

12. Nov. 1938
Leuna Werke, den 10. November 1938
Ol. Sab.

44
24416

Aktennotiz

Bericht über unsere K.W.Sy.-Versuche in Ludwigshafen am 3. November 1938.

Wir sind uns darüber im klaren, daß das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auffindung und Anwendung des richtigen Kontaktes liegt. Eine derart schwierige und theoretisch nicht zu erfassende Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Kontaktherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen Mitteln des Ofenbaues, der Gasherstellung usw. nur gestützt oder vervollkommenet, nicht aber gelöst werden. Der Kontakt bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirtschaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich auf die Kontaktherstellung und -erprobung geworfen, wobei nicht zu erwarten ist, daß in der Kürze der Zeit wesentliche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Was wir von der Ruhrchemie an Kontaktzusammensetzung, -ausbeuten und -vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit den ThO₂- und MgO-Kontakten der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukt pro Nm³ CO + H₂ erzeugen.

Anwendung der Kontakte in gepreßter Form mit einem Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem einfach getrockneten Kontakt mit einem Schüttgewicht um 0,3.

Magnesiumkontakte scheinen robuster zu sein als Thoriumkontakte. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute. Magnesiumkontakte haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d.h. man muß die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Daß die Art der Kontaktfällung einen wesentlichen Einfluß auf die Produkte hat, haben wir erfahren insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Kontakte so zu erzeugen, daß sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Magnesiumkontakte sind verhältnismäßig einfacher und leichter reproduzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Kon-

taktsubstanzen in Arbeit, die z.T. vielversprechend sind, über die aber wegen der Kürze der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, daß man es bei der Kontaktfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Kontaktzusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten pro m³ CO + H₂. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Synthesefens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Kontaktreduktion mit Wasserstoff könnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Überschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von 350 - 400° und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von 200 - 300° bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Kontaktes im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von 200 - 400° und einer Xylolextraktion bei 125°. Nach der Xylolextraktion scheint der Kontakt wieder schneller anzuspringen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 l Kontakt) und unter Druck (rund 150 l Kontakt) durchgeführt. Während der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllt, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, so daß bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Kontaktschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm l.φ verwendet und Öfen von 1,50 m Kontakthöhe, 4,5 m Kontakthöhe, ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Kontakthöhe in Montage. Sämtliche Öfen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 at gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich zur Zeit bis 10 at und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Öfen in Betrieb und 4 in Montage, Kontakthalt 3 - 12 - 40 - 150 l. Diese Größen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m³ Kontakt wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsofen durch größere Anzahl der gleichen Kontaktrohre.

Wir sind auf die Öfen mit höherer Kontaktschicht übergegangen, nach-

dem festgestellt wurde, daß bei gleicher Raugeschwindigkeit, d.h. also gleicher Kontaktraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeute pro m^3 $CO + H_2$ stattfindet wie in kurzen Öfen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Kontakthöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist demnach, Öfen mit der technisch günstigsten Kontakthöhe, z.B. 8 - 10 m, zu bauen, weil für diese der Kontaktraum pro m^3 naturgemäß am billigsten werden muß. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Kontaktrohre auftreten (etwa $3,5^\circ$ Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, daß die Raugeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf $CO + H_2$ bezogen, muß sinken. Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutezahl bei den in Frage kommenden Raugeschwindigkeiten einem Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Kontaktraumgeschwindigkeiten bis $250 Nm^3$ Gas pro m^3 Kontaktraum bei den von uns angewandten 25mm-Kontaktrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Kontaktraum für eine bestimmte Benzinproduktion und damit die Anlagekosten der Syntheseanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt aus Raugeschwindigkeit und Ausbeute ist, d.h. also je höher die Kontaktschicht ist und je größer die Geschwindigkeiten über dem Kontakt sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, daß es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegasausnutzung eine wesentlich größere Anzahl von Stufen vorzusehen und mit wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten durch den Kontaktraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Uvilschonkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen, je nach Kontakt.

Mit diesen Versuchen sind wir zur Zeit beschäftigt, soweit die Kontaktschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird, können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, daß die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Kontakt führen auch zur Anwendung von Wälzgas, d.h. es wurde bei sonst gleicher Eingangsgasmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit

der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrigsiedenden Seite hin. Z.B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70 % unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50 % bei gleichem Kontakt.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa:

Siedebeginn	35°
bis 100° siedend	30 %
" 180° "	50 %
" 300° "	85 %
spez. Gewicht bis 300°	0,72
" " " 135°	0,674
" " " 190°	0,692

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Äthylalkohol festgestellt.