

001644

Leuna Werke, Ende September 1939

B e r i c h t

erstes Halbjahr 1939 über die Kohlenwasserstoff-

Synthese-Versuche in Leuna.

Bericht Me - KW - 2

Stand der Versuche:

- I. Laboratoriumsarbeiten
- II. Halbtechnische Versuche
- III. Kalkulation für Primärprodukt

A n h a n g

(in einem Sonderband)

Einzelheiten über Laborarbeiten

Einzelheiten zur Kalkulation

3979-30/4.02-110

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>Stand und Weiterführung der Versuche</u>	2 - 4
<u>I. Laboratoriumsarbeiten: Berichterstatter Dr.Zerrweck</u>	5 - 31
Einfluß der Synthesebedingungen auf die Synthese	5 - 6
1.) Einfluß der Temperatur auf die Synthese	6 - 8
2.) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese	8 - 14
Verrußung bei erhöhten Synthesetemperaturen	12 - 13
Absorption höherer Kohlenwasserstoffe am Kontakt	13 - 14
3.) Einfluß der Kontaktraumbelastung	14 - 16
4.) Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Synthese	17 - 21
Das Verhältnis CO : H ₂	17 - 19
Inerte im Synthesegas	19 - 20
Ofenendgase und andere Entspannungsgase	20 - 21
5.) Einfluß des Synthesedruckes	21 - 25
6.) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe u.Kohlenwasserstoffe > C ₁₈	25 - 28
7.) Das Verhalten von Zusätzen zum Synthesegas	28 - 29
8.) Gesamtverteilung der Kohlenwasserstoffe unter verschiedenen Synthesebedingungen	29 - 30
9.) Zusammenfassung	31
<u>II. Halbtechnische Versuche: Berichterstatter Dr.Laudenklos</u>	32 - 47
Synthese mit erhöhten Raumeschwindigkeiten; drucklos	32 - 36
Versuche in 4 Synthesestufen	36 - 40
Erhöhte Raumeschwindigkeiten bei 5-atü-Druck	40 - 41
Einfluß der Kontaktschichthöhe auf Ausbeute u. Raumleistung	41
Einfluß von Gasströmungsgeschwindigkeit	42 - 44
Versuche zur Paraffinsynthese	44 - 47
<u>III. Kalkulation für Primärproduktpreise auf Basis Koks: (Dr.Wirth)</u>	48 - 53
Kalkulationsunterlagen	48 - 50
Ergebnisse der Kalkulation	50 - 51
Diskussion der Kalkulationsergebnisse	51 - 52
a) Einfluß der Raumeschwindigkeit	} 51 - 52
b) Einfluß der Kontaktlebensdauer	
c) Einfluß des Kokspreises	
d) Einfluß der spez. Ausbeute	
Gesamtdarstellung der Kalkulation im Raumbild	52
Zusammenfassung	52 - 53

Stand und Weiterführung der Versuche

Im ersten Halbjahr 1939 wurden die Versuche in der im Bericht vom Februar angegebenen Weise fortgeführt.

Die vorgesehenen Versuche mit Eisenkontakten sind in Arbeit, jedoch noch nicht so weit fortgeschritten, daß in dem vorliegenden Bericht Ausführungen darüber gemacht werden könnten.

Die vorgesehenen Versuche zur Paraffinerzeugung wurden in einer umfangreichen Reihe in den technischen Versuchsofen durchgeführt. Sie haben insofern nicht das erhoffte Ergebnis gebracht, als festgestellt werden mußte, daß bei den angewandten Kontakten und Drücken eine Maximalausbeute von 70 - 80 g flüssig + fest pro cbm Idealgas nicht überschritten werden konnte. Von dem anfallenden Primärprodukt waren nur rund 50 % Paraffin. Weiter konnte die normale Raumgeschwindigkeit nicht gesteigert werden ohne starken Abfall der Leistung. Da in der technischen Versuchsanlage z.Zt. keine Möglichkeiten gesehen werden, die Paraffinerzeugung durch Änderung der Fahrweise oder der Apparatur zu verbessern, wurden diese Versuche abgebrochen und ins Laboratorium zurückverlegt.

Die Wälzgasversuche in der technischen Versuchsanlage haben bestätigt, daß durch Anwendung von Wälzgas in den vorhandenen Ofen erhebliche Mehrleistungen an Ausbeute und Kontaktraumleistung zu erzielen sind. Mit Zwischenkühlung und Herausnahme von Produkt aus dem Wälzgasstrom ist eine 10 - 12%ige Mehrleistung des Ofens gegen die normale Fahrweise zu erzielen. Noch besser werden die Verhältnisse, wenn im Wälzgasstrom keine Zwischenkühlung vorgenommen wird und das gebildete Produkt zusammen mit dem Wälzgasstrom umgewälzt wird. Es wurden Mehrleistungen gegenüber der normalen Ofenfahrweise bis 42 % erzielt. Diese Wirkung tritt sowohl bei Plattenöfen als auch bei Röhrenöfen ein.

Bei dem vorgesehenen Vielstufenversuch konnte durch die neue Fahrweise die Leistung des Kontaktraumes gegenüber der üblichen 2-Stufenanordnung etwa verdoppelt werden bei gleichzeitiger Verbesserung der Lebensdauer des Kontaktes. Die Ergebnisse des 4-Stufenversuchs sind in einer Kalkulation, die dem Bericht beiliegt, ausgewertet. Die Verbilligung pro kg Primärprodukt kann mit etwa 4 Pfennig angenommen werden.

Für die Fortführung der Versuche ist es notwendig, die gegebenen Möglichkeiten für die Verbilligung des Primärproduktes zu prüfen. Wenn man den Gaspreis, der für deutsche Verhältnisse etwa $2/3$ der Kosten des Primärproduktes ausmacht, und der in den meisten Fällen bei Errichtung einer Anlage bei der hohen Vervollkommenung der heutigen Gastechnik sich aus den gegebenen Brennstoffverhältnissen zwangsläufig errechnet, so werden für die Verbesserung der eigentlichen Synthese folgende Möglichkeiten gesehen:

- 1.) Höhere spezifische Ausbeute durch Kontaktverbesserungen und durch weitere Gasvorreinigung.
- 2.) Mehrleistung des Kontaktraumes.
- 3.) Verbilligung durch verlängerte Lebensdauer des Kontaktes.
- 4.) Verbesserung der Primärproduktqualität.

Zur Kontaktverbesserung ist zu sagen, daß der im letzten Halbjahr uns zur Verfügung gestellte Original-Ruhrchemiekontakt der beste aller bisher versuchten Kontakte war. Da auf diesem Gebiet außerordentlich viel Arbeit geleistet wird und, wie aus der Literatur ersichtlich ist, auf der ganzen Welt seit Jahren intensiv gearbeitet wird, wird es sehr langwieriger Arbeit bedürfen, weitere Kontaktverbesserungen zu finden. In einer neueren Veröffentlichung von Professor Fischer wurde gezeigt, daß man mit dem vorliegenden Kontakt bei allerdings sehr geringer Raumleistung bis auf 90 % an die theoretische Ausbeute herankommen kann.

Zur Zeit stützen wir uns bezüglich Kontakte hauptsächlich auf Oppauer Arbeiten, besonders soweit Eisenkontakte in Frage kommen.

In der Mehrleistung des Kontaktraumes ist von uns ein Fortschritt erzielt worden. Die Versuche auf diesem Gebiete werden in der technischen Versuchsanlage fortgesetzt, wo ein Ofen von 10 m Kontaktschichthöhe befriedigend läuft und ein 30 m hoher Ofen in Vorbereitung ist. Zweck dieser Versuche ist, das Optimum an Kontaktschichthöhe und Stufenzahl für die Kontaktraumleistung festzustellen.

Für die durch eine verlängerte Lebensdauer des Kontaktes zu erreichende Verbilligung des Primärproduktes wird zur Zeit kein gangbarer Weg gesehen.

