

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
Ber.Nr. 472/44a

001058
Leuna Werke, 10. 10. 1944

3979 - 30/4.02 - 78

Dr. Breywisch

Erfahrungen mit der halotechnischen Synol-Versuchsanlage Me 458

Sch.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Kontakt-Reduktion	1
Beschreibung der Anlage	1
Verlauf der Reduktion	1
Pattenhausengrude	2
Wasserstoffdruck	2
Zünden des Brenners	2
Trocknung des Kieselgels	2
Temperaturdifferenz im Kontaktbehälter	2
Wassergehalt des H ₂	2
Wasserabscheidung	3
NH ₃ -Bildung	3
Kieselgel	3
Abstellen	3
CO ₂ -Reinigung	3
Kontaktausbau	3
2. Syntheseanlage	3
Gas- und Produktweg	4
Druck- und Mengenregelung des Gases	4
Heißabscheidung	4
Korrosionsverhütung	4
Kaltabscheidung	5
NH ₃ -Kühler	5
Trennbehälter	5
Heizung und Kühlung der Öfen	5
Umlaufpumpen	6
Füllen und Entleeren der Öfen	6
Ofendichtung	6
Kontaktausbau	7
Anfahren, Unterbrechen, Abstellen	7
Plattenofen	7
Wasserkreislauf im Plattenofen	8
Ausbau des Kontaktes	8

	Seite
3. Druckwasserwäsche	8
Turmfüllung	8
Stand halten	9
Wasserregelventil	9
Turbine	9
4. A-Kohle-Anlage	9
Wirkungsweise	9
Ausdämpfen	10
Trocknen und Kühlen	10
Vorheizzer	10
Kühler	11
5. Destillation	11
Öldestillation	11
Befreien von Alkali	11
Destillation von Reaktionswasser	11
Vakuumdestillation	11
Kontrolle der Destillation	12
Rücklauf- und Sumpfpumpe	12
Dampfstrahler	13
6. Gegenwärtiger Stand der Synol-Synthese, geplante Weiterarbeit und Verbesserungen	13
I. Betriebsweise	13
A. Kreislauf-Betriebsweise	13
1. Konvertierung	13
2. Lebensdauer des Kontaktes und H_2O -Partialdruck	13
3. Erhöhung des Alkoholgehaltes	13
4. Wärmeabführung	14
5. Abscheidung der Produkte	14
Gasausnutzung	14
B. Kreislauf und Sumpfphase	14
II. Umsatz und Ausbeute	15
III. Kontakte	16
IV. Ofenbauart und verschiedene technische Einzelheiten	19

Es sollen im folgenden die Erfahrungen niedergelegt werden, die mit der Synol-Versuchsanlage gewonnen wurden. Dabei werden neben den Beobachtungen, die besonders für den Betrieb einer Synol-Anlage wichtig sind, auch solche allgemeiner Art gebracht.

Die Anlage besteht aus Kontakt-Reduktion, Syntheseapparatur, CO₂-Wäsche, A-Kohle-Anlage und Destillation. Die einzelnen Aggregate werden der Reihe nach besprochen.

1. Kontakt-Reduktion

Die Arbeitsweise geht aus der Skizze (Bild I) hervor. Änderungsvorschläge sind in den Aktennotizen über die "Erweiterung und Verbesserung der Reduktion" vom 6. 3. 1943 und "Reduktion von Eisenschmelzkontakt für eine 10 000-jato-Synolanlage" vom 2. 7. 43 behandelt worden.

Sehr reiner Wasserstoff (S-Gehalt $< 1 \text{ mg/m}^3$) tritt durch zwei umschaltbare auf 120° geheizte Pattenhausengrudetürme und einen Methanisierungssofen ein. Die Pattenhausengrude soll gegen eventuellen CO-Spuren in Methan verwandelt werden. Der Methanisierungssofen wurde später umgangen, ohne daß die Qualität der Kontakte eine Änderung zeigte. Der Wasserstoff tritt darauf in einen Kreislauf ein. In den Umlauf von 1 000 m³/h wurden 3 bis 5 % Frischwasserstoff/h eingeführt. Der Eintritt erfolgt von unten in Kieselgeltürme. Darauf werden der Reihenfolge nach durchströmt: 2 Kreiskolbengebläse (Leistung 1 050 m³ gegen ~ 90 mm Hg bei aufgeheiztem System), ein Vorheizzer (Sicromal 7), der Reduzierbehälter, ein Wasserkühler und ein NH₃-Kühler. Ein zweiter Kreislauf, der aus einem Gebläse (Leistung 300 m³) einem H.D.-Dampfvorheizzer, jeweils einem der Kieselgeltürme und einem Wasserkühler gebildet wird, bewirkt die Trocknung und anschließende Kühlung des beladenen Kieselgelturmes.

Im Folgenden werden der Verlauf einer Reduktion und die einzelnen Maßnahmen und Erscheinungen besprochen. Der Kontaktbehälter (Ø = 1 400 mm) wird mit ~ 500 Liter Schmelzkontakt (W.K.17), Korngröße 0,5 - 1 mm gefüllt. Der Kontakt ruht auf zwei Halbkreissegmenten, die um 2 nebeneinanderliegende Achsen nach unten kippbar angebracht sind. Auf diesen Segmenten liegt 0,3 mm-Gaze aus Bronze (Eisengaze wird schnell brüchig), die sorgfältig angepaßt werden muß, damit kein Kontakt vor der Reduktion durchfallen kann. Die Segmente ruhen auf Bolzen, die von außen angebracht bzw. entfernt werden können. Die Bolzen werden zur Abdichtung von aufschraubbaren Kappen verdeckt. Das Gewinde muß vor jeder Reduktion gut mit Graphit bestrichen werden, da es sonst bei der Reduktionstemperatur (450°) festbrennt. Darauf wird die Anlage mit CO₂ gespült. Die Gebläse werden angefahren. Da der Kreislauf für Wasserstoff berechnet ist, ist darauf zu achten, daß dabei die Gebläseumgänge

geöffnet und die Differenzdruckwaagen geschlossen sind. Nachdem 85 % CO_2 mit dem Orsatgerät bestimmt sind, wird auf den anderen Pattenhausengrudeturm umgestellt. Bei dem Betrieb der Oxoanlage wurde die Beobachtung gemacht, daß hochprozentige CO_2 aus Pattenhausengrude unter Umständen H_2 freimachen kann. Diese Tatsache müßte bei dem Bau einer neuen Anlage berücksichtigt werden, am besten vielleicht so, daß die Türme dauernd unter H_2 stehen und die CO_2 an der Saugseite der Gebläse in den Kreislauf gegeben wird.

Darauf wartet man erneut 85 % CO_2 ab. Dann erfolgt Umstellung auf H_2 durch ziehen der entsprechenden Blindscheibe. Es werden zu Anfang 50 m^3 H_2/h später während der Reduktion 30 m^3/h eingeführt und mit dem Ausgangsventil ein Druck von 500 mm H_2O gehalten.

Der einzuhaltende Druck wird zu Beginn zweckmäßig nicht zu niedrig angegeben, da durch die starke Schwankung in der Gasdichte der Ausgang häufig reguliert werden muß und durch Unachtsamkeit dabei leicht ein Unterdruck am Gebläseeingang entstehen kann.

Wenn der CO_2 -Gehalt auf 5 - 10 % gesunken ist und die Anlage bei abgestellten Gebläsen auf Dichtigkeit geprüft ist, werden die Umgänge der Gebläse geschlossen und der Brenner gezündet. Der Brenner wird vorher $\frac{1}{2}$ Stunde mit Stickstoff gespült. Die Zündung geschieht mit einer Gasflamme bei 6 mm Ausschlag für Gas und Wind. Der Kontaktbehälter wird in ~ 5 Stunden auf 450° geheizt. Dabei soll innen ein Windüberschuß vorhanden sein. Außerdem wurde N_2 zugesetzt. Es wurden stündlich Gasproben aus dem Vorheizer genommen, in denen mindestens 0,8 % O_2 gefordert wurden. Während dieser Zeit werden die Kieselgeltürme getrocknet.

Die Trocknung des Kieselgels läßt sich leicht durch ein registrierendes Widerstandsthermometer überwachen, das am Ausgang des Turmes in den Trockenkreislauf eingebracht ist.

Die Zeichnung (Bild II) gibt einen Multithermographenstreifen wieder. Man sieht einen Wendepunkt in der Mitte der Temperaturkurve, der davon herrührt, daß Wärme zum Desorbieren des Wasserdampfes verbraucht wird. Wenn die Temperatur wieder steil ansteigt, ist der Turm trocken und kann gekühlt werden, was durch Entspannen des Vorheizerdampfes eingeleitet wird. Diese Temperaturanzeige dient auch als Kriterium für die Beendigung der Reduktion. Wenn kein Wasser mehr anfällt, kommt der Wendepunkt in der Kurve in Fortfall.

Der Verlauf der Reduktion läßt sich noch an einem zweiten Merkmal erkennen. In der Skizze (III) sind aufgezeichnet I die Temperaturdifferenz zwischen Kontaktmitte und Kontaktbehälterausgang und II die Differenz zwischen Kontaktbehälter-Eingang und Kontaktmitte. Da die Reaktion endotherm ist, ist die Differenz II zunächst groß, um dann mit abnehmender Reaktion abzusinken, während I (zum Vergleich) konstant bleibt.

Der Wassergehalt des H_2 hinter dem Kieselgel bewegt sich zwischen 0,5 und 2 g/m^3 . Die Bestimmung wird am schnellsten und besten so ausgeführt, daß man das Gas durch eine Waschflasche

mit 50 cm³ Methanol leitet und den H₂O-Gehalt mit Fischer-Reagenz bestimmt. Dabei darf das Methanol bei ~ 1 g H₂O/m³ Gas bis zu 100 mg H₂O/50 cm³ CH₃OH aufnehmen.

Zu Beginn der Reduktion, die mit einer Belastung von 1 : 2 000 durchgeführt wird, fällt soviel H₂O-Dampf an, daß der Taupunkt des H₂-H₂O-Dampfgemisches über 40° liegt und daher ein Teil des Wassers hinter dem NH₃-Kühler, der den H₂ auf 40° herunterkühlt, anfällt. Es wird durch einen Syphon abgezogen. Der Hauptanteil des H₂O wird erst in dem Kieselgelturm zurückgehalten. Die Türme werden nach jeweils 2 bis 3 Betriebsstunden umgestellt. Beim Trocknen erhält man im Durchschnitt 10 Liter Wasser.

Da am Kontakt etwas NH₃ gebildet wird und dieses auch im Kieselgel zurückgehalten wird, ist das Wasser 0,5 bis 1 normal an NH₃.

Die Geltürme sind mit ~ 600 Liter Kieselgel B (4 bis 8 mm), das auf den 2 unteren von 3 vorhandenen Rosten liegt, und ~ 200 Liter Kieselgel A (2 bis 6 mm) auf dem oberen Rost gefüllt. Die ursprüngliche Füllung war so vorgenommen, daß das Gel A unten lag. Der Ausbau nach 23 Reduktionen zeigte, daß das Gel A im Gegensatz zu Gel B unwirksam geworden war.

Nach ~ 50 Stunden ist die Reduktion beendet. Der Brenner wird abgestellt und weiter mit Wind gefahren bis die Temperatur im Kontakt auf 500° gesunken ist. Dann wird langsam CO₂ in die Anlage gegeben. Diese Zugabe muß bei laufenden Gebläsen sehr vorsichtig geschehen, da CO₂ vom reduzierten Kontakt unter Abgabe einer beträchtlichen Adsorptionswärme aufgenommen wird. Die Kühler bleiben angestellt.

- Die CO₂ muß von H₂S gereinigt und durch Kieselgel getrocknet sein. Im kalten Zustand ist der Kontakt gegen Feuchtigkeit noch empfindlicher als im warmen. Die Befreiung von H₂S geschah durch ein angeteigtes, getrocknetes und dann auf Erbsengröße gebrachtes Gemisch von Leutmasse und Ton. Aus einem Gas mit 165 mg H₂S/m³ wurden 8,5 m³ von 1 Liter erbsengroßer Masse bei einer linearen Geschwindigkeit von 2,5 cm/sec. entschwefelt. Zum Regenerieren wurde die Masse mit N₂ gespült, der in laufend stärkerem Maße Luft zugemischt wurde, bis nach ~ 5 bis 7 Stunden nur mit Luft behandelt wird. Die Masse erwärmt sich dabei auf ~ 40 bis 50°.

Der Ausbau des Kontaktes geschieht unter CO₂. Am Kontaktbehälter wird ein Stutzen mit einem zweiten Schlauch angebracht. Durch Anbringung dieses beweglichen Schlauches, der mit wenig Spiel in die obere Öffnung des 150 bis 200 Liter fassenden Kontaktkübels paßt, geht der Kübelwechsel leichter vor sich als bei der zunächst vorgesehenen starren Verbindung. Die Befürchtung, daß hierbei Teile des Kontaktes mit Luft in Berührung kommen, erwies sich als unbegründet.

Die Aufbewahrung des Kontaktes geschah unter H₂-Druck (~ 250 mm H₂). In den Kübeln müssen Kontaktanteile, die direkt über dem Ablasshahn liegen, bei der Kontaktentnahme verworfen werden, da stets auch gegen den H₂-Überdruck Luft hineindiffundiert und geringste Spuren von O₂ den Kontakt unbrauchbar machen.

Syntheseanlage

Die Anordnung der Apparaturen ist in den Skizzen (Bild IV) und (Bild V) aufgezeichnet. (IV) gibt die ursprüngliche Anordnung wieder, während (V) das Bild der Anlage nach den letzten Änderungen zeigt.

Gas- und Produktweg

Das Synthesegas tritt durch eine Reduzierstation von oben in den Kontaktofen ein. Die Öfen fassen ~ 700 Liter Kontakt. Die beiden östlichen Öfen haben 15 mm Rohrdurchmesser, die westlichen 20 mm. Die Anzahl der Rohre beträgt $\sim 1\ 300$ bzw. ~ 700 Stück. Die Belastung betrug zwischen 1 : 150 und 1 : 500, der Umsatz 1 : 80 bis 1 : 150.

Die Druckregelung erfolgt durch ein Überströmventil hinter den Öfen, das durch Stickstoff gesteuert wird. Die Gasmenge wird durch das Eingangsventil (von 230 auf 20 ata) nach einer Gaswaage zwischen Eingangsventil und Ofeneingang von Hand gefahren. Das benutzte O-W-Gas (5 % CO_2 , 52 % H_2 , 43 % CO) gibt einen Joule-Thompson-Effekt, der immerhin so beträchtlich ist, daß die Reduzierstrecke bei Verwendung von wasserdampfgesättigtem Gas bei Außentemperaturen unter $\sim 15^\circ$ leicht einfriert und beheizt werden muß. In den Öfen wurden Kontakte bis zu einer Kornfeinheit von 0,3 bis 1 mm gefahren, ohne daß sich Schwierigkeiten durch Versetzung ergeben haben.

Bei der ursprünglichen Anordnung sollte das flüssige Produkt durch einen mit H.D.-Dampf beheizten Syphon in den mit einem Heizreiff beheizten Heißabscheider gehen, während das Gas durch einen Luftkühler heruntergekühlt werden und dann mit dem sich dabei abscheidenden Produkt in denselben Abscheider gehen sollte. Dabei ergab sich, daß der Syphon oft versetzt war und das flüssige Produkt in den Luftkühler hinaufgedrückt wurde. Andererseits mußte der Luftkühler mit Niederdruckdampf beheizt werden, da sich sonst die einzelnen Kühlrohre nacheinander versetzen. Der Grund dafür ist die Überdimensionierung des Kühlers für Synolbedingungen. In der später eingeführten Schaltung (V) geht das Flüssigprodukt zusammen mit dem Gas-Dampfgemisch in den Abscheider und von da von unten nach oben durch den Luftkühler.

Die Ausgangstemperatur des Kühlers wurde durch Luftregulierung auf $\sim 50^\circ$ gehalten. Die Gasgeschwindigkeit in dem Verbindungsrohr sowie im Kühler war gering genug, daß das abgeschiedene Produkt in den Abscheider zurücklaufen konnte. Bei der zweiten Anordnung ergaben sich keinerlei Schwierigkeiten mehr.

Aus dem Abscheider, der auf $\sim 100^\circ$ gehalten wurde, wurde das Reaktionsprodukt in den Heißtrennbehälter entspannt. Die Entspannung erfolgte zunächst durch einen Doppelkondenstopf, der sich aber nicht bewährte, da er sehr oft klemmte. Später wurde durch ein 5 mm-Nadelventil entspannt. Das Nadelventil soll auswechselbar und mit einem Umgang versehen sein. Wie aus (Bild V) hervorgeht, ragt das Produktentnahmerohr ~ 200 mm in den Abscheider hinein. Diese Anordnung wurde eingeführt, damit unten stets ein Wassersumpf vorhanden ist und somit kein Produkt in die Schaugläser gelangen kann.

Da von den Temperaturen ab, wo Wasser kondensiert (unter den normalen Bedingungen $< 130^\circ$), Korrosionen auftreten, wurde der Anlage an dieser Stelle Natronlauge zugeführt. Aus einem Laugevorratsbehälter, der unter ~ 25 ata H_2 -Druck stand, wurde 20 %ige NaOH (alle 6 Stunden 2 bis 8 Liter) durch ein Nadelventil in den Abscheider gegeben. Dabei läßt sich nicht vermeiden, daß gleich nach der Einspritzung der Alkaligehalt im Produkt etwas zu hoch liegt. Doch würde die kontinuierliche Einführung so geringer Mengen einer Flüssigkeit einen hohen apparativen Aufwand mit sich bringen. Die NaOH geht im Abscheider in Bikarbonat über. Der pH-Wert des Bikarbonats scheint jedoch zur Verhin-

derung von Korrosionen zu genügen. Jedenfalls traten nach Einführung der Laugezugabe keine Korrosionen mehr auf. Zur Kontrolle des Alkaligehaltes wird nach je 6 Stunden unten aus dem Abscheider eine Probe entnommen, zur Entfernung des CO_2 mit einem n/10-Säure-Überschuß 3' gekocht und darauf mit n/10 NaOH zurücktitriert. Das Rohr, durch welches das Produkt-Gasgemisch dem Heißabscheider zugeführt wird, taucht unter den Flüssigkeitsstand im Abscheider, um eine Durchmischung zu bewirken. Die Richtigkeit der Standanzeige muß täglich durch Absinken- und Ausgleichenlassen des Standes überprüft werden, da bei verstopfter Standanzeige das Produkt durch die ganze Apparatur wandern und unter Umständen bis in die A-Kohleanlage gelangen kann.

