

3452 - 30/5.01 - 3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Obh.-Holtten, den 16. Oktober 1941.

DVA. Pf./Wp

Versuche über die Verwendbarkeit von Öl als Kühlmittel
bei der Benzin-Synthese in einem normalen Mannesmann-Doppelrohröfen.

In Ofen 3a der Druckversuchsanlage wurden bisher 2 Versuche mit Öl als Kühlmittel durchgeführt. Bei diesen Versuchen sollte festgestellt werden, ob es möglich ist, in den z.Zt. als normal anzusprechenden Mannesmann-Doppelrohröfen ohne Umwälzpumpe mit Öl als Kühlmittel zu arbeiten.

Beschreibung der Apparatur.

Es handelte sich bei diesem Ofen um einen normalen, mit 499 2500 mm langen Doppelrohren versehenen Drucksyntheseofen. Beiliegende Darstellung DVA Nr.83 zeigt die Anordnung des Ölumlaufes und Regulierungsmöglichkeiten der Ofentemperatur. Zur Messung der Öltemperaturen an den verschiedensten Stellen waren die Temperaturmeßstutzen Th 1 - 8 angebracht. Zur Aufheizung des Öles diente eine elektrische Heizung von 30 KW, die in Form von 4 Wicklungen an 4 aufsteigenden Rohren, unterhalb des Öleintritts in den Ofen, angebracht war. Von diesen Rohren aus gelangte das Öl dann durch 4 Leitungen und je einen Eintrittsstutzen in den Ofen. Der Ölaustritt vollzog sich durch 4 Austrittsstutzen, die durch eine gemeinsame Sammelleitung (Ringleitung) mit dem Oberkessel in Verbindung standen. Von hier aus gelangte das nunmehr mittels Kühlschlange abgekühlte Öl wieder in den unteren Teil, an dem sich die elektrische Heizung befand.

I. Versuch mit Öl als Kühlmittel (Ofen 3a, 2. Füllg)

Für den ersten Ölversuch war als Kühlmittel ein Syntheseöl der RB folgender Siedelage eingefüllt:

	$d_{20} = 0,764$	
Siedebeginn	179°C	
- 200 "	5,0	Vol.%
- 220 "	23,0	"
- 240 "	41,0	"
- 260 "	71,0	"
- 280 "	88,0	"
- 300 "	97,0	"
- 320 "	99,5	"

Als Kontakt wurde ein verdünnter Kobalt-Mischkontakt,
2,5 mm Fadenkorn (hergestellt in der K.F., geformt im F.L.)
von folgender Zusammensetzung verwandt:

100 Co, 4,9 ThO₂, 7,4 MgO, 400 Kgr.

Der Ofen wurde mit Wassergas der RB (39 % CO, 49 % H₂,
12 % Inerte) im geraden Durchgang gefahren.

Durchführung des Versuches.

Das Anfahren wurde, da von vornherein mit einer nicht so guten
Wärmeableitung, wie es bei Wasser als Kühlmittel der Fall ist,
zu rechnen war, nur mit rd. 75 % der Normbelastung und mit
einer äußerst geringen Temperatursteigerung vorgenommen. Nach
3 Tagen wurde, nachdem der Ofen am ersten Tage bei 140°C
(Meßstelle 6) mit Gas belastet worden war und die Temperatur
am zweiten Tage 178°C betrug, bei 186°C folgende Aufarbeitung
erreicht:

Kontraktion	40 %
CO + H ₂ -Umsatz	47 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	83 %

Durch weitere Steigerung der Temperatur sollte der Umsatz nunmehr,
da bei diesem rd. 50 %igen Umsatz der Verflüssigungsgrad immerhin
noch gut erschien, allmählich auf 75 % CO + H₂ gebracht werden.
Nach 8 Stunden betrug die Temperatur, bei stündlicher Erhöhung
um 0,5°C, nunmehr 190°C, wobei der Ofen im Zuge der weiteren,
normalen Steigerung des CO + H₂-Umsatzes auf Methanbildung um-
schlug. Der sich dabei einstellende Umsatz betrug rd. 90 %:

Kontraktion	56 %
CO + H ₂ -Umsatz	91 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	24 %

Die Ofentemperatur wurde dann auf 160°C heruntergefahren und
die Belastung auf 25 % der Normlast gesenkt. Durch allmähliche
Temperatursteigerung konnte bei 175°C folgender Umsatz erzielt
werden:

Kontraktion	49 %
CO + H ₂ -Umsatz	56 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	95 %