Eine Verbilligung durch Verbesserung der Produktqualität in Richtung auf leicht siedende und ungesättigte Bestandteile ist für die von uns bearbeiteten Co-Kontakte nicht zu erwarten, trotzdem die Bedingungen, unter denen dies erzielt werden könnte, genau bekannt sind. Die Fahrweisen sind bezüglich Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur mit Rücksicht auf die unbedingt notwendige hohe Ausnutzung des Synthesegases und des teureren Kontaktraumes so streng vorgeschrieben, daß auf die Art der anfallenden Produkte wenig Rücksicht genommen werden kann. Es ist zu erwarten, daß hier unsere mit Eisenkontakten eingeleiteten Versuche Möglichkeiten eröffnen, bessere Primärprodukte zu erzielen. Es sind auch Versuche im Gange, durch Kombination verschiedener Kontakte bei geeigneten Fahrweisen höhere Klopffwerte in den Primärprodukten und mehr Niedersiedendes zu erzielen.

Damit ist das Versuchsprogramm für die nächsten Monate umrissen:

In der technischen Anlage Fortführung des Vierstufenversuches und der Versuche zur Festlegung der optimalen Kontaktschichthöhe und Gasgeschwindigkeit weitere Fortsetzung der Wälzgasversuche. Ferner sind in der technischen Versuchsanlage 2 Öfen im Anfahren mit Eisenkontakten, für die ähnlich wie bei Co-Kontakten die geeignete Fahrweise gefunden werden soll. Im Laboratorium geschieht das Ausprobieren der Eisenkontakte selbst und die Fortführung der in der technischen Versuchsanlage abgebrochenen Paraffinversuche.

Am 15. Juli verließ Herr Dr. Zerrweck die Versuchsgruppe.

Tabel

I. Laboratoriumsarbeiten

Der Einfluß der Synthesebedingungen auf die Synthese.

Es wurde durch eine Reihe systematischer Versuche zu bestimmen versucht, welchen Einfluß die Variablen der Synthesebedingungen: Temperatur, Kontakt-Aktivität, Kontakt-Laufzeit, Synthesegaszusammensetzung, Belastung und Synthesedruck auf die Synthese nehmen.

Auswertung der Versuche.

Die einzelnen Versuche wurden in der Weise ausgewertet, daß bestimmt wurde:

Die Höhe des CO-Umsatzes, das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan, die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe und der Anteil olefinischer Kohlenwasserstoffe.

Zwecks Bestimmung der mengenmäßigen Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden die einzelnen Syntheseprodukte in die folgenden Fraktionen aufgeteilt: 35 - 50°, 50 - 75° und dann je 25° bis 275 - 300° und 300 - 320°.

Der Olefinanteil in den einzelnen Fraktionen wurde mittels n/10 Bromid-Bromatlösung bestimmt.

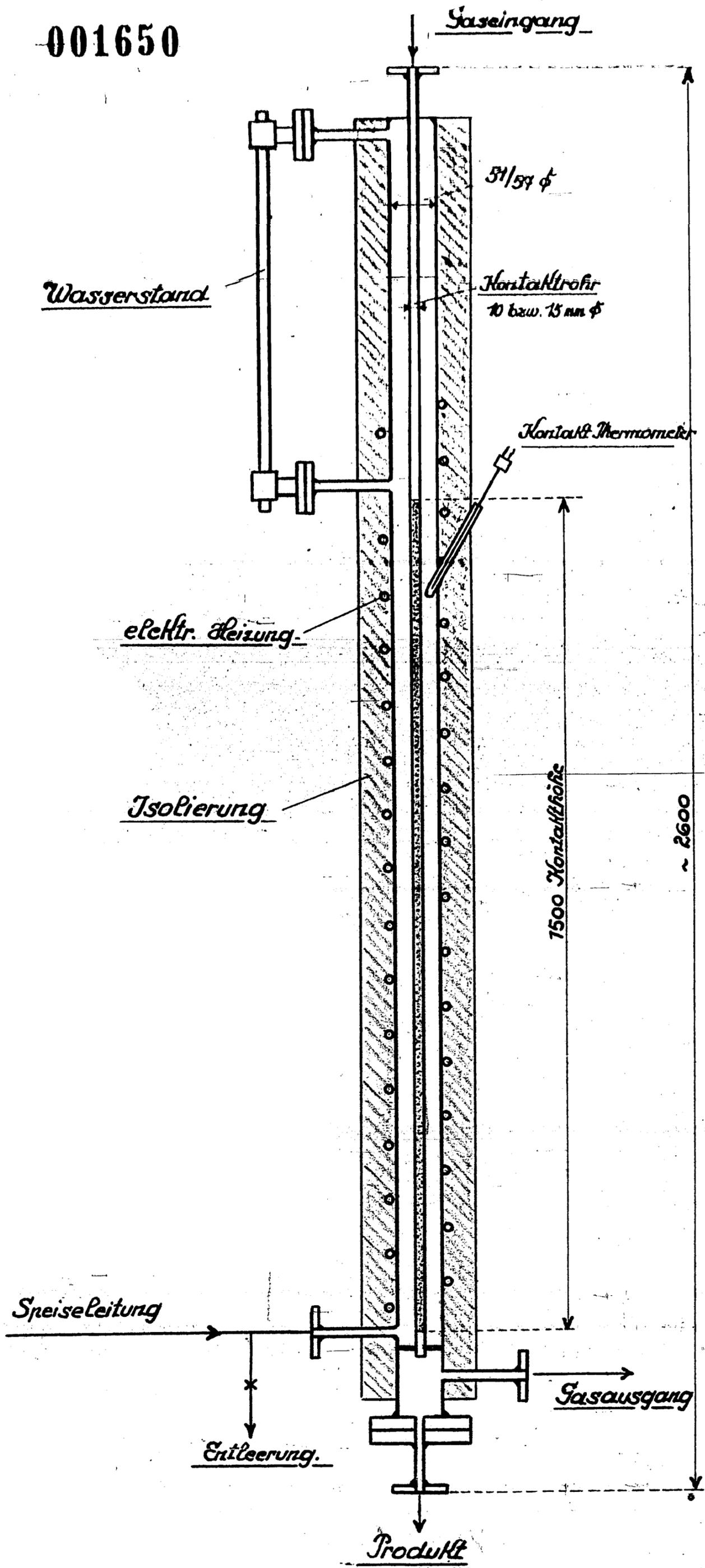
Die Voraussetzung für eine exakte Erfassung der höheren Kohlenwasserstoffe der Menge als auch dem Olefinanteil nach war eine möglichst genaue Erfassung dieser Produkte selbst. Nachstehend skizzierte Art der Produktabscheidung erwies sich am geeignetsten:

Syntheseofen → Wasser-Eis-Kühlung → Tiefkühlung -80° → A-Kohle → Gasuhr

Diese Art der Produktabscheidung hatte allerdings den Nachteil, daß ein Teil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zusammen mit einem Teil der flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Tiefkühlung abgeschieden wurde. Die genaue mengenmäßige Ermittlung der täglichen Anfälle an Flüssigprodukten machte daher ein tägliches Entgasen der Ofenanfälle notwendig.

Die Tagesanfänge eines Ofens wurden über mehrere Tage (Fahrperioden) gesammelt und dann in obigem Sinne aufgearbeitet. Ehe an die eigentliche fraktionierte Destillation der Flüssigprimärprodukte gegangen wurde, wurde meist nochmals ein Entgasen vorgenommen, da die Sammelprodukte stets etwas C₃ + C₄ - Kohlenwasserstoffe enthielten.