Das Gas geht darauf in einen Wasserkühler. Das durch die weitere Abkühlung ausgeschiedene Produkt läuft durch einen Syphon in den Kaltabscheider ab. Zwei Wasserkühler wurden während der gesamten Betriebszeit an Schweißnähten undicht, was wahrscheinlich auf Korrosionen zurückzuführen ist. Sonst wurden an den Kühlern keine Störungen beobachtet.

Von dem Wasserkühler geht das Gas durch einen NH_3 -Kühler zum Entspannungsventil, wo es auf einen Druck von ~ 1 200 mm H_2O (Abgas-Netzdruck) entspannt wird. Der Ammoniakstand im Kühler wird ähnlich wie bei einem Kondestopf durch einen Schwimmer gesteuert, der mit einer Nadel die ankommende NH_3 -Leitung (15 ata) öffnet oder schließt. Der NH_3 -Gasdruck wird für alle Kühler gemeinsam mit einem durch N_2 gesteuerten Entspannungsventil gehalten. Es ergab sich, daß sehr häufig flüssiges NH_3 bis in das Entspannungsventil gelangte. Die Vergrößerung des Schwimmkörpers bewirkte keine Verbesserung. Bei der Untersuchung wurde festgestellt, daß stets staubförmige Fremdkörper (wahrscheinlich Kontaktstaub von NH_3 -Herstellung) das Nadelventil versetzten. Man muß entweder ein Filter anbringen oder den Stand nach einem noch anzubringenden Standglas von Hand regulieren.

Das Produkt-Wassergemisch gelangt aus den Abscheidern in die entsprechenden Trennbehälter. Da die Produkte beim Eintritt in die Trennbehälter schäumen, mußten die Trichter (siehe Zeichnung) vergrößert werden. Das Produkt muß gleichmäßig in die Trennbehälter entspannt werden, damit nicht trotz der vergrößerten Trichter ein Überschäumen eintritt. Der Kalttrennbehälter arbeitet im allgemeinen gut. Allerdings setzt sich nach einiger Zeit immer noch etwas Wasser aus dem Öl bzw. Öl aus dem Wasser ab. Diese letzte Abtrennung wurde im Vorratstank vorgenommen. Im Heißtrennbehälter wurde keine gute Trennung von Wasser und Produkt erreicht. Das liegt in der Hauptsache an der Konsistenz des Produktes, das auch bei der Temperatur des Heißtrennbehälters (80 bis 90°), besonders wenn sich bei Alkaliwäsche noch Seifen bilden noch nicht leichtflüssig ist. Außerdem nimmt das Heißabscheider-Produkt wechselnde Mengen Wasser auf. Es wurden daher Öl und Wasser zusammen in die heizbaren Tanks gegeben. Die Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man das aus dem Synthesofen flüssig ablaufende Paraffin für sich abscheidet. Die Heizung der Standmessung von Heißtrennbehälter und Heißabscheider wurden mit Hochdruck-Dampf vorgenommen.

Die Heizung und Kühlung der Ofen erfolgt mit einem Diphenyl-Diphenyloxydgemisch, das den Ofen, einen Wasserkühler und einen

Höchstdruckdampfvorheizer im Kreislauf durchströmt. Ein Ofensystem faßt 3 m³ Diphenylgemisch. Das Gemisch wird aus einem heizbaren Vorratsbehälter (Inhalt ~ 2,5 m³) in zwei kleine Ausgleichbehälter gepumpt, die etwas höher als der Ofen liegen. Die Ausgleichbehälter sind mit Standgläsern versehen, so daß man die Füllung kontrollieren kann. Nach dem Einfüllen des Diphenyls entweicht in der ersten Stunde etwas Wasserdampf. Die Umlaufpumpen zeigen, wenn täglich die Fettbüchsen etwa eine Umdrehung angezogen werden, keine Störungen und fördern ~ 300 m³/h. Ein Aussetzen der Pumpe oder Abreißen des Flüssigkeitsstromes zeigt sich sofort daran, daß die oben und unten im Diphenyl gemessenen und durch einen Multithermographen registrierten Temperaturen auseinandergehen. Die oben gemessene Temperatur steigt steil an, während die untere abfällt. Der Ofen muß in diesem Falle sofort unter Wasserstoff gestellt werden. Der Vorheizer wurde zunächst mit Höchstdruckdampf, später als bei kleinen Kontaktkorngrößen bei tieferen Synthesetemperaturen gearbeitet werden konnte, mit Hochdruckdampf gespeist. Die Kühler setzen allmählich Kruste an. Sie wurden in der letzten Zeit bei Belastungen < 1 : 100 ganz herausgenommen, da eine Wärmebilanz ergab, daß ein Ofensystem eine Abstrahlung von 80 000 kcal zeigte gegenüber 45 000 kcal Wärmeentwicklung bei 700 Liter Kontakt und einem Umsatz von 1 : 100. Abgestellte Öfen müssen auf zweckmäßig ~ 50° gehalten werden, da das Diphenylgemisch bei 20° fest wird. Muß aus irgendwelchen Gründen der Diphenylkreislauf für längere Zeit abgestellt werden, so wird das Heizöl abgelassen.

Füllen und Entleeren der Öfen

Der Kontakt wird für längere Zeit stets unter H₂ aufbewahrt. Kurz vor dem Füllen wird ein Kontaktkübel (Bild VI) (Inhalt 150 bis 200 Liter) mit CO₂, die durch Lautamasse und Kiesegel behandelt ist (siehe Teil: Reduktion) gespült und unter CO₂-Druck durch eine Laufkatze über den oben offenen Ofen gebracht. Darauf wird die Kontaktverteilerspinne (Bild VII) angeschlossen. Der Ofen wird ~ 1 Stunde vorher unten geschlossen und durch einen zwischen Ofenausgang und Ausgangsschieber angebrachten Stutzen mit CO₂ gespült. Über die vier Rohrenden der Spinne werden Igelitschläuche gezogen, deren äußerer Durchmesser so gewählt wird, daß sie bequem in die Kontaktrohre des Ofens passen. Da die oberen ~ 400 mm der Kontaktrohre nicht vom Diphenyl umspült werden, darf diese Strecke nicht gefüllt werden, anderenfalls würde der Kontakt an dieser Stelle durchgehen und die Rohre zusetzen. Deshalb läßt man die Schläuche in die Rohre eine entsprechende Strecke hineinragen, die durch einen am Schlauch befestigten Drahttring, der beim Füllen auf dem Kontaktrohrtrand aufliegt, festgelegt wird. Ist ein Rohr gefüllt, was man an dem Aussetzen des Kontaktstromes fühlt, so wird der Schlauch an einer bezeichneten Stelle abgeknickt. Die unter dem Knick vorhandene Kontaktmasse rinnt noch in das Rohr. Während des Füllens tritt ein dauernder CO₂-Strom, den man durch eine mit Öl gefüllte Waschflasche kontrolliert, in den unteren CO₂-Stutzen des Kontaktbehälters ein. Die ersten ~ 500 cm³ Kontakt aus jedem Rohr der Spinne werden verworfen. Die Füllung von 1 300 Rohren dauert 8 bis 10 Stunden. Nach dem Füllen müssen die Rohre noch einmal abgetastet werden, da leicht einzelne Rohre vergessen werden.

Beim Aufsetzen des Ofendeckels muß besonders darauf geachtet werden, daß die Aluminiumdichtung gut liegt. Die Abdichtung

der relativ großen Ofenflansche mit Hilfe eines 6 - 7 mm starken Aluminiumringes zwischen Nut und Feder stellt keine ideale Lösung des Problems dar. Es muß dafür gesorgt werden, daß keine zu häufigen Druck- oder Temperaturschwankungen auftreten; denn nach jeder derartigen Schwankung muß die Flanschverschraubung weiter angezogen werden, wobei der Ring sich immer mehr abplattet. Wenn ein gewisser Grad der Abplattung erreicht ist, ist der Ofen meist nicht mehr dicht zu bekommen. Es wurde schon vorgeschlagen, 2 tiefe Nuten mit einem darin eingeklemmten Eisenring zu verwenden oder die Dichtung durch Schweißen herzustellen. Bei einer Neukonstruktion muß diese Frage nochmals aufgegriffen werden.

Nach dem Entspannen des Gases wird die Ofentemperatur auf 125° gesenkt und die Anlage mit CO₂ gespült. Darauf wird durch die Öffnung des oberen Deckelflanschen 1 m³ einer Fraktion von etwa 140 bis 250° eingepumpt, um den Kontakt durch Extraktion von Paraffin zu befreien. Das Produkt ist in etwa 1/2 Stunde durchgelaufen und wird durch den CO₂-Stutzen (V) abgelassen. Das Trocknen und Inertisieren des Kontaktes erfolgte mit technischem N₂ bei 300° oder mit Wasserdampf bei 110° mit anschließender N₂-Behandlung. Der Kontakt muß dann ausgebohrt werden. Am besten eignen sich Stahlstangen mit einer Lancette-Spitze. Die Ausbaupzeit für 1 300 Rohre betrug ~30 Arbeitsstunden. Nach dem Ausbohren werden die Rohre mit einer Drahtbürste durchgezogen.

Anfahren, Unterbrechen und Abstellen

Nach dem Füllen (siehe oben) wird das Ofensystem drucklos mit Wassergas gespült. Dann geht man langsam auf Druck und heizt den Ofen auf 170°. Darauf wird die Temperatur nur noch 2°/Stunde erhöht, bis die gewünschte Kontraktion (durch CO₂-Bestimmung verfolgen) erreicht ist. Diese Bedingungen gelten zunächst nur für den Schmelzkontakt W.K.17. Die Temperatur wird am besten durch das Dampfeinlaßventil am Diphenylvorheizer reguliert, womit man einen bestimmten Dampfdruck im Vorheizer hält oder kann durch Heben und Senken des Wasserspiegels im Kühler mit einem Syphon vorgenommen werden. Eine Änderung wirkt sich in der Regel erst nach ~10 Minuten aus.

Während der Fahrzeit muß auf jeden Fall vermieden werden, daß das Synthesegas auf dem Kontakt stehen bleibt, da es sich sonst zu weitgehend umsetzt und der entstehende Wasserdampf den Kontakt schädigt. Aus diesem Grunde sind am Gaseingang Stutzen für H₂-Anschluß angebracht. Der H₂ wird aus einer 200 atü-Leistung über ein Reduzierventil angeliefert. Der H₂-Druck soll etwas über dem Synthesedruck liegen. Muß die Synthese aus irgend einem Grunde unterbrochen werden, so wird das Gaseingangsventil geschlossen und gleich darauf das Wasserstoffventil geöffnet, so daß bei gleichbleibendem Druck das Synthesegas durch Wasserstoff verdrängt werden kann. Man überwacht nun den CO₂-Gehalt am Gasausgang und schließt das Ausgangsventil, wenn der CO₂-Gehalt unter 0.5 % gesunken ist. Da der Ofen jetzt keine Reaktionswärme mehr abgibt, muß der Dampfdruck allmählich soweit erhöht werden, daß die Ofentemperatur sich möglichst nicht ändert. Druck- und Temperaturschwankungen sind zu vermeiden, da der Ofen dadurch leicht undicht wird. Nach jeder größeren Druck- oder Temperaturänderung muß auf Dichtigkeit geprüft werden.

Plattenofen

Der Plattenofen war nur 14 Tage in Betrieb und mußte dann wegen undichter Kühlrohre abgestellt werden. Später wurde an der Umstellung auf Kreislauffahrweise gearbeitet. Das Kühler- und Abschei-

dersystem gleicht dem bei den Röhrenöfen beschriebenen. Anstelle des Luftkühlers ist ein Wärmeaustauscher eingebaut. Zwischen Wärmeaustauscher und Ofen ist noch ein Höchstdruckdampf-Vorheiz-er geschaltet. An beiden Aggregaten wurden keine außergewöhnlichen Beobachtungen gemacht. Der Ofen enthält ein ausziehbares Plattenpaket (3 . 1 . 1), das von einem Kühlrohrsystem durchzogen ist (Bild VIII). Die einzelnen Platten haben einen Abstand von 7 mm und eine Stärke von 1,65 mm. Das Füllen erfolgt durch drei große Flanschen, während von unten ähnlich wie bei den Röhrenöfen beschrieben CO₂ eingeleitet wird. Die beiden gerade nicht benutzten Flanschen werden abgedeckt, um größeren CO₂-Verbrauch zu vermeiden. Vor dem Einschieben des Plattenpakets muß auf den Rand ein Kragen aufgesetzt werden, damit beim Verteilen des Kontaktes nichts über den Rand abfällt. Die Verteilung des Kontaktes geschieht am besten mit rechteckigen Holzplatten verschiedener Größe, an denen verschieden lange Stäbe befestigt werden. Das Füllen ist dann einfach und in wesentlich kürzerer Zeit als beim Röhrenofen durchzuführen.

Beim Gasaufpressen zeigte sich, daß der Ofen wegen der großen Flansche noch schlechter dicht zu bekommen ist als die Röhrenöfen. Eine andere Art der Abdichtung wäre sehr wünschenswert.

Vor dem Anfahren wird der Ofen unter Wasserstoffdruck gestellt und der Kühlwasserkreislauf (auf der Zeichnung rot) durch Ein-düsen von Höchstdruckdampf bei A in Gang gebracht. Der Kreislauf wird von Kühlsystem und Dampfsammler gebildet. Die umgewälzte Wassermenge wird durch eine Meßscheibe gemessen. In dem Dampfsammler ist eine Kühlschlange, die mit Saalewasser gespeist wird. Der Ausdampfsammler muß öfters nach oben entspannt werden (durch N), damit sich keine Inertgase ansammeln. Die Kühlanlage wurde mit bestem Erfolg automatisch durch einen Siemensregler gefahren. Ein flüssigkeitgefüllter Thermokühler im Kühlkreislauf steuert dabei die Saalewassermenge für den Dampfsammler. Die Temperaturschwankungen betrugen bei Verwendung des Reglers nur $\pm 1^\circ$.

Die Behandlung des Kontaktes vor dem Ausbau unterscheidet sich kaum von der beim Röhrenofen: Er muß extrahiert werden, ehe der linke Flansch entfernt ist, da der Zwischenflansch nicht genügend abgedichtet werden kann. Der Ausbau des Kontaktes ist schwierig und, obwohl der Kontakt relativ locker war, langwieriger als beim Röhrenofen.

5. Druckwasserwäsche

Die Druckwasserwäsche wurde nur kurze Zeit betrieben. Nach dem neuesten Stand der Erkenntnis scheint es fraglich, ob die Entfernung der CO₂ aus dem Synthesegas notwendig ist. Die Skizze (Bild IX) gibt einen Überblick. Es wurde nur der nördliche Turm verwendet. Der südliche Turm ist in der Skizze nicht berücksichtigt. Der Gaseingang liegt bei A. Der Turm ist mit Raschigringen gefüllt. Der untere Teil des Turmes wurde nach den ersten Ausprüfungen mit großen Steinen gefüllt, da sich sonst durch den entstehenden Sog Wirbel bilden. Besser ist das Einbringen eines Eisenkreuzes. Raschigringe wurden hier deshalb nicht verwendet, weil befürchtet wurde, daß die relativ leicht zerbrechlichen Ringe zu Verstopfungen Anlaß geben könnten. Das Gas verläßt den Turm oben über einen Abscheider. Die mitgerissene Wassermenge betrug nur einige cm³/Stunde.

Das Kesselwasser wird durch eine von einer Turbine angetriebene Kreiselpumpe über einen Kühler oben auf den Turm gegeben. Der Kühler wurde später eingebaut, nachdem sich ergeben hatte, daß die Temperatur im Kreislaufwasser bis zu 43° anstieg. Auch nach Einbringen des Kühlers wurden Temperaturen von 20° nicht unterschritten. Diese Schwierigkeit tritt auf, da eine Belüftung des Wassers in einem Kühlturm und die damit verbundene Abkühlung durch direkte Verdampfung nicht vorgesehen ist. Die Mengenregelung erfolgt durch das Ventil B. Das Wasser wird durch ein automatisches Regelventil entspannt und gibt seine CO₂ in dem Behälter C ab, der gleichzeitig als Ansaugbehälter für die Kreiselpumpe dient. Zu dem Ansaugbehälter ist zu sagen, daß seine Form (kleiner Durchmesser, große Höhe) nicht zweckmäßig ist. Es besteht die Gefahr, daß noch nicht völlig ausgegastes Wasser von der Pumpe angesaugt wird, da der Weg vom Eintrittrohr in den Behälter zum Ansaugrohr für die Pumpe sehr kurz ist. Das aus C entweichende Gas wird durch Gasuhren gemessen. Vor den Gasuhren ist ein Wasserabscheider angebracht. Der Behälter ist durch eine Platzscheibe gesichert. Bei D ist außerdem ein Schauglas angebracht, welches das Durchschlagen kleiner Gasmengen anzeigt.

Die Standhaltung im Turm erfolgte zuerst durch einen Schwimmer. Es zeigte sich jedoch, daß dieser zu hart arbeitete, so daß das System dauernd pendelte. Später wurde der Regler (X) eingebaut, der auf die Druckdifferenz zwischen B und C reagiert. Das Haarnadelrohr A soll verhindern, daß Wasser in den Raum rechts vor der Membrane eindringt. Das läßt sich aber im Verlauf einer längeren Fahrzeit nicht immer ganz sicher verhindern. Daher muß zweckmäßig noch ein Überlaufgefäß (X gestrichelte Linie) eingebaut werden. Das Regelventil ist ein druckentlastetes Zylinderventil (XI). Die zur Entlastung dienenden Bohrungen a erwiesen sich im Anfang als zu klein, so daß das Ventil nicht ganz schloß, sondern von dem beim Schließen ansteigenden Differenzdruck wieder geöffnet wurde.

