

28. Nov. 1940

Gysem Dr. Wenzel
zu Kraft
Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
Zweck : Gewinnung von Kohlenwasserstoffölen teils paraffinischer und olefinischer Natur, teils zum Zweck der Treibstoffsynthese, teils als Vorprodukt für das Kunststoff und Waschmittelgebiet.
Das Problem wird schon seit einigen Jahren bearbeitet (siehe zusammenfassenden Bericht Dr. Wenzel, vom 18. Nov. 1940) Die K.W.Sy-Gruppe berichtet nachfolgend erstmalig im Rahmen des Versuchslaboratoriums.

Bearbeiter : Dr. Wenzel, Dr. Wintzer, Dr. Reisinger

2523-10
30/9.06

Stand vom 1. Oktober 1940

Einfluß der Reduktionszeit auf die Synthese bei Fe-Schmelzkontakten.

Auf Grund von Laborversuchen in Me 245 war festgestellt worden (Dr. Reisinger), daß ein Einfluß der Reduktionszeit zwischen 1 - 3, 6 und 20 Tagen bei Temperaturen von ca. 400° nicht deutlich wird. Es zeigte sich bei praktisch gleicher Ausbeute in g/m³ Gas nur ein Zusammenhang zwischen Fahrtemperatur und Reduktionsdauer in dem Sinne, daß mit zunehmender Länge der Reduktion tiefere Fahrtemperaturen erzielt werden konnten.

Es wurde daraufhin ein Großversuch im Ofen 12 mit 100 l Kontakt angefahren, bei dem der angewandte Kontakt (Schwarzoxydkontakt) nur 6 Tage lang reduziert wurde (Vers.-Nr. 12/2 v. 1.8.40).

Dabei ergab sich:

1. In Übereinstimmung mit den Resultaten im Labor ein Kontakt, der im Aussehen dem unreduzierten sehr ähnlich war. Der Kontakt war schwarz wie das Ausgangsmaterial, nur statt schwarz glänzend - matschwarz. Außerdem war der reduzierte Kontakt nicht pyrophor, wogegen die langreduzierten pyrophor und grau metallisch glänzend sind.

Der Einbau erfolgte unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen, d.h. Rohr für Rohr wurde einzeln mit CO₂-schnee bedeckten Meßzylindern eingefüllt, während die Rohre von unten mit sauerstofffreiem Stickstoff durchströmt waren. Der Ofen wurde unter Standardbedingungen, d.h. mit O.W.G. unter 19 atü bei Belastung 1 : 300 gefahren und ergab erst bei Temperaturen von 260 - 270° den Umsatz der sonst bei lang-, d.h. ca. 30 Tage reduzierten Kontakten bei 230 - 240° erreicht wurde.

Ein anschließend unter ähnlichen Bedingungen in demselben Ofen gefahrenen Versuch mit einem 36 Tage unter 400° reduzierten Schwarzoxydkontakt ergab ein völlig anderes Bild. Der Ofen wurde unter 24 atü mit O.W.G. bei Belastung 1 : 400 gefahren. Trotz der höheren Belastung war nur eine Temperatur von 200 - 220° nötig, um einen Umsatz wie oben, d.h. wie er durch ein Endgas mit 50% CO₂ gekennzeichnet wird, zu erreichen. Wenn auch der um 5 atü höhere Druck etwas die Fahrtemperatur

im erniedrigenden Sinne beeinflusst, so ist doch durch die höhere Belastung (400) nach den vorliegenden Erfahrungen eine mindestens entsprechende Erhöhung der Fahrtemperatur zu erwarten, so daß im vorliegenden Falle die günstige niedrige Reaktionstemperatur nur auf Grund der langen Reduktion vorliegen dürfte (Vers.-Nr. 12/3 v. 21.9.40).

Durch einige Zahlen soll das Ergebnis festgehalten werden.

