2523-95
30/906

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H_2

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

Ba.

Stand am 1. August 1943

1. Syntheseöfen (Dr.Breywisch)

Die drei 700 l-Röhrenöfen (458/1, 2 und 4) wurden in drei Stufen ohne Entfernung der Kohlensäure gefahren. Der Umsatz betrug 1 : 100. Die Alkohol- und Olefingehalte in den Produkten aller drei Öfen waren normal und entsprachen den Ergebnissen, die mit 3 l-Öfen in Me 776 erhalten wurden.

2. Kontaktreduktion

Für einen 2½ m^3-Plattenofen, der für die Kreislaufverfahrweise umgebaut wird (s.Monatsber.vom 1.Juni 1943), wurden 1,2 m^3 Kontakt in drei Chargen reduziert. Der Wasserstoffkreislauf der Reduktionsanlage wird mit Kieselgel getrocknet. Es sind zu diesem Zweck zwei Türme je 800 l Inhalt parallel geschaltet, die abwechselnd in den Kreislauf eingeschaltet bezw. getrocknet werden. Um ein eventuelles Nachlassen der Aufnahmefähigkeit des Kieselgels genau studieren zu können, wurde einer der beiden Türme mit frischem Kieselgel gefüllt. Die alte Füllung bestand aus Kieselgel A und B zu etwa gleichen Anteilen. Das Kieselgel A (feinporig) erwies sich als nahezu verbraucht, während der B-Anteil noch voll aktiv war. Genaue Ergebnisse können erst geliefert werden, wenn bei der nächsten Reduktionscharge beide Füllungen verglichen werden können.

3. Eine Destillationskolonne (½ m^3 Inhalt), die zur Alkoholaufarbeitungsanlage gehört, wurde nach Vergrößerung der Heizfläche in Betrieb genommen.

4. Es wurde mit der Gewinnung von Alkoholen durch Veresterung mit Borsäure begonnen, nachdem die Anlage nach einigen Änderungen fertiggestellt worden war. Bisher wurden 3 Chargen durchgesetzt. Die Ergebnisse entsprachen denen, die mit der kleinen Apparatur in Me 225 erhalten wurden. Zum Trocknen der Borsäure wurde eine mit Hochdruckdampf beheizte Apparatur zusätzlich aufgestellt.

Kleintechnische Versuche in Me 776 (Dr.Geiseler)

1. Der Ofen 21 (Benzin-Synthese mit Wälsgas; siehe Monatsbericht vom 1.Juni 1943) zeigt nach nunmehriger Laufzeit von über drei Monaten noch kein feststellbares Absinken der Aktivität. Lediglich nach einer Reparatur (der Ofen war einige Tage dampf- und gasseitig entspannt und stand unter H_2-Durchgang), änderte sich das Siedespektrum des anfallenden Produktes zugunsten des hochsiedenden Anteils. Die Methan-Bildung ging von etwa 12 - 13 % auf ungefähr 8 - 9 % zurück. Das Siedeverhalten der Produkte vor und nach der Reparatur ist aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1

Fraktion	vor der Reparatur Gew.% Frakt.-Anteil	nach d.Reparatur Gew.% Frakt.-Anteil
-200°	57,0	32,5
-230°	0,5	2,5
-350°	18,0	17,8
-400°	4,5	4,2
>400°	20,0	43,0

2. Nach einer Laufzeit von etwa 50 Tagen wurde der Ofen 20 (Ofenversuch mit 30-cm-Rohrbündel) abgestellt; in dieser Versuchszeit ist die Aktivität des Kontaktes unverändert konstant geblieben. Daraus ist zu entnehmen, daß offenbar die Abführung der Reaktionswärme durch das Wälzgas und durch das siedende Druckwasser so weitgehend erfolgt, daß die Temperatur im Kontaktkorn nicht über einen bestimmten Höchstwert ansteigt, oberhalb dessen die Aktivität sehr schnell abklingt. Um zu sehen, wie der Kontakt sich verhält, wenn die Wärmeabfuhr durch das Wälzgas vermindert wird, wurde der Ofen bei sonst unveränderten Bedingungen also gleichem Umsatz ohne Umwälzung gefahren. Der Kontakt ging zwar nicht durch, seine Aktivität nahm aber sehr bald ab und nach wenigen Tagen war sie bereits bis auf die Hälfte abgesunken.

3. Der 180 l-Außenkontaktröhrenofen (Nr.22), der im Verlauf der vergangenen Berichtszeit für die Wälzgasfahrweise umgebaut worden ist, wurde mit WK17 der Korngröße 0,3 - 1,0 mm gefüllt und unter Benzinbedingungen angefahren. Bei einer Temperatur von 186° und einer Frischgasbelastung von 1 : 280 wird ein Umsatz von 1 : 160 erreicht. 63 % des CO + H_2 im Synthesegas werden umgesetzt. Die Umsatzausbeute liegt zwischen 150 und 160 g/m^3. 58 % des Sauerstoffs aus dem CO werden durch das Reaktionswasser und nur etwa 12 % durch das gebildete CO_2 ausgeschieden, während der Rest vorwiegend in die organischen Verbindungen eingebaut wird; 5 - 9 % des Synthesegases werden zu Methan gemacht.