Die Kreiselpumpe wird durch eine H.D.-Dampfturbine angetrieben. Die Turbine verbraucht ca. 1,5 to Dampf, der während der ersten Zeit über Dach gefahren wurde. Später wurde der Abdampf in eine ND.-Dampfleitung gegeben. Dabei muß beobachtet werden, daß der Druck hinter der Turbine 2,5 at nicht übersteigt. Wichtig ist die dauernde Kontrolle der Turbinenlage, deren Temperatur 60° nicht übersteigen soll. Vor dem Anfahren muß das Gehäuse sowie die ankommende H.D.-Dampfleitung sorgfältig entwässert werden.

Mit der Anlage läßt sich eine Auswaschung nur bis zu etwa 4 % herunter erzielen, da das Wasser nicht durch einen Rieselturm belüftet oder sonst mit einem Inertgas behandelt wird. Ein solches nur ausgegastes Wasser enthält immer noch ~1 700 mg CO₂/Liter gegenüber ~6 mg bei Belüftung.

4. A-Kohle-Anlage

Die Wirkungsweise wird durch die Zeichnung (Bild XII) erläutert. Die vier Türme werden der Reihe nach beladen, ausgedämpft, gekühlt und getrocknet. Das Trocknen und Kühlen wird mit Synthesegas vorgenommen, das von der Abgasleitung auf die Saugseite eines Gebläses geführt wird und von dort im Kreislauf durch einen Hochdruckdampfvorheizer den zu trocknenden Turm, einen Wasserkühler und den zu kühlenden Turm in die Abgasleitung zurückgeht.

Das von den Synthesöfen ankommende Gas geht von unten nach oben durch einen Turm. Die Beladungszeit für das Abgas von drei Synthesöfen betrug im allgemeinen 24 Stunden. Nach dem Verlassen der A-Kohle-Anlage wurde das Abgas durch einen Drehkolbenmesser gemessen. Der Drehkolbenmesser zeigte auch nach mehrfacher Überholung ~ 5 bis 7% zu wenig an. Später wurde das Abgas vor der A-Kohle mit einer Meßscheibe gemessen. Der Druck des Abgases wird registriert.

Das Ausdampfen wird mit Hochdruckdampf von oben nach unten vorgenommen. Das Dampfeingangsventil wird $\frac{1}{2}$ bis 1 Umdrehung geöffnet, so daß der Dampf in 10 bis 15 Minuten durch den Turm hindurchgetreten ist. Nach 20 Minuten kann das Dampfeingangsventil weiter aufgedreht werden. Die Hauptmenge des Produktes fällt innerhalb von 10 Minuten an. In jedem Turm befindet sich oben und unten je ein Widerstandsthermometer. Die Temperaturen werden auf einem Multistreifen (XIII) geschrieben. Der Streifen gestattet es, die Vorgänge beim Ausdampfen, Trocknen und Kühlen zu beobachten. In dem Beispiel wird um 7 Uhr der Turm B ausgedämpft. Die obere Meßstelle (I) steigt steil an. Nach ~ 10 Minuten ist auch die untere Meßstelle (II) auf Temperatur. Es wird ~ 3 Stunden ausgedämpft. Produkt und Wasser werden niedergeschlagen und durch eine Florentinerflasche getrennt. Das anfallende Gasöl geht von einem Syphon (A) in die Eingangsleitung zurück oder in die Abgasleitung. Der Syphon ist in der Länge etwas knapp bemessen. Gibt man zu Beginn viel Dampf auf den Turm, so schlägt er bei dem nach 5 bis 10 Minuten einsetzenden Gasölstrom leicht durch.

Auch die Trocknung und Kühlung lassen sich an Hand des Multistreifens verfolgen. Der Gasstrom geht in beiden Fällen von unten nach oben in die Türme. Wenn die obere Meßstelle (I) auf Temperatur ist, ist die Trocknung beendet (~ 2 Stunden). Die Kühlung (III) und (IV) ist, wie aus den Streifen hervorgeht, nach $\sim 1 \frac{1}{2}$ Stunden beendet. Der getrocknete Turm wird am folgenden Tage gekühlt.

Nach dem Ausdampfen wird der Turm getrocknet und der am Vortage getrocknete Turm gekühlt. Das Gebläse hat wassergekühlte Stopfbüchsen, die leicht undicht werden. Nach eintägigem Stehen befindet sich stets Wasser in dem Gebläse-raum, das vor dem Anfahren durch unten angebrachte Stutzen entfernt werden muß. Außerdem müssen die Lager dieses Gebläses laufend auf Erwärmung kontrolliert werden. Das Gebläse hat sich schlecht bewährt. Reparaturen sind häufig durchzuführen, und es ist nicht gelungen, den Gasraum völlig abzudichten. Vor und hinter dem Gebläse wurden Zentrifugalabscheider eingebaut, um im Gas vorhandenen A-Kohle-Staub vor und Wasser hinter dem Gebläse abzuscheiden. Für die Abscheidung des Kohlenstaubes genügt auch ein weiterer Beruhigungsraum. Der Abscheider hinter dem Gebläse ist dadurch bedingt, daß die Stopfbüchsen nie völlig dicht sind.

Es wurde versucht, ein Kreiskolbengebläse der Reduktionsanlage dafür einzusetzen. Dieses Gebläse erwies sich jedoch als ungeeignet, da in dem Kreislaufgas immer etwas A-Kohlestaub vorhandenen ist, der den kleinen Spielraum zwischen Kreiskolben und Wandung schon nach kurzer Laufzeit versetzt.

Der Hochdruckdampfvorheizer hinter dem Gebläse darf nicht mit Schlackenwolle isoliert werden. Es zeigten sich einige Male kleine Undichtigkeiten an den seitlichen Dampfkästen. Die feuch-

• 001071

te warme Schlackenwolle gibt stark korrodierend wirkende Stoffe ab.

Der Kühler, welcher hinter den zu trocknenden Turm geschaltet ist, erwies sich als für die zu Beginn der Trocknung auftretende Spitze zu klein, so daß in der ersten Minute warmes, wasserdampfgesättigtes Gas in den zu kühlenden Turm kommt, wie auch aus dem Multiastreifen hervorgeht. Dieser Umstand wirkte sich jedoch nicht nachweisbar nachteilig aus.

5. Destillation

Die Zeichnung (XIV a und b) gibt einen Überblick über die Destillationsanlage. Die Blase hat einen Inhalt von 30 m³. Der Durchmesser der Kolonne beträgt 600 mm. Die Heizung erfolgt durch 2 Rohrbündel mit Höchstdruckdampf.

Bei der Destillation von Syntheseöl wurde die Blase vom Tanklager aus mit ~ 20 m³ gefüllt. Meist hat sich aus dem Öl noch etwas Reaktionswasser abgesetzt, welches zunächst abgelassen wird. Darauf werden das Gasol und leichtflüchtige Produktanteile bis zu einer Übergangstemperatur von 80° abdestilliert. Das Gasol soll in einer späteren Anlage durch Stabilisieren gewonnen werden.

Das in der Blase befindliche Produkt enthält noch Alkali von der Neutralisation und wird von diesem durch einmaliges Waschen mit 1 bis 2 m³ Wasser bei 80° weitgehend befreit. Dem Wasser werden 20 % eines Destillats, bestehend aus Methanol, Aceton, Athanol mit Beimengungen von Kohlenwasserstoffen zugesetzt, das bei der Destillation von Reaktionswasser bis zum Zerfall des Destillats in zwei Schichten gewonnen wird, um Emulsionsbildung zu verhindern. Das Gemisch wird eine Stunde in der Blase umgepumpt. Dann läßt man absetzen, zieht das Wasser aus der Blase ab und gibt es zum Reaktionswasser in das Tanklager. Durch diese Maßnahme wird das Produkt soweit von Alkali befreit, daß der Stockpunkt des nach dem Abdestillieren im Vakuum zurückbleibenden Paraffinsumpfes, der mit dem Alkali 130 - 170° betragen kann, auf 90 - 120° herabgesetzt wird. Damit wird die Gefahr des Erstarrens in der Blase bedeutend vermindert. Darauf wird bis zu einer Übergangstemperatur von 80° Öl und Wasser, das noch im Produkt gelöst ist, gemeinsam abdestilliert. Dann wird der Rest des Wassers dadurch entfernt, daß man es durch einen schwenkbaren Syphon a (auf XV b) aus dem Destillatfallbehälter abzieht, während das Öl, welches durch die Leitung b in einen zweiten Behälter abläuft, auf den Kopf der Kolonne zurückgegeben wird. Der Stand in dem zweiten Anfallbehälter kann durch Umschaltung in demselben Schauglas im Bedienungsraum verfolgt werden. Der Syphon zum Abziehen des Wassers wurde schwenkbar ausgeführt, da das Dichteverhältnis von Öl zu Wasser nicht konstant bleibt. Ist das Wasser abdestilliert, so wird der zweite Behälter wieder ausgeschaltet.

Für die Destillation von Reaktionswasser läßt sich, wenn bei steigender Übergangstemperatur Zerfall des Destillats in zwei Schichten eintritt, die Hilfsanlage so umschalten, daß das Öl bei geschlossenem Ventil d bei ~~Ö~~ abgezogen werden kann, während das Wasser durch den Syphon a in den zweiten Behälter fließt und von dort wieder als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wird.

Das Öl wird bis 160° abdestilliert. Darauf läßt man die Kolonne abkühlen, am schnellsten dadurch, daß man allmählich auf Vakuum geht und destilliert im Vakuum weiter. Mit dem Höchstdruckdampf

kann man bis zu 170° Übergangstemperatur (erreichbarer Dampfdruck: 42 atü) kommen. Höher siedende Anteile wurden aus dem Sumpf durch das Verbindungsrohr e abgetrieben. Darauf wurde der Sumpf auf den zementierten Boden neben der Kolonne abgelassen, so daß er in dünner Schicht (20 bis 30 cm) abkühlen konnte. Der Platz wurde mit Brettern und Sand abgegrenzt. Der Tropfpunkt des Rückstandes liegt zwischen 90 und 1200.

Die Kolonne wird zweckmäßig nach Druckdifferenz gefahren. Bei normalem Druck sollen etwa 20 bis 30 mm Hg eingehalten werden. Bei Vakuum wurden im Durchschnitt 40 bis 60 mm Hg eingehalten. Bei Übergangstemperaturen über 150° läßt sich die optimale Rücklaufmenge nicht mehr erreichen. Von der Betriebskontrolle wurde eine Differenzdruckmessung so ausgeführt, daß je eine Leitung von der Blase und dem Kopf nach oben in ein Bullauge geführt wurden. Von den Bullaugen, die auf gleicher Höhe liegen, führen ölgefüllte Leitungen nach dem Differenzmanometer im Bedienungsstand. Obwohl die Leitungen beheizt und die Bullaugen isoliert sind, bildet sich in der Leitung von der Blase zum Bullauge ein Rückfluß aus, was zu Fehlmessungen Anlaß gibt. Die Messung wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man ein Hg-Manometer direkt auf der Blase anbringt und durch ein zwischen Manometer und Blase befindliches T-Stück soviel N₂ in die Blase eintreten läßt, daß sich noch kein meßbarer Druckabfall ausbildet aber das Eindringen von Dampf in die Meßleitung verhindert wird. Dieser Kunstgriff empfiehlt sich ganz allgemein beim Messen von Drucken in dampfgefüllten Behältern, deren Dampftemperatur über der Außentemperatur liegt.

Vor der Rücklaufpumpe liegen eine Anzahl Flanschverbindungen, so daß öfters geringe Undichtigkeiten auftreten, durch die bei Vakuumdestillationen Luft eingesaugt wird. Die Rücklaufpumpe arbeitet dann stoßweise oder setzt aus. Dieser Mangel ließ sich durch Anbringung des Umganges f beseitigen, der bewirkt, daß immer eine Flüssigkeitssäule auf der Pumpe steht und Luftblasen entweichen können. Aus denselben Gründen mußte die Sumpfumlaufpumpe in eine Grube gesetzt werden, sodaß sie noch etwas tiefer als der tiefste Blasenstand liegt. Das Zulaufrohr muß an jeder Stelle Gefälle haben.

Die Mengenmessung von Rücklauf und Destillat machte öfters Schwierigkeiten, da bei jeder Destillation sowohl Wasser als auch Öl in die Leitungen gelangt. Am besten hilft man sich so, daß in bestimmten Zeitabständen die Rücklauf- und Destillatregelventile kurz geschlossen und die Differenzstände durch einen Umgang ausgeglichen werden. Ändert sich der Hg-Stand beim Schließen des Umgangs, so ist das Regelventil im Durchgang undicht.

Nach der Vakuumdestillation muß das Vorlagensystem in warmen Zustände mit Öl gespült werden, da das letzte Destillat fest wird und die Leitungen versetzt werden.

Der Vakuumregler arbeitet nur dann zufriedenstellend, wenn die N₂-Düse genau plan auf dem Gummikissen sitzt. Meist wurde mit dem vollen Vakuum (5 bis 8 mm) gefahren. Dabei geht dauernd ein schwacher N₂-Strom (10 mm-Ausschlag) in die Kolonne, da sonst bei sehr gut abgedichteter Kolonne das Vakuum durch Änderung der Kühlverhältnisse schwanken kann.

Der Kötting-Dampfstrahler ist einige Stunden vor Beginn einer Vakuumdestillation anzufahren, da erfahrungsgemäß die Einstellung einige Zeit erfordert. Man stellt so ein, daß das Kühlwasser der ersten Stufe handwarm abläuft, das der zweiten und dritten je 10 bis 15° wärmer. Jedoch ist die Einstellung nicht immer dieselbe und muß jedesmal ausprobiert werden.

Gegenwärtiger Stand der Synol-Synthese, geplante Weiterarbeit und Verbesserungen

In dem Folgenden sollen die Ergebnisse der Arbeiten auf dem Synolgebiet kurz zusammengefaßt und die Richtung einer zweckmäßigen Weiterarbeit aufgezeigt werden.

I. Betriebsweise

A. Kreislauf-Betriebsweise

1. Es war festgestellt worden, daß am Eisenkontakt eine Kontamination stattfindet. Gegenüber dem Kobaltkontakt, der CO- und H₂ im Verhältnis 1 : 2 verbraucht und dementsprechend nach der Formel $\text{CO} + 2\text{H}_2 = (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ als Nebenprodukt Wasser liefert, arbeitet der Eisenkontakt bei dem bisher üblichen Drei-Stufen-Verfahren nach der Gleichung $\frac{3}{2}\text{CO} + \frac{3}{2}\text{H}_2 = (\text{CH}_2) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$. Aus je 6 Mol Synthesegas entsteht also bei der Umsetzung ein Mol CO₂. Infolgedessen ist man gezwungen, die CO₂ auszuwaschen, wenn ein Umsatz von 85 bis 90 % des zur Verfügung stehenden Gases erzielt werden soll. Ein möglichst großer Umsatz ist aber, zumal es sich um ein hochgereinigtes Gas handelt ($S < 5 \text{ mg/m}^3$), immer wünschenswert.

Führt man das Gas im Kreislauf, und kondensiert jedesmal nach dem Durchströmen des Kontaktes den Hauptanteil des im Durchgang entstandenen Reaktionswassers heraus, so läßt sich die CO₂-Bildung in solchen Grenzen halten, daß 90 bis 93 % des Synthesegases bei einem Inertgasgehalt des Frischgases von etwa 6 % umgesetzt werden können, ohne daß man die CO₂ herauszuwaschen braucht.

2. Die Lebensdauer des Kontaktes hängt von dem H₂O-Partialdruck ab. Bei einer Kreislaufbelastung von 2 500 Nm³/m³ Kontakt konnte ein Kontakt 7 Monate benutzt werden, ohne daß seine Aktivität merklich nachließ, während bei der Drei-Stufen-Fahrweise die Aktivität laufend etwas abnimmt, so daß eine Laufzeit von 3 bis 4 Monaten am besten nicht überschritten wird. Eine Versuchsreihe ergab, daß bei weiterer Steigerung des H₂O-Partialdruckes die Kontaktaktivität in sich schnell verkürzenden Zeitabschnitten abnimmt.
3. Die entstehenden Alkohole und Olefine, die durch die Einwirkung des Kontaktes dehydratisiert bzw. hydriert werden, werden schneller aus der Kontaktzone entfernt. Eine Erhöhung des Alkoholgehaltes macht sich besonders in den höhersiedenden Anteilen (C₁₄ bis C₁₇) bemerkbar, da diese Anteile bei entsprechendem Kreislauf durch das damit verbundene Mehrangebot von Trägergas zu einem hohen Teil als Dampf vorliegen und als solcher rasch entfernt werden, während sie bei kleiner Belastung in der flüssigen Phase gelöst über den Kontakt rieseln.

4. Die starke Gasströmung bewirkt eine bessere Wärmeabführung in der Kontaktzone. Man kann daher entweder den Umsatz erhöhen oder den Abstand der Kühlelemente im Ofen erweitern und somit die Ofenkonstruktion günstiger gestalten und den Ausbau des Kontaktes, der gerade bei Verwendung von Schmelzkontakt eine schwierige Aufgabe darstellt, erheblich erleichtern.

Bei der Abscheidung der Produkte ergeben sich Vorteile, die im Abschnitt IV noch besonders behandelt werden sollen.

Alle diese Vorteile treten umso deutlicher in Erscheinung, je schneller das Gas umgewälzt wird. Eine hohe Umwälzung bedingt allerdings höhere Energie, größere Wärmeaustauschflächen und größere Wärmemengen zur Spitzenvorheizung bzw. Kühlwassermengen zur Kühlung.