Zeit	Reduktion Temp.	Reaktions-temperatur	Fraktion 230 - 350°	% Alkohol in der Frakt. 230 - 350°	Spez. Ausbeute
6 Tage	380-420°	260 - 270°	15 %	11,5	95 g
36 "	380-420°	200 - 220°	17 %	15	105 g

In den Angaben über % Alkohol in der Fraktion 230 - 350° zeigt auch deutlich der günstige, in diesem Falle die Erhaltung der Alkohole, bedingende Einfluß der tiefen Reaktionstemperatur.

2. Fahrversuche mit verschiedenen Rohrweiten.

Aus theoretischen Gründen war bisher die Rohrweite, von ganz wenigen Ausnahmen, bei denen die Wärmeabfuhr durch die Rohrwand durch zusätzliche Maßnahmen unterstützt worden war, bei allen Versuchen mit 15 mm festgelegt worden. Da ein so enges Kontaktrohr beim Einbau noch mehr beim Ausbau des Kontaktes gewisse Schwierigkeiten macht, war es wissenswert, ob ein weiteres Rohr, z.B. 20 mm, noch ein thermisches Beherrschen der Reaktion erlaubt. Ein entsprechender Versuch wurde in 2 mit je 19 Rohren versehenen Öfen durchgeführt. Die Schichthöhe sowie alle anderen willkürlich zu beeinflussenden Versuchsbedingungen wurden gleich gehalten. In beiden Öfen wurden in je 6 Rohren Thermoelemente in verschiedenem Abstand von Gaseingang angebracht, so daß mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das Auftreten einer Überhitzung festgestellt werden konnte (vgl. Temperaturdifferenz). Die Versuche, die über 8 Wochen lang mit Raumbelastung von 1 : 100 - 1 : 600 gefahren wurden, zeigten folgenden Verlauf:

15 mm Rohre, Ofen 10, Vers.-Nr. 10/4, Datum: 1.8.1940.

Belastung:	Reaktions-temperatur:	Druck atü:	Temperatur-differenz:	Spez. Ausbeute:
1 : 100	220°	19	0°	90 g/m ³
1 : 200	235°	19	0°	75 "
1 : 300	250 - 260°	19	0°	70 "
1 : 400	260 - 280°	19	0°	55 "
1 : 500	280 - 290°	19	0°	54 "
1 : 600	290 - 300°	19	0°	48 "

Die Umsatzausbeuten sind in der Tabelle nicht angegeben, da die Produkterfassung bei den vorliegenden Versuchen nicht vollständig war.

Skizze 1 zeigt die Anordnung der Thermolemente.

20 mm Rohre, Ofen 11, Vers.-Nr. 11/1, Datum: 1.8.40.

Belastung:	Reaktions- temperatur:	Druck atü:	Temperatur- differenz:	Spez. Ausbeute:
1 : 100	210°	19	0 - 2°	88 g/m ³
1 : 200	245°	19	4°	68 "
1 : 300	250 - 260°	19	4 - 9°	-
1 : 400	260 - 280°	19	9°	-
1 : 500	280 - 290°	19	8°	53 "
1 : 600	290 - 300°	19	6 - 3°	40 "

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß bei Anwendung von 15 mm Rohren bei den angewandten Versuchsbedingungen, insbesondere Belastungen bis 1 : 600, jedenfalls eine völlige thermische Beherrschung der Kontakttemperatur gewährleistet wird, da vom Gaseintritt bis zu 10 cm Kontaktschicht keine Temperaturdifferenz auftritt. Bei Anwendung von 20 mm Rohren zeigen sich Differenzen in den verschiedenen Kontaktschichthöhen bis zu 9°, d.h. es treten in der Nähe des Gaseintritts in der oberen 10 cm Kontaktschicht Wärmestauungen auf, die sich in Temperaturdifferenzen äußern. Der Gang der Differenzen mit den Belastungen scheint zunächst nicht logisch da bei Belastung 400 ein Maximum auftritt, obwohl die Raumausbeuten und damit die frei werdende Wärmemenge bis zur Belastung 1 : 600 steigen. Da aber ohne Gasvorwärmung gearbeitet wurde, überwiegt offenbar bei Belastungen > 400 die abkühlende Wirkung des kalten Frischgases, so daß die tatsächlich gemessenen Temperaturen lediglich als Differenz zweier sich überschneidenden Faktoren aufzufassen ist.