Die Kreislaufversuche haben gezeigt, daß die Gebläse (Lager, Zahnräder) durch Korrosion stark angegriffen werden. Zum Schutz des Gebläses wurde unmittelbar hinter dem Kühler eine Laugewäsche eingeschaltet. Einzelheiten gehen aus der Abb.1 hervor. In ihr bedeuten: K ein Kühler, LW die Laugewäsche, KW ein Kaltabscheider und LV das Laugevorratsgefäß. Nach einer Laufzeit von mehr als drei Wochen mit eingebauter Wäsche konnte praktisch keine Korrosion festgestellt werden.

Aufgabe 628

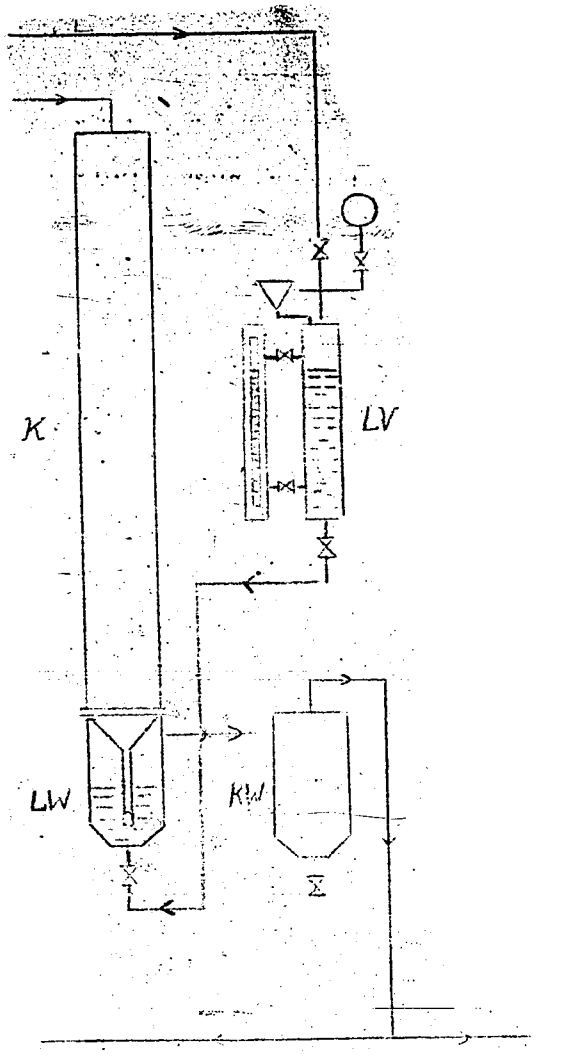
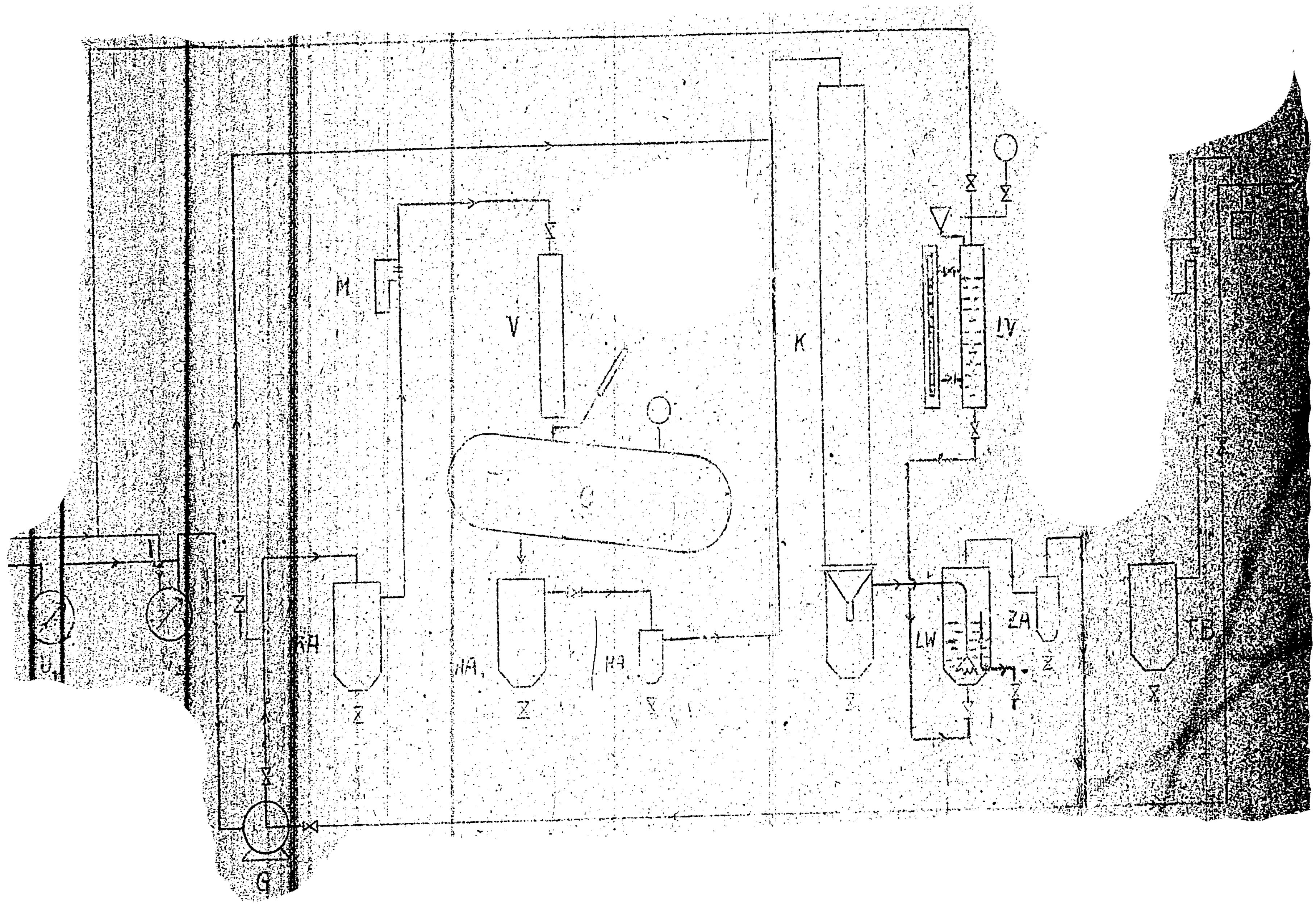