Durch weitere Temperaturerhöhung (in rd. 20 Stdn) auf 185°C konnte der Umsatz noch weiter gesteigert werden:

Kontraktion	67 %
CO + H ₂ -Umsatz	80 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	85 %

Aufgrund dieses relativ günstigen Ergebnisses wurde dann die Belastung des Ofens allmählich auf 50 % der Normallast erhöht, um hierbei die Höhe der Ofenleistung unter Einhalten eines normalen CO-Verflüssigungsgrades festzustellen. Durch diese Belastungserhöhung fiel die Ofentemperatur an der Meßstelle 6 in 8 Stunden auf 160°C ab, wobei der Umsatz fast vollständig zurückging. Erst nach Steigerung der Temperatur auf 183°C , die sich über einen Zeitraum von 10 Stunden erstreckte und im $\bar{\rho}$ je Std. etwa 1 - $1,5^{\circ}\text{C}$ betrug, konnte wieder ein geringer Umsatz von rd. 40 % bei normalem Verflüssigungsgrad erreicht werden. Diese Temperatursteigerung wirkte sich an der Meßstelle 6, d.h. an der Stelle, wo das Öl schon bereits den Ofen passiert hatte, nur äußerst ungleichmäßig aus. So wurde an Meßstelle 6 erst nach 7 Stdn. die Temperatur (169°C) gemessen, die während des Temperaturabfalles durch die Belastungserhöhung an den Eintrittsstellen 1 - 4 durch zeitweiliges Inbetriebnehmen der elektr. Heizung gehalten werden konnte. Nach weiteren 3 Stdn. war ein sehr rascher Anstieg auf 183°C erfolgt. Bei einer Temperatur von 198°C , die nach weiterer 20 stündiger, allmählicher Steigerung erreicht war, und der Belastung von $0,5 \text{ Nm}^3/\text{Norm. Vol. h}$ war der Umsatz folgendermaßen:

Kontraktion	73 %
CO + H ₂ -Umsatz	77 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	77 %

Dieser letzte Versuchsabschnitt bei verschiedener Belastung zeigte, daß unter den vorhandenen Bedingungen möglich war, den Ofen bei 25 % der Normalbelastung unter Beibehaltung eines normalen Verflüssigungsgrades zu fahren. Die Belastungserhöhung auf 50 % brachte schon eine Verschlechterung des Verflüssigungsgrades mit sich, die nicht mehr als normal zu bezeichnen ist. Bei Beobachtung der Temperaturen an den verschiedenen Meßstellen

war

war zu erkennen, daß ein Ausgleich der Öltemperaturen über den ganzen Ofen nur außerordentlich langsam vonstatten ging. Diese Tatsache wurde auf die zu geringe Geschwindigkeit des Thermosyphonstromes im Ofen zurückgeführt, deren Ursache wiederum in der relativ hohen Viskosität des Öles gesucht wurde. Ebenso war die Wärmeabführung durch Destillationswirkung, infolge des geringen Anteils an unterh. 200°C siedenden Bestandteilen, nur sehr klein.

Der Versuch wurde aus diesem Grunde beendet und der Ofen mit einem neuen Kontakt und einer Mischung von Schwerbenzin und dem oben erwähnten Syntheseöl gefüllt.

II. Versuch mit Öl als Kühlmittel, (Ofen 3a, 3. Füllg.)

Apparatur: wie eingangs beschrieben.

Kontakt: Normal-Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm (aus der Katorfabrik).

Kühlmittel: Mischung aus 50 % Syntheseöl der RB (wie im I. Versuch beschrieben) und 50 % Schwerbenzin. Der Zusatz des Schwerbenzins sollte eine bessere Wärmeabführung durch Destillationswirkung gewährleisten, wobei einmal die Verdampfungswärme des Benzins und zweitens ein, durch die Destillation bedingter, stärkerer Thermosyphonstrom für günstig gehalten wurde.

