

3445 - 30/5.01 - 30

Ruhrbergbau Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, März 1941

Abt. Betriebskontrolle
Spt./Ka.

001035

B.32

Herrn Prof. Dr. Martin
Herrn Dir. Dr. Hagemann
Herrn Dir. Alberts

Betr.: Konvertierung und Synthese

In den vorliegenden Ausführungen wird zum heutigen Stand der technischen Kohlenwasserstoff-Synthese in einigen grundsätzlichen Punkten Stellung genommen.

Die entwickelten Anschauungen und die daraus zu folgernden Rückschlüsse betreffen einmal das Gebiet der Konvertierung, mit dem Ziel, ein in seiner Zusammensetzung konstantes Synthesegas zu erzeugen, andererseits die Synthese selbst, wobei der Schwerpunkt in einer beabsichtigten Steigerung der Ausbeute und Verbesserung der Kontakthaltbarkeit liegt.

A.) Konvertierung

Bezeichnet man die Volumteile der Komponenten im Wassergas mit x_w , y_w , p_w , m_w und t_w und nimmt weiterhin an, dass bei der Konvertierung $a/y_w\%$ Kohlenoxyd umgesetzt werden, so lassen sich Wassergas und Konvertgas gemäß folgenden Gleichungen formulieren:

$$1.) \text{ Wassergas: } x_w H_2 + y_w CO + p_w N_2 + m_w CO_2 + t_w CH_4 = 100$$

$$2.) \text{ Konv.-Gas: } (x_w + a) H_2 + (y_w - a) CO + p_w N_2 + (m_w + a) CO_2 + t_w CH_4 = 100 + a$$

Wasser- und Konvertgas sollen nun zum Zwecke der Herstellung von Synthesegas im Verhältnis $(1-f): f$ gemischt werden. Dann erhält man das Synthesegas gemäß folgender Addition:

$$\begin{aligned} (1-f)x_w H_2 + (1-f)y_w CO + (1-f)p_w N_2 + (1-f)m_w CO_2 + (1-f)t_w CH_4 \\ = (1-f)100 \\ + f(x_w + a) H_2 + f(y_w - a) CO + fp_w N_2 + f(m_w + a) CO_2 + ft_w CH_4 \\ = f(100 + a) \end{aligned}$$

$$3.) (x_w + fa) H_2 + (y_w - fa) CO + p_w N_2 + (m_w + fa) CO_2 + t_w CH_4 = 100 + fa$$

In der resultierenden Gleichung 3.) ist noch nicht der ausgewaschene Anteil an Kohlensäure berücksichtigt, der bei dem Durchlaufen von Sättiger und Kühler verloren geht. Innerhalb geringer Konzentr.-Schwankungen der Kohlensäure im Wassergas ist der Auswaschungseffekt w bei annähernd gleichbleibender Kühlwassermenge und-Temperatur unabhängig von der Menge des durchlaufenden Konvertgases praktisch konstant, da die Auswaschung dem Produkt aus Gasmenge und Berührungszeit proportional ist.

Bringt man also in Gl.2.) für Konvertgas sowohl auf der rechten wie der linken Seite den Auswaschungseffekt w in Abzug, so lässt sich analog den Formulierungen, die zu Gl.3.) führten, eine exaktere Formel für das Synthesegas aufstellen:

$$4.) (x_w + fa)H_2 + (y_w - fa)CO + p_w N_2 + (m_w + f(a-w))CO_2 + t_w CH_4 = 100 + f(a-w)$$

oder in prozentiger Zusammensetzung durch Multipl. mit $\frac{100}{100 + f(a-w)}$

$$5.) \frac{100}{100 + f(a-w)}(x_w + fa)H_2 + \frac{100}{100 + f(a-w)}(y_w - fa)CO + \frac{100}{100 + f(a-w)}p_w N_2 + \frac{100}{100 + f(a-w)}(m_w + f(a-w))CO_2 + \frac{100}{100 + f(a-w)}t_w CH_4 = 100$$

Die vorangehenden Formulierungen lassen erkennen, dass die wechselseitigen Beziehungen zwischen Wass-, Konvert- und Synthesegas, abgesehen von dem Einfluß der CO_2 -Auswaschung, durch die Faktoren f und a gegeben sind. Im Verlauf der weiteren Ausführungen soll diesen wichtigen Größen f und a die Bezeichnung "Gasverteilungs-Verhältnis" bzw. "Konvertierungsgrad" beigelegt werden.

Das H_2/CO -Verhältnis des Synthesegases ist nun entsprechend Gl.4.) oder 5.) durch folgenden Quotienten allgemein bestimmt:

$$K = \frac{x_w + fa}{y_w - fa}$$

Durch Umformung erhält man daraus:

$$fa = \frac{Ky_w - x_w}{K + 1} = y_w - \frac{x_w + y_w}{K + 1}$$

$$6.) f = \left(y_w - \frac{x_w + y_w}{K + 1} \right) \cdot \frac{1}{a}$$

Zum Zwecke der Konstanthaltung des H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas ist es in erster Linie wichtig, dass das Gasverteilungsverhältnis f dem qualitativen Änderungen des Wassergases entsprechend nachreguliert wird, denn Schwankungen im mengenmäßigen Anfall des Wassergases beeinflussen die Größe f ja erst dann, wenn durch diese die Konvertierungsleistung des Ofens beeinträchtigt wird. Entsprechend der grossen Kapazität des letzteren ist eine Veränderung des Konvertierungsgrades a also nur bei stark wechselnder Mengenleistung seitens der Wassergasanlage zu erwarten.

Die Berechnung der Grösse a kann im übrigen mit Hilfe der CO_2 - bzw. CO -Werte des Konvertgases bequem durchgeführt werden.

Entspricht seine Zusammensetzung einem Gehalt von c Vol. % CO bzw. u Vol. % CO_2 , so ist gemäss der korrigierten Gl. 2.):

$$6a) \quad a = \frac{100(y_w - c) + cw}{100 + c} ; \quad \left(= \frac{100(m_w - u - w) + uw}{u - 100} \right)$$

Somit gilt also für das Gasverteilungs-Verhältnis folgende Beziehung:

$$7.) \quad f = \left(y_w - \frac{x_w + y_w}{K + 1} \right) \cdot \frac{100 + c}{100(y_w - c) + cw}$$

Das beiliegende Konv.-Diagramm ist auf Grund der in Gl. 7.) angegebenen Endformel aufgebaut, worin a als nichtgeklammerter Bruch mit rezipro-ken Wert erscheint.

Der im Sättiger und Kühler ausgewaschene Anteil an CO_2 ist darin nicht berücksichtigt ($w = 0$), da die Herstellung des Diagrammes ursprünglich nur zur Einstellung eines constanten H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas vorgesehen war. Dieses wird aber von der Auswaschung nicht berührt, weil ja die absolute Menge an CO und H_2 unverändert bleibt. Soll dagegen im Synthesegas das H_2/CO -Verhältnis bei gleichzeitiger Konstanz der Idealgas-Summe gewahrt bleiben, so sind die im rechten Teil-Diagramm ermittelten Werte von a um den Betrag $\frac{cw}{100+c}$ zu erhöhen. (Formel für w siehe weiter unten.)

Im übrigen geht die Handhabung des Diagrammes aus einem rot eingezeichneten Beispiel hervor.

Im Falle einer plötzlich gewünschten grösseren Veränderung des H_2/CO -Verhältnisses muss natürlich nach einer zuerst vorgenommenen Grobeinstellung des Gasverteilungsverhältnisses eine Nachregulierung vorgenommen werden, da sich aus den oben angeführten Gründen bei grösseren Schwankungen in der Belastung des Konv.-Ofens dessen Wirkungsgrad (a) verändert.

Die bei Feineinstellung des Synthesegases zu berücksichtigende CO_2 -Auswaschung (w) lässt sich durch CO_2 -Serienbestimmungen am Sättiger und Kühler für alle infrage kommende Fälle tabellarisch festlegen. Als Betriebsdaten werden dann jeweils nur Menge und Temperatur des Wasserkreislaufs benötigt.

Einfacher und eleganter ist aber die Methode, durch Vergleich von CO_2 -Expansion und CO -Kontraktion zwischen Wasser- und Konvertgas des Wascheffekt w zu berechnen.

Aus Gl. 6a) erhält man nach entsprechender Umformung:

$$8.) \quad w = y_w + \frac{100(u+c) - m_w(100+c)}{u-100}$$

Die unmittelbare Auswirkung einer schwankenden CO₂-Auswaschung in der Konvert.-Anlage besteht in einer analogen Änderung des CO₂-Gehaltes im Synthesegas. Diese Änderungen können in besonders krassen Fällen die Höhe von 1 % und darüber erreichen. Darin liegt aber ein Unsicherheits-Faktor für die Bewertung der CO₂-Kontraktion, weil die dadurch verursachten stärkeren Differenzen der CO₂-Werte in den kontrahierten Endgasen oft einen wechselnden Verlauf der Synthese vortäuschen.

Von diesem Standpunkt aus gesehen muss also Wert darauf gelegt werden, dass die Betriebsbedingungen im Sättiger und Kühler konstant bleiben. Eine Beeinflussung des H₂/CO-Verhältnisses im Synthesegas durch die eben geschilderte CO₂-Auswaschung erfolgt nicht, wie oben bereits erläutert wurde.

Mit Hilfe des Diagrammes bzw. unter Benutzung der Gl.7.) ist es also möglich, das H₂/CO-Verhältnis des Synthesegases unabhängig von Konzentr.-Änderungen im Wassergas oder Veränderungen der Betriebsbedingungen in der Konvert.-Anlage konstant zu halten.

Allerdings scheint es schwierig, die Regulierung der Ansaugleistung für Wassergas mit Hilfe von Dampfstrahlern in hinreichend genauem Maße durchzuführen, da deren Arbeitsweise von der exakten Einhaltung solcher Betriebsbedingungen abhängig ist, die ihrer Konstruktion zugrunde gelegt wurden. Weitaus vorteilhafter würden in diesem Falle Gebläse arbeiten, deren Mengen-Förderung durch den Umlauf in beliebiger Weise einstellbar ist.

Es soll nicht verkannt werden, dass die in unserer Anlage vorliegende Komplikation, mit Hilfe einer kombinierten Konvert.-Anlage die meist unterschiedlichen H₂/CO-Verhältnisse zweier getrennter Systeme einzustellen, eine Anwendung des Diagramms auf den ersten Blick fraglich erscheinen lässt.