Einfluß der Ofenlänge bei Paraffinsynthese.

Aus den drucklosen Versuchen zur Benzinsynthese mit Kobaltkontakten war bekannt, daß wachsende Kontaktschichtlänge bei gleichbleibender Raumbelastung, d.h. steigende lineare Strömungsgeschwindigkeit, das Siedeverhalten der Syntheseprodukte in dem Maße beeinflusst, daß mit wachsender Kontaktschichtlänge der mittlere Siedepunkt sinkt. Bei der Paraffinsynthese, bei der infolge der Anwendung von Druck (12 atü) die linearen Strömungsgeschwindigkeiten um eine Größenordnung geringer sind, war festzustellen, ob hier völlig analoge Verhältnisse vorlagen. Es wurde daher ein Versuch mit geringer und ein anderer mit verhältnismäßig großer Schichthöhe mit

einen Kontakt derselben Herstellung gefahren und zwar so, daß die Umsätze möglichst gleich gehalten wurden. Es wurden zweimal Proben des Syntheseprodukts von beiden Öfen in einem Abstand von ca. 30 Tagen genommen.

Dabei ergab sich folgendes:

Vers.- Nr.:	Datum:	Temp.:	Schicht- höhe:	Druck atü:	Kontrakt- tion:	Probe I 22.7.40	Probe II 29.8.40	Spez. Ausb.	Ums. Ausb.
Ofen I	14/2	16.7.40	184-186°	4,50 m	12	40-50%	47 % P. ^{*)}	42% P. ^{*)}	80 < 140
Ofen XIV	14/2	" "	195-200°	1,50 m	12	40-50%	60 % P.	57% P.	80 140

D.h. jedenfalls liegt der Paraffingehalt bei Anwendung der großen Schichthöhe erheblich, im vorliegenden Falle um ca. 20 - 25 % niedriger, als bei einer nur 1/3 so langen Kontaktschicht.

Bei dem zum Versuch angewandten Kontakt 5181 handelt es sich um einen wenig aktiven Katalysator, so daß die absoluten Paraffinausbeuten niedrig sind. Ein guter Paraffinkontakt, z.B. 2150c/64/5b 11 liefert bei einer Gesamtausbeute von ca. 135 g/m³ Idealgas (Umsatzausbeute ca. 170 g/m³) bei 12 atü und 185° bei Anwendung von Methanolgas vom Gesamtprodukt 71 % Paraffin und 63,6 % vom Gesamtprodukt Hartparaffin vom Tropfpunkt 103° (Vers.-Nr. 4/3 v. 7.9.40).

Kontakt-Versuche.

Der Kontakt 2150c wurde im Versuchslabor in vielen Kleinchargen von einigen 100 cm³ ^{gut} reproduzierbar hergestellt (Dr. Markus), nach einem bereits 1938 vorliegenden in Leuna entwickelten Kontakt WK5b, daneben wurden mittlere Mengen und zwar 3 - 5 Liter hergestellt. Es wurden dabei regelmäßig Kontakte von guter Aktivität, die ein Arbeiten bei tiefer Temperatur erlauben, erhalten. Die Arbeitstemperaturen lagen bei 185 - 195°, die erzielten Ausbeuten beim einstufigen Fahren bei 125 - 137 g/m³ Idealgas mit einem Paraffinanteil von 65 - 75 % vom Gesamtprodukt (Kontakt-Nr. 2150C/87^{1/2}, B 9, Vers.-Nr. II/18, v. 8.3.40).