Analytische Daten der Mischung:

	$d_{20} = 0,750$
Siedebeginn	150°C
- 160 "	2,0 Vol.%
- 180 "	11,0 "
- 200 "	45,0 "
- 220 "	71,0 "
- 240 "	81,0 "
- 260 "	91,0 "
- 280 "	96,0 "
- 300 "	99,0 "

Proben im Ofen ergaben:

	unten	oben
Siedebeginn	170°C	170°C
- 180°C	8,0	6,0 Vol.%
- 200 "	37,0	40,0 "
- 220 "	62,0	66,0 "
- 240 "	79,0	80,0 "
- 260 "	88,0	91,0 "
- 280 "	94,0	95,0 "
- 300 "	99,0	99,0 "

Der Ofen wurde im kalten Zustande bei rd. 80 % der Belastung mit Sygas ($H_2 : CO = 2,0$) im geraden Durchgang in Betrieb genommen. Die Steigerung der Temperatur erfolgte so langsam, daß nach 48 Stdn. erst eine Temperatur von 139°C (nach Th. 6) erreicht war. Trotzdem kam zwischen der unteren und oberen Temperaturmessung erhebliche Differenzen auf, die im Durchschnitt etwa 10°C betragen. So lag nach 24 Stdn. die Öleintrittstemperatur (Th. 1 - 4) bei 86, die Temperatur im Ofen (Th. 6) bei 78°C. Nach 48 Stdn. war die Eintrittstemperatur 148°C. In den nächsten 24 Stdn. wurde nun versucht, durch längeres Konstanthalten der Eintrittstemperatur, eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofen zu erreichen, was infolge des zu geringen Thermosyphonstromes im Ofen nicht möglich war, zumal das Konstanthalten der Eintrittstemperatur den Betrieb von 2 Heizelementen erforderte. Die Temperaturdifferenz betrug in der 78. Betr.-Stunde nach wie vor rd. 10°C (unten 149°C, oben 139°C). Nunmehr wurde durch Erhöhung der Temperatur der Ofen in Reaktion gebracht. Bei 161°C (nach Th. 6) kam der Ofen schwach in Reaktion; durch Ausschalten eines Heizelementes wurde die Öleintrittstemperatur von 170°C nunmehr konstant gehalten. Im Laufe der nächsten Betr.-Stunde stieg trotzdem an Th. 6 die Temperatur auf 168°C und nach einer weiteren Betr.-Stunde auf 171°C, wobei auch ein zweites Element herausgenommen war. Nach vollkommener Ausschaltung der Heizung und angestellter Kühlung stieg die Temperatur in den nächsten 15 Minuten auf 176°C an, wobei

an

an den unteren Meßstellen nunmehr ein allmählicher Abfall beobachtet wurde. Die noch weiter ansteigende Temperatur nach Th. 6 erreichte bei 185°C ihr Maximum, um dann im gleichen Sinne wie die untere Temperatur abzufallen. Bei 174°C nach Th. 6 lag die Betriebstemperatur bei 166°C. Während also bei der an Th. 6 erzielten Höchsttemperatur zwischen der unteren Messung (Th. 1 - 4) und Th. 6 die Differenz 15°C betrug, war jetzt ein etwas besserer Ausgleich eingetreten, sodaß die alte Differenz von rd. 10°C wieder aufkam.

Die Gasanalyse zeigte während dieser Zeit folgendes Bild:

	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z
Sygas	13,8	--	0,1	27,5	52,2	0,4	6,0	--
Restgas b. 185°C +)	48,6	0,4	0,1	6,1	5,3	18,7	20,8	1,00
Restgas b. 175°C +)	44,6	0,1	0,0	0,3	4,3	38,2	12,5	1,00

Der Ofen war also bei einer Temperatur zwischen 161°C und 171°C voll in Reaktion gekommen. Die hierbei auftretenden Wärmemengen konnten durch das Öl nicht so schnell abgeführt werden, um einen raschen Temperaturanstieg im oberen Ofenteil zu unterbinden. Dadurch erreichte der Ofen bei 185°C (Th. 6) zunächst eine fast vollständige Aufarbeitung:

Kontraktion	71,2 %
CO + H ₂ -Umsatz	95,9 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	78,7 %

und schlug dann, auch unter fortwährender Kühlung, wodurch die Ofentemperatur um 10°C gesenkt wurde, auf Methanbildung um:

Kontraktion	52,0 %
CO + H ₂ -Umsatz	97,2 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	6,2 %

+) Th. 6.