Gemäss dem konstruktiven Ausbau des Konvertgas-Rohrnetzes wird das H₂/CO-Verhältnis der ND-Anlage durch Variierung der Ansaugleistung des Wassergas- und Konvertgasgebläses im Sinne einer reinen Lastmethode mehr oder minder genau festgelegt. Der Rest bestimmt dann das H₂/CO-Verhältnis der KD-Anlage. Es kann aber nicht genau vorhergesagt werden, wie gross das letztere sein wird. Spezieller ausgedrückt: Bei einer willkürlichen Änderung des H₂/CO-Verhältnisses der ND-Anlage braucht sich die Änderung des Verhältnisses in der KD-Anlage nicht mit dem gleichen Betrag im entgegen gesetzten Sinne bemerkbar zu machen, und zwar auch in dem Falle nicht, wenn die Gesamt-Prod. an Wassergas und dessen qualitative Zusammensetzung unverändert geblieben sind.

Der Grund liegt darin, dass Qualität und Quantität der nach entgegen gesetzten Richtungen abwandernden Konvertgase von der schwankenden Ansaugleistung jedes einzelnen Dampfstrahlers der Gesamt-Konvert. und dem sich ertl. ändernden Konvert.-Grad jedes einzelnen Ofens

direkt oder indirekt abhängig sind. Z.B. ist es möglich, dass sich das "MD-Konvertgas" qualitativ und quantitativ ändert, das "ND-Konvertgas" überhaupt nicht oder etwa nur qualitativ. Alle willkürlichen Variationen sind hier denkbar.

Diese Schwierigkeiten können weitgehend herabgemindert werden, wenn die aus den Kühler I und II austretenden Konvertgase vor ihrer mehr oder minder wahllosen Verteilung auf das MD- oder ND-System eine Mischkammer passieren. In diesem Falle muss eine Änderung des H_2/CO -Verhältnisses der einen Anlage die gleichgrosse entgegen gesetzte Wirkung in der anderen hervorrufen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Gesamtbedarf an Konvertgas für das mittlere Verhältnis beider Anlagen durch Diagramm abzulesen und durch Regulierung des Gebläses für die MD-Anlage beide Verhältnisse im gewünschten Sinne einzustellen.

Für den praktischen Betrieb ergeben sich somit zwei Fälle:

- I. Veränderung des H_2/CO -Verhältnisses, beider Anlagen im entgegengesetzten Sinne } Regulierung mit Hilfe eines Gebläses der MD-Anlage

- II. Veränderung des H_2/CO -Verhältnisses, beider Anlagen im gleichen Sinne } Regulierung durch Änderung des Gasverteilungsverhältnisses f

B.) Synthese

001040

Die betrieblichen Schwierigkeiten bei der Steuerung der Fischer-Synthese, besonders im Hinblick auf die Erfassung optimaler Ausbeuten bei mögl. Schonung der Kontakte, fordern dringend eine Erweiterung unserer heutigen Vorstellungen über den Verlauf der KW.-Bildung.

Es sei deshalb der Versuch unternommen, der bis heute gültigen aber keineswegs bewiesenen Auffassung einer intermediären CH_2 -Radikalbildung entgegenzutreten und statt dessen den Aufbau der Kohlenwasserstoffe an Hand von Additions- und Kondensations-Reaktionen zu formulieren, deren Chemismus auf analogen Gebieten geklärt wurde. Die am Aufbau beteiligten Reaktionen erfolgen in Abhängigkeit von spezifischen Kontaktzuständen und bestimmen ausseren Versuchsbedingungen und geben in ihrer gegenseitigen Verflechtung ein anschauliches Bild der Synthese.

In therm. Beziehung vollzieht sich die KW.-Bildung unter stark positiver Wärmetönung. Da die entstehende Wärmeenergie grundsätzlich einer weiteren Aufrechterhaltung des Systems entgegenarbeitet, andererseits aber die Synthese in mehreren Richtungen mit unterschiedlichen Wärmetönungen verlaufen kann, wird diese bestrebt sein, sich im Zustand der minimalsten Wärmeentwicklung zu stabilisieren. Dies ist aber nur in soweit möglich, als die jeweilige Kontaktbeschaffenheit die Abwicklung eines thermisch bevorzugten Reaktionsganges erlaubt.

Ausgehend von Kohlenoxyd werden gemäss einer später näher erläuterten Reaktionsfolge bei der Umwandlung in CH_4 76,7 Koal/ε Mol in Freiheit gesetzt. Bei der Bildung von Äthan würden aber weniger als 2 x 76,7 Koal entstehen, bei der Bildung von 2 Mol Propan noch weniger als bei 3 Mol Äthan usw. D.h. also, die Wärmetönung bei der Synthese eines beliebigen paraffinischen K.W. ist kleiner als die Summe der Wärmetönungen einer Anzahl niedrigerer K.W., deren C-Atomsumme gleich der des betreffenden K.W. ist. Aus dieser Überlegung geht klar die therm. Bevorzugung der Bildung höherer K.W. gegenüber der Methanbildung hervor.

Erfolgt nun nach beendeter Anfahrperiode die Steigerung der Kontakt-Temp. innerhalb des praktisch verwertbaren Intervalls zwischen 180° und 200°, den Betriebsverhältnissen entsprechend, sehr langsam, so wird dieser graduelle Temp.-Anstieg keinen erheblichen Einfluss auf die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ausüben. Die Aufgabe der Temp.-Erhöhung besteht nur darin, den durch geringfügige Kontaktverlahmung grösser werdenden Bedarf an Aktivierungsenergie auszugleichen.

Erst bei Temp. von 195° an aufwärts stellen sich allmählich Erscheinungen ein, die auf eine veränderte Lenkung der Synthese schliessen lassen, wodurch rein ausserlich eine Reduzierung des Gasmengendurchsatzes notwendig wird.

Selbstverständlich sind solche Öfen, die durch unregelmässige Kontaktlagerung oder missglücktes Anfahren von vorn herein anormale Ausbeuten liefern, von der Betrachtung mehr oder weniger auszuschiessen.

001041

Die äusseren Kennzeichen ^{verschiedenen} eines Verlaufs der Synthese sind, abgesehen von analytischen Fehlbestimmungen, durch die wechselnden Differenzen zwischen N_2 - und CO_2 -Kontraktion in eindeutiger Weise gegeben. Ausser diesen Merkmalen ist der jeweilige Betriebszustand der Synthese durch einen bestimmten Vergasungs-Effekt charakterisiert. Am stärksten ist der Anfall gasförmiger K.W. im Stadium der Anfahrperiode zu beobachten, sodass auch hier mit der Betrachtung begonnen werden soll.

Als Grund-Reaktion der Fischer-Synthese, von der sich alle weiteren Einzeltvorgänge ableiten, wird die Anlagerung von Wasserstoff an CO unter Bildung von Iso-Formaldehyd (= Hydroxymethylen) angenommen.



Zur Vermittelung dieser schwach exotherm. Primär-Reaktion ist der Kontakt von Anfang an befähigt, falls dem System die notwendige Wärme-Energie zugeführt wird, was durch Aufheizen auf etwa 140° geschieht. In dieser Eigenschaft wirkt der Kontakt infolge seiner feinen Cobalt-Verteilung als reiner Hydrierkontakt.

Von besonderer Bedeutung für den Verlauf der Synthese ist nun das Verhältnis, in welchem sich die Reaktions-Geschwindigkeiten des Primär-Vorganges und aller davon abgeleiteten Sekundär-Reaktionen zueinander einstellen. Wie bei jeder Katalyse ist auch hier die Reakt. Geschw. allgemein eine Funktion des Kontakt-Zustandes, der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Temp. Darüber hinaus muss sie aber auch von der Kinetischen Energie der aufprallenden Teilchen abhängig sein, d.h. also indirekt auch von der Verweilzeit.

Beim Übergang vom Normaldurch- zum 10 Atm-System verringert sich zwar die kinetische Energie ($\frac{1}{2} m v^2$) bei gleichem Kontakttraum und gleichem Gasdurchsatz auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Betrages. Dafür steigt aber auch die Aufenthaltsdauer auf den 10-fachen Wert, sodass die Summe der kinetischen Kräfte erhalten bleibt.

Ausgehend von primär entstandenem Iso-Formaldehyd ist die Einleitung der KW.-Bildung während der Anfahrperiode durch eine allmählich sich steigernde Methanbildung gekennzeichnet, die von einer mehr oder minder starken C-Abscheidung begleitet sein kann. (Flüssige Prod. entstehen während dieser Zeit nicht.) Es muss daher angenommen werden, dass der Kontakt auf Grund seiner ursprünglichen Beschaffenheit die Bildung höherer KW. verhindert oder nur in verhältnismässig geringem Masse zulässt. Die Entwicklung des Kontaktes bis zum Eintritt normaler Synthese-Vorgänge wird auf zeitlich bedingte thermische und chemische Einflüsse zurückgeführt. Ob die bei Carbonyl- bzw. Carbidbildung eine Rolle spielt, kann mit Sicherheit noch nicht beantwortet werden. Gegen die "Carbid"-Theorie spricht die Tatsache, dass Kontakte bei starker C-Ausscheidung für ein erfolgreiches Arbeiten keine Eignung mehr besitzen. Damit ist aber nicht gesagt, dass geringe Carbidbildung nicht doch eine begünstigende Wirkung hervorrufen kann. Jedenfalls muss die Konzentration der Reaktionsteilnehmer im Synthesegas und die Ström.-Geschwindigkeit im Zusammenhang mit der ehem. Veränderung des Kontaktes für die Entwicklungsperiode von besonderer Bedeutung sein.

In einer für alle weiteren Betrachtungen verbindlichen Form soll hier die Auffassung vertreten werden, dass die während der Anfahr-Periode eintretenden Eigenschaftsänderungen des Kontaktes einmal in einem starken Verlust an Hydratisierungsvermögen zugunsten einer ausgesprochenen Dehydratisierungstendenz beruhen. Parallel zu diesem Eigenschaftswechsel verändert der Kontakt in gewisser Masse auch sein Hydratvermögen, unter entsprechend starker Entwicklung dehydrierender Eigenschaften.

Während nun der erstere Wechsel im Sinne einer idealen Kontaktentwicklung durchaus erwünscht ist, soll der zweite garnicht, oder nur soweit eintreten, dass die kondensierenden und hydratierenden Eigenschaften, gegeneinander abgestimmt, ungefähr die gleiche Beschleunigung der zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen.

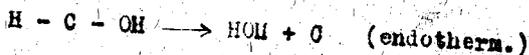
Unter Zugrundelegung der Primär-Reaktion:



werden nun im Rahmen der Gesamt-Synthese folgende Einzel-Reaktionen entwickelt.