Nach den bisherigen Erfahrungen an 15-Liter-Öfen arbeitet man zweckmäßig mit Belastungen zwischen 1 : 2 000 und 1 : 3 000 Nm³ Gas/m³ Kt. Dabei kann man ein Gas mit 6 % Eingangsinerten zu 90 bis 94 % ausnutzen. Es entstehen aus 12 Mol Gas 1 Mol CO₂. Zweckmäßig nimmt man die Umsetzung in 2 Stufen vor. In der 1. Stufe werden 70 bis 80 % des Gases umgesetzt, sodaß sich der Inertgasspiegel in mäßigen Grenzen hält, denn mit sinkendem Partialdruck an CO und H₂ fällt die Ausbeute an flüssigen Anfall zugunsten von Gasol und Methan. Außerdem steigt die Reaktionstemperatur, wodurch wiederum die Kontaktlebensdauer und der Gehalt an Alkohol etwas fallen. Der Rest wird in der 2. Stufe umgesetzt. Die etwas höhere Gasolbildung fällt dann im Rahmen der Gesamtausbeuten kaum ins Gewicht.

Die Versuche sind bisher in 15-Liter-Öfen durchgeführt worden. Ein 2 1/2 m³-Plattenofen in Me 458 ist für Kreislauf eingerichtet worden, konnte aber noch nicht in Betrieb genommen werden. Der Ofen soll unter den eben erwähnten Bedingungen als 1. und danach als 2. Stufe gefahren werden. Die damit gewonnenen Erfahrungen könnten als genügende Unterlagen für die Übertragung in den Großbetrieb gewertet werden.

B. Kreislauf und Sumpfphase

Die Herstellung von Synol in Sumpfphase wurde in Leuna besonders deshalb nicht verfolgt, weil die entstehenden wertvollen Stoffe (Alkohole, Olefine und Ester) hier besonders lange mit dem Kontakt in Berührung bleiben und somit die Wahrscheinlichkeit ihrer Zersetzung besonders groß ist. Auch hatten Versuche von Dr. Michael mit unserem Synolkontakt in der Sumpffahrweise keinen besonderen Anreiz erkennen lassen. Es scheint aber Erfolg zu versprechen, diese Art der Synthese im Zusammenhang mit dem Kreislauf wieder aufzugreifen. Die unter Punkt 3. im vorigen Abschnitt erwähnte Tatsache, daß bei genügend hoher Umwälzung ein großer Teil höhersiedender Produkte in Dampfform den Reaktionsraum verlassen, würde bedeuten, daß die Verweilzeit dieser Stoffe im Sumpf von der gleichen Größenordnung ist wie im Festbettkontakt bei der 1. Fahrweise. Dazu kommt die

gute Durchwirbelung des Sumpfes durch die große umgewälzte Gasmenge. Außerdem spielen noch Kontaktkorngrößeneffekte eine Rolle, die in dem Abschnitt "Kontakte" ausführlich behandelt werden sollen. Ein 15-Liter-Ofen wurde für diesen Zweck gebaut, konnte aber noch nicht ausgetestet werden.

Wegen dieser und anderer technischer Vorteile der Sumpffahrweise (leichtere Abführung der Reaktionswärme mit einer erheblich kleineren Zahl von Kühlelementen, leichter Kontaktausbau, evtl. Zusatz von Frischkontakt oder Kontaktzusätzen ohne Unterbrechung der Synthese) soll dieser Weg weiter verfolgt werden.

Zunächst kann für die Weiterarbeit der vorhandene 15-l-Ofen eingesetzt werden. Er besteht im Prinzip aus einem isolierten 100-mm-Rohr, auf das oben ein 200-mm-Rohr als Beruhigungszone aufgesetzt ist. Die Heizung erfolgt durch 2 vertikale Druckwasserrohre. Unten wird das Gas zunächst ohne eine besondere Verteilungseinrichtung eingeleitet. Später könnten Fritten oder Lochplatten ausgetestet werden. Das nicht dampfförmig aus dem Ofen getragene Produkt (wahrscheinlich $\sim 10\%$ des Anfalls) soll zunächst diskontinuierlich durch ein etwa in der Mitte des Ofens angebrachtes keramisches Filter abgezogen werden.

Der Ofen wird anfangs mit Paraffin aus der Synolsynthese gefüllt, das zunächst, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat, mit H_2 behandelt wird, damit Schädigungen des Kontaktes auf jedem Fall vermieden werden. Die ersten Versuche sollen mit unter Öl und CO_2 gemahlenem, vorher reduziertem WK17 ausgeführt werden, wobei man dessen Menge variiert. Die Gasbelastung soll zwischen 1 : 2 000 und 1 : 3 000 liegen. Dabei werden, wie Modellversuche ergaben, Flüssigkeit und Kontakt gut durchgewirbelt. Darauf sollen Versuche mit stückig reduziertem Fällungskontakt angestellt werden, der sich im allgemeinen leicht zu einem feinen Pulver zerdrücken läßt (Wahl des Kontaktes siehe Kontaktprogramm).

Bei den Versuchen ist außerdem auf Versprühen mit Nebelbildung zu achten, weil dabei die Gefahr besteht, daß der Sumpfstand sinkt. Vorversuche mit Paraffin ohne Kontaktzusatz ergaben, daß sich dieser Effekt in mäßigen Grenzen hält.

II. Umsatz und Ausbeute

Die Raumausbeuten der Fischer-Tropsch- und verwandter Synthesen sind verglichen mit denen der Hochdrucksynthesen, Hydrierung und Methanolherstellung gering. Das liegt in erster Linie daran, daß das Verfahren stark exotherm ist (700 kcal/ m^3 umgesetztes Gas) und gleichzeitig die Reaktionstemperatur auf enge Grenzen (3 bis 50) beschränkt eingehalten werden muß, wenn der Umsatz nicht zum Stillstand kommen oder die Reaktion durchgehen soll. Bei der drucklosen Benzinsynthese an Kobaltkontakten werden $\sim 80 m^3$ Gas/ m^3 Kontakt und Stunde umgesetzt; bei der später begonnenen Drucksynthese

wurden Umsätze von 100 m^3 erreicht. Der Umsatz bei dem Drei-Stufen-Synolverfahren liegt bei etwa $1 : 120$. Nach Einführung der Kreislauffahrweise wurden der Umsatz um 25 % auf 150 m^3 erhöht. Das Optimum müßte in weiteren längeren Fahrperioden noch festgestellt werden und zwar im Zusammenhang mit der Ausprüfung neuer Öfen mit verändertem Kühleinbautenabstand.

Die Ausbeute betrug 170 g an Produkten $> \text{C}_2/\text{m}^3$. 10 % des umgesetzten Synthesegases werden zur Methanbildung verbraucht. Von den 170 g sind 35 g Gasol und 30 g Paraffin $> 400^\circ$ siedend. Es ist eine Eigentümlichkeit des verwendeten Schmelzkontaktes (Ammoniakkontakt), daß relativ viel Gasol und Paraffin entstehen. Das wird in dem Abschnitt "Kontakte" noch näher ausgeführt werden.

Der Gehalt an Alkoholen liegt in der niederen Fraktion zwischen 50 und 65 %. Von etwa C_{14} ab beginnt der Alkoholgehalt geringer zu werden. Bei C_{18} sind etwa 30 bis 40 % erreicht. Noch höhere Fraktionen weisen einen nur geringen Gehalt an Alkoholen auf. Die Summe von Alkoholen und Olefinen sinkt von 80 % in den niederen Fraktionen auf 65 % im Siedebereich des C_{18} -Alkohols. Die Alkohole sind primär und geradkettig, die Olefine endständig. Die höheren Fraktionen enthalten in steigendem Maße Ester, deren Menge von 10 % im Gebiet des C_{10} -Alkohols auf 20 % im Gebiet des C_{18} -Alkohols steigt. Der Gehalt an Aldehyden + Ketonen macht in allen Fraktionen 1 bis 2 % aus.

Die Ausbeuten an Flüssigprodukten lassen sich bei Übergang zu Fällungskontakten auf Kosten des Gasols noch erhöhen. Die Weiterarbeit liegt hier auf dem Gebiet der Kontaktausprüfung.

III. Kontakte

Die Arbeiten auf dem Kontaktgebiet waren in der letzten Zeit vor allen wegen der Einführung und Ausprüfung neuer Abwandlungen der Betriebsweise zurückgestellt worden. Gerade auf diesem Gebiet sind jedoch noch viele Fragen offen, und wesentliche Verbesserungen in der Produktbeschaffenheit können nach dem jetzigen Stand am ehesten von der Kontaktseite her erwartet werden.

Für größere Versuche wurde in allen Fällen der Ammoniak-schmelzkontakt (WK17) eingesetzt. Frühere Versuche hatten ergeben, daß der Kontakt bei der Reduktion hoch belastet werden muß ($1 : 2\ 000$). Zu hoher Wasserdampfgehalt des Reduktionswasserstoffs schädigt den Kontakt in noch weit höherem Maße als dies bei der Synthese der Fall ist. In der letzten Zeit ausgeführte Versuche, bei denen dem Reduktionswasserstoff Wasserdampf zugesetzt wurde, ergaben, daß 5 g Wasser im m^3 Wasserstoff, der über die ganze Reduktionszeit zugesetzt wurde, keine merkliche Verschlechterung des Kontaktes mit sich brachte, während mit 15 bis 20 g schon eine merklich weniger aktive Kontaktmasse erhalten wurde.

Hoher Reinheitsgrad des H_2 ist wesentlich. Der mit Kreislaufwasserstoff reduzierte Kontakt (Zusatz von 3 bis 5 % Frischwasserstoff) ist gegenüber den im geraden Durchgang reduzierten immer erheblich besser. Dabei wurde ein sehr reiner Wasserstoff verwendet, dessen Schwefelgehalt $< 2 \text{ mg/m}^3$ beträgt.

Eine wesentliche Erhöhung der Kontaktleistung konnte durch den Übergang zu kleinerem Kontaktkorn erzielt werden. Es wurde zuletzt mit Kontaktkorngrößen von 0,5 bis 1 mm (gegenüber früher 1 bis 2 mm) gearbeitet. Bei Verwendung noch kleinerer Kontaktkörner wird der Druckabfall des Ofens zu hoch. Aus der höheren Leistung des weiter aufgeteilten Kontaktes geht hervor, daß sich das Innere der Kontaktkörner nicht wesentlich an der Synthese beteiligt. Bei Fällungskontakten lassen sich Korngrößen von 1 bis 3 mm kaum unterschreiten, da sonst wegen der geringeren Festigkeit und der damit verbundenen höheren Staubbildung der Ofen zu leicht verstopft wird. Auch bei Schmelzkontakten entsteht beim Schütten und beim Transport eine gewisse Staubmenge. Für weitere Versuche ist deshalb vorgesehen, die Synthesenöfen unten mit einer Schicht gröberen Kontaktes zu füllen. Dadurch können die Poren des Rostes, auf dem der Kontakt ruht, größer gehalten werden, denn an dieser Stelle ist eine teilweise Versetzung am ehesten zu befürchten.

Der Übergang zu kleinerem Kontaktkorn bringt vergleichsweise bei gleichem Umsatz eine Herabsetzung der Synthesetemperatur von 198 auf 191° mit sich, wenn man in einem Fall 1- bis 2- und in dem anderen 0,5- bis 1-mm-Körner verwendet. Damit ist gleichzeitig eine Verschiebung des $H_2O : CO_2$ -Verhältnisses in Richtung auf verstärkte H_2O -Bildung verbunden, da die Konvertierung auch mit der Herabsetzung der Temperatur abnimmt.

Kontakte verschiedener Korngrößen wurden auch für die Hydrierung von Nitril zu Amin eingesetzt. (Diese Reaktion kann am Eisenkontakt durchgeführt werden, da kein Wasser als Reaktionsprodukt anfällt.) bei diesen Versuchen wurden hinsichtlich der Aktivitätsunterschiede bei verschiedenen Korngrößen die gleichen Beobachtungen gemacht. Nach diesen Ergebnissen sollte man erwarten, daß sich der Übergang zu Kontaktstaub, wie er in dem Sumpfphaseprozeß eingesetzt wird, besonders günstig ausnehmen müßte. In Schweben reduzierter Kontaktstaub erfüllte jedoch bei der Nitrilhydrierung diese Erwartung nicht. Um die Variante der abgeänderten Reduktionsart auszuschalten, wurden die Bedingungen der alten Reduktion dadurch nachgeahmt, daß der Kontaktstaub einem körnigen Kontakt durch Schütteln beigemischt und nach der Reduktion wieder abgesiebt wurde. Aber auch ein so hergestellter Kontakt erreicht nur die Aktivität einer gleichen Gewichtsmenge 1 bis 2 mm Kontakt. Die Versuche sind noch im Anfangsstadium und müssen fortgesetzt werden. Vor allem wäre es zweckmäßig, die Reduktion von staubförmigem Kontakt nach dem Prinzip des Winklergenerators in etwas größerem Maßstabe von etwa 20 - 50 l durchzuführen, weil die gleichmäßige Durchführung eines solchen Prozesses im Kleinversuch sehr schwierig ist.

Ein Nachteil des WK17 gegenüber einem Fällungskontakt gleicher Zusammensetzung ist, wie schon im Abschnitt I erwähnt, die bevorzugte Bildung von tiefsiedenden Bestandteilen und von Paraffin. Die flüssigen Anteile setzen sich z. B. folgendermaßen zusammen:

Schmelzkontakt		Fällungskontakt
< 200°	57,3 %	48,6 %
200 - 400°	25,2 %	37,2 %
> 400°	17,5 %	14,2 %

Eine Begründung für diesen Unterschied, der anscheinend nur von der Struktur und nicht von der chemischen Zusammensetzung des Kontaktes abhängt, kann bisher nicht gegeben werden.

Eine merkwürdige Beobachtung sei in diesem Zusammenhang noch angeführt: In einigen wenigen Fällen lieferten WK17-Kontakte ohne daß ein Anlaß zu erkennen war, von Anfang an 30 bis 45 % über 400° Siedendes. Dieses Phänomen bedarf noch der Klärung (s.z.B. Vers.Nr. VII/67 im 200 cm³-Ofen).

Durch Erhöhung des CO-Gehaltes im Gas läßt sich das Siedeband bei allen Arten von Kontakten in Richtung auf Höhersiedendes verschieben, ohne daß sich die Menge der Mittelfraktion wesentlich ändert. Eine Verschiebung im gleichen Sinne erreicht man auch durch Übergang auf kleineres Kontaktkorn und bei Anwendung kleinerer Belastungen. Gleichzeitig wird durch diese Maßnahme der Olefingehalt im Produkt heraufgesetzt. Der Gehalt an Alkoholen bleibt etwa gleich. Diese Versuche sind bisher nur im Stufenverfahren durchgeführt worden und müssen noch auf das Kreislaufverfahren ausgedehnt werden.

Über die Einwirkung der Kontaktzusammensetzung auf die Syntheseprodukte läßt sich bis jetzt folgendes sagen: der Kaliumgehalt muß zwischen 0,15 und 0,5 % liegen. Das Optimum liegt hier an derselben Stelle wie beim Ammoniakkontakt. Beim Zusatz von sauren Bestandteilen z.B. Kieselsäureträgern muß die Kaliummenge erhöht und neu ausgeprüft werden. Mangangehalt des Kontaktes läßt die Alkoholbildung zugunsten der Olefinbildung zurücktreten. Zusatz von Arsen in Mengen von einigen Zehntel-% erhöht die Bildung von Estern.

Eine große Anzahl früherer Versuche können deshalb nicht verwertet werden, weil der genaue Einfluß des Kaliumgehaltes bei der Herstellung noch nicht beachtet wurde, und daher bei ungünstig liegendem Kaliumgehalt der Einfluß anderer Zusätze nicht beurteilt werden kann. Ein Gehalt von 2 bis 4 % Al₂O₃ verbessert wie beim Ammoniakkontakt die Wirksamkeit. Die Versuche, zur Kontaktweiterentwicklung sollen auf der Grundlage Eisen + Kalium + Aluminium fortgesetzt werden (vgl. auch das festgelegte Kontaktprogramm). Das Programm für die Durchführung der Versuche in dieser Richtung ist bereits festgelegt worden. Das nächste Ziel soll die Herstellung eines reproduzierbaren, aktiven Kontaktes sein, der durch Fällung aus Eisen- und Aluminiumchlorid hergestellt wird. Dabei soll außerdem auf eine möglichst einfache Herstellungsart Wert gelegt werden, besonders was das Einbringen eines definierten Kaliumgehaltes anbetrifft. In einer Versuchsreihe wird das Auswaschen eines mit K₂CO₃-Lösung gefällten Kontaktes nicht mit Wasser, sondern mit einer ver-

dünnten K_2CO_3 -Lösung vorgenommen, deren Konzentration so bemessen wird, daß man auf einen konstanten richtigen Endwert kommt, so daß man nicht auf genaue Dosierung der Waschwassermenge angewiesen ist. In einer zweiten Reihe wird die Fällung mit NH_3 -Wasser vorgenommen, dem eine solche Menge K_2CO_3 zugesetzt wird, daß nach ein- oder zweimaligem Auswaschen der gewünschte Kaliumgehalt erreicht ist. In einer dritten Reihe sollen die Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration) variiert werden.

IV. Ofenbauart und verschiedene technische Einzelheiten

Die Synthese wird in Öfen durchgeführt, die eine Vielzahl von Kühlelementen aufweisen. Der im Großen meist verwendete Plattenofen besteht aus einem Paket von parallelen Platten, die von Druckwasserkühlrohren durchzogen sind, und einen Plattenabstand von nur 7 - 8 mm haben. Die Kühlung wird mit Druckwasser im allgemeinen nur bis zu einem Dampfdruck von 25 atü, das entspricht 225° , durchgeführt. Bei höheren Temperaturen muß Diphenyl, Dekalin oder ein ähnliches Kühlmittel verwendet werden. Der große Vorteil der Synolsynthese gegenüber an anderen Stellen mit Eisenkontakten durchgeführten Prozessen besteht darin, daß beim Synol praktisch die gleichen tiefen Temperaturen erreicht werden wie mit Kobaltkontakt (185 bis 200°). Infolgedessen sind alle Versuchsöfen auf Druckwasserkühlung umgebaut worden.