001650



Die Versuche selbst, deren Ergebnisse nun im folgenden diskutiert werden, sind teils in den kleinen Fischer-Laboröfchen, die 4 Kontaktrohre à 40 ccm Kontakt faßten, teils in dampfkesselgekühlten Eisenlaboröfen (s. nebenstehend) von 10 bzw. 15 mm \varnothing und einem Kontaktinhalt von 100 bzw. 200 ccm durchgeführt worden. Die Temperaturen bei den Fischeröfchen wurden im Aluminium-Block gemessen und durch Registrierung überwacht, bei den dampfkesselgekühlten Eisenöfen wurde lediglich nach Dampfdruck gefahren.

Die Öfen mit den Nummern 1 - 13 waren Fischer-Laboröfchen, die Öfen 14 - 21 dampfkesselgekühlte Eisenlaboröfen.

Abgesehen von den Versuchen, die sich mit Einfluß von Kontakt und Synthesedruck auf die Synthese befaßten, wird der Einfluß der anderen Faktoren durchweg an Versuchen erörtert, die mit Original-Ruhrchemiekontakt einer Reduktionscharge gefahren wurden.

Die Beschreibung der Versuchsergebnisse erfolgt in nachstehender Reihenfolge:

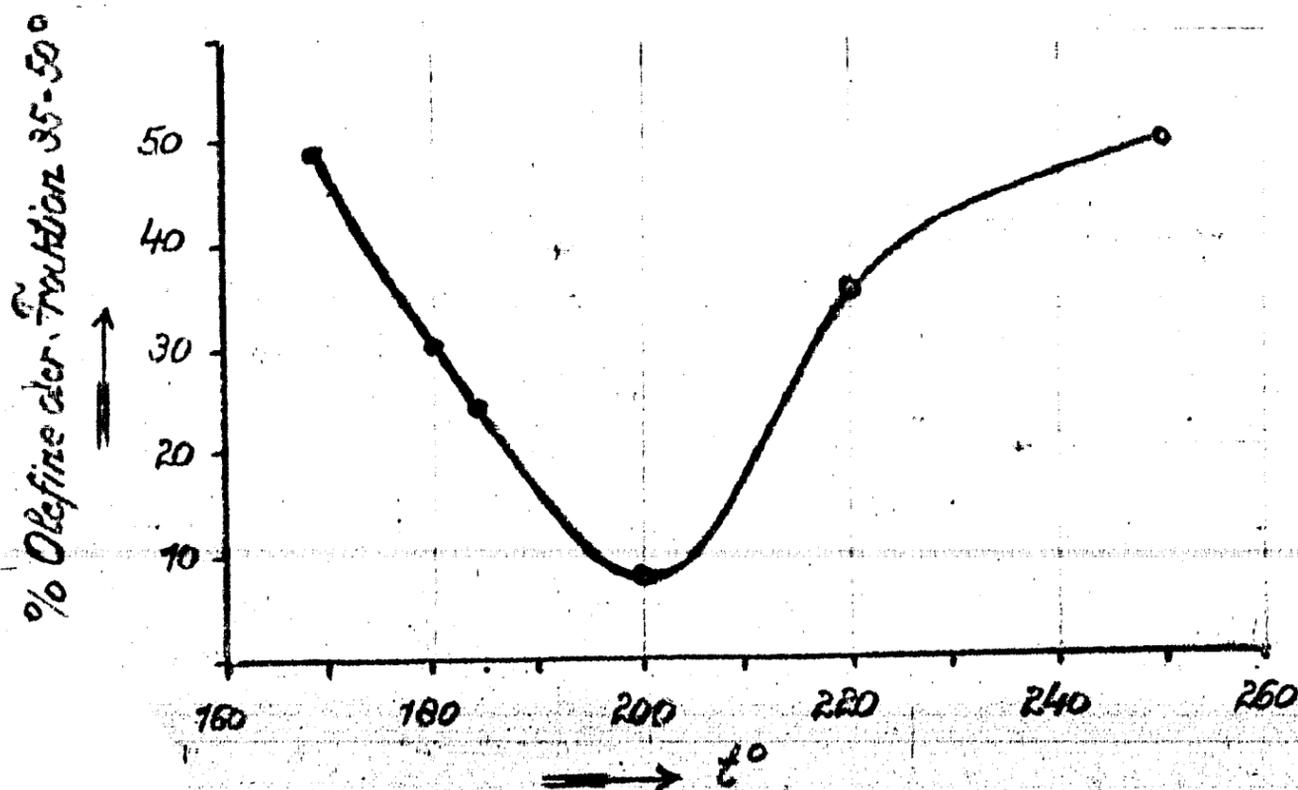
- 1) Einfluß der Temperatur auf die Synthese.
- 2) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese.
- 3) Kontaktbelastung und Synthese.
- 4) Gaszusammensetzung und Synthese.
- 5) Der Einfluß von Druck auf die Synthese.
- 6) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C_2 , C_3 und C_4) sowie die Kohlenwasserstoffe C_{18} bei der Fischer-Synthese.
- 7) Zusätze zum Synthesegas (Alkohol, Aldehyd, Olefin, Ny-Rückgas).

1) Einfluß der Temperatur auf die Synthese.

Um den Einfluß der Temperaturführung näher kennen zu lernen, wurde in einer Versuchsreihe (durchschnittliche Gaszusammensetzung: 26% CO , 70% H_2 , Rest Inerte) bei Kontaktbelastungen 1 : 100 und 1 : 125 die Synthesetemperatur variiert. Neben der normalen Fahrweise, die eine optimale Flüssigproduktion erzielen will und diese durch allmähliche Temperatursteigerung zu halten versucht, wurden bei diesen Versuchen auch konstante Temperaturen von 170° , 200° , 250° , 280° über die ganzen Fahrperioden eingehalten.

Die Details dieser Versuche finden sich im anhang. Blatt I, Ia.
100 Versuchsreihe laut anhang.

a) Der Olefingehalt in den einzelnen Fraktionen der Primärprodukte nimmt mit steigender Synthesetemperatur zunächst ab. Später, bei Temperaturen um 200° , erfolgt eine Umkehr ins Gegenteil, z.B.:



Diese Tatsache gilt sowohl für die normale Fahrweise als auch für die Versuchsreihe, in der mit konstanten Temperaturen von 170° usw. bis 260° gefahren wurde.

Die Erklärung für diese Tatsache liegt darin, daß jeder Kontakt eine bestimmte Hydrierungs-Aktivität besitzt, die temperaturabhängig ist. Solange die Aktivität mit steigender Temperatur steigt, hydriert der Kontakt stärker; fällt die Aktivität durch

- a) weitere Temperatursteigerung,
- b) höheres Kontaktalter,
- c) beides zusammen,

dann steigt der Olefingehalt wieder an. Je gewaltsamer die Temperatur gesteigert wurde, um so schneller war der Wiederanstieg der Olefine. Daher ist auch die anfangs fallende Tendenz des Olefingehaltes schwer nachweisbar, wenn sofort mit Temperaturen von beispielsweise 200° und darüber angefahren wurde. Daß aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei Synthesetemperaturen über 200° , 220° , 250° , für die allererste Zeit die Gesetzmäßigkeit: „Fallen des Olefingehaltes mit Steigerung der Aktivität“ gelten wird, dürfte auf Grund von Olefinbestimmungen des Gasols sicher sein (siehe Blatt Ia, Ib). Das anfängliche Fallen konnte in diesen Ver-

Einfluß der Synthese-Temperatur.