1.)

Im Stadium des Anspringens ist die Kontakt-Aktivität u.U. so gross, dass die Bewegungs-Energie des Primär-Produkts ausreicht, um eine spontane Zerfalls-Reaktion auszulösen,



und zwar tritt die C-Bildung vornehmlich beim ersten Anprall des Synthesegases auf den Kontakt in Erscheinung. In diesem Falle stellt die am Frischkontakt auftretende Dehydratisierung eine Ausnahme dar, die sehr wahrscheinlich mit dem anfänglich trockenen Zustand des Kontaktes zusammen hängt.

2.)

Bei gleichen kinetischen Bedingungen wirkt sich die hohe Wasserstoff-Konzentration in der Weise aus, dass entweder Kohlenstoff in status nascondi, oder H-C-OH-Teilchen, die infolge mangelnder Aggregationsmöglichkeit einer gegenseitigen Verkettung in diesem Stadium noch widerstreben, über Methanol als Zwischenstufe zu Methan hydratiert werden.

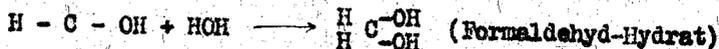


3.)

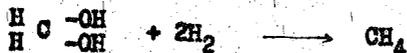
Nach einer gewissen Anlaufzeit, die zur Bildung einer geringen Menge Wasser entspr. Reaktionsfolge 1.) und 2.) führte, beginnt der Kontakt

001043

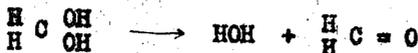
sich vermöge seiner Hydratisierungs-Eigenschaften voll auszuwirken, was an einer bedeutend stärkeren Methan-Bildung erkennbar wird. Es erfolgt Wasseranlagerung an 1 Molekül Iso-Formaldehyd unter Bildung seines Hydrats, was mit dem des normalen Formaldehyd identisch ist:



Dieses Hydrat ist zur Bildung höherer K.W. nicht befähigt, sondern unterliegt dem stark hydrierenden Einfluss des Systems, sodass durch den gleichzeitigen Angriff des H_2 auf beide OH-Gruppen, ohne Methanol als Zwischenstufe, Absättigung zum Methan erfolgt.



Der Methanbildungs-Prozess ist offenbar begünstigt durch hohe Strömungs-Geschw., einmal, weil dann die Hydrierung durch die kinetische Energie der H_2 -Teilchen beschleunigt wird, andererseits aber der Zerfall des Hydrats bei etwa vorhandenem Dehydratisierungs-Vermögen des Kontaktes in den Reaktionsträgern/normalen Formaldehyd unterbleibt (kurze Aufenthaltsdauer).



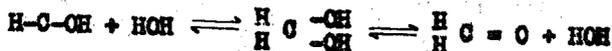
Vom n-Formaldehyd ausgehend wäre allerdings wieder eine Hydrierung zum Methan möglich, doch neigt dieser Körper mehr zu Reaktionen, die später bei der Gasolbildung unter veränderten Bedingungen ausführlicher behandelt werden.

Durch fortgesetzte Temp.-Einwirkung und chem. Einflüsse im System vollziehen sich nun die oben erwähnten Veränderungen im Aufbau des Kontaktes und bedingen den eingangs erwähnten Eigenschaftswechsel im Sinne einer Gleichgewichts-Einstellung:

Hydratisierung \rightleftharpoons Dehydratisierung

Hydrierung \rightleftharpoons Dehydrierung

In unmittelbarer Folge dieser Eigenschaftsänderungen ist also der Verlauf der Wasseranlagerung an Formaldehyd auch in entgegengesetzter Richtung möglich geworden:

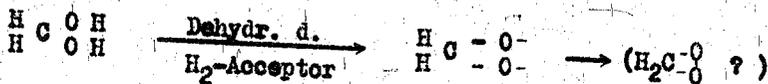


001044

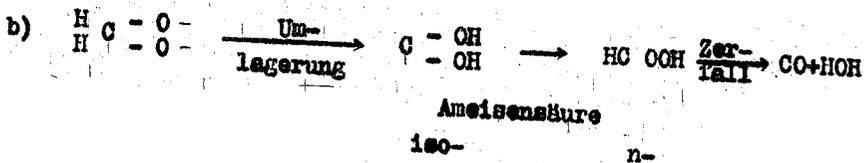
Der veränderte Reaktionsgang ist äusserlich in einer Abnahme der Methanbildung erkennbar. Gleichzeitig beginnt die Synthese auch schon in Richtung gasartiger und höherer K.W. zu verlaufen.

Als besonderes Charakteristikum dieses Entwicklungs-Zustandes tritt zusätzlich eine deutliche Konvertierungs-Reaktion erstmalig in Erscheinung, und zwar speziell bedingt durch die Bildung höherer K.W. Das Zustandekommen dieser Konvertierung erklärt sich folgendermaßen:

Das bereits in geringerer Menge entstehende Formaldehyd-Hydrat wird nicht mehr ausschliesslich in Methan verwandelt, sondern erleidet entspr. der *Wieland'schen* Theorie z.T. eine Dehydrierung wobei als H_2 -Acceptor die äusserst reaktionsfähigen C-C-Doppelbindungen in Wirksamkeit treten, die bei den Ketten-Reaktionen zur Bildung höherer K.W. (siehe später) intermediär angenommen werden müssen.



Das Hydrat selbst würde dabei über einen instabilen Zwischenzustand einer peroxyartigen Struktur zustreben. Formaldehyd-Peroxyd ist aber bis heute nur in Gestalt seines dimeren Hydrats bekannt, nicht jedoch in der monomeren wasserfreien Form, weshalb auch eine Formulierung in folgendem Sinne richtiger ist, zumal sie in anschaulicher Weise das Bild der Synthesevorgänge ergänzt:

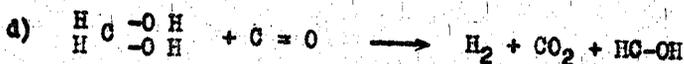
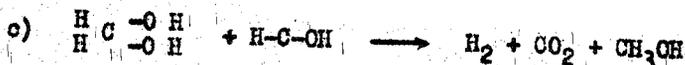


Reaktion a) entspricht im Endeffekt einer echten Konvertierung, dennoch stellt sie etwas ganz anderes dar als die techn. Konvertierung über Brauneisen-Kontakt bei 480°, denn sie ist von der gleichzeitigen Anwesenheit von H_2 abhängig und tritt nur unter besonderen Bedingungen beim Ablauf der Fischer-Synthese in Erscheinung.

Reaktion b) stellt eine regelrechte Kreislauf-Reaktion dar. Ihr Eintreten ist durch einen ruhigen Verlauf der Synthese begünstigt, weil dann die Umlagerung der peroxyähnlichen Zwischenstufe zur Ameisensäure nicht durch zu hohe Bewegungs-Energie der Moleküle gestört wird, und der übliche pyrogene Zerfall in CO und H_2O eintreten muss. Durch die Kreislauf-Reaktion wird also der primär eingeleitete Konvert.-Vorgang sekundär in eine Richtung gelenkt, die einen vollkommen unveränderten Ausgangszustand vortäuscht.

001045

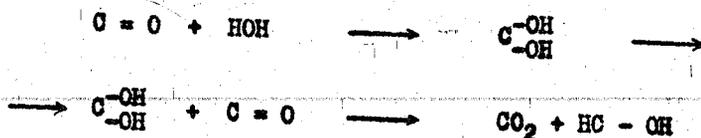
Die Konv. ist normalerweise von einer sehr starken Methanbildung begleitet (beidseitige Abhängigkeit vom $H_2C(OH)_2$ -Körper) und wird, wie oben bereits erwähnt, durch die dehydrierende Wirkung von C-C-Doppelbindungen ausgelöst. Erfolgt nun bei zu hohen Ström.-Geschw., auf Grund behinderter Aggregation der HC-OH-Teilchen, ein Rückgang in der Bildung höherer K.W., so ist damit nicht auch eine gleichzeitige Verringerung der Konv. verbunden, sondern die Rolle des H_2 -Acceptors wird dann z.T. auf die nicht umgesetzten HC-OH- bzw. CO-Moleküle übertragen. Dieser Fall kann u.U. auch schon zu Beginn der Konv.-Reaktion vorliegen:



Der nach Reaktion c) entstehende Methylalkohol geht zum geringeren Teil in höhere K.W., hauptsächlich jedoch in Methan über. Gl. d) wirkt nur noch indirekt im Sinne der Gl. c).

Aus den oben stehenden Gl. a) u. b) geht anschaulich hervor, daß die bei der Konv. auftretende Ameisensäure-Bildung durch Umlagerung intermediärer Zwischenprod. verursacht wird. Dieser Umlagerungsprozeß hat aber nicht allein die Bildung der instabilen niedrigsten Fettsäure zur Folge, sondern bedingt auch, wie später gezeigt wird, den Aufbau der beständigen Homologen, namentlich den der Essigsäure. Durch die fortschreitende Übersäuerung des Systems wird nun das entwickelte Dehydratisierungs-Vermögen des Kontaktes zugunsten einer verstärkten Hydratisierung wieder zurückgedrängt. Damit ist rückläufig auch wieder das bevorzugte Entstehen des Formaldehyd-Hydrats verbunden. Gleichzeitig verändert sich unter der Einwirkung der Säure in steigendem Maße die Cobalt-Oberfläche des Kontaktes, was sich in einer empfindlichen Störung des Hydrierungs-Vermögens bemerkbar macht. Die Folge davon ist eine Drosselung der Wasserstoffanlagerung an CO und eine Erlahmung der Reaktion c) und d).

Bei vollkommener Übersäuerung des Kontaktes wirkt dieser schliesslich nur noch hydratisierend und dehydrierend. Unter diesen gänzlich veränderten Bedingungen ist dann eine Konvertierung unter fast ausschliesslicher CO_2 -Bildung ohne Anwesenheit von H_2 möglich:



Im normalen Betrieb der Synthese ist bei vollentwickelten Kontakten eine Konvertierung nahezu ausgeschlossen. Tritt sie trotzdem ein,

001046

so ist das stets ein Charakteristikum für zu hohe Ofenbelastung. Je besser der Kontakt ausgebildet ist, umso höher kann die Belastung sein, ohne dass rückläufig wieder eine Verschlechterung des Kontaktes erfolgt. Je geringer das echte Kontaktvermögen ist, umso vorsichtiger muss auch die Regulierung der Mengenbelastung während der Betriebes gehandhabt werden.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Konv.-Reaktion einen Hauptstörfaktor für eine erfolgreiche Synthese darstellt, indem die durch Nebenreaktion entstehenden beständigen Fettsäuren einer wünschenswerten Erzeugung und Erhaltung von Dehydratisierungsvermögen im Kontakt entgegenarbeiten und gleichzeitig dessen Hydrier-eigenschaften herabsetzen.