Bei Verwendung von Schmelzkontakten gestaltet sich deren Ausbau aus den Plattenöfen sehr schwierig. In der letzten Zeit wurden daher Ofen ohne Platten eingeführt, die aus einem waagrecht liegenden Bündel von Siederohren bestehen. Der Ofen liegt etwas gegen die Horizontale geneigt, so daß die Dampfblasen aus den Rohren entweichen können. Der Kontakt liegt um die Rohren und kann durch Sägen in langen Bahnen entfernt werden, während bei den Plattenöfen jedes aus den Platten und den senkrecht dazu stehenden Kühlrohren gebildete Element einzeln mit einem Stahlbohrer ausgebohrt werden muß.

Der Abstand der Rohre voneinander kann durch die Einführung des Kreislaufs (siebenfache Gasmenge) trotz Erhöhung der Leistung um 25 % von 9 auf mindestens 15 mm erhöht werden.

Die Rohre sind an ihren oberen Enden eingewalzt. Die Konstruktion des Ofens wird bedeutend einfacher, wenn die Rohre an ihrem unteren Ende nicht auch in einem Wasser-Dampfkessel enden, wodurch Vorrichtungen zur Vermeidung von Wärmespannungen notwendig werden und ein weiterer großer Flansch abzudichten ist, sondern zugeschweißt werden, wobei die Wasserzufuhr entweder durch Einsteckrohre erfolgt oder das Frischwasser gegen die Richtung der Dampfblasen direkt in die Rohre einläuft. Modellversuche ergaben, daß man bei Verwendung von Kühlrohren von 21 mm $\varnothing$, 5 m Länge und einer Neigung von 10° berechnete Wärmemenge durch Dampfbildung abführen kann. Nach diesem Prinzip wurde ein Ofen mit 200 l Kontaktraum gebaut, mit dem bereits ein Versuch durchgeführt wurde, und der für die Weiterarbeit in erster Linie eingesetzt werden müßte. Die wesentlichen Teile des Ofens sind in Bild XV niedergelegt. Er ist gegen die Horizontale um 10° geneigt. Der Kontakt liegt um die Rohre K in dem nach oben offenen Kasten C, dessen Seitenbleche abgenom-

men werden können. Unter dem Kasten befindet sich die Wanne W. Das Synthesegas tritt bei E ein. Das Ausgangsgas verläßt den Kontaktkasten gemeinsam mit dem entstandenen Paraffin durch das Rohr R und den Ofen bei A.

Der rechte Teil des Ofens ist mit Wasser gefüllt. Der Kühlwasserstand wird in dem Kühler B konstant gehalten. Das Wasser tritt durch die gestrichelt gezeichneten Tauchrohre ein und verdampft in den Kühlrohren K oder es tritt nach Entfernung des gestrichelten Teils direkt in die Kühlrohre ein. Die Kühlrohre haben einen Durchmesser von 14 mm und einen Abstand von 9,8 mm. Ihre Länge beträgt 1 700 mm.

Die Kühlrohre sind in die Wände F1 und F2 eingewalzt. Die Anordnung von 2 Wänden dient zur Versteifung des Systems.

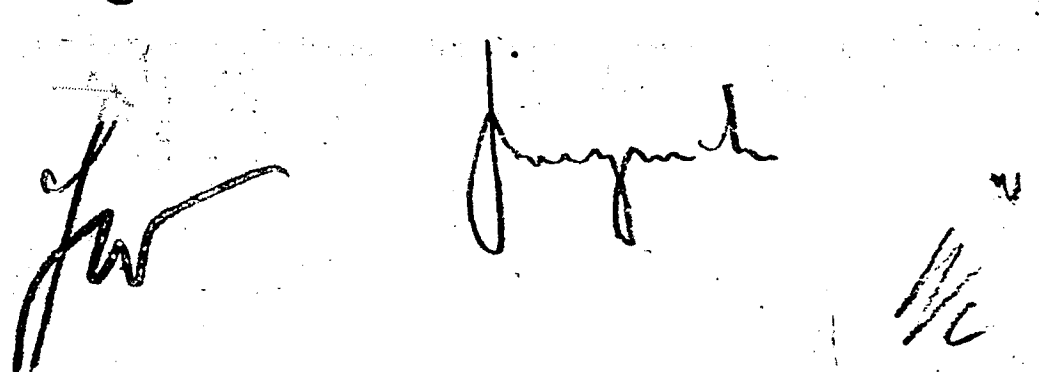
Der Ofen wird so aufgestellt, daß der Mantel bis F1 leicht nach links abgezogen werden kann.

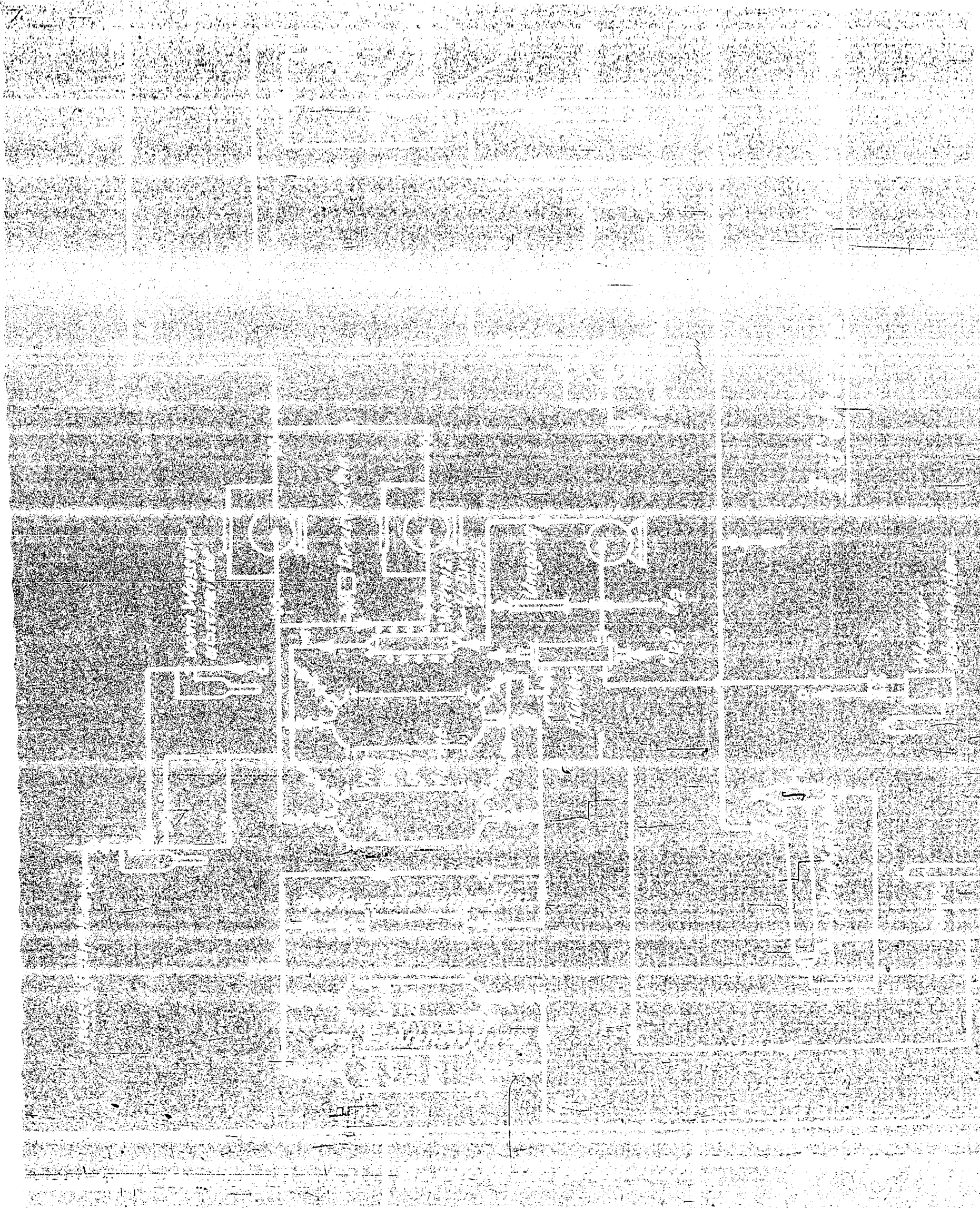
Der Ofen soll mit allmählich gesteigerter Belastung betrieben werden, damit man die Grenze für die Belastung der Kühlrohre bestimmen kann. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse können für den Bau eines großen Ofens ausgewertet werden.

Im 15-Liter-Versuch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß im Ofen anfallende flüssige Paraffin gleich hinter dem Ausgang abzuscheiden. Wie oben schon erwähnt, enthält dieses Paraffin bei einer Kreislaufbelastung von 1 : 2 500 nur unwesentliche Mengen an $< 360^\circ$ siedenden Bestandteilen. Man erreicht hiermit eine günstige Vorzerlegung des Syntheseanfalls. Gleichzeitig fallen alle Schwierigkeiten, die mit der Abscheidung und Weiterleitung halbfester Stoffe und deren Abtrennung vom Reaktionswasser verbunden sind, fort. Eine Vorrichtung zur Abscheidung des Paraffins ist für den Kreislaufversuch in Me 458 (2 $\frac{1}{2}$ m³ Kontakt) vorgesehen.

Korrosionsversuche, die in einem 100-Liter-Ofen im Stufenversuch durchgeführt wurden, haben ergeben, daß eine obere Temperaturgrenze für den Angriff des Materials durch den Gehalt des Syntheseproduktes an organischen Säuren dort festgestellt werden kann, wo Wasser als zweite Phase auftritt. Das ist beim Stufenverfahren bei $\sim 130^\circ$ der Fall. Die Korrosion erreicht zwischen 125 und 90° ein Maximum, um dann nach tieferen Temperaturen hin wieder geringer zu werden. Beim Kreislaufverfahren liegt der Kondensationspunkt der wäßrigen Phase je nach dem Grad der Umwälzung etwa zwischen 75 und 95° . Bei dem vorbereiteten Versuch in Me 458 ist eine Berieselung mit Sodalösung in diesem Temperaturgebiet vorgesehen. Durch die Anbringung von Umgangsleitungen um die Wärmeaustauscher hat man die Temperatur, bei der gewaschen werden soll, in der Hand. Die Anbringung von Korrosionsproben an verschiedenen Stellen wird überdies die Lösung der Korrosionsfrage auch bei Verwendung des Kreislaufs bringen.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch
" Dir. Dr. Giesen
" Dir. Dr. Herold
" Dr. Wenzel
" Dr. Breywisch
AWP 2 x
HBS 3 x
Reserve





men werden können. Unter der Zerstreuung durch die Funne W. Das Synthesegas tritt bei E ein. Das Ausgangsprodukt verläßt den Kontaktkasten gemeinsam mit dem entstehenden Paraffin durch das Rohr R und den Ofen bei A.

Der rechte Teil des Ofens ist mit Wasser gefüllt. Der Kühlwasserstand wird in dem Kühler B konstant gehalten. Das Wasser tritt durch die gestrichelt gezeichneten Tauchrohre ein und verdampft in den Kühlrohren K oder es tritt nach Entfernung des gestrichelten Teils direkt in die Kühlrohre ein. Die Kühlrohre haben einen Durchmesser von 14 mm und einen Abstand von 28 mm. Ihre Länge beträgt 1.500 mm.

Die Kühlrohre sind in die Wände F1 und F2 eingewälzt. Die Anordnung von 2 Wänden dient zur Verstärkung des Systems.

Der Ofen wird so aufgestellt, daß der Mantel bis F₁ leicht nach links abgezogen werden kann.

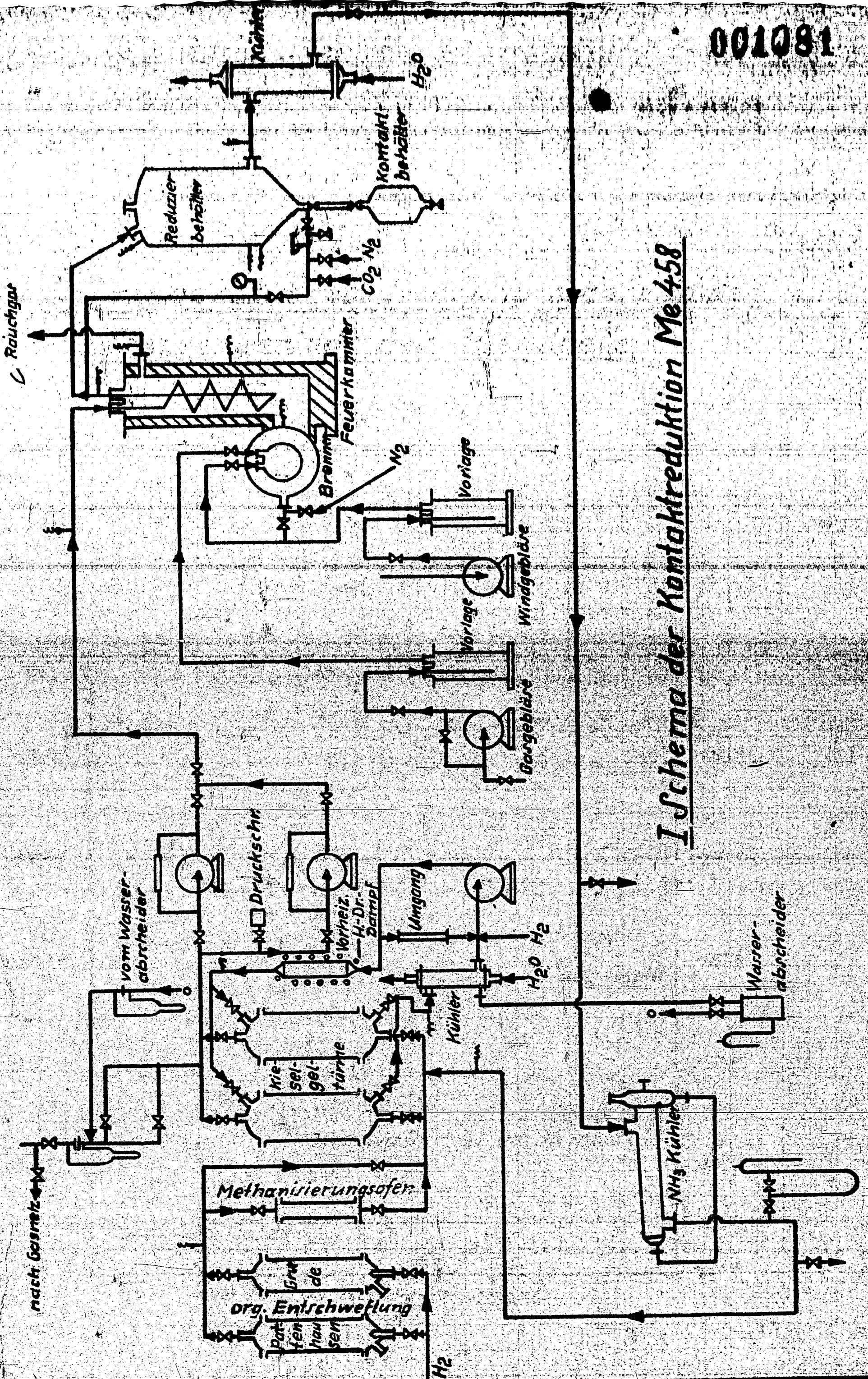
Der Ofen soll mit allmählich gesteigerter Belastung betrieben werden, damit man die Grenze für die Belastung der Kühlrohre bestimmen kann. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse können für den Bau eines großen Ofens ausgewertet werden.

Im 15-Liter-Versuch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß im Ofen anfallende flüssige Paraffin gleich hinter dem Ausgang abzuscheiden. Wie oben schon erwähnt, enthält dieses Paraffin bei einer Kreislaufbelastung von 1 : 2 500 nur unwesentliche Mengen an $< 360^\circ$ siedenden Bestandteilen. Man erreicht hiermit eine günstige Vorzerlegung des Syntheseanfalls. Gleichzeitig fallen alle Schwierigkeiten, die mit der Abscheidung und Weiterleitung halbfester Stoffe und deren Abtrennung vom Reaktionswasser verbunden sind, fort. Eine Vorrichtung zur Abscheidung des Paraffins ist für den Kreislaufversuch in Me 458 (2 $\frac{1}{2}$ m³ Kontakt) vorgesehen.

Korrosionsversuche, die in einem 100-Liter-Ofen im Stufenversuch durchgeführt wurden, haben ergeben, daß eine obere Temperaturgrenze für den Angriff des Materials durch den Gehalt des Syntheseproduktes an organischen Säuren dort festgestellt werden kann, wo Wasser als zweite Phase auftritt. Das ist beim Stufenverfahren bei 130° der Fall. Die Korrosion erreicht zwischen 125 und 90° ein Maximum, um dann nach tieferen Temperaturen hin wieder geringer zu werden. Beim Kreislaufverfahren liegt der Kondensationspunkt der wäßrigen Phase je nach dem Grad der Umwälzung etwa zwischen 75 und 95°. Bei dem vorbereiteten Versuch in Me 458 ist eine Berieselung mit Sodalösung in diesem Temperaturgebiet vorgesehen. Durch die Anbringung von Umgangsleitungen um die Wärmeaustauscher hat man die Temperatur, bei der gewaschen werden soll, in der Hand. Die Anbringung von Korrosionsproben an verschiedenen Stellen wird überdies die Lösung der Korrosionsfrage auch bei Verwendung des Kreislaufs bringen.