Wienze siehe Anhang: Blatt I

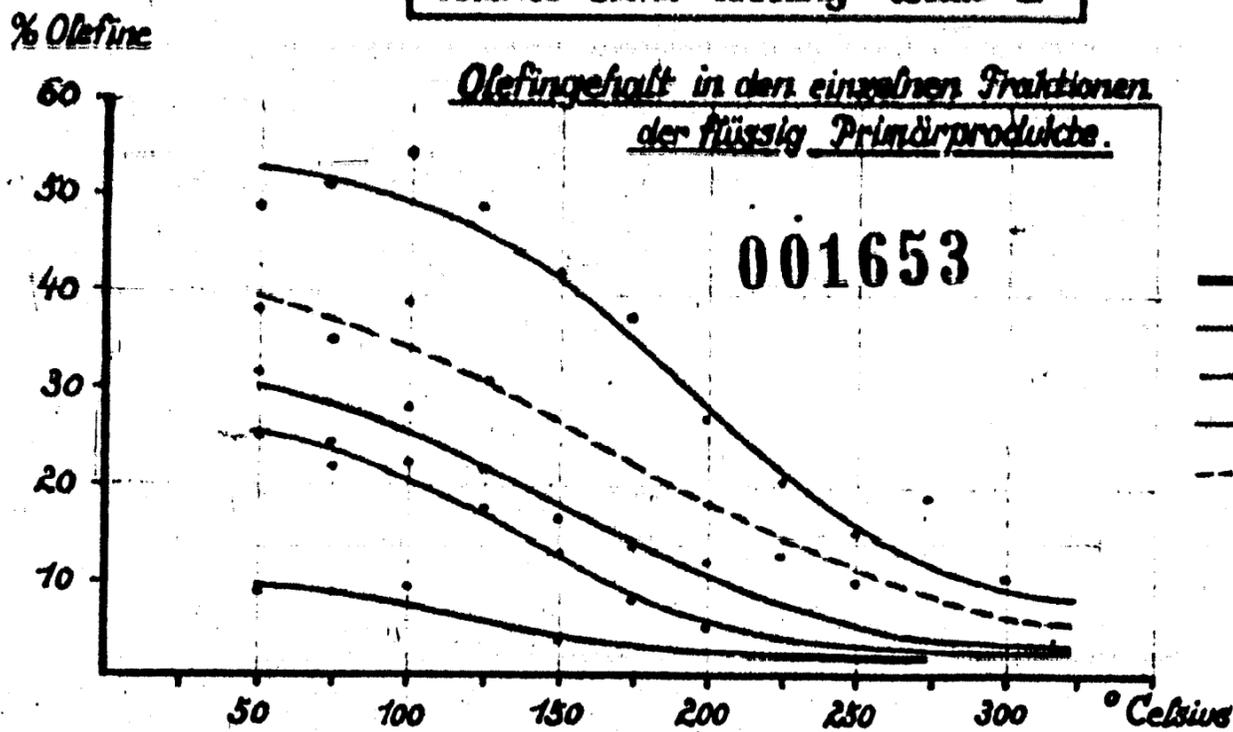


Bild 1

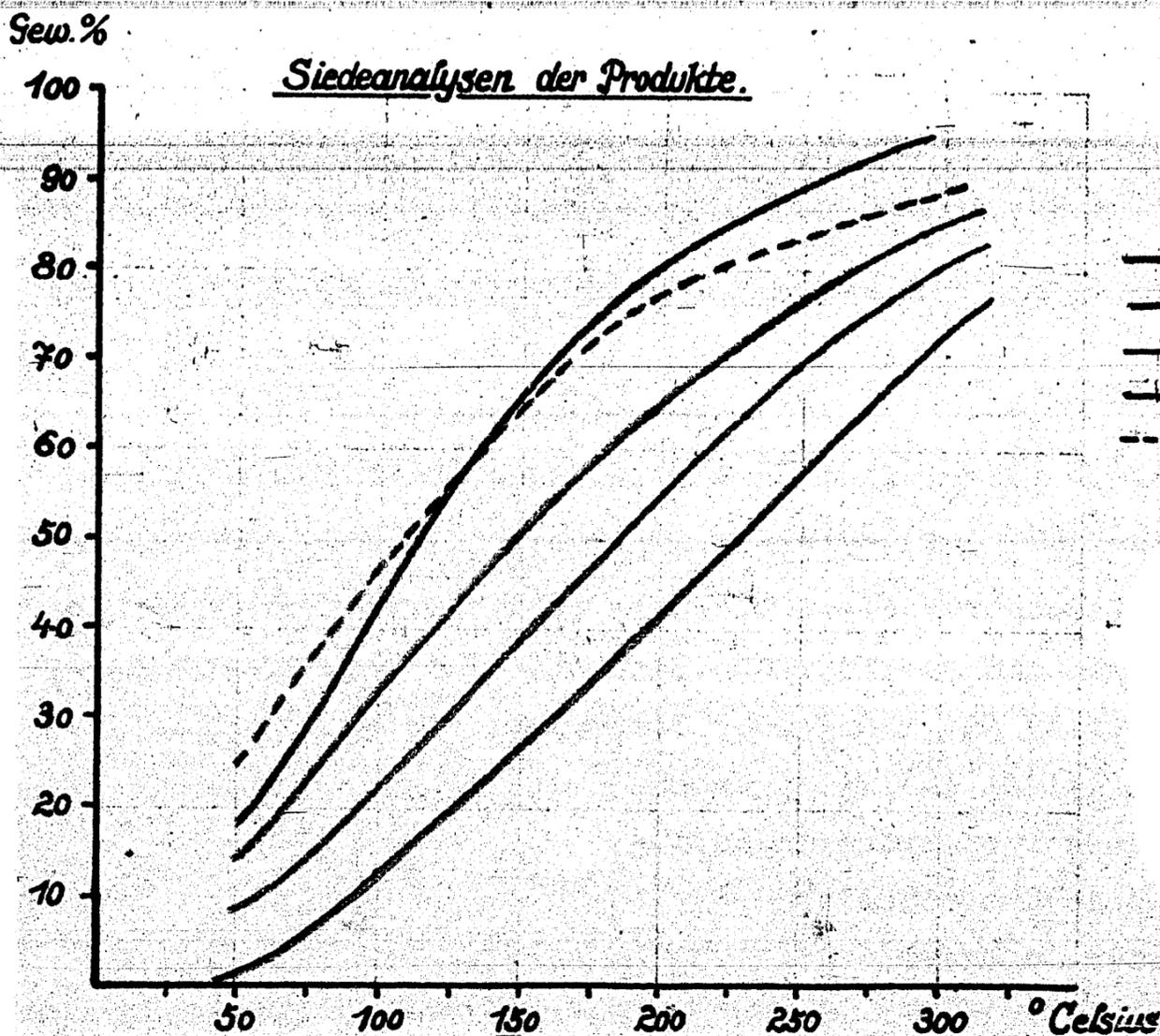


Bild 2

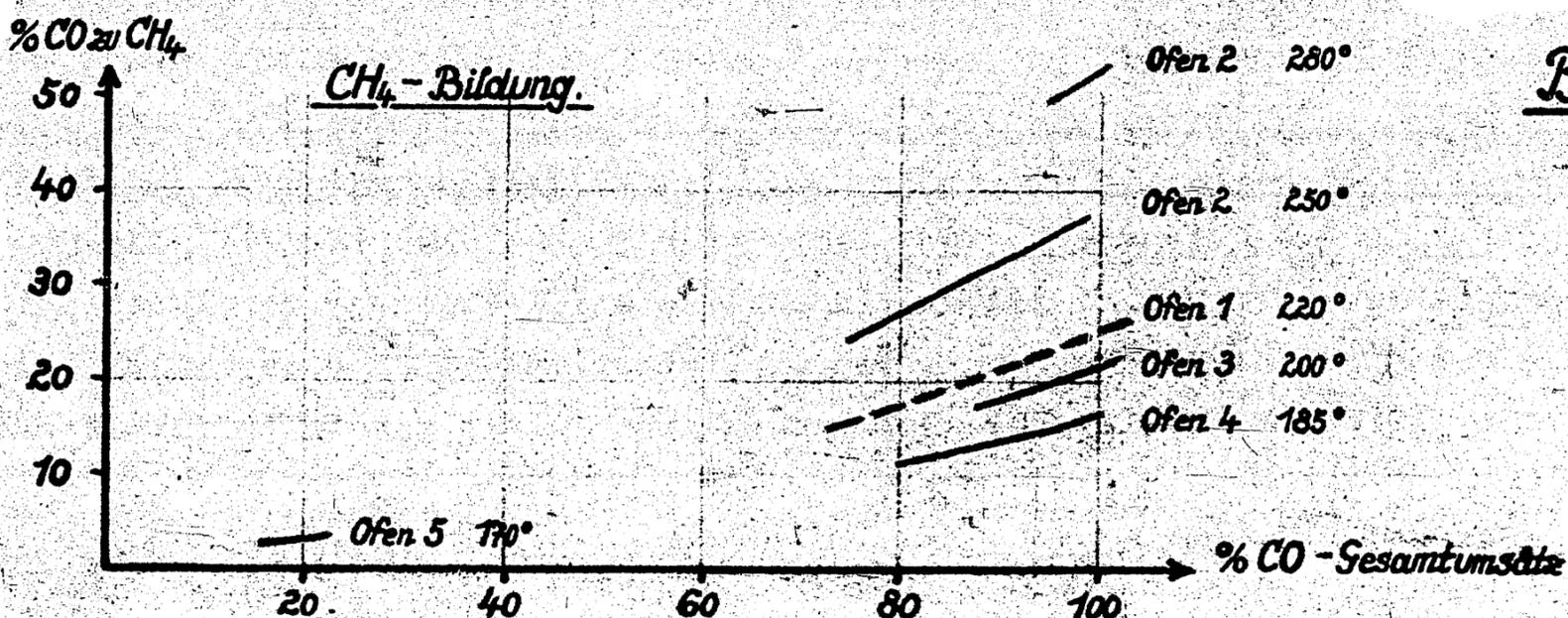
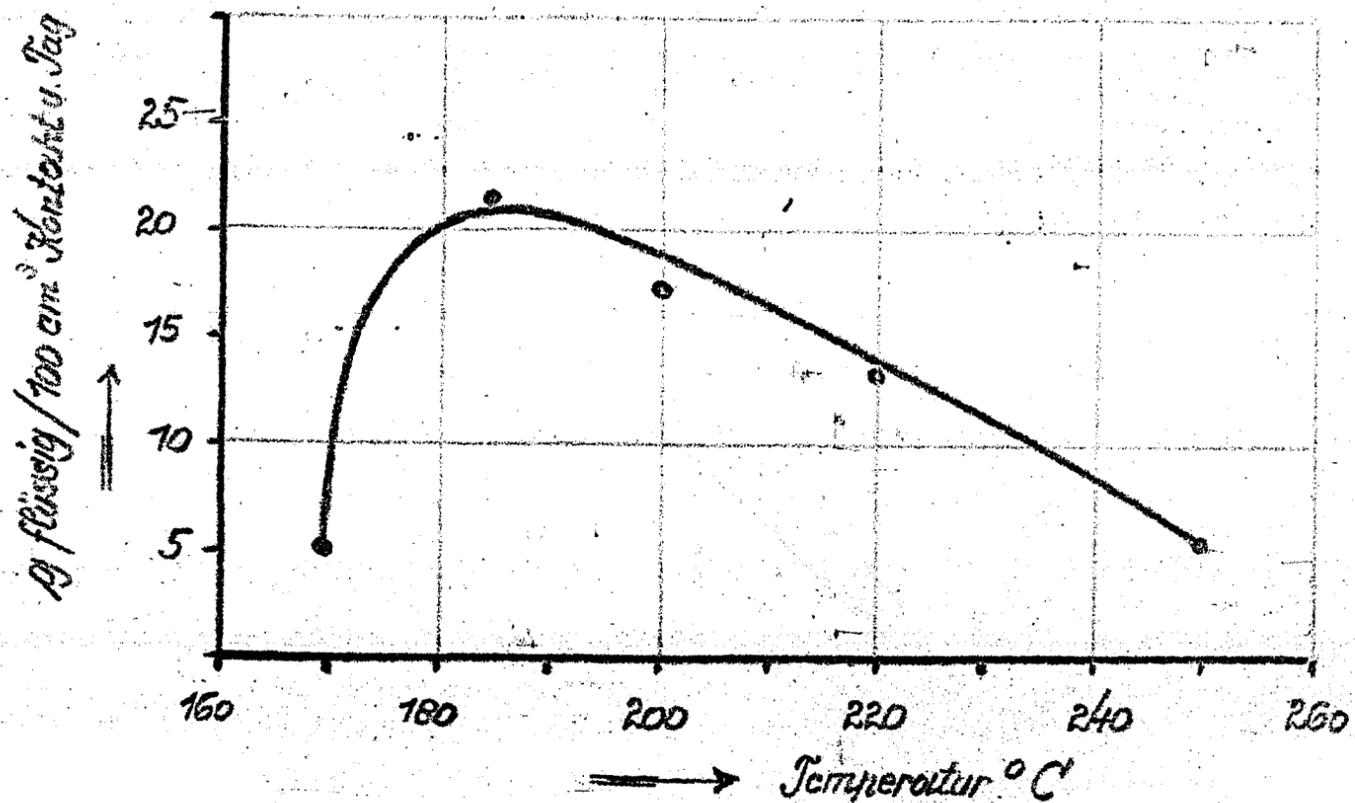


Bild 3

suchen nicht festgestellt werden, weil, um genügend Produkt für die Untersuchungen zu haben, die Synthese über mehrere Tage betrieben werden mußte, eine Zeit, die ausreichte, diese Gesetzmäßigkeit zu verdecken (Olefine und Temperatur siehe Bild 1).

- b) Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Primärprodukten verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe. Der Grad der Verschiebung läßt bei Temperaturen um 200° und darüber nach (siehe Bild 2). Berücksichtigt man bei Temperaturen über 200° auch das Gasol, so verschiebt sich das Maximum der gebildeten Kohlenwasserstoffe von C_5 nach C_4 .
- c) Der zu Methan umgesetzte CO-Anteil von umgesetzten CO nimmt mit wachsender Temperatur stetig zu.

Welchen Einfluß die Temperaturführung auf die Bildung von Flüssigprimärprodukt nimmt, zeigt bezüglich Flüssig-Produkt die Tabelle Bild 2, bezüglich Methan Bild 3 und bezüglich Kontaktraumleistung das nachstehende Bild.



2) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese:
Kontaktlaufzeit.

Die unter 1) diskutierte Versuchsreihe zeigt auch, welchen Einfluß die Kontaktlaufzeit bei den verschiedenen Synthese-Temperaturen nimmt (Vgl. Kontraktionen, Produktanfänge und Olefingehalte der Syntheseprodukte der einzelnen Temperaturversuche miteinander; Anhang, Blatt I und Ia).

Einfluß der Kontaktlaufzeit.