Welche Vorstellung kann man sich nun über den inneren Vorgang der Kontakt-Entwicklung machen?

Zweifellos spielen dabei die Wechselwirkungen zwischen ThO_2 , MgO und den sauren Bestandteilen der Kieselgur eine besondere Rolle.

Dem ThO_2 wurde schon lange die Bedeutung einer gewissen Schutzwirkung beigegeben. Da jedoch ThO_2 und MgO nur innerhalb bestimmter Grenzen zur Herstellung gleichwertiger Kontakte austauschbar sind, liegt die Vermutung nahe, dass dem MgO wohl die gleiche katalytische Wirkung zuzusprechen ist, dagegen nicht die gleiche Schutzwirkung. Diese Anschauung wird gestützt durch die geringere Lebensdauer der Mg -Kontakte gegenüber den Mg-Th -Kontakten.

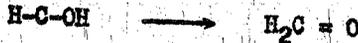
ThO_2 und MgO als ausgesprochene Basenanhydride bilden im Bereich gewisser Neutralisations-Vorgänge Gegenpole zu den sauren Hydraten der Kieselgur. In dem Maße wie nun eine Durchdringung des Systems mit Wasser bzw. Wasserdampf erfolgt, treten die geringen alkalischen Eigenschaften der Basenanhydride besser hervor. Die Kieselgur übernimmt im wesentlichen nur die Rolle eines reinen Trägers, wohingegen die Alkalität der anderen Komponenten einer Dehydratisierungstendenz des Kontaktes Vorschub leistet.

In Übereinstimmung mit der aktivierenden Wirkung von Alkalicarbonaten bei den Ruthenium-Kontakten liegt die Vermutung nahe, dass die Entwicklung der Fischer-Kontakte vielleicht durch zusätzliche Alkalität, etwa durch minimale NH_3 -Konzentrationen im Synthesegas, wesentlich beschleunigt werden kann.

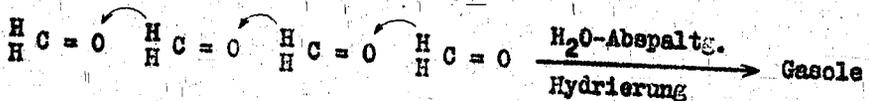
4.)

Nach genügender Ausbildung des Dehydratisierungs-Vermögens beginnt der Kontakt, die Synthese in Richtung höherer KW . zu lenken. Die ursprüngliche Entstehung von Formaldehyd-Hydrat ist weitgehend ausgeschaltet. Statt dessen wird die Reaktion durch den direkten Umsatz der in grossen Mengen anfallenden HC-OH -Moleküle nach einer vorangehenden strengen Aggregation in die Wege geleitet. Bevor jedoch eine nähere Schilderung dieser Vorgänge erfolgt, soll auf eine an dieser Stelle eintretende stärkere Nebenreaktion eingegangen werden, die bevorzugt bei Anwendung höherer Ström.-Geschw. zustande kommt.

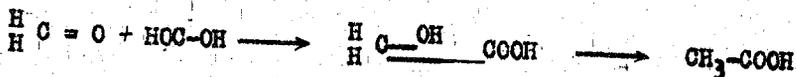
Besitzen nämlich die zur Benzinbildung fähigen HC-OH-Moleküle eine zu grosse Bewegungsenergie, so wandelt sich ein Teil derselben in die energieärmere und gleichzeitig reaktionsträgere n-Form um:



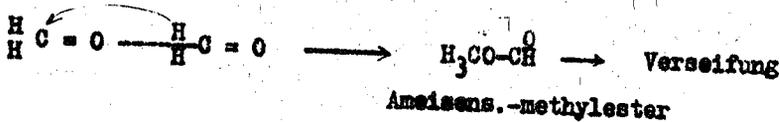
Der n-Formaldehyd leitet nun eine für diese Körperklasse typische Reaktion, die Acyloinkondensation, ein. Die Kettenlänge wächst hierbei etwa im umgekehrten Verhältnis zur Ström.-Geschw. der $\text{CH}_2=\text{O}$ -Teilchen. Nach oben wird sie begrenzt durch wasserabspaltende Sekundär-Reaktionen, die eine immer stärker werdende Spannung des Moleküls verursachen und schliesslich zum Bruch der Kette führen, sodass durch nachfolgende Hydrierung fast ausschliesslich Gasole entstehen:



Ist unter den jeweiligen Kontaktbedingungen bei der Gasolbildung mit dem gleichzeitigen Entstehen von Ameisensäure zu rechnen (s. Konv.), so kann auch deren intermediär auftretende reaktionsfähige Hydroxylform in den Mechanismus der Acyloinkondensation eingreifen. Dadurch findet die Synthese der Fettsäure-Homologen eine anschauliche Erklärung. Die Essigsäure nimmt dabei natürlich den Vorrang ein, da die Additionsmöglichkeit des $\text{C}(\text{OH})_2$ -Moleküls gegenüber Formaldehyd, dem Ausgangsprodukt der Acyloinkond., besonders begünstigt ist, während ein Eingreifen mit wachsender Kette immer unwahrscheinlicher wird:



Eine weitere Möglichkeit der Carbonsäure-Bildung bietet ausserdem die Canizzaro'sche Reaktion zwischen $\text{CH}_2=\text{O}$ -Teilchen. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit ihres Eintretens nicht sehr gross, da die Acyloinkond. in Bezug auf die Reaktions-Geschw. normalerweise den Vorrang besitzt:



5.)

Verläuft die Aggregation der HC-OH-Moleküle im Gegensatz zu den unter 4.) gewählten Bedingungen, bei voll entwickelten Kontakt-Eigenschaften ohne Störung, d.h. bei genau angepassten Ström.-Geschw., so ist der ideale Betriebszustand zur ausschliesslichen Bildung höherer KW. erreicht.

Die reihenförmige Gruppierung der Formaldehyd-Moleküle erfolgt unter

Beibehaltung der reaktionsfähigen Iso-Form und löst durch die bevorzugte gegenseitige Stellung der Teilchen eine stürmisch verlaufende Kettenkondensation aus, die von einer unmittelbar folgenden totalen Hydrierung begleitet ist.

Die Anschaulichkeit dieser Vorstellung wird noch erhöht, wenn man bei den 3 kettenbildenden Einzelvorgängen Addition, Kondensation und Hydrierung die Einleitung eines Vorganges nicht von der vorherigen Beendigung der vorausgehenden Reaktion abhängig macht, sondern alle 3 Teilvorgänge während einer Kettenbildung gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschw., ablaufen lässt.

Holt z.B. die Hydrierungs-Reaktion die Kondensation ein, so erfolgt Abbruch der Kette infolge Sättigung. Gerät die Hydrierung gegenüber der Kondensation in Verzug, so verursacht die zunehmende Spannung des langen Moleküls den Abbruch der Kette. Der zweite Fall dürfte mehr als Anormalität auftreten, da dann die ungesättigten Stellen zweier parallel verlaufenden Ketten zu Verzweigungen führen müssen, die aber in den Reaktionsprodukten der Fischer-Synthese in nur sehr geringem Masse festzustellen sind.

Der soeben geschilderte Kettenbildungs-Prozess verläuft also, strukturell gesehen, über Zwischenkörper (s. Skizze), die in ihrer chem. Natur den Kohlehydraten verwandt sind und die im nachfolgenden Hydrolierungsvorgang mit wachsender H_2 -Absättigung den Charakter wasserlöslicher Verbindungen verlieren. Von diesem Standpunkt aus gesehen ist dem in den Kapillar-Räumen des Kontaktes sich kondensierenden Reaktions-Wasser eine besondere Bedeutung beizumessen.

Es ist naheliegend, den Ablauf der Primär-Reaktion zum HC-OH-Körper, einen Teil der Wasseranlagerungs-Vorgänge sowie den am Frischkontakt auftretenden Methanbildungs-Prozess als Umsetzungen gasförmiger Reaktionsteilnehmer am festen Kontakt zu betrachten. Anders verhält es sich dagegen mit der Abwicklung der Hauptreaktion.

Nach der Einstellung eines bestimmten P_H im Kapillarwasser des Kontaktsystems dürfte der Eintritt geordneter Ketten-Kondensationen mit größter Wahrscheinlichkeit erst dann ausgelöst werden, wenn das gasförmige Primär-Produkt in die Grenzfläche des Wassers gerät. Die Tendenz der gasförmigen Primär-Teilchen, über die Emulsions-Phase den echten Lösungszustand zu erreichen, beschleunigt den Ablauf der Reaktion ausserordentlich. Mit zunehmender Einstellung des Lösungszustandes wird allerdings für die nicht umgesetzten HC-OH-Teilchen auf Grund des Massenwirkungs-Gesetzes auch wieder die Anlagerung von Wasser zum Formaldehyd-Hydrat aktuell.

Diese mehr oder minder stark auftretende sekundäre Hydratbildung vollzieht sich entweder nur bei schlecht entwickelten Kontaktsystemen, denen es an Kondensation-Vermögen mangelt, oder bei guten Kontakten, wenn bei zu hohen Ström.-Geschw. der Lösungsvorgang vor beendeter Kettenkondensation erreicht ist. Formaldehyd-Hydrat ist aber, wie früher schon dargelegt wurde, die Ursache für Methanbildung, Konv.-Vorgänge usw.

Die Absättigung der C-C-Doppelbindungen während der Kettenreaktion läuft auf die Bildung zweier Arten von Zwischenprodukten hinaus:

001049



Die totale Hydrierung wandelt diese Produkte der Hauptreaktion entsprechend in reine Paraffine um. Durch partielle Hydrierung zum Alkohol mit nachfolgender H_2O -Abspaltung entstehen in Nebenreaktion geringe Mengen ausschl. endständiger Mono- bzw. Diolefine.