In der Kontaktfabrik (Dr. Hill) in mittlerem Maßstabe hergestellte Katalysatoren (5 - 10 Liter) brachten zunächst Rückschläge. Eine analytische Untersuchung der unter den Nr. 5181/1 - 5181/9 bezeichneten Kontakte ergab ein Schwefelgehalt des Kontaktes von ~~3,6 - 13 g S best. als SO₃ je kg Kontakt.~~ Bei der bekannten außerordentlich starken Giftwirkung von S auf Kobaltkatalysatoren genügt dieser Befund völlig zur Erklärung des Versagens der vorgenannten Kontakte. Die spez. Ausbeuten

^{*)} % P. = % Paraffin

liegen bei den Katalysatoren 5181/1 - 9, Vers.-Nr. III/24, V/23, I/20, XIV/26, XV/9, XIX/1, XVII/7, XV/8 v. 1.8.1940, zwischen 0 und 30 g je m³ Idealgas statt bei ca. 130 g.

Eine weitere Nachprüfung durch Herrn Dr. Hill ergab, daß Unterschiede in den einzelnen Lieferungen des als Trägermaterial verwandten Al₂O₃ bezüglich des S-Gehaltes vorlagen. Im Versuchslabor lag ein sehr schwefelarmes Al₂O₃, in der Kontaktfabrik lagen schwefelreichere Produkte verschiedenen Schwefelgehaltes vor.

Eine Herstellung einer 3 Liter-Charge des Kontaktes im Versuchslabor mit den in der Kontaktfabrik verwandten Ausgangsmaterialien ergab jedoch einen recht guten Katalysator, so daß angenommen werden muß, daß außer dem im Trägermaterial vorhandenen S weiterer Schwefel während der Verarbeitung in das Kontaktmaterial aufgenommen worden ist.

Die im Folgenden angegebenen Vergleichszahlen weisen ebenfalls darauf hin.

Vers.-Nr.	Kt.-Nr.	g SO ₂ /kg Kontakt:	hergest. in:	Ausgangsm. von:	Arb.-Temp.:	Ausbeute g/cbm:
XVII/7	5181/7	13,1	Kont.-Fabr.	Kont.-Fabr.	-200°	7
IV/3	2150c 64/5/B 11	-	Vers.-Labor	Vers.-Labor	185°	135
VII/2	2150c 37/1/B 11	-	" "	Kont.-Fabrik	193°	110

Daraus ergibt sich die Forderung an die Kontakthersteller, möglichst S-freie Ausgangsmaterialien zu verwenden und späteres Einbringen von S durch die Luft oder Waschwasser unter allen Umständen zu vermeiden.

Füllen und Entleeren der Öfen, Verschiedenes.

Da der Ein- und Ausbau eines Kontaktes in einem 15 mm Röhrenofen mit vielen Einzelrohren nicht ganz unproblematisch ist, sollen einige qualitative Beobachtungen darüber gegeben werden.

Ofen 12, Inhalt: 100 Liter, ca. 350 Rohre, ø 15 mm, Vers.-Nr. 12/1, v. 10.7.40.

Der Einbau des Kontaktes (1 - 2 mm Korn) erfordert beim Füllen jedes einzelnen Rohres mit abgemessener Kontaktmenge ca. 20 Stunden, d.h. < 3 Min./Rohr. Ein nachträgliches Abgleichen der Widerstände der einzelnen Rohre ist nicht erforderlich.

Der Ausbau eines nur kurze Zeit in Betrieb gewesenen Kontaktes erforderte 30 Stunden, d.h. ca. 5 Min./Rohr. Der Ausbau einer anderen Kontaktcharge, die bei sehr hoher Arbeitstemperatur (270°) im Ofen gewesen war, dauerte 120 Stunden, d.h. ca. 21 Min./Rohr. Der Kontakt (Schwarzoxyd) war sehr wenig verbacken, die mechanische Struktur völlig erhalten. Der Katalysator war vor dem Ausbau zur "Trocknung" statt wie üblich mit H_2 mit N_2 behandelt worden. Dadurch ist sehr wahrscheinlich durch Krackung ein feines Kohlenstoffgerüst entstanden, das ein leichtes Verbacken der Kontaktkörner bewirkt hat. Das Ausbauen des Kontaktes erfolgte in jedem Falle durch Ausbohren der einzelnen Rohre mittels eines lanzettförmig angespitzten Stahldrahtes. Behandlung mit H_2 auch an den großen Kontaktöfen ist vorgesehen, es muß aber eine heizbare Überdachleitung (wegen auftretender Paraffinnebel) und Druckwasserstoff nach Me 776 verlegt werden.

Ofen 10, 3 Liter, 19 Rohre, 15 mm ϕ , Ausbau bei erhöhter Temperatur, Vers.-Nr. 10/4, v. 24.9.1940.

Bei einem Ofen, der bei Temperatur von 300° gefahren war und der Kontakt zum großen Teil zerfallen, erfolgte der Ausbau des Kontaktes, nachdem der Kontakt 12 Stunden mit N_2 bei 350° getrocknet worden war, in der Hitze bei 350° . Das Entleeren des Kontaktes, das sonst 3 - 10 Stunden in Anspruch nimmt, ging außerordentlich leicht. Der Ausbau erfolgte in 20 Min., d.h. 1 Min./Rohr. Eine Erklärung dieses Effektes ist leicht:

Der Ofen wird bei hoher Temperatur, z.B. 250° , gefahren und der sehr feinkörnige harte Kontakt füllt das Rohr entsprechend des Rohrdurchmessers bei 250° aus. Wird bei tieferer als Fahrtemperatur, z.B. wie bisher bei Außentemperatur 20° ausgebaut, werden die einzelnen Kontaktkörner durch die Schrumpfung des Rohres festgeklemmt. Wird bei höherer Temperatur als bei Fahrtemperatur, z.B. bei 350° , ausgebaut, muß ein umgekehrter Effekt auftreten. Der Kontakt liegt locker im Rohr und ist leicht zu entfernen.

Verrußung.

Besonders lästig und evtl. die Synthesereaktion völlig unterbindend tritt bei der K.W.-Synthese mit Fe-Kontakten die Rußbildung auf. Es sind dabei deutlich zwei Erscheinungsformen zu unterscheiden.

1. Lokal sehr eng begrenzte Verrußung unter gleichzeitigem Zerfall des Kontaktes. Diese Form führt regelmäßig zur völligen Verstopfung des Ofens.

2. Oberflächenverrußung.

~~Die gesamte Kontaktoberfläche bedeckt sich mit Ruß. Folge: Langsames Abklingen der Synthesearbeit. Beide Arten werden herbeigeführt durch Wärmestauungen. Bei~~

sehr hohen Synthesetemperaturen um 300° tritt auch Verrußung ein, jedoch dann als Oberflächenverrußung über den ganzen Kontakt verteilt.

In der nachstehenden Tabelle sind für jede Art der Verrußung einige Beispiele angeführt:

Vers.- Nr.:	Rohr- Ø	Ofen- Nr.	Länge der Schicht	Temp. der Synthese:	Dauer:	Bel.:	Art der Verrußung:	Störung der Synthese vorhanden:
VI/4	15 mm	6	90 cm	$230-250^{\circ}$	5 Monate	1 : 300	wenige cm am Gaseingang	keine Störung
V/2	15 "	5	90 "	$235-265^{\circ}$	3 "	1 : 400- 700	keine Verrußung	" "
III/7	15 "	3	90 "	$240-60^{\circ}$	4 "	1 : 300	gering am Gaseingang	" "
II/2	15 "	2	400 "	$220-65^{\circ}$	2 "	1 : 500	stark am Eingang, ca. 30 cm; außerdem die gesamte Oberfläche	Druckanstieg, zuletzt Zusetzen des Ofens.

W. intus

Wc

Treppe Herstellen im Ofen 11

18 40 mm Ø Kontaktrohre 1 m² Kontaktschicht

M: 1:5

• Herstelle