Hierzu siehe Anhang: Blatt II

Bild 4

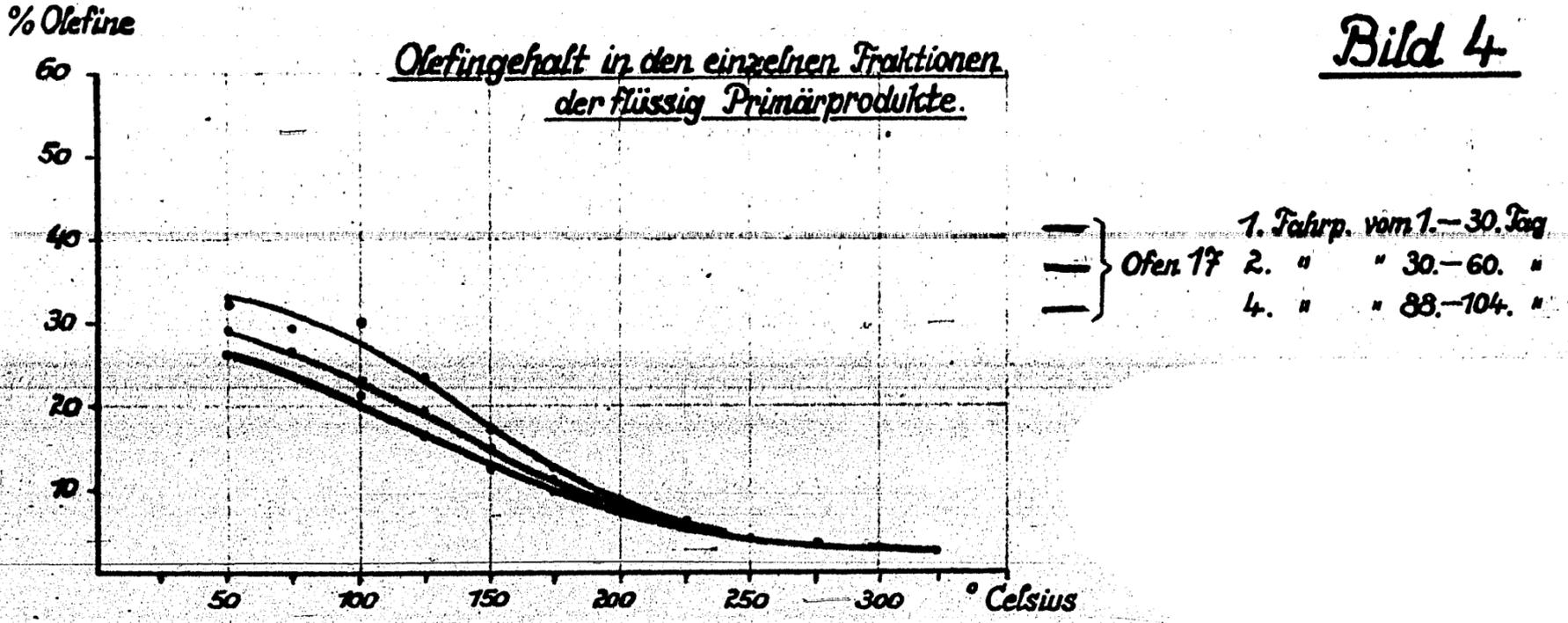
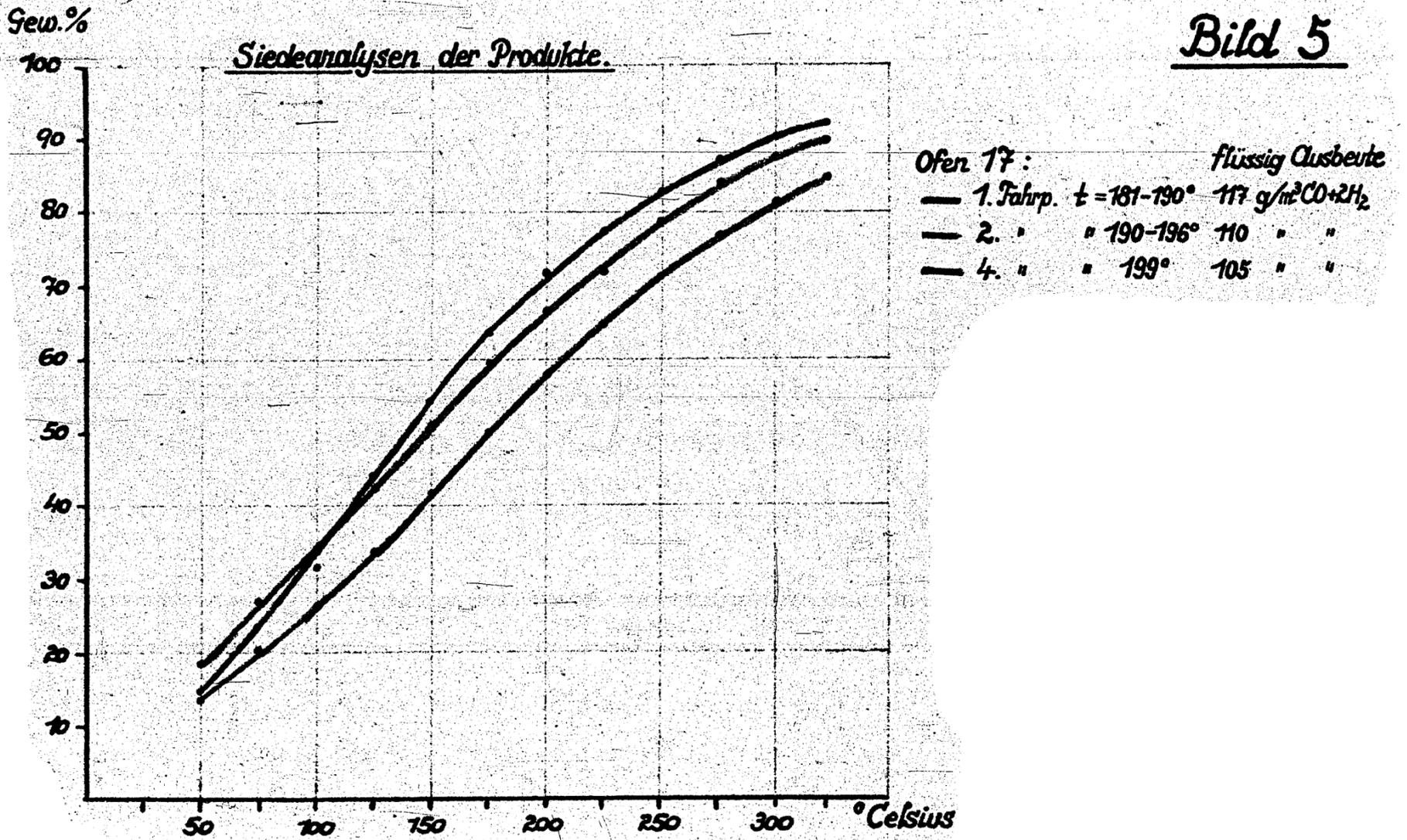


Bild 5



Bei längerer Laufzeit mit konstanten Temperaturen nimmt die Produktion ab und der Olefingehalt der Fraktionen zu. Besonders schnell zeigt sich dies, wenn von vornherein mit höheren Temperaturen begonnen wird. Der Einfluß der Kontaktlaufzeit bei normaler Fahrweise auf die Syntheseprodukte ist aus Dauerversuchen zu erkennen. Die Details einiger Dauerversuche sind im Anhang, Blatt II, IIa, b und c zusammengestellt (Ofen 17, 16 und 6).

Bei den normal gefahrenen Dauerversuchen zeigen sich ähnliche Beobachtungen wie bei den Temperaturversuchen. Ein anfängliches Fallen im Olefingehalt, der in den Kurven allerdings nicht zum Ausdruck kommt (Beispiel siehe Blatt Ia Ofen 4), macht einem Steigen Platz (siehe Bild 4). Dieser Effekt geht dabei allerdings langsamer vor sich, als wenn die Synthese sofort bei 200° und darüber gefahren wird (Die Kurven differieren nicht so stark wie bei Bild 1).

Betreibt man die Synthese sofort bei 200° konstant, so zeigt sich in den ersten Tagen, solange der Kontakt noch seine Anfangsaktivität hat, niedriger Olefingehalt in den Produkten, der nach kurzer Laufzeit ansteigt. Auf Tabelle, Anhang Blatt Ia, zeigt z.B. das Primärprodukt von Ofen 3 der ersten 5 Tage 8,3% Olefine in der ersten Fraktion, das der nächsten 10 Tage bereits 32%.

Steigende Temperatur bedingt auch hier wiederum ein Anwachsen der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe (siehe Bild 5) und ein Größerwerden der Methanbildung.

Einfluß der Kontakte.