Von wesentlicher Bedeutung für die Kettenlänge der KW. ist die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, womit speziell auf das H_2/CO -Verhältnis angespielt werden soll. Dieser Faktor beeinflusst bei konstanter Kontakt-Qualität und Ström.-Geschw. unmittelbar dem Geschwindigkeitsablauf der gesamten Hydrierungs-Reaktionen, in viel schwächerem Masse und nur indirekt den der Kondensation. Es ist also schwierig, eine klare Aussage darüber zu machen, für welches H_2/CO -Verhältnis eine bestimmte Kettenlänge bevorzugt erreicht wird, da hierzu eine genaue Kenntnis des Hydrier- und Dehydratisierungs-Vermögens des Kontaktes notwendig ist. In dem Falle, wo beide Eigenschaften in gleichem Masse ausgeprägt sind, wird ein bestimmter KW. auch bei solchem H_2/CO -Verhältnis am besten zu synthetisieren sein, das den stöchiometr. Verhältnissen der betreffenden Reaktion entspricht.

Da andererseits das Kondensationsvermögen des Systems, unabhängig vom jeweiligen Kontaktzustand, durch Temp.-Erhöhung verstärkt wird, muss sich eine solche allgemein in einer Tendenz zur Bildung leichterer KW. ausdrücken. Eine ähnliche, wenn auch schwächere Wirkung, löst bei konst. Temp. die Herabsetzung des H_2/CO -Verhältnisses aus, und zwar kommt hier die Verstärkung des Kond.-Vermögens indirekt durch Verringerung der Hydrier-Geschw. zustande.

Hat also ein in I. Stufe fahrender Ofen aus betrieblichen Gründen bereits eine hohe Temp. erreicht, so kann er bezüglich seiner Kontakteigenschaften in extremen Fällen nach zwei Richtungen ausgeprägt sein:

- a) hohes Kond.- und zu geringes Hydrier-Vermögen
- b) hohes Hydrier- und zu geringes Kond.-Vermögen.

Bei a) ist unter geschwächter Methanbildung die Tendenz zur Entstehung langer Ketten vorherrschend.
Bei b) fallen mehr niedrig siedende Produkte an, unter andern auch grössere Mengen Gasol und Methan.

Es empfiehlt sich also im Falle a), das Fahren in I. Stufe weiter zu betreiben, während nach b) unbedingt eine Umschaltung in die II. Stufe bevorzugt werden muss.

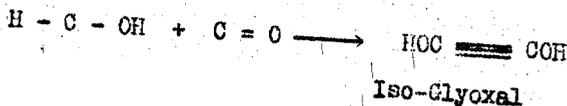
001050

6.)

Durch den starken Verbrauch an I-Gas-Komponenten entsteht im letzten Teil des Reaktionsrohres selbst unter Berücksichtigung aller verdampften Reaktionsprodukte infolge Kontraktion eine Verringerung der Ström.-Geschw. Diesem Umstand in Verbindung mit der Verarmung an CO und H₂ verdankt die Synthese das Auftreten gewisser "Endreaktionen", die sich natürlich parallel mit einem weiteren Verlauf der Hauptreaktion abwickeln. In ihrem Charakter ähneln diese Nebenreaktionen denjenigen, welche unter Kap.4.) beschrieben wurden.

Im Stadium der weit voran geschrittenen Aufarbeitung hat sich das H₂/CO-Verhältnis meist bis auf einen Wert von etwa 1,50 und darunter gesenkt. In unmittelbarer Folge davon muss also die Primär-Reaktion CO + H₂ → H-C-OH langsamer verlaufen, dafür aber eine Affinität zwischen reaktionsfähigen H₂O-Teilchen und CO-Molekülen neu entstehen. Die Bildung von Nebenprodukten, wie sie in folgendem dargestellt wird, verläuft sicher über ungesättigte, sauerstoffhaltige Zwischenprodukte, die teilweise nicht einmal den abgesättigten Zustand erreichen, sondern als wasserlösliche Produkte abgeführt werden. Im übrigen ist eine genaue Formulierung der Einzelvorgänge in diesem Abschnitt der Synthese ohne weiteres nicht möglich. Angesichts des geringen prozentualen Anteils der "Endreaktionen" am Gesamtprozess ist aber eine etwas schematisierte Darstellung für das Verständnis der Synthese ausreichend.

Iso-Formaldehyd lagert sich nach Art der Gattermann-Koch'schen Aldehyd-Synthese an Kohlenoxyd unter Bildung von Iso-Glyoxal:



Ausgehend von diesem werden folgende Umsetzungen formuliert:

- a) Weitere Anlagerung von Iso-Formaldehyd führt nach entsprechender Umlagerung zu Glycerinaldehyd, der bei nachfolgender Hydrierung die Bildung von Glycerin, Propylen und Propan ermöglicht.
- b) Polymerisation von 2 Molekülen leitet zu cyclischen Verbindungen über (Cyclobutan bezw. Derivate).
- c) Bei Umwandlung in die entsprechende n-Form wird durch Acyloin-kond. die Bildung von Butadien, Butylen bezw. Butan verständlich.
- d) Durch Hydrierung wird Acetylen bezw. Aethan gewonnen.

Methanbildung dürfte innerhalb dieser Nebenreaktion weniger auftreten, da dann die Hydrierung des Iso-Formaldehyds über Methanol erfolgen müsste, der bei dem ausgeprägten Dehydratisierungsvermögen des Kontaktes und den verhältnismässig geringen CH₃OH-Konzentrationen die Bildung gasolartiger Produkte verursachen würde.

001051

7.)

Im Rahmen der nachfolgenden Ausführungen ist es verständlich, dass in der Endzone des Reaktions-Systems u.U. mit einer beschränkten Umsetzung der Kohlensäure zu Methan bzw. höheren KW. zu rechnen ist. Diese Auffassung steht teilweise im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen und Schlussfolgerungen des K.W.I.

Franz Fischer und H. Fiehler berichten lt. Brennstoff-Chemie 14, 306, Jahrg. 1933 über Versuch am Co-Th-Kieselgur-Kontakt, wonach CO_2 bei Temp. zwischen 196 - 200° in Gegenwart von CO überhaupt nicht hydriert wird und erst bei Abwesenheit von CO eine Umsetzung erfolgt, die aber unter ausschließlicher CH_4 -Bildung verläuft.

Es ist hier grundsätzlich der Einwand zu machen, dass diese Versuche mit denkbar ungünstigen Konzentrationen an CO_2 und H_2 ausgeführt wurden. Der CO_2 -Gehalt der gewählten Ausgangsgase schwankte zwischen 16 und 17 %, der des H_2 zwischen 46 und 52 %. Durch dieses anormale CO_2/H_2 -Verhältnis muss ja die CH_4 -Bildung schon auf Grund des Massenwirkungsgesetzes bevorzugt sein.

Ebenso wenig stichhaltig ist die Behauptung, dass die CO_2 -Hydrierung erst nach dem Verschwinden des CO einsetzt, da das Endgas in dem zitierten Versuch etwa die Zusammensetzung: $\text{CO}_2 = 34,4\%$, $\text{CO} = 22,1\%$, $\text{H}_2 = 32,3\%$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 5,4\%$ hat und ungefähr einem Synthesegas II entspricht, für das erst in der II. Stufe eine evtl. CO_2 -Hydrierung erwartet werden kann. Dass der Kontakt bis zur Erreichung einer bestimmten Minimal-Konzentration an CO und H_2 ausschliessl. den normalen Ablauf der Fischer-Synthese katalysiert, ist verständlich.

Lt. Brennstoff-Chem. 14, 245, Jahrg. 1933 berichten H. Koch und H. Küster über Reduktion von CO_2 mittels H_2 über nicht reduziertem Co-Cu-Th-Kieselgur-Mischkontakt. Die Autoren benutzen ein CO_2/H_2 -Gemisch im Verhältnis 4 : 1 und erhalten im Temp.-Bereich 150-250° ausser sehr geringen Mengen an Kohlenoxyd, Formaldehyd und Methanol ausschliessl. Methan.

Die Gründe für das Versagen des Kontaktes im Sinne einer Kohlenwasserstoffbildung können durch folgende Umstände bedingt sein:

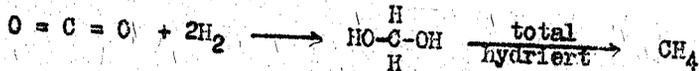
- Der Kontakt befindet sich nicht in dem für den Ablauf der Fischer-Synthese notwendigen Entwicklungszustand, um eine Umwandlung von etwa entstandenem CO zu höheren KW. hervorzurufen.
- Der untersuchte Temp.-Bereich ist so gross, dass Feinheiten etwaiger Spezialreaktionen zwischen 180-200° in ihrer ersten Entwicklung übersehen worden sind.
- Es sind keinerlei Variationen der Ström.-Geschw. bei einer konst. Temp. vorgenommen worden (im Gegensatz zum Ni-Kontakt, der aber hier nicht zur Diskussion steht).

In den Veröffentlichungen Brennstoff-Chem. 16, 466, 1935; do. 17, 203, 1936; do. 17, 221, 1936 wird mit Hilfe von Ruthenium-Kontakten ferner Ein- und Mehrstoff-Katalysatoren auf Basis Fe, Co, Ni, Cu, Th bei mehr oder minder starker Alkalisierung eine teilweise Bildung von höheren KW während der Reduktion von CO_2 mittels H_2 erzielt. Der wirksame Temp.-bereich schwankt dabei je nach Art des Kontaktes zwischen 150-300°.

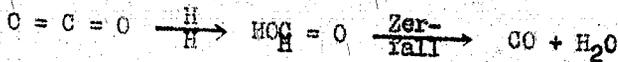
001052

Dieser Befund spricht eigentlich in überzeugender Weise für die grundsätzliche Durchführbarkeit der CO_2 -Hydrierung zu höheren KW., falls bestimmte Kontakt- und Versuchsbedingungen erfüllt sind.

Ausgehend von unentwickelten oder schlecht entwickelten Kontakten muss die Hydrierung der Kohlensäure automatisch zur Methanbildung führen. Die Anlagerung von H_2 an CO_2 verläuft, entsprechend dem starken Hydrierungsvermögen des Kontaktes, unter Überspringung der Ameisensäure-Stufe direkt zum Formaldehyd-Hydrat, dessen beide Hydroxylgruppen durch die weitere H_2 -Einwirkung gleichzeitig abgesättigt werden, ohne die Methanol-Stufe zu berühren.

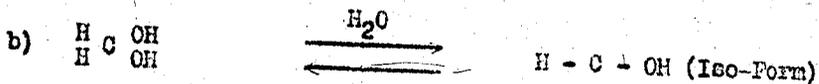
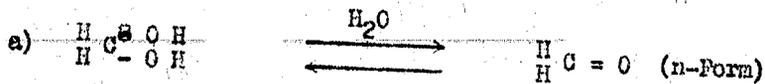


Formaldehyd und Methanol wurde bekanntlich von Fr. Fischer nur qualitativ nachgewiesen. Ebenfalls gefundene geringe Mengen an CO können darauf beruhen, dass die Hydrierung des CO_2 mit nur einem Mol H_2 zur Ameisensäure in Nebenreaktion stattgefunden hat.



