseite und 100 atü im Heizmantelraum wurden Öfen nach Seite 113 gebaut, grundsätzlich den gleichen Aufbau wie die 25-atü-Öfen haben und auch genau so betrieben werden. Der Heizmantel von 100 atü soll die Synthese bei 310°C unter Verwendung von Wasser im Mantelraum gestatten. Die Öfen wurden mit 16 mm lichtigem Durchmesser ausgeführt.

c) Einrohröfen für 100 atü mit Öleinspritzung

Zum Studium der Öleinspritzung in die Kontaktschicht unter Anwendung höher Drücke bis 100 atü und bei grösserem Kontaktrohrdurchmesser wurde der Ofen nach Seite 114 gebaut. Der lichte Durchmesser des Kontaktröhres wurde mit 26 mm ausgeführt, der Heizmantel, der genau wie bei den bisher beschriebenen Öfen ausgebildet wurde, kann durch elektrische Beheizung bis 100 atü beansprucht werden, gestattet also bei Verwendung von Wasser Synthesetemperaturen bis 310°C.

Die Auzerzeugung des eingespritzten Öles erfolgt im Syntheseofen in einer Schlange, welche durch die heisse Wand des Dampfraumes erwärmt wird.

5. Grenzschichtofen

Der in den wärmetechnischen Berechnungen bereits beschriebene Ofen wurde entworfen, um gute Wärmeabfuhr auch bei sehr hohen Ofenleistungen, die aber im Betrieb nicht erreicht worden sind, zu ermöglichen. Er gleicht in allen Einzelheiten dem unter 4 beschriebenen Röhrenofen und unterscheidet sich von ihnen nur durch den geringen Kontaktrohrdurchmesser von 6 mm Lichtweite. Bei 1,6 m Höhe der Kontaktschicht kann der Ofen in 153 Röhren 6,9 ltr. Kontakt in Pillen von 5 mm Durchmesser aufnehmen (Seite 119).

Das Füllen des Ofens erfolgt so, daß man die Pillen zuerst in Glasrohre von 6 mm Durchmesser einbringt, diese Glasrohre von 1,5 m Länge auf die zu füllende Kontaktrohre aufsetzt und die Pillen einlaufen läßt.

Die Regeneration des Kontaktes geschieht zweckmäßiger im Ofen selbst und wird dadurch vorgenommen, daß man an Stelle von Wasser eine Mischung von Diäthyl- und Diphenylammonium einfließt und durch eine elektrische, um den Kontakt herum befindliche Heizungsleitung den Ofen samt Diäthylbad auf die gewünschte Temperatur von 300 - 400 Grad Celsius erwärmt. Auch erfolgt von dem unter 4 beschriebenen Ofen ein in die Pillen Gasverteilungen ausgerüstet.

6. Stufenofen (Seite 120)

Eine Unterteilung des Kontaktes in 5 hintereinander geschaltete kurze Schichten von 10 cm Länge wurde im Stufenofen vorgenommen. Die Kontaktrohre des Ofens haben 6 mm Lichtweite und sind wie bei dem anderen Ofen von verdampftem Wasser umgeben. Das hintereinander durch die 5 Stufen strömende Dampf wird abtransportiert in einer Oberstrommel, in welcher der Dampf durch ein Kühlrohr lange kondensiert wird und in der Wärmeabfuhr erfolgt.

Der Unterhitzung der Zirkulation wird auch hier an Stelle einer Heizlampe ein Tauchsieder in die Leitung von Ofen zur Oberstrommel eingebaut. Dieser Dampf wird ebenfalls durch KÜHLUNG in der Oberstrommel kondensiert und über einen Kondensstropf aus ihr abgeführt.

Der ganze Außenmantel des Ofens ist außerdem elektrisch beheizt. Damit in den Zwischenstücken zwischen den einzelnen Stufen keine Abkühlung des Gases unter die Synthesetemperatur eintritt. Zwischen den Stufen kann entweder Synthesegas und Produkt zur Untersuchung abgesogen und auch Gas zudosiert werden.

Die Ablenkung der einzelnen Synthesestufen gegen den Ofenmantel erfolgt durch je 4 Kolbenringe.

Vor dem Einsetzen des Stufenkörpers in den Ofenmantel müssen die Stufen mit Heißluft getrocknet werden. Ein Nachheizen wird der Stufenkörper ebenfalls aus dem Mantelrohr herausgenommen.

Die Vierstufen-Röhrenöfen

Die vierstufen Röhrenöfen sind in Abb. 122 dargestellt. Die Stufen sind in einem Mantelrohr eingebaut. Die Röhren sind getrennt und sind durch Kolbenringe unter 4 beschriebenen Öfen von 1 Liter Inhalt als 4 Stufen gewirkt. Die Öfen sind auf Seite 122, 123 u. 124 zu sehen. Die Öfen sind für gründlichere Untersuchungen gewollt, den bei einem Versuchsraum Röhrenöfen auf

8. Gasdosierung in Röhrenöfen

Der verschieden hohe Widerstand in den Röhren eines Röhrenofens bedingt bei den geringen Gasgeschwindigkeiten eine dem Widerstand proportionale Verschiedenheit in der Beaufschlagung der einzelnen Röhre. Um bei Versuchen diesen Unterschied in Widerstand weitgehend auszugleichen, wurde bei 2 der unter 4 beschriebenen Röhrenöfen vor jedes der 19 Röhre ein zusätzlicher Widerstand in Form einer Drosselvorrichtung geschaltet deren Widerstand gross war gegenüber demjenigen der Kontaktschicht.

Die konstruktive Ausführung der Drosselvorrichtungen, die in eine gemeinsame Abdichtungsplatte über den Kontaktrohren eingebaut wurden zeigt Seite 126.