1	Dr. H. G. Gable
"	Dr. D. Hendon
"	Dr. W. C. Hall
"	Dr. B. J. Hall
Apt.	Hall
HES	Hall
Hes	Hall

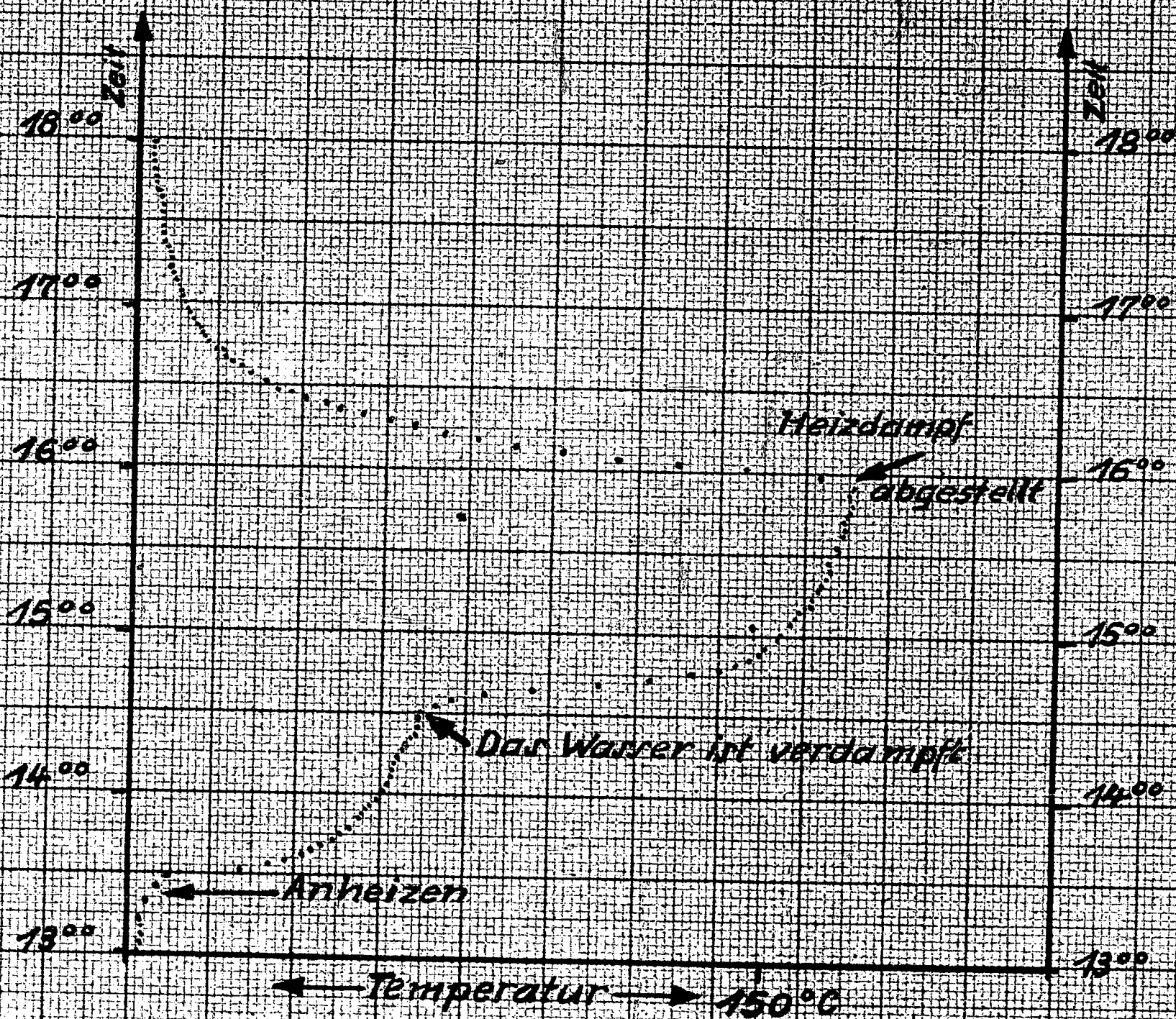
001081



Schema der Kontaktreduktion Me 458

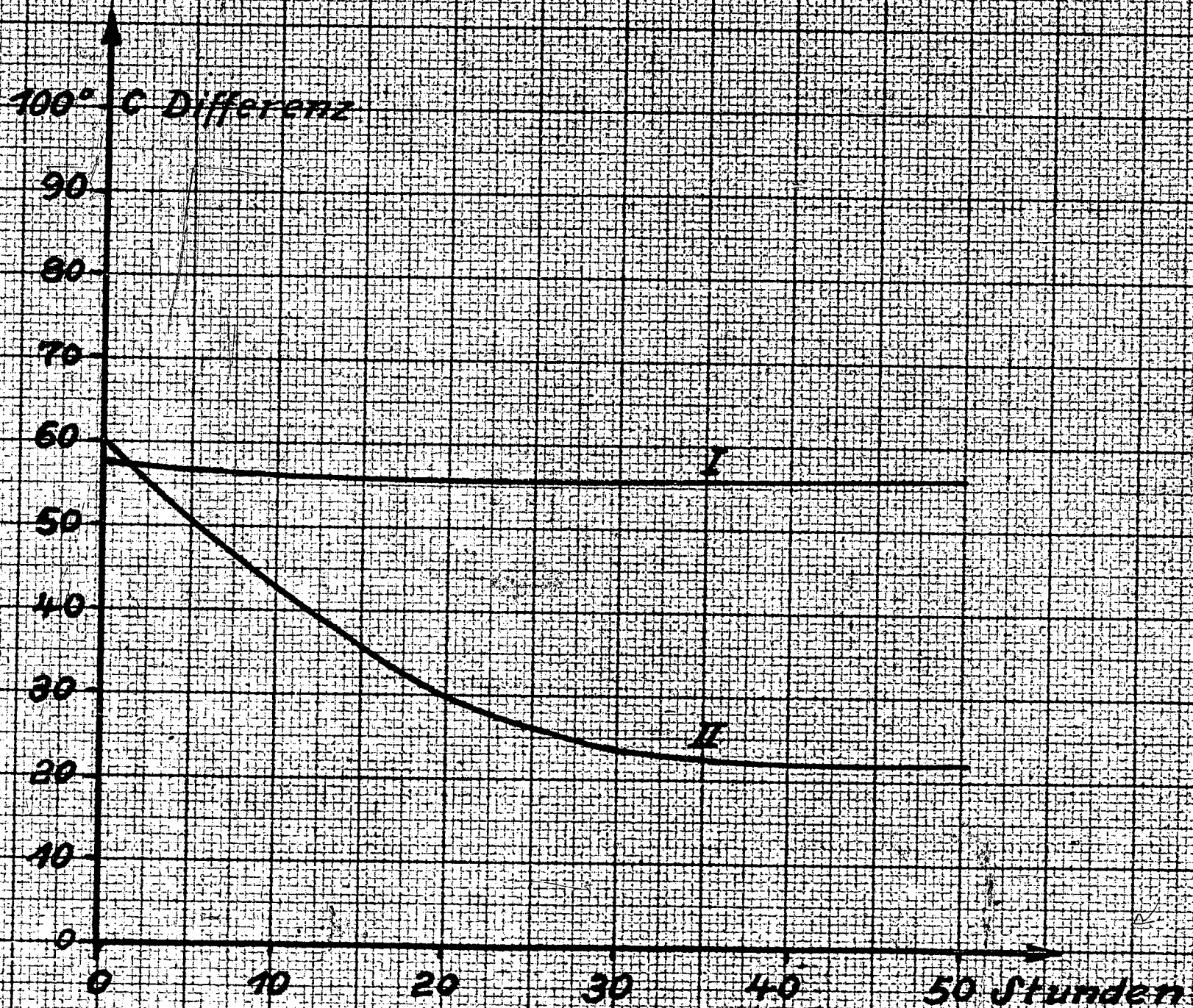
001092

II Temperaturregulierung während der Trackenperiode des Kierelgels



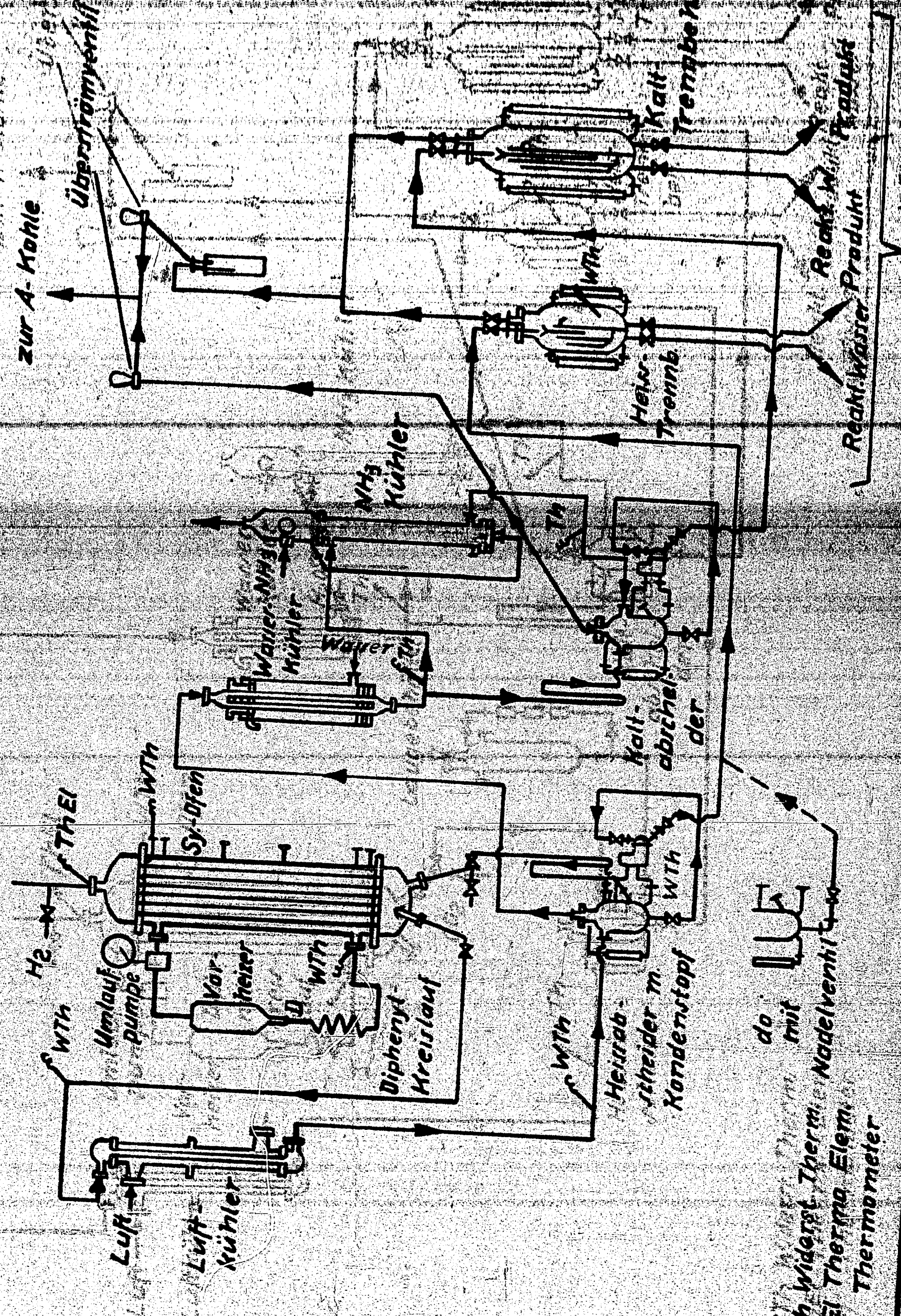
0/14-72/2

III Temperatur Differenzen in Reduktionsbehälter
zwischen Kontaktbehältermitte und -ausgang
zu verschiedenen Reduktionszeiten



0147213

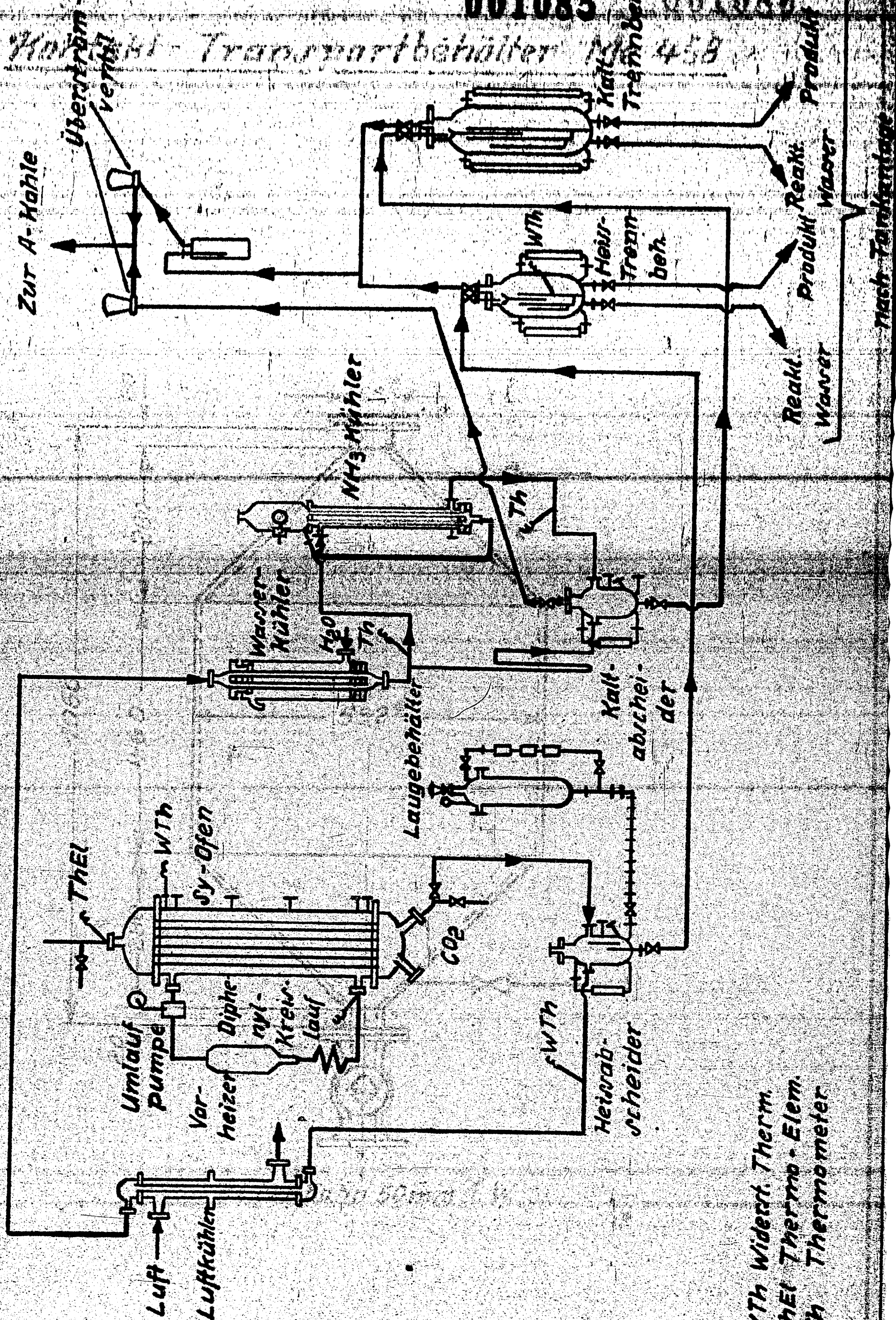
fer) Me 458 (Erste Uebung



do mit 

mit Widerst. Therm. Nadelventil
Therm. Elem.
Thermometer

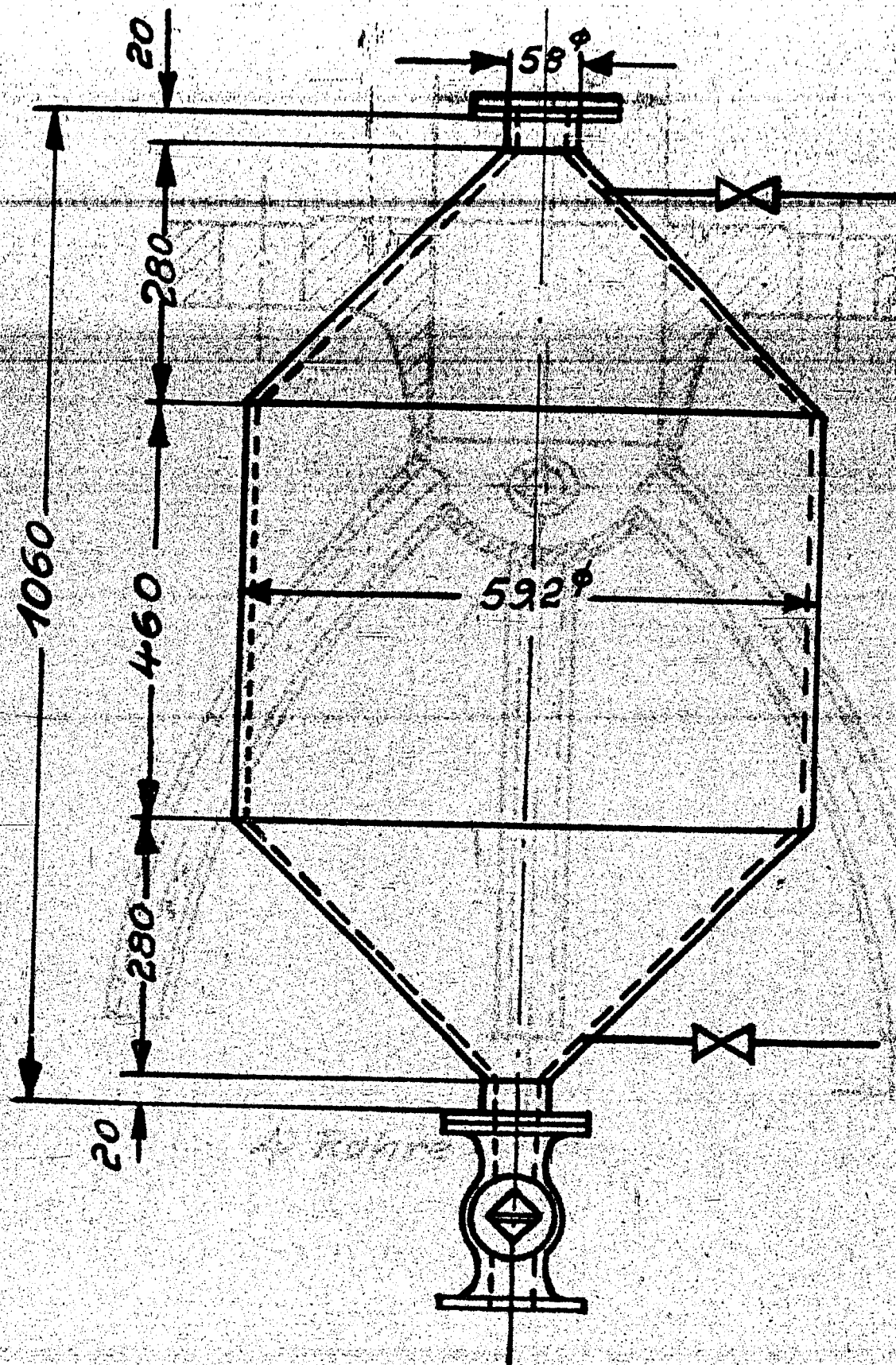
V Synthese-Anlage (Einzelofen) Me 458 (Neue Schaltung)