Bei der serienmäßigen Durchprüfung vieler für die Synthese geeigneter Co-Kontakte findet man so gut wie keine Unterschiede in der Natur der Syntheseprodukte, sondern gewöhnlich lediglich solche in der Aktivität der Kontakte.

Diese Aktivitätsunterschiede finden bei der Synthese sichtbaren Ausdruck bezüglich der Kontakte: in Leistungsfähigkeit und Lebensdauer, bezüglich der Syntheseprodukte: in der mengenmäßigen Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe und im Olefingehalt, bezüglich der Fahrweise: in der Temperaturführung.

Dieses unterschiedliche Verhalten verdeutlicht von der Vielzahl der geprüften Kontakte z.B. eine vergleichende Betrachtung der Kontakte RCH (Co, MgO, ThO₂; Hersteller Ruhrchemie) und 1100 (Co, ThO₂; Hersteller Dr. Krajewski), die bei gleicher Belastung auf etwa gleiche Kontraktion ge-

Einfluß der Kontakte.

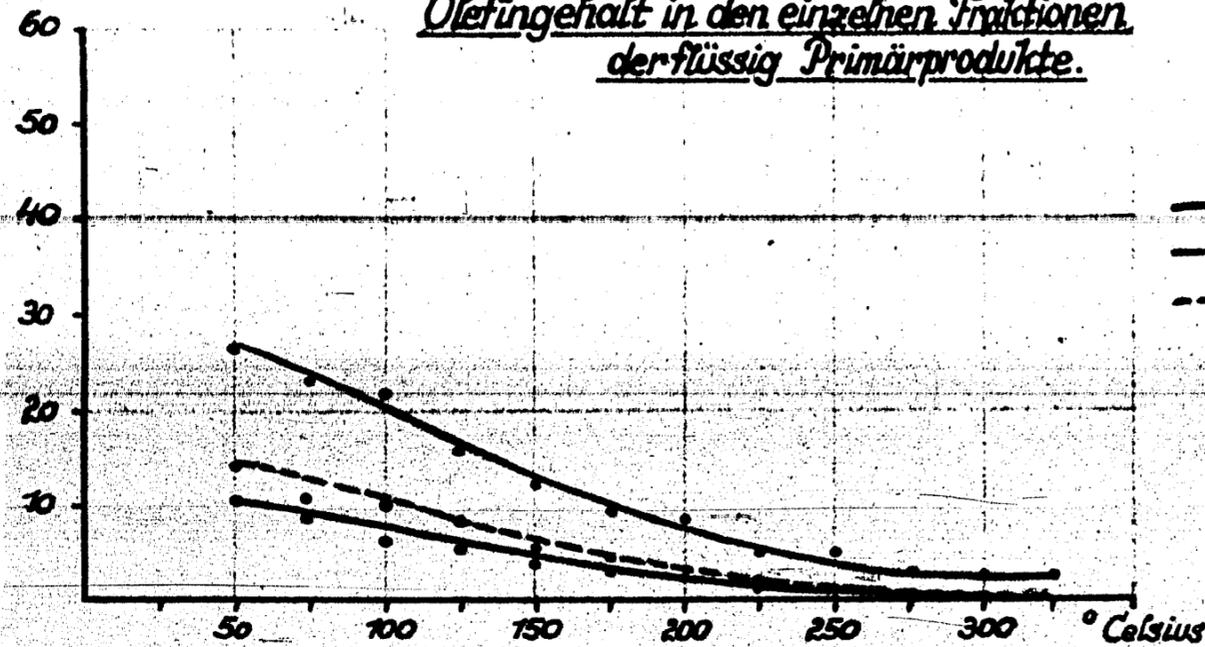
(Kontakt RCh und Kontakt Nr. 1100 gefahren bei Belastung 1:100 auf gleiche Kontraktion 68-70%)

Hierzu siehe Anhang: Blatt II

% Olefine

Olefingehalt in den einzelnen Fraktionen der flüssig Primärprodukte.

Bild 6

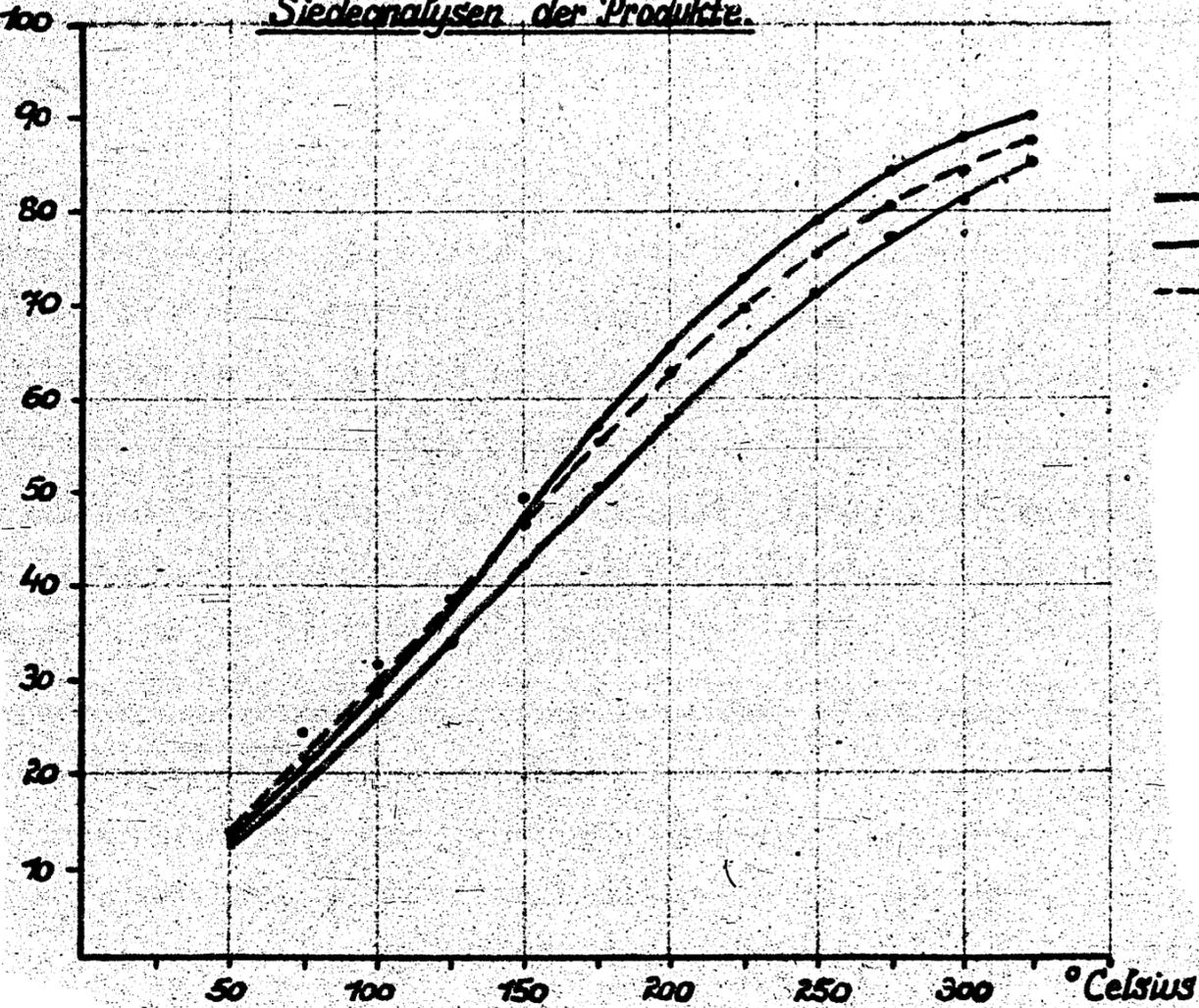


— Ofen 17 Kontakt Ruhrchemie
 — " 6 " Co-ThO₂ Nr. 1100
 - - - " 12 " Ni-MnO, Al₂O₃ Nr. 1439

Gew. %

Siedeanalysen der Produkte.