Die Methanbildung bei der CO_2 -Hydrierung und während der Anfahr-Periode des Fischer-Kontaktes mit Synthesegas hat also die gleiche Ursache: Entstehung des $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Körpers, und zwar einmal durch H_2 -Anlagerung an CO_2 , andererseits durch gleichzeitige Anlagerung von H_2 und H_2O an CO.

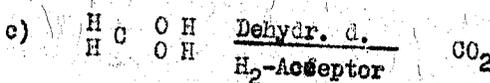
Besitzt nun der Kontakt beim System der CO-Hydrierung genügend Dehydratisierungsvermögen, so kommt es innerhalb norm. Ström.-Geschw. gar nicht zur Wasseranlagerung, sondern es wird ausschliessl. Iso-Formaldehyd gebildet. Sind dieselben Kontakteigenschaften bei der CO_2 -Hydrierung vorhanden, so muss das Formaldehyd-Hydrat trotzdem entstehen, dann aber mit dem wasserfreien Aldehyd in Gleichgewichtsreaktion treten:



Dabei ist das Gleichgewicht fast vollkommen zur rechten Seite hin verlagert.

Die Frage ist nun, nach welcher der beiden Gleichungen diese Dehydratisierung erfolgt. Kommt es zur bevorzugten Bildung gasartiger Körper, so verläuft der Prozess unter asymetr. H_2O -Abspaltung über n-Formaldehyd, bei überwiegend flüss. Prod. dagegen gemäss Gl.b) über Iso-Formaldehyd.

Ist nun aber der Vorgang der Bildung flüss. KW. bei der reinen CO₂- bzw. gemischten CO/CO-Hydrierung einmal eingeleitet, so wirken die intermediär entstehenden C-C-Doppelbindungen in der unter Kap. 3.) angegebenen Weisedehydrierend auf noch unveränderte Formaldehyd-Hydrat-Moleküle:



Nach Gl.c) vollzieht sich dann eine Kreislauf-Reaktion CO₂ — CO₂, die eine weitere Umsetzung der Kohlensäure in sich selbst hemmt (bevorzugt durch hohe Ström.-Geschw. gemäß früher angeführten Gründen).

Entsprechend Gl.d), die im Effekt den umgekehrten Fall einer Konvert. darstellt, würde an und für sich der indirekte Umsatz von CO₂ über CO zu flüss. KW. begünstigt erscheinen. Durch die intermediäre Bildung von Fettsäuren tritt aber in bekannter Weise dann wieder eine Übersäuerung des Kontaktes ein, die eine mehr oder minder starke Drosselung der CO-Hydrierung verursacht und eine Umwandlung von CO₂ über Formaldehyd-Hydrat nur noch zu CH₄ zulässt.

Die CO₂-Umsetzung zu höheren KW. an norm. Fischer-Kontakten kann also selbst bei gutem Entwicklungs-Zustand der letzteren nur in beschränktem Maße erfolgen.

Soweit sie bei gleichzeitiger CO-Hydrierung in der II. Stufe durch H₂O-Abspaltung aus Formaldehyd-Hydrat zustande kommt sind keinerlei schädigende Wirkungen damit verbunden. Wird sie aber durch Dehydrierung des Formaldehyd-Hydrats, d.h. indirekt über CO, hervorgerufen, so ist das ein durchaus unerwünschter Vorgang, der vornehmlich bei niedrigen Ström.-Geschw. (Umwandlung des H₂C=O-Körpers) periodisch ausgelöst wird. Ist nämlich der Prozess bei vorwiegender Methan-Entwicklung angelangt und hat eine Zeit lang gelaufen, so verschwindet die Übersäuerung, der Kontakt erholt sich und die Umsetzung von CO zu höheren KW. beginnt aufs neue, womit auch gleichzeitig die Dehydrierung wieder in Gang kommt usw.

Eine Gegenüberstellung der Tatsache, dass die CO-Hydrierung bei zu hohen Ström.-Geschw. zur Konvertierung neigt, andererseits aber bei zu niedriger Ström.-Geschw. durch CO₂-Hydrierung Fettsäuren entstehen können, zwingt bei einem Fahren in II. Stufe dazu, den Ofen auf mittlere Belastung einzustellen.

Das relativ günstige Ergebnis der CO₂-Hydrierung zu höheren KW. an Zwei- und Mehrstoff-Kontakten auf Basis Fe beruht darauf, dass die über 200 liegenden Versuchstemp. eine bedeutende Verstärkung des Kondensations-Vermögens gegenüber tiefen Temp. hervor rufen, während gleichzeitig das Hydriervermögen des Systems unverändert bleibt. Die CO₂-Hydrierung an Ruthenium-Kontakten wird später noch kurz gestreift.

001054

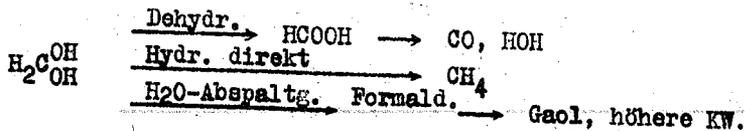
Die in diesem Zusammenhang entwickelten Anschauungen über den Chemismus der CO-Hydrierung einschl. aller Begleiterscheinungen sind als vollgültig für die Normaldruck-Synthese zu betrachten. Für die Mittel-
druck-Synthese ist der alleinige Reaktions-Verlauf in der dargestellten Weise nicht ausreichend, da der druckbegünstigten Entstehung von Methanol als intermediärem Zwischenprodukt Rechnung getragen werden muss. Dies gilt besonders für den normalen Betriebs-Zustand, in welchem der Kontakt den bekannten Ausgleich bezügl. seines Hydrier- und Dehydratisierungs-Vermögens vollzogen hat.

Soweit in der idealen Betriebs-Phase primär entstehende HC-OH-Moleküle einer Eigenkondensation entgehen, müssen dieselben unter den druckbegünstigten Reaktionsbedingungen einer fast einschl. H₂-Absättigung zustreben. Bei Erreichung der Methanol-Stufe erfolgt dann der restliche Kondensations-Ablauf zwischen gesättigten CH₂OH-Teilchen, wobei diesen im status nascendi ein besonders aktivierter Zustand zuzuschreiben ist.

Während der Entwicklungs-Periode des Kontaktes ist die Tendenz zu Kond.-Reaktionen erst sehr schwach ausgeprägt und die CO-Hydrierung verläuft fast ausnahmslos und ungestört zum Methan, wobei Methanol als Zwischenstufe durchlaufen wird. Formaldehyd-Hydrat dürfte hierbei in nur geringerem Maße entstehen, da das Hydrier-Bestreben gegenüber der Hydratisierung im 10 Atü-System nicht nur im Verhältnis der Partialdrücke von H₂- und H₂O-Dampf, sondern in einer Potenz derselben zum Ausdruck kommt.

Bei voll ausgebildetem Kontakt wird also die Ketten-Kondensation, wie oben bereits angedeutet, sowohl durch Aggregation von HC-OH- wie CH₂OH-Molekülen ausgelöst. Da aber die Reaktion zwischen Methanol-Teilchen nicht über die intermediäre Bildung ungesättigter C-C-Bindungen verläuft, ist die Möglichkeit zum Abbruch der Ketten bei dieser Kondensation nicht in dem Maße gegeben, wie bei der Umsetzung von HC-OH-Teilchen. Aus diesem Grunde ist die MD-Anlage durch einen ver-rängerten Anfall von Gasolen, dafür aber ein stärkeres Auftreten par-raffinischer Anteile gegenüber der ND-Anlage charakterisiert.

Infolge der behinderten Bildung von Formaldehyd-Hydrat und von C-C-Doppelbindungen während der Kondensation kann sich unter Druck die Konv.-Reaktion gleichfalls in nur beschränktem Umfang entfalten. Soweit durch CO₂-Hydrierung Aldehyd-Hydrat gebildet wird unterliegt dieses auch nur zum Teil der Dehydrierung, zumeist verwandelt es sich in Methan und höhere KW.



Die MD-Anlage hat also während des Betriebes weniger unter der Bildung von Fettsäuren zu leiden und genießt dadurch den Vorteil einer verlängerten Lebensdauer ihrer Kontakte im Vergleich zum ND-System.

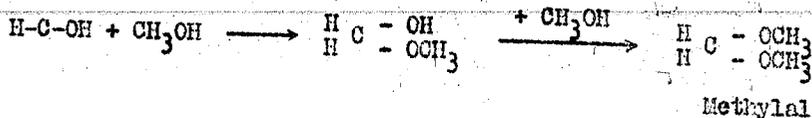
001055

In Übereinstimmung mit diesem Befund erwecken die in letzter Zeit vom K.W.I. veröffentlichten Versuche über CO-Hydrirung an Ruthenium-Kontakten unter höherem Druck besonderes Interesse. In lang anhaltendem kontinuierlichem Betrieb werden bei 200/100 atü 147 g kondensierbare KW. pro Nm³ Synthesegas gewonnen, was zu den praktisch negativen Resultaten bei Normaldruck im krassen Gegensatz steht. Der Erfolg beruht auf den bereits oben angedeuteten Umständen, wonach der Ablauf der Hydrir- und Hydratisierungs-Vorgänge des Systems im Verhältnis von Potenzen der H₂- und H₂O-Dampf-Partialdrucke beschleunigt wird. Dabei tritt hier die Hydratisierung fast vollständig in den Hintergrund. Die Tendenz zu Kondensations-Reaktionen ist dagegen sehr stark ausgeprägt (ebenfalls begünstigt durch die hohe Temp. von 200°), und diese wird durch das Fehlen von Konv.-Vorgängen auch nicht beeinträchtigt.

Die unter analogen Verhältnissen durchgeführte Hydrirung der Kohlensäure hat ausschl. Methan ergeben, weil das entstehende Formaldehyd-Hydrat viel schneller hydriert wird, als seine Spaltung in wasserfreien Aldehyd verläuft, von dem aus erst eine Bildung höherer KW. einsetzen könnte.

Bezgl. der unerwünschten CO₂-Hydrirung in Richtung: CO₂ — CH₂(OH)₂ — CO, H₂O — höhere KW. wird sich also die HD-Anlage innerhalb der Grenzen normaler Aufarbeitung viel resistenter erweisen als das ND-System. Eine Änderung der Verhältnisse, wenn der Partialdruck des H₂O-Dampfes den des H₂ weit übersteigt, ein Fall, der bei hoher Aufarbeitung im letzten Teil des Syntheserohres akut wird. Gebildetes Formaldehyd-Hydrat muss bei dem bestehendem H₂-Mangel dann sehr wohl der bekannten Dehydrirungs-Reaktion zugänglich sein. Gleichzeitig ist unter diesen Umständen auch eine Konvertierung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure möglich.