Abb. 1

Diese Art der Entsäuerung führte aber bald zu Betriebsstörungen. Da durch den verhältnismäßig hohen CO_2-Gehalt des Wälzgases ziemlich viel Lauge eingesetzt wird (in 4 Stdn. etwa 3-4 Ltr. 15 % NaOH), versetzten mitgerissene Bikarbonatnebel sehr bald den Vorheizer (um die Temperatur des Vorheizers zu halten, mußte der Dampfdruck laufend erhöht werden). Die Analyse solch eines aus dem Vorheizer entfernten Produktes ergab: 52 % Bikarbonat, 5 % Fe_2O_3, 4 % Ruß und als Rest Wasser und organische Produkte. Um zu verhindern, daß weiterhin Bikarbonat als Nebel in den Vorheizer getragen wird, wurde die Versuchsanordnung so gewählt, daß das Wälzgas nur allein gewaschen wird, Reaktionswasser und Kaltabscheiderprodukt also vorher abgezogen werden und das gewaschene Wälzgas darauf einen Zentrifugalabscheider passiert. Die Abb.2 gibt den augenblicklichen Stand der Versuchsanordnung des Ofens 22. In der Abb. sind: O der Ofen, HA_1 und HA_2 Heißabscheider, K Kühler, LW Laugewäsche, ZA Zentrifugalabscheider, KA Kaltabscheider, G Gebläse, U_1 und U_2 Gasuhren, LV Laugevorratsbehälter, V Vorheizer, M Meßscheibe und TB Trennbehälter.