Durch Senkung der Belastung auf etwa 25 % der Normallast sollte sich nun ein normaler Verflüssigungsgrad wieder einstellen. Da der Umsatz bei dieser Belastung anfänglich immer noch rd. 100 % betrug, war die Heizung außer Betrieb gehalten. In 23 Stdn. fiel die Ofentemperatur jedoch von 175°C bis zum völligen Erkalten des Ofens ab, wobei die Aufarbeitung folgendermaßen zurückging:

	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z.
Sygas	13,8	--	0,1	27,4	52,7	0,4	5,6	1,00
Restgas n. 2 Stdn. 168°C	48,1	0,1	0,0	0,5	4,7	31,8	14,8	1,00
n. 9 Stdn. 143°C	34,9	0,0	0,1	11,0	29,0	14,0	11,0	1,00
n. 15 Stdn. 64°C	17,8	0,2	0,0	24,4	45,8	4,8	7,0	1,00
n. 21 Stdn. 30°C	14,5	0,2	0,1	26,7	50,4	1,5	6,5	1,00

Bemerkenswert ist, daß der Temperaturabfall im oberen Ofenteil trotz ausgeschalteter Heizelemente stärker war, als in den unteren Zuleitungsrohren, was darauf schließen läßt, daß im Ofen kein Thermosyphonstrom mehr vorhanden war.

Da dieser Versuch mit Öl und Benzin als Kühlmittel keine zufriedenstellenden Ergebnisse brachte, wurde er abgestellt, das Kühlmedium abgelassen und der Ofen mit Heptan gefüllt.

III. Versuch mit Öl als Kühlmittel, (Ofen 3a, 3. Füllg.)

— Heptanversuch —

Apparatur und Kontakt: wie beim vorigen Versuch.

Kühlmittel: Heptan.

Die im II. Versuch mit Öl als Kühlmittel gewonnene Erkenntnis, daß die gewünschte Destillationswirkung bei einem Kühlmittel mit breitem Siedeband ausblieb, wurde Anlaß, einen Kohlenwasserstoff von engbegrenzter Siedelage zu verwenden. Es wurde daher Heptan gewählt, dessen Siedepunkt (98°C) nahe dem des Wassers liegt.

Der Ofen wurde mit Sygas im geraden Durchgang bei 25 % der Normalbelastung, unter allmählicher Steigerung der Temperatur, angefahren, wobei schon zu erkennen war, daß die Temperaturdifferenzen zwischen den unteren und oberen Meßstellen sehr viel kleiner waren und im Durchschnitt nur noch 1 - 2°C betragen. Nach 95 Betr.-Stunden zeigte der Ofen bei 160°C folgendes Bild:

Kontraktion	50 %
CO + H ₂ -Umsatz	64 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	83 % .

Diese Zahlen waren als Normal zu bezeichnen, weshalb die Belastung im Anschluß laufend erhöht wurde, um so die Wärmeleistung des Kühlmittels festzustellen. Bei einer Belastung von 0,360 Nm³/Norm.-Vol., Stde. und einer Temperatur von 165,5°C wurde nach 24 Stdn. folgende Aufarbeitung erreicht:

Kontraktion	52 %
CO + H ₂ -Umsatz	67 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	85 % .

Nach weiterer Belastungssteigerung auf 0,43 Nm³/Norm.-Vol., Stde. war, unter Beibehaltung der Temperatur nach 139 Betr.-Stunden die Aufarbeitung wie folgt:

Kontraktion	52 %
CO + H ₂ -Umsatz	68 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	81 % .

Eine weitere Belastungssteigerung auf 0,51 Nm³/Norm.-Vol., Stde. und gleichzeitiger Steigerung der Temperatur auf 167°C brachte nach 163 Betr.-Stunden:

Kontraktion	55 %
CO + H ₂ -Umsatz	72 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	79 % .

Zur Erreichung eines 75 %igen CO+H₂-Umsatzes war nach 165 Betr.-Stunden eine Temperatur von 174°C erforderlich, wobei die Analysen folgendes Bild ergaben:

Kontraktion	56 %
CO + H ₂ -Umsatz	75 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	79 % (schon gering).

Bei diesem Umsatz war es möglich, mit nur noch einem Heizelement zu fahren, während, zur Aufrechterhaltung der Temperatur ^{bisher} der Betrieb mit 2 Elementen erforderlich war. Bei ^{weiterer} Belastungserhöhung auf $0,8 \text{ Nm}^3/\text{Norm.-Vol., Stde.}$ wurde nun auch das letzte Element ausgeschaltet. Die Temperatur stieg nun auf 179°C an, und der Verflüssigungsgrad ging bei 93 %igem Umsatz auf rd. 50 % zurück. Die Temperatur wurde in den 3 folgenden Tagen konstant bei 180°C gehalten, sodaß sich allmählich ein Umsatz von 75 % einstellte, wobei der Verfl.-Grad auf 68 % anstieg.