Als unmittelbare Folge der Konv.-Vorgänge in der Drucksynthese tritt eine neuartige Reaktion in Erscheinung, die eine Erklärung für diejenigen Fälle abgibt, in denen die praktische Mengemessung grössere Verluste gegenüber der analytisch berechneten Produktion aufweist. Unter dem Einfluss geringer Säuremengen, die bei der Konvert. von CO und Rekonvert. von CO₂ entstehen, neigen Aldehyde in Gegenwart von Alkoholen zur Acetalbildung gemäss folgendem Reaktionsmechanismus:



In analoger Weise werden aus den bei der Acyloin-Kond. anfallenden höheren Aldehyden in geringerem Masse auch die homologen Acetale des Methanols gebildet.

Diese aetherartigen Körper sind namentlich in ihren niederen Gliedern (Methylal) durch beträchtliche Wasserlöslichkeit ausgezeichnet, sodass sie zum grossen Teil von der Mengemessung nicht erfasst werden. Auf Grund ihrer Unbeständigkeit gegenüber stärkeren Säuren werden sie in den Abwasserkanälen in Aldehyde und Methanol gespalten.

301056

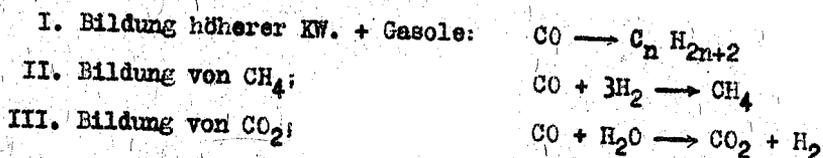
Die Acetalbildung in der MD-Anlage ist also normalerweise nur in den Fällen zu erwarten, wo die CO_2 -Kontraktion die des Stickstoffs merklich überträgt, kann aber auch eintreten, wenn infolge CO_2 -Auswaschung der Ablauf von Konv.-Vorgängen äußerlich nicht zu erkennen ist.

Im letzten Teil des Reaktionsrohres nähert sich der qualitative Verlauf der MD-Synthese infolge der stark gesunkenen H_2 -Konzentration fast vollkommen den Vorgängen der ND-Synthese. Soweit noch Methanol entsteht, wird dieses bei der geringen Aggregations-Möglichkeit die Bildung gesättigter Gasole verursachen, wobei auch Methan und Äthan entstehen kann.

Im übrigen ist natürlich in allen Fällen, wo in der Drucksynthese eine Bildung von Carbonsäuren erfolgt, auch eine teilweise Veresterung mit Methanol in Betracht zu ziehen.

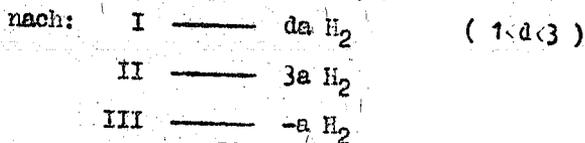
Die weiteren Ausführungen sind von dem Gesichtspunkt geleitet, analog dem in Abschnitt A (Konvertierung) angeführten Beispiel, den Verbrauch und die Entstehung gasförmiger Produkte in den wichtigsten Reaktionen der Fischer-Synthese nach Art chem. bzw. algebr. Gleichungen festzulegen und daraus additiv eine allgemeine Formel für die Zusammensetzung des Endgases zu erhalten.

Berücksichtigt werden folgende Teilvorgänge:

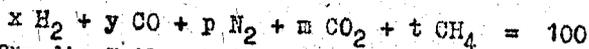


Nebenreaktionen wie Fettsäurebildung, C-Abscheidung, Entstehung wasserlösl. Prod. usw. werden wegen ihrer verhältnismässig geringen Anteilnahme und zur Vermeidung unnötiger Komplikationen vernachlässigt.

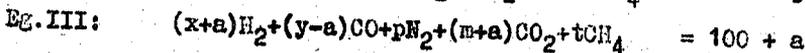
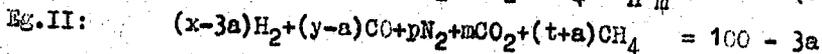
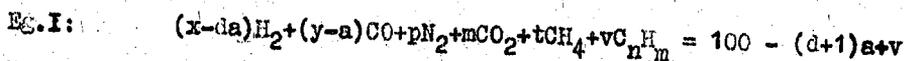
Bei einer Umsetzung von je a Molekülen CO in den obigen Grundreaktionen beträgt der Bedarf an Wasserstoff:



Ausgehend von einem Synthesegas:



lassen sich für die Teilreaktionen I, II und III folgende Endgasformeln aufstellen:



(In Bg. I sind unter vC_nH_m alle gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl grösser als 1 zusammengefasst, sodass t die Bedeutung für reines CH_4 beibehält.)

Nimmt man nun an, dass der CO-Umsatz in der Gesamtreaktion a Moleküle beträgt und die Anteilnahme der Teilreaktionen im Verhältnis I:II:III = (1-b-c):b:c erfolgt, so sind auch die Einzel-Endgase in entsprechender Weise mit (1-b-c), b bzw. c zu multiplizieren.

Durch Addition der so erhaltenen Endgase erhält man die Formel für das gesamte Endgas:

001058

Gl. 1

$$(x-ad+ab(d-3)+ac(d+1))H_2+(y-a)CO+pN_2+(m+ac)CO_2+(t+ab)CH_4+v(1-b-c)C_{nH_m}$$

$$100-a(d+1) + ab(d-2) + ac(d+2) + v(1-b-c)$$

Die Gleichung entspricht natürlich nicht der prozentigen Zusammensetzung des wirklichen Endgases, sondern gibt nur den aus 100 Volumteilen durch Kontraktion entstandenen Restbetrag des Gases wieder. Mit Hilfe des analytisch ermittelten Stickstoffwertes p_1 im Endgas lässt sich dann Gl. 1 auch in folgender Form schreiben:

Gl. 2

$$(x-ad+ab(d-3)+ac(d+1))H_2+(y-a)CO+pN_2+(m+ac)CO_2+(t+ab)CH_4+v(1-b-c)C_{nH_m}$$

$$= \frac{p}{p_1} 100$$

Gl. 3

$$100 - a(d+1) + ab(d-2) + ac(d+2) + v(1-b-c) = \frac{p}{p_1} 100$$

In analoger Weise können alle Summanden des allgemein formulierten Endgases über den Wert $\frac{p}{p_1}$ mit den zugehörigen Komponenten des analytisch ermittelten Endgases in Beziehung gebracht werden. Daraus folgt (unter Weglassung der chem. Zeichen):

$$\text{Gl. 4} \quad a = y - \frac{p}{p_1} y_1$$

$$\text{Gl. 5} \quad c = \frac{1}{a} \left(\frac{p}{p_1} m_1 - m \right)$$

$$\text{Gl. 6} \quad b = \frac{1}{a} \left(\frac{p}{p_1} t_1 - t \right)$$

$$\text{Gl. 6 a} \quad b = \frac{x - \frac{p}{p_1} x_1}{a(3-d)} + \frac{d+1}{3-d} c - \frac{d}{3-d}$$

$$\text{Gl. 7} \quad ad = \frac{x - \frac{p}{p_1} x_1 - 3ab + ac}{1 - b - c}$$

Die Gleichungen 4 - 6a besitzen weiter keine besondere Bedeutung, sondern enthalten nur die mathem. Beziehungen zur Berechnung von CO-Umsatz, CO₂- und CH₄-Neubildung.

$$\text{CO-Umsatz} = \frac{a}{y} = 1 - \frac{p y_1}{p_1 y}$$

$$\text{CO}_2\text{-Neubildg./CO-Ums.} = c = \left(\frac{p}{p_1} m_1 - m \right) : \left(y - \frac{p}{p_1} y_1 \right)$$

$$\text{CH}_4\text{-Neubildg./CO-Ums.} = b = \left(\frac{p}{p_1} t_1 - t \right) : \left(y - \frac{p}{p_1} y_1 \right)$$

Der CO-Umsatz, der für die Bildung der gesamten KW. verantwortlich ist, berechnet sich:

$$\frac{\text{CO-Umsatz}}{\text{KW.}} = \frac{y - \frac{p}{p_1} (y_1 + m_1) + m}{\text{KW.}}$$

Der Schwerpunkt der theoretischen Erörterungen über den Verlauf der Synthese beruht nun in der wichtigen Schlussfolgerung, dass bei idealer Kontaktentwicklung und genau abgestimmter Ström.-Geschw. des Synthesegases ein Betriebszustand möglich sein muss, bei dem alle unerwünschten Nebenreaktionen wie Konvert., Methan- und Gasolbildung usw. ausgeschlossen sind.

Praktisch wird dieser Zustand wohl nur angeähert zu erreichen sein, da die zur Feinregulierung jedes einzelnen Ofen-Aggregats erforderliche umfangreiche analytische Kontrolle nur innerhalb gewisser Fehlergrenzen dem tatsächlichen Synthese-Verlauf entspricht. Schwankungen des H₂-CO-Verhältnisses und der Temp. sowie Unterbrechungen durch Hydrierungen bzw. Extraktionen erschweren die Durchführung der analytischen Kontrolle dabei zusätzlich. Ausserdem ist eine strenge Konstanz der Ström.-Geschw. wegen der auftretenden Kontraktion (selbst unter Berücksichtigung aller dampfförmigen Reaktions-Prod.) nur in einem konischen, bzw. gegen das Ende verringerten Reaktions-Raum möglich.

Trotzdem muss aber bereits eine Annäherung an den idealen Betriebszustand eine erhebliche Verbesserung der Tonnen-Ausbeute an flüss. Prod. zur Folge haben.

Werden also in der Endgasgleichung 3) die Grössen b, c, v gleich 0 Null gesetzt, so nimmt diese folgende vereinfachte Form an:

$$\text{Gl. 8} \quad 100 - a(d+1) = \frac{p}{p_1} 100$$

001060

Nach entsprechender Umformung:

$$\text{Gl. 8 a} \quad d = \frac{100 \left(1 - \frac{p}{p_1}\right)}{a} - 1$$

Bei einer bestimmten Kontraktion ist also der H_2 -Verbrauch pro Mol CO (= da) durch den CO-Umsatz (a) festgelegt. Dieser funktionale Zusammenhang ist beiliegend für alle gebräuchlichen Kontraktionen zwischen 30 und 75 % in einem Diagramm graphisch ausgewertet.