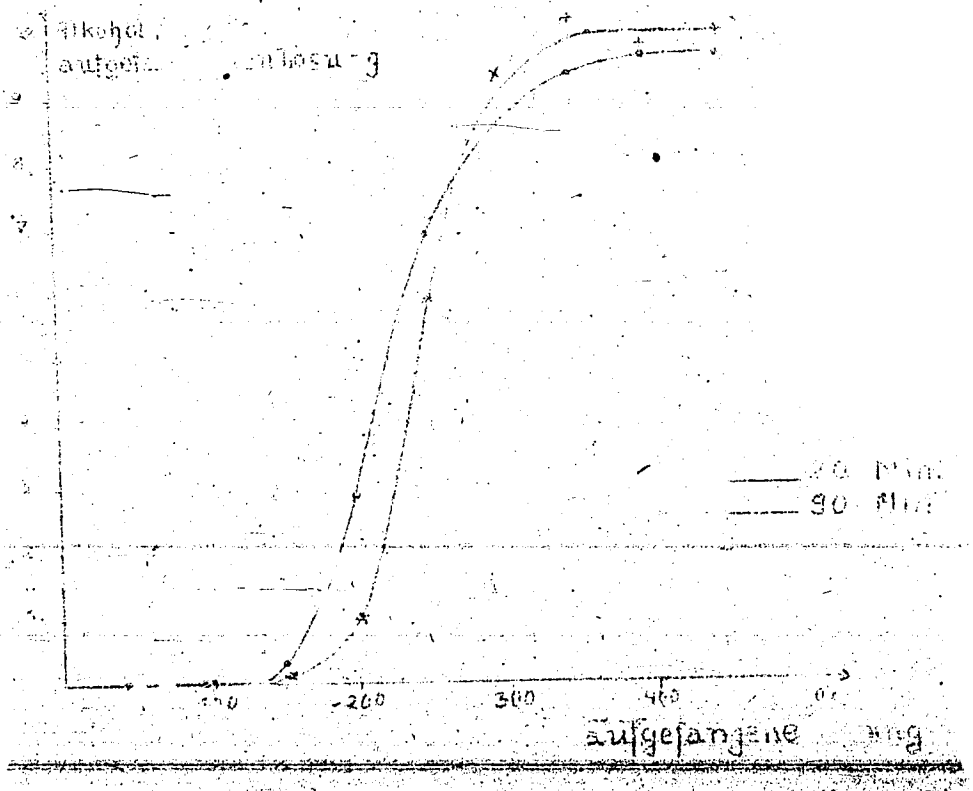

M
V
K
LV
LW
ZA
KA
HA,
HA
G
TB

Laboratoriumsarbeiten in Me 245 - Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Kieselgel

1. Über die Verweilzeit bei der Gelbeladung

Zur Beantwortung der Frage, wie groß die Verweilzeit gewählt werden muß, damit bei möglichst kleinem Produktdurchsatz weitgehendste Sättigung erreicht wird, wurde folgender Versuch gemacht. Durch eine Säule von 1,0 m Länge und 1½ cm lichter Weite entsprechend einer Menge von 140 g frisch getrocknetem Gel wurden in drei Versuchen jeweils 400 cm³ einer Synolfraktion von 168-173° mit 10 % Alkohol in drei verschieden langen Zeiten hindurchgesetzt. Das am unteren Ende des Rohres ablaufende bezw. abtropfende Produkt wurde in Mengen von je 50 cm³ aufgefangen und auf seinen Alkoholgehalt untersucht. Die Tropfzeiten betrugen in drei Versuchen 20, 90 und 360 Minuten. Das Versuchsergebnis gibt die Abbildung 3 wieder.

Abb. 3



Wie man sieht, ist die Charakteristik der drei Kurven nur wenig unterschiedlich, trotz der extrem verschieden gewählten Verweilzeiten, d.h. also, die Adsorption aus der Flüssigkeit an das Gel verläuft außerordentlich schnell und die vollständige Beladung ist schon nach kurzer Zeit erreicht. Technisch gesehen bedeutet diese Feststellung, daß die Verweilzeit in Bezug auf die übrigen Arbeitszeiten, die aufgebracht werden müssen für das Waschen, Verdrängen vom Gel und Trocknen, zu vernachlässigen ist.

4. Versuch zur Verdrängung der an Kieselgel adsorbierten Alkohole durch Wasser.

a) 214 g frisch getrocknetes Gel wurde mit 600 g Synol-C8-Alkohol 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt, die überstehende Lösung abgegossen und das Gel durch Extraktion im Soxhlet 2 Stdn. mit Petroläther gewaschen. Das so behandelte Gel wurde anschließend dreimal mit je 1 l Wasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Auszüge vereint und die obige Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen des Öls blieben 26 g Alkohol zurück, entsprechend einer Ausbeute von 12,1 g/100 g Gel.

b) 200 g frisch getrocknetes Gel wurden mit einem Synol-Produkt der Fraktion von 170-180° mit einem Alkoholgehalt von 45 % ganz entsprechend wie unter a) behandelt. Durch Ausschütteln mit Wasser wurden 27 g Petroläther haltiges Öl gewonnen mit 85 % Alkohol, das entspricht einer Ausbeute von 11,5 g/100 g Gel.

Ob das gebrauchte Gel laufend regeneriert und erneut benutzt werden kann, müssen Serien- und Dauerversuche erbringen. Bei den bisher ausgeführten Versuchen konnte immer wieder festgestellt werden, daß immer dann, wenn das Gel schon zwei- oder mehrmals regeneriert worden war, beim Behandeln mit Wasser Emulsionen auftreten (Alkohol-Wasser-Petroläther); bei Benutzung von frischem Gel blieb die Emulsionsbildung aus. Sie kann aber leicht verhindert werden, wenn statt kalten Wassers angewärmtes von etwa 60-70° verwendet wird. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Dr. Breyer