Um den Ofen voll auszufahren, wurde dann die Belastung auf $1,0 \text{ Nm}^3/\text{Norm.-Vol., Stde.}$ erhöht und die Temperatur auf 184°C gebracht. Erst 14 Stunden nach Einstellung dieser Bedingungen zeigte die Restgasanalyse eine starke Vergasung an:

Kontraktion	50 %
CO + H ₂ -Umsatz	81 %
CO-Verfl.-Grad analyt.	32 %

Bei einer Temperatur von 185°C konnte in der folgenden Betriebszeit von 5 Tagen, unter Abfall des Umsatzes auf 60 %, nur nach ein Verfl.-Grad von 65 % erhalten werden. Bei dem Versuch, durch eine Belastungserniedrigung, einen entsprechenden Anstieg der Verflüssigung zu erzielen, trat folgende Erscheinung ein:

Der CO + H₂-Umsatz stieg bei gleicher Temperatur (185°C) und der Belastungserniedrigung in der Reihenfolge (jeweils 1 Betr.-Tag) $1,00 - 0,8 - 0,54$ von 58 - 64 auf 69 %, wobei der Verfl.-Grad anfangs auf 74 % anstieg, dann auf 66 % abfiel. Eine noch weitere Senkung der Belastung auf $0,4 \text{ Nm}^3/\text{Norm.-Vol., Stde.}$ brachte einen Abfall des Umsatzes und Verfl.-Grades um weitere 5 %.

Hierbei betrug die Temperatur ohne eingeschaltete Heizelemente:

	1	2	3	4	5	6	7	8
$^\circ\text{C}$	152	149	149	151	149	185	185	180

Somit ist klar zu erkennen, daß der Ofen bei der erniedrigten Belastung nur an einzelnen Stellen, und zwar in den oberen Zonen arbeitete, während unten ein vollkommener Temperatur- und Umsatzabfall vorging. Die erzeugte Wärmemenge reichte insgesamt nicht mehr aus, um einen hinreichenden Thermosyphonstrom im Ofen zu gewährleisten, der für eine gleichmäßige Arbeitsweise über die

ganze

ganze Ofenlänge die Voraussetzung bildet. Auf den kleinen Raum der Reaktion gesehen, war die entwickelte Wärmemenge jedoch zu hoch, als daß sie von dem wenigen Heptan, das die Kühlfläche des Reaktionsraumes umgab, infolge der geringen spez. Wärme so hätte abgeführt werden können, daß ein normales Arbeiten des Kontaktes gegeben wäre. In der anschließenden Versuchsperiode, die praktisch eine Wiederholung der Anfahrperiode darstellt, wurde daher versucht, bei der gleichen Belastung von $0,4 \text{ Nm}^3/\text{Norm.-Vol.,Std.}$ durch allmähliches Steigern der Temperatur von 83°C , wobei der Ofen vollkommen aus der Reaktion ^{gekommen war} ~~wem~~, auf 185°C , eine normale Umsetzung über den ganzen Ofenraum zu erhalten. Aufgrund der Tatsache, daß hierbei die erforderliche Aufheizwärme dem Ofen von unten allmählich zugeführt wurde, wodurch zunächst die unteren Kontaktstellen in Reaktion kamen, gelang es dann auch, über 4 Betr.-Tage bei 183°C normale Bedingungen im Ofen zu erhalten:

CO + H₂-Umsatz 75 %
CO-Verfl.-Grad analyt. 75 % .

Zum Zwecke der Ermittlung der Belastungsgrenze bei der Kühlung mit Heptan wurde bei gleicher Temperatur auf eine Belastung von $0,5 \text{ Nm}^3/\text{Norm.-Vol.,Stde.}$ gefahren. Dabei zeigte sich jedoch schon, daß unter diesen Verhältnissen keine tragbaren Ergebnisse mehr gefunden werden:

CO + H₂-Umsatz 70 %
CO-Verfl.-Grad analyt. rd. 70 % .

Diese letzten Daten liegen einige Punkte unter denen, die zu Beginn des „Heptanversuches“ erzielt wurden, was auf das zunehmende Kontaktalter zurückzuführen sein dürfte.

Abschließend kann nach diesen Ergebnissen gesagt werden, daß für den Betrieb mit Heptan als Kühlmittel die Belastung in einem normalen Doppelrohröfen bei 75 %igem CO + H₂-Umsatz zwischen 40 und 50 % der Normalbelastung liegt, wenn der Verfl.-Grad in den normalen Grenzen gehalten werden soll.