WTh Widerst. Therm.
ThEl Thermo-Elem.
Th Thermometer

VI Kontakt-Transportbehälter Me 450

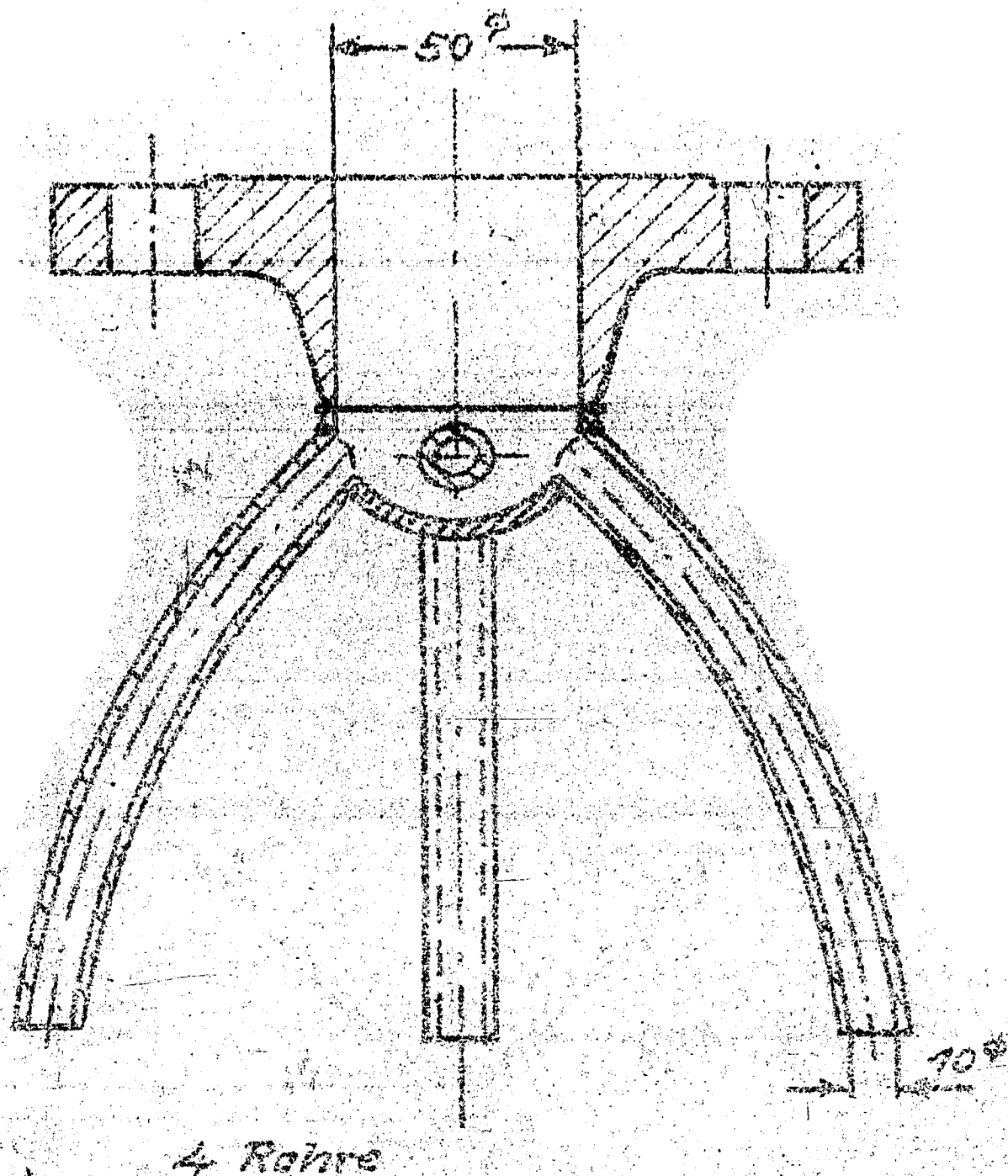
III Kontaktverteilerplatte



Kükenhahn 50mm I. W.

001087

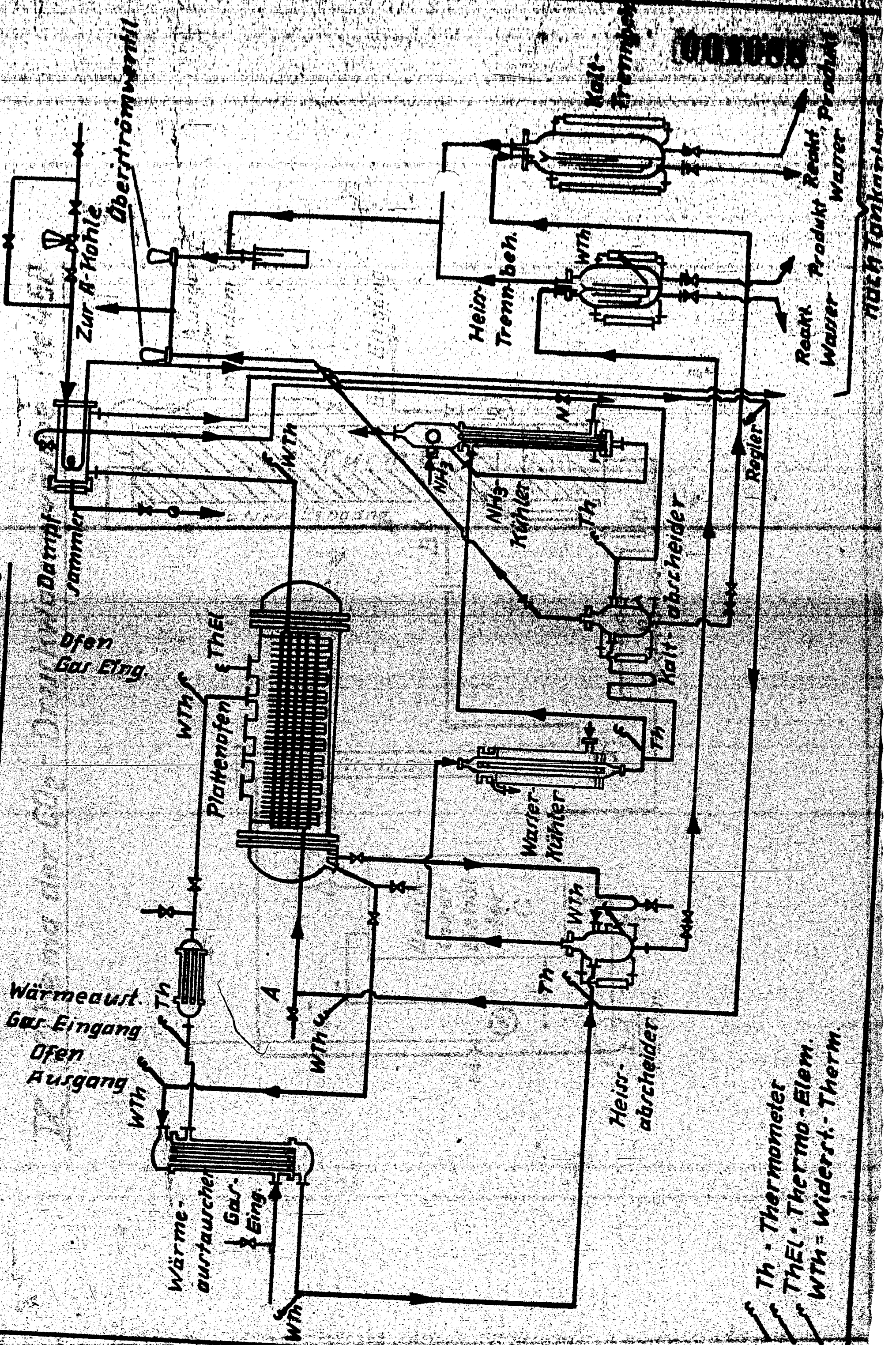
VII Kontaktverteilerspinne



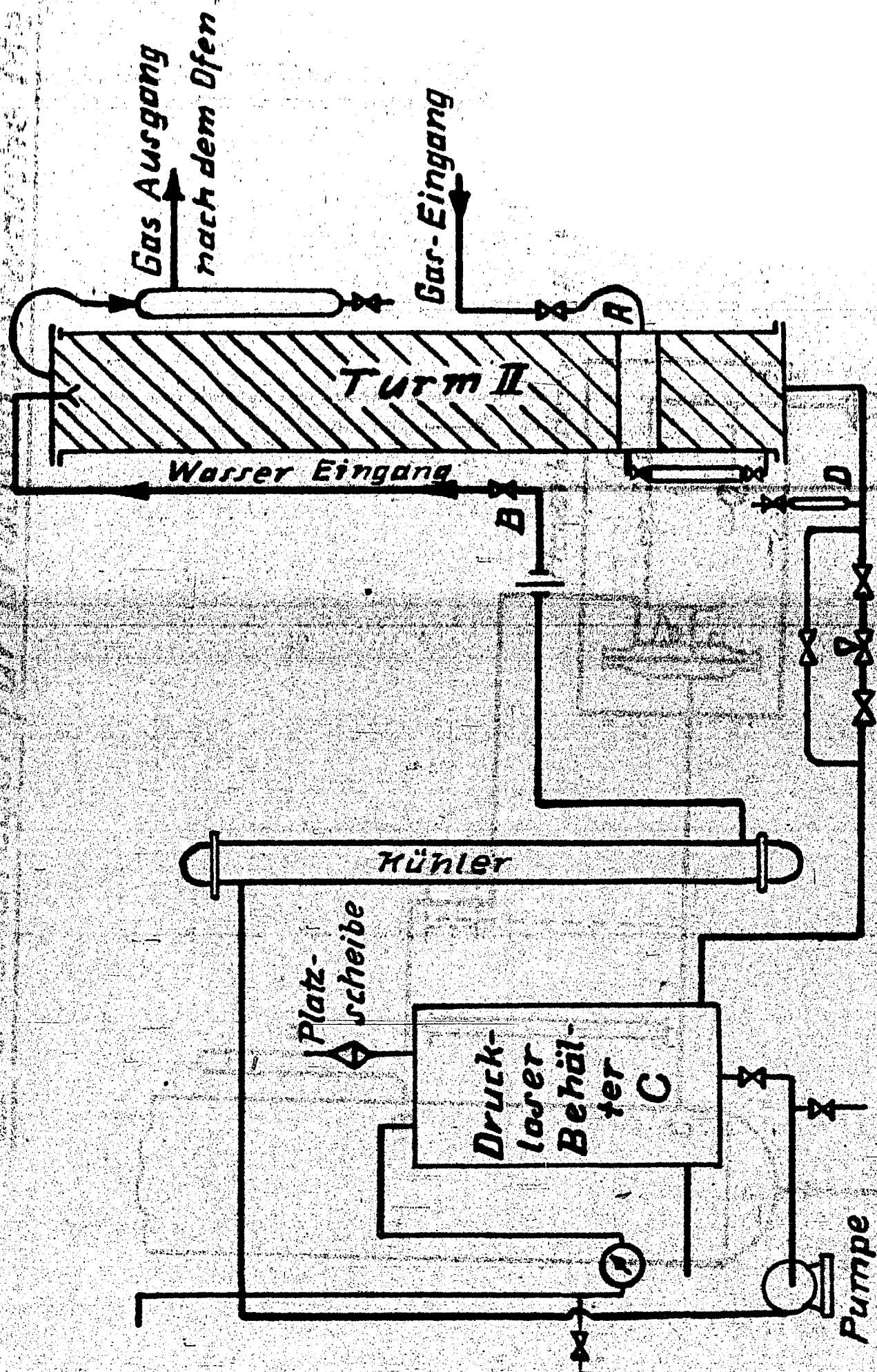
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Bericht Dr. Breywisch

01-747217

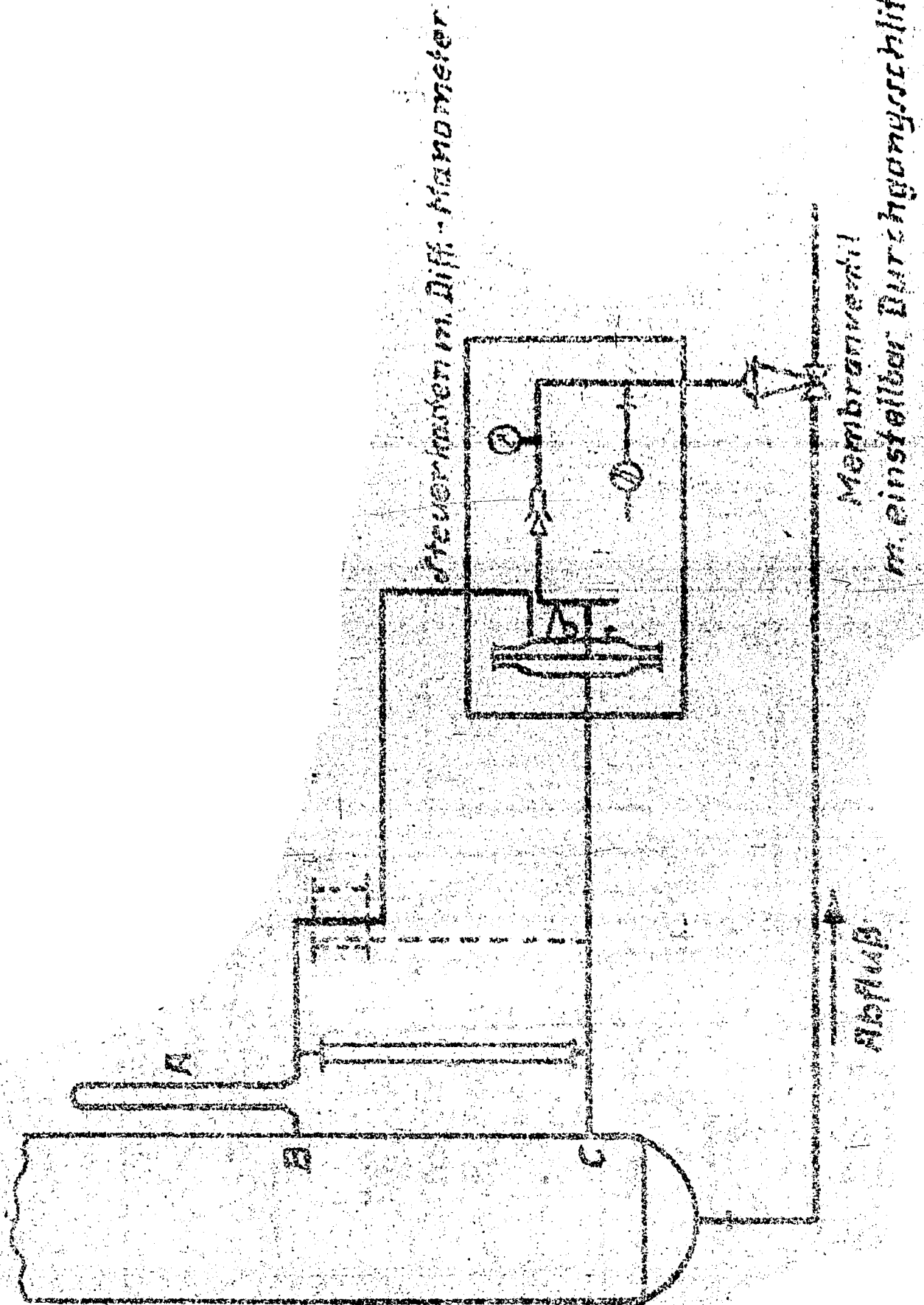
VIII-Synthese-Anlage (Plattenofen) Me458