Bild 7



flüssig Ausbeute
 — Ofen 17 t = 181-190° 117 g/m² CO+2H₂
 — " 6 " 180° 95 " "
 - - - " 12 " 174-181° 37 " "

fahren wurden. Einzelheiten dieser Versuche siehe Anhang, Blatt II und IIa, b und c. Der Unterschied in der Hydrierungs-Aktivität kommt, was die Syntheseprodukte betrifft, vor allem im Olefingehalt der Primärprodukte zum Vorschein (siehe Bild 6).

Parallel mit größerer Hydrierungs-Aktivität, also niedrigerem Olefingehalt, geht die Tendenz der Kohlenwasserstoffverteilung in Richtung Niedrigsiedendes (siehe Bild 7).

Die Aktivität des Kontaktes 1100 ist in den Bereich der Nickelkontakte gerückt wie ein Vergleich mit dem mit Kontakt 1439 durchgeführten Versuch zeigt (siehe hierzu Bild 6 und 7, sowie Anhang, Blatt II und IIa)

Von den geprüften Co-Kontakten nimmt dieser Kontakt (1100) eine Ausnahmestellung ein. Die Mehrzahl der geprüften Co - Kontakte, sofern sie halbwegs gut sind, liegt mit ihrer Anfangsaktivität mehr oder weniger im Bereich der Aktivität von Kontakt RCH.

Die größten Aktivitätsunterschiede finden sich normalerweise beim Übergang von brauchbaren Co-Kontakten zu brauchbaren Ni-Kontakten und nicht zwischen den Vertretern dieser Kontakttypen; z.B. ist die Temperaturführung bei dem Ni-MnO^{Al₂O₃}-Kontakt Bild 6 bereits verhältnismäßig schwierig. Infolge seiner hohen Aktivität neigt er zum Durchgehen, d.h. zu vermehrter Gasol- und Methanbildung.

Neben der Temperaturführung bestimmt also die ursprüngliche Kontakt-Aktivität die Art und den Wandel bezüglich Verteilung der Kohlenwasserstoffe und Olefingehalt.

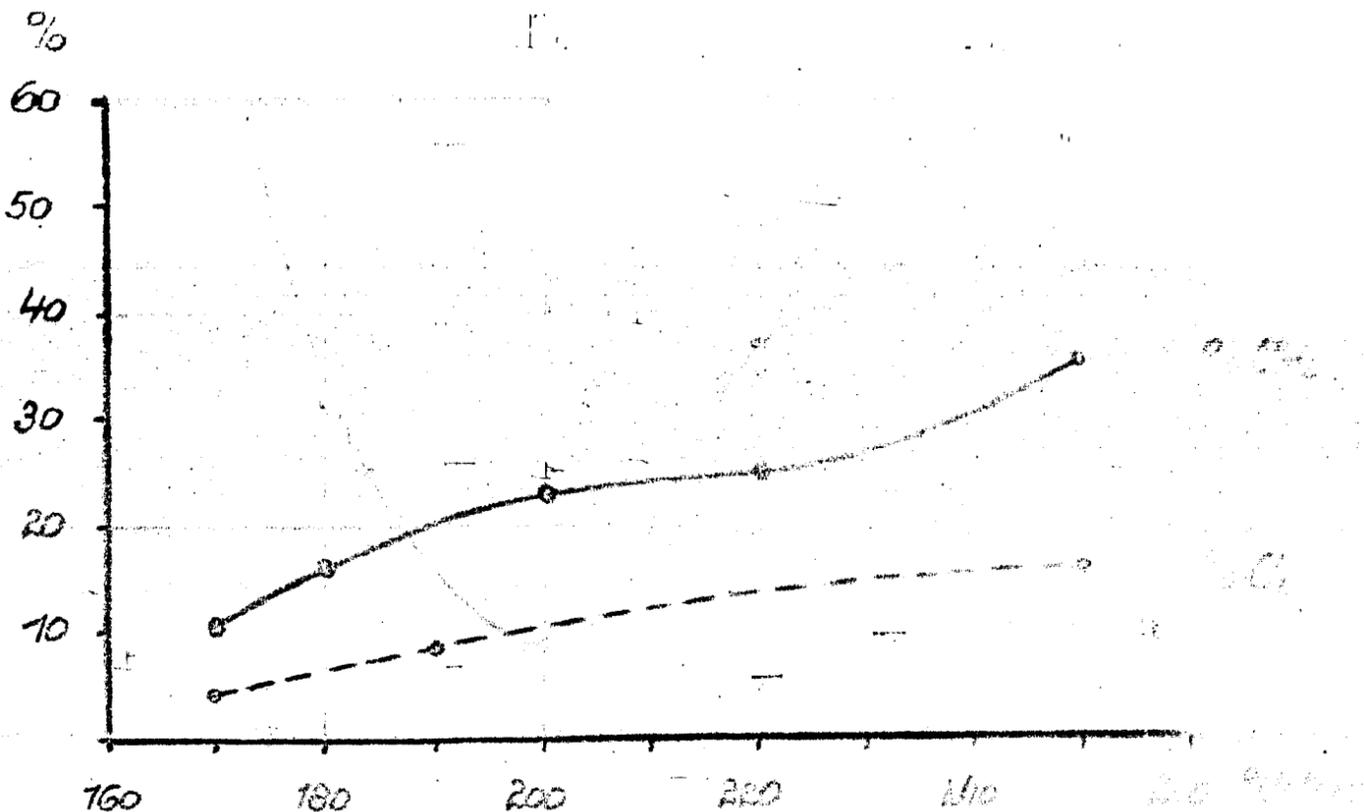
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Abschnitte 1) und 2).

Kontaktaktivität und Synthesetemperatur sind einander zugehörige Größen, den größenordnungsmäßigen Einfluß beider Faktoren auf die Synthese lassen die Versuchsergebnisse erkennen.

Die Art des Temperatureinflusses auf die Synthese und ihre Produkte läßt Rückschlüsse auf den Aktivitätsverlauf der Kontakte bei verschiedener Temperaturführung zu. Dabei zeigt sich, daß die Kontaktaktivität nicht allein eine Funktion von Kontaktzusammensetzung, Herstellung und Synthesetemperatur an und für sich ist. Wichtig ist für die Kontaktaktivität z.B., ob schnell oder langsam hochgefahren wird oder ob mit einer hohen Anfangstemperatur begonnen wird.

Unabhängig vom Aktivitätsverlauf der Kontakte mit der Zeit be-
 dingt eine Temperatursteigerung stetig vermehrte CH_4 -Bildung und ein ste-
 tiges mengenmäßiges Anwachsen der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe.
 Dagegen ist ein Fallen im Olefingehalt mit steigender Temperatur nur so-
 lange festzustellen, als die Aktivität mit steigender Temperaturführung
 zunimmt. Von dem Augenblick ab, da die Aktivität nachläßt, fängt der Ole-
 fingehalt trotz steigender Temperaturführung an größer zu werden.

*Abhängigkeit der CH_4 -Bildung und des Olefingehalts
 in Abhängigkeit der Temperatur*



Das Verfolgen der Veränderungen im Olefingehalt der Syntheseprodukte gibt daher ein sicheres Mittel an die Hand, sich über den Aktivitätsverlauf zu orientieren. Am besten verfolgt man diese Änderungen im Olefingehalt nicht am Gesamtprimärprodukt,+) sondern an einer tiefsiedenden Fraktion, z.B. C_5 -evtl. auch am Gasol-, da dort die größten Veränderungen festzustellen sind (siehe alle Olefinbilder 1, 4 usw.).

+) Die Olefingehalte von Primärprodukten können eigentlich nur in solchen