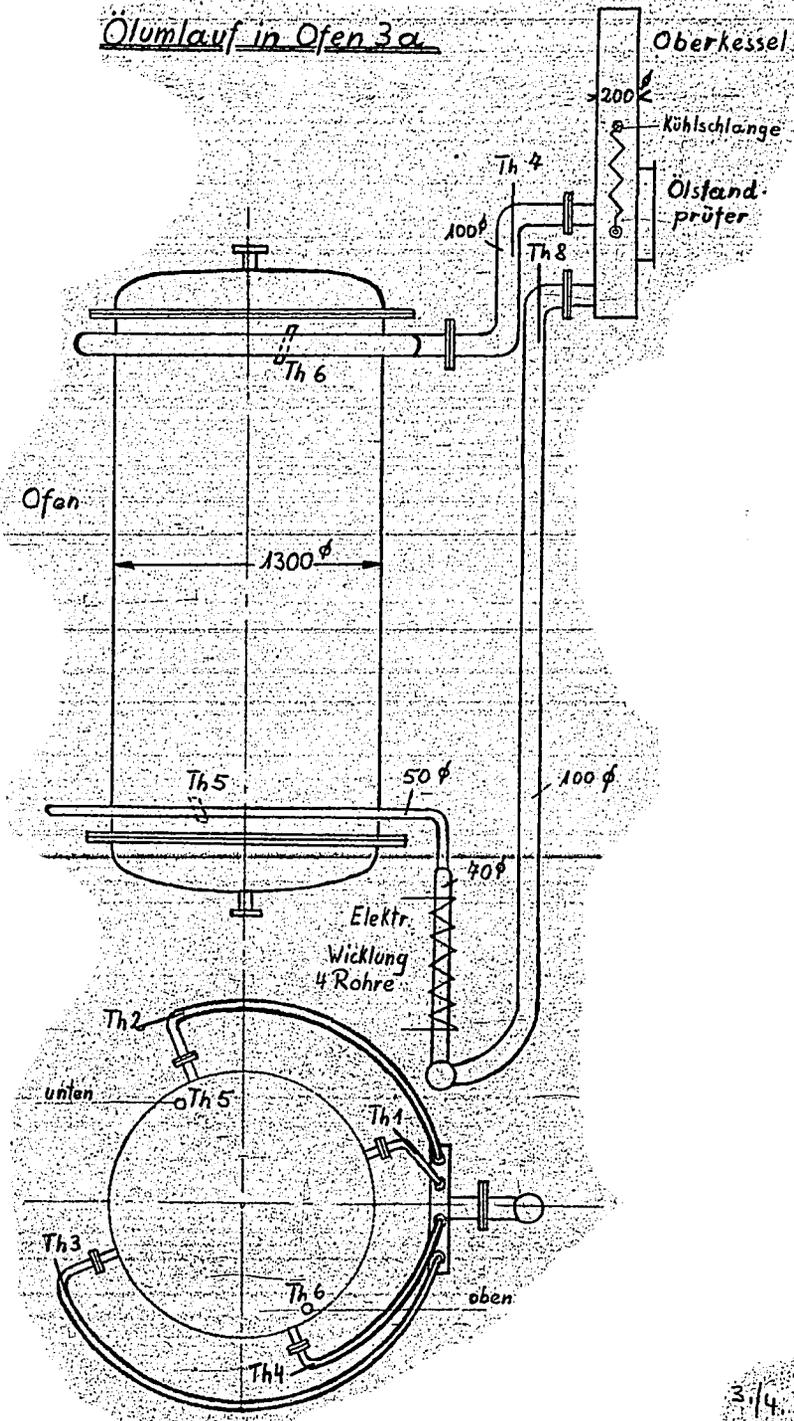
In der anlieg. Tabelle sind die Ergebnisse, die aufgrund des Verfl.-Grades als tragbar angesprochen werden können, zusammengestellt.

Ofen 3a, (Versuche mit Öl als Kühlmittel).

Füllung	2. +)		3	3	
Kühlmittel	Dieselöl 200-320°C		50 % Dieselöl 50 % Schwerbenzin	Heptan	
Belastung	0,25	0,50	0,25	0,40	0,50
Temp. °C	185	198	168	166-183	174-183
CO+H ₂ -Ums. %	80	77	98	72	73
% Kontr.	67	63	62	--	--
CO-Verfl.-Grad analyt. %	85	77	39	78	75

+) Wassergas, verdünnter Kontakt.

Ölumlauf in Ofen 3a



3.14.41
Pf.