IV Schema der CO₂-Druckwasserwärche Me 450

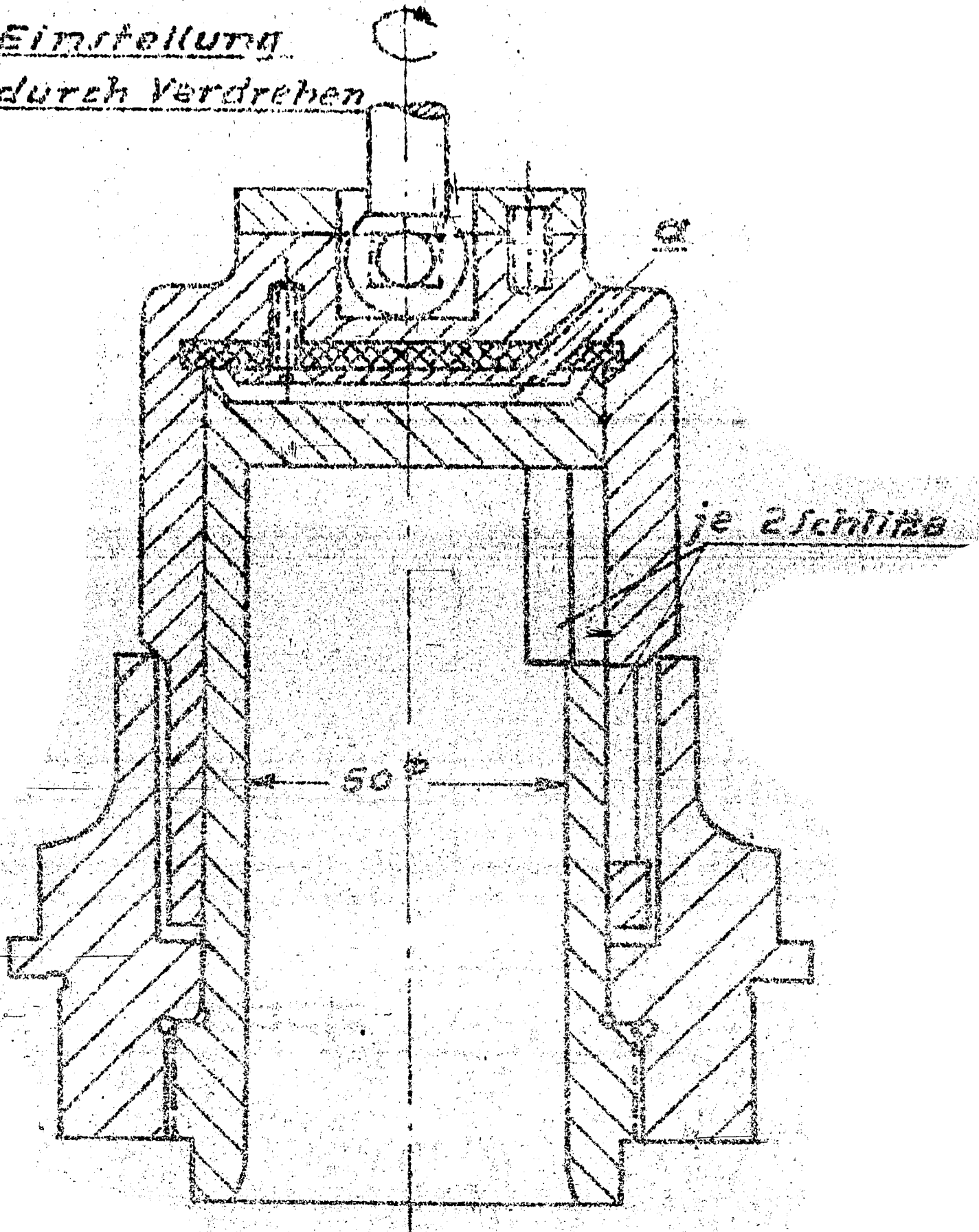


Standardregler für Druckwassererwärmer Me 458

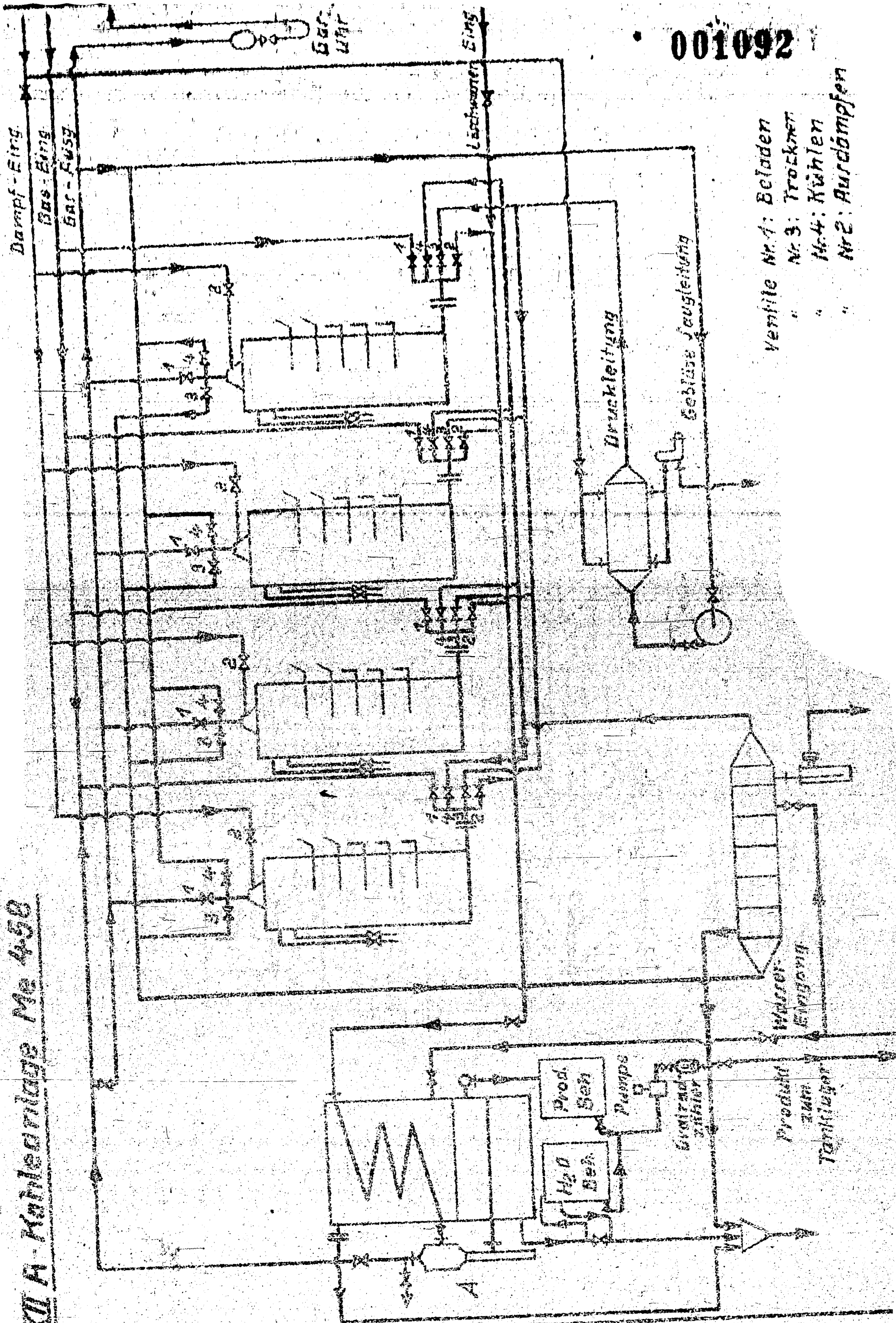


XI Einstellbares Membran-Ventil mit entlastetem Kegel

Einstellung
durch Verdrehen



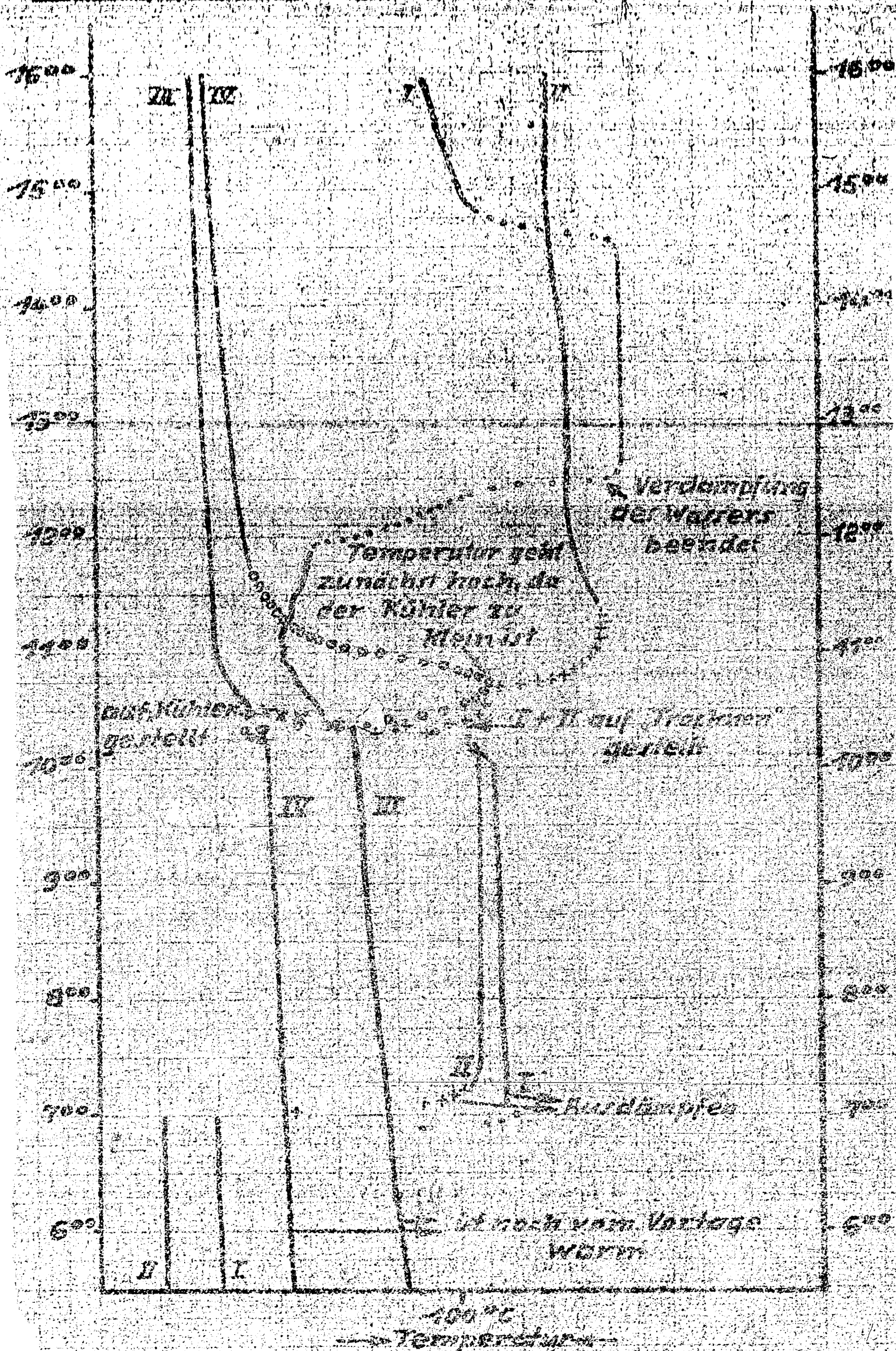
XII H - Kälteanlage Me 450



001092

Ventile Nr. 1: Beladen
 " Nr. 3: Trocknen
 " Nr. 4: Kühlen
 " Nr. 2: Ausdampfen

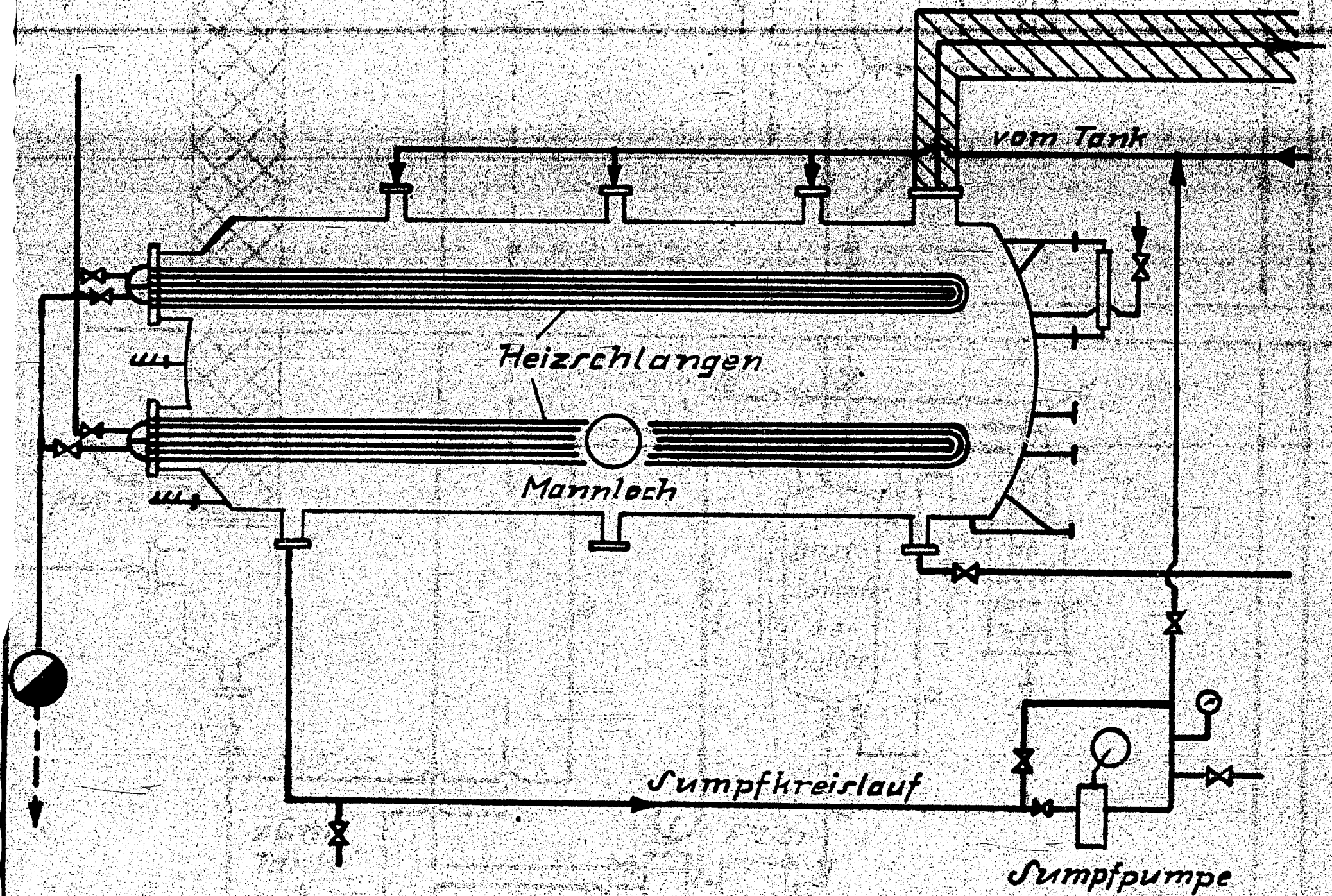
XIII Beispiel für die Temperaturmessung bei der Ausdampfung der A-Masse Me 4-58



D/14-72/13

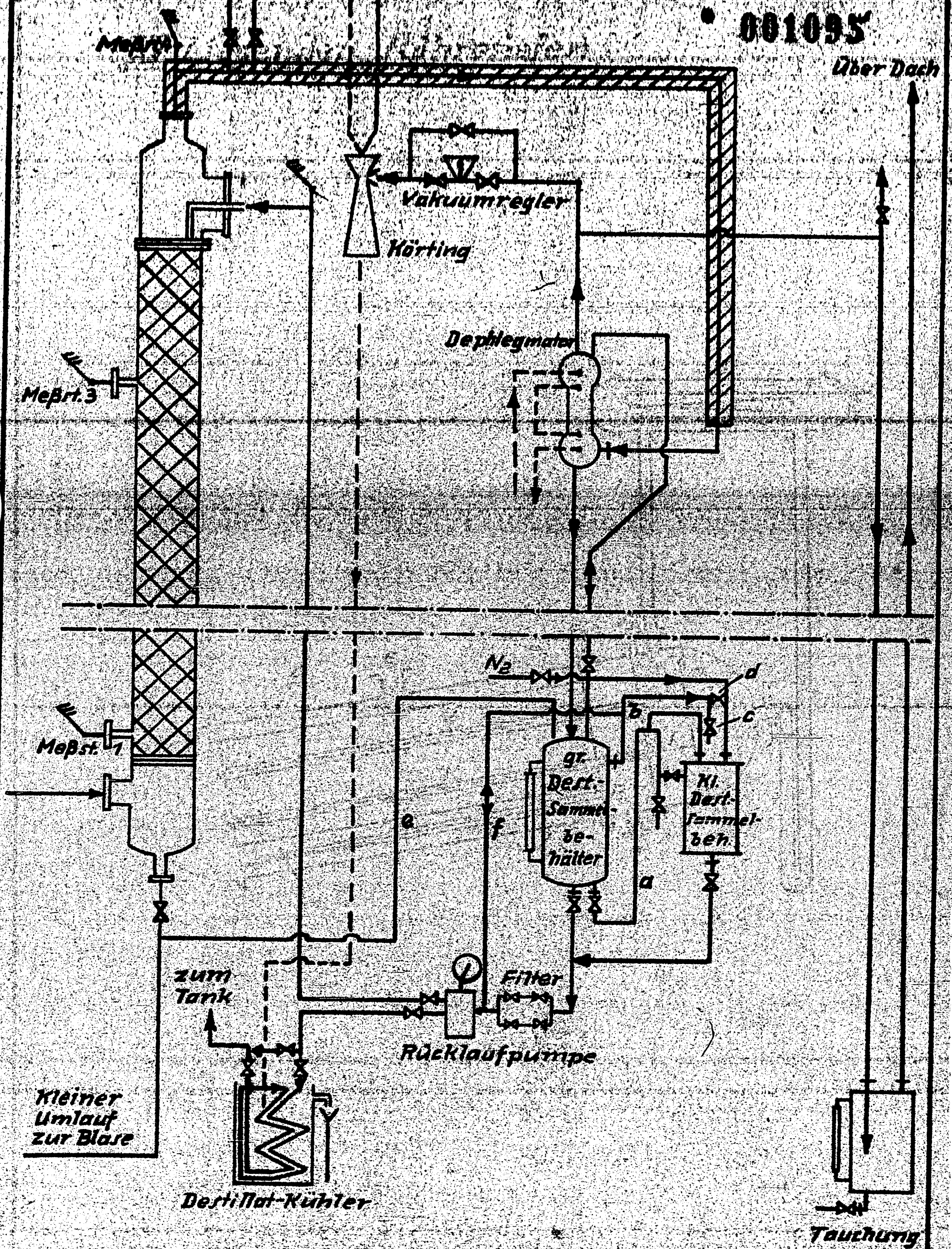
XIVa Destillation Me 458

Blase



ZIE 3 Destillation No 458, Helont 194

001095



XV Liegender Röhrenofen