Die praktische Handhabung des letzteren erfolgt nun so, dass man aus Synthese- und Endgas den H_2 - und CO-Verbrauch ermittelt und dazu die entsprechende scheinbare Ideal-Kontraktion abliest. Das arithmetische Mittel aus dieser und der aus dem Versuch sich ergebenden Kontraktion ist dann ungefähr die wahre Ideal-Kontraktion.

Die Größen d und a ergeben sich aus Gl. 4 bzw. Gl. 7, wobei in letzterer die Faktoren b und c gleich Null gesetzt werden müssen.

$$a = y - \frac{p}{p_1} y_1$$

$$d = \frac{x - \frac{p}{p_1} x_1}{a}$$

Das Diagramm bietet als graphisches Bild wohl eine geordnete Übersicht der Beziehungen zwischen CO- und H_2 -Verbrauch einerseits und der scheinbaren Ideal-Kontraktion andererseits. Bequemer ist es aber, die scheinbare Ideal-Kontraktion unter Benutzung von Gl. 8 a von Fall zu Fall direkt zu berechnen.

Durch Umformung von Gl. 8 a erhält man:

$$\text{Gl. 9} \quad x + y - \frac{p}{p_1} (x_1 + y_1) = 100 - \frac{p}{p_1} 100$$

$$\text{Gl. 9a} \quad \frac{100 - (x + y)}{100 - (x_1 + y_1)} = \frac{p}{p_1}$$

Die nach Gl. 9 a rechnerisch erhaltenen Kontraktions-Werte können nun in analoger Weise wie oben mit der praktisch gemessenen Kontraktion verglichen werden.

Die wichtigsten Rückschlüsse, die aus der gesamten vorliegenden Abhandlung gezogen werden können, sind in einem angegliederten kurzen Arbeitsprogramm berücksichtigt.

001061

Arbeitsprogramm.

1.) Klärung des Anfahrproblems bei der Synthese.

- a) Ist die Kontakt-Entwicklung mit Hilfe eines H_2/H_2O -Dampf-Gemisches unter Ausschluss einer CO-Umsetzung möglich?

Im Falle eines positiven Versuchsergebnisses muss der Entwicklungsvorgang grundsätzlich durch eine bestimmte P_h -Einstellung des Systems verursacht werden, wobei der Reduktionswert des Kontaktes nahezu vollständig erhalten bleibt. (Geringe NH_3 -Konzentrationen wirken unter diesen Umständen vielleicht zusätzlich beschleunigend.) Die Entwicklung in qualitativer Hinsicht ist dann auch nicht von einer besonderen Regulierung der Ström.-Geschw. abhängig. Wohl aber müssen hohe Ström.-Geschw. und höhere Temp. günstig im Sinne einer Verkürzung der Anlaufzeit wirken.

Eine solche Anfahrweise hätte den Vorteil einer gleichmässigen Entwicklung aller Kontakte zur optimalen Leistungsfähigkeit.

- b) Kommt die Kontaktentwicklung aufgrund einer gewissen Carbid-Bildung zustande?

Der Prozess verläuft dann, ausgehend vom Synthesegas, unter Eintritt der Primär-Reaktion $CO \rightarrow HC-OH$, die durch pyrolytische Sekundär-Vorgänge den Bedarf an Kohlenstoff deckt. Von der Carbid-Bildung dürfte in erster Linie die Oberfläche des metallischen Co betroffen werden. Da aber im normalen Betrieb das Hydriervermögen des Systems weitgehend erhalten sein muss, ist eine Umsetzung mit Kohlenstoff nur in sehr beschränktem Masse denkbar. Niedrige Ström.-Geschw. und Temp. würden in diesem Falle eine schonende Entwicklung des Kontaktes begünstigen.

- c) Wird die Kontakt-Entwicklung durch die Bildung von Metall-Carbonylen gefördert?

Die Wahrscheinlichkeit dafür ist sehr gering, weil die Labilität der Me-Carbonyle in chem. Hinsicht bekannt ist und dann eine stetige Veränderung der Kontakt-Oberfläche auch während des normalen Betriebes vorstatten gehen müsste. Ein solcher ständiger Wechsel ist aber bei einer Lebensdauer der Kontakte bis zu 9 Monaten und darüber hinaus unvorstellbar. Die Carbo-nylbildung muss also vielmehr als Anormalität betrachtet werden, die einen vergiftenden Einfluss auf den Kontakt ausübt.

- d) Ist die Kontakt-Entwicklung gleichzeitig von einer spezifischen P_h -Einstellung und einer Carbid-Bildung abhängig?

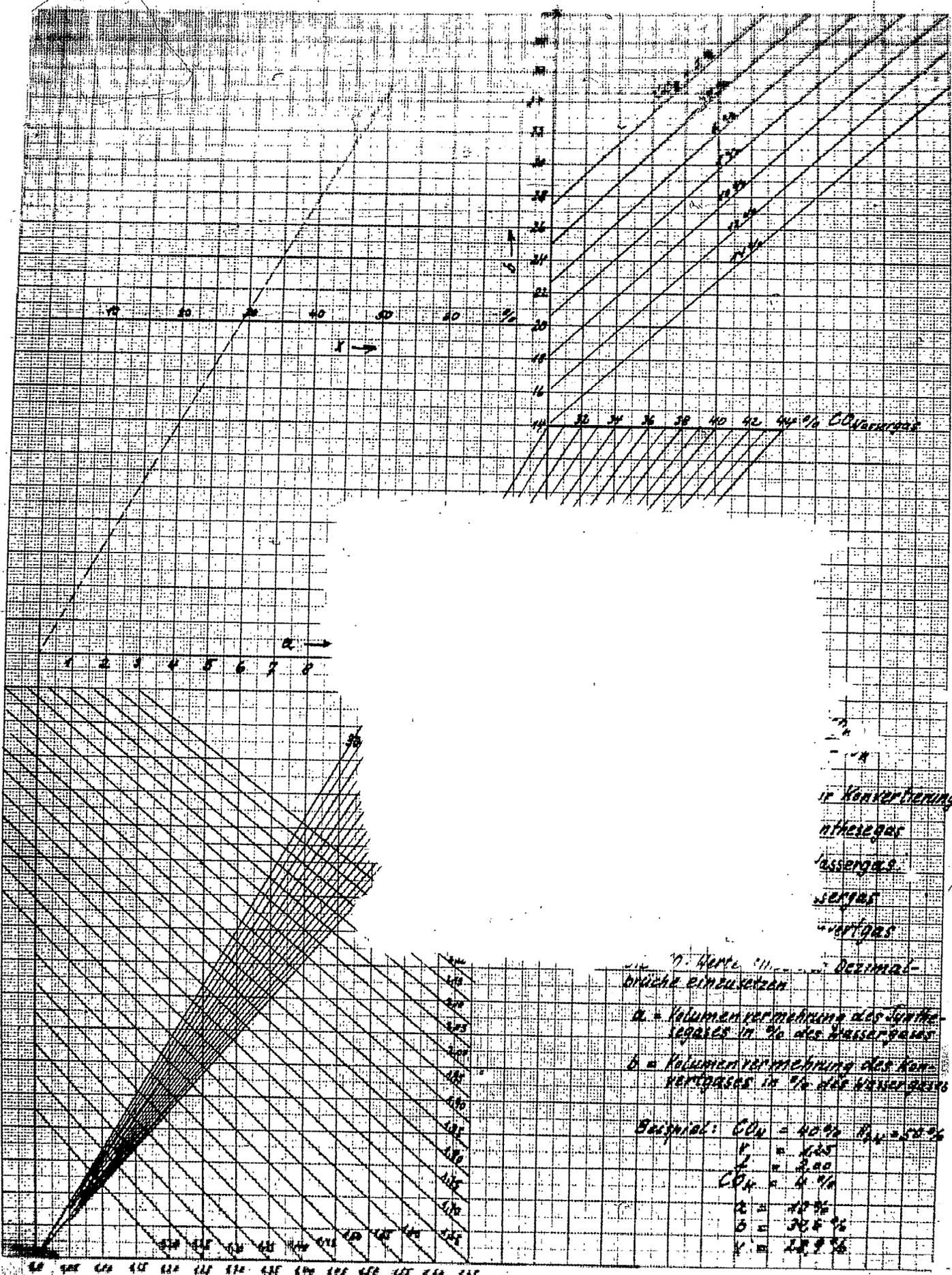
In diesem Falle empfiehlt sich entweder die Verwendung von Synthesegas mit Zusatz an H_2O -Dampf oder eine Beschickung mit Wasserstoff unter Zufügung variabler Mengen von Synthesegas und Wasserdampf, je nachdem bei welchem Verhältnis der zwei mögl. System-Veränderungen der günstigste Effekt hervorgerufen wird. Es ist auch denkbar, dass eine primäre H_2/H_2O -Dampf-Einwirkung unter nachfolgender Weiterentwicklung mit

Durchschrift

001062

Synthesegas die richtige Methode darstellt. Eine Entscheidung über die zu wählende Ström.-Geschw. bzw. Temp. kann dann gemäss a und b getroffen werden.

- 2.) Konstanthaltung des H_2/CO -Verhältnisses.
- 3.) Mögl. hohe CO_2 -Auswaschung vor Beginn der Synthese, ebenso weitgehende H_2O -Dampf-Kondensation nach Beendigung der ersten Stufe.
- 4.) Fortlaufende Kontrolle jedes einzelnen Ofens hinsichtlich der Belastung unter Einstellung der optimalen Kontraktion mit Hilfe des Diagramms oder der Gl. 9 a.
- 5.) Entscheidung darüber, ob ein neu angefahrener Ofen in der I. oder II. Stufe dem normalen Betrieb angegliedert wird, gemäss den unter Kap. 5 der Synthese-Theorie vertretenen Auffassungen



in Konvertierung
 Methanegas
 Wassergas
 Syngas
 Kohlenwasserstoffgas

"n" Werte "11" Dezimal-
 brüche einzuwerten
 a = Volumenvermehrung des Methan-
 gases in % des Wassergases
 b = Volumenvermehrung des Kohlen-
 wasserstoffgases in % des Wassergases

Beispiel: $CO_2 = 40\%$ $H_2O = 50\%$
 $V_1 = 1,125$
 $V_2 = 2,20$
 $CO_2 = 4\%$
 $a = 18\%$
 $b = 38,4\%$
 $V = 20,9\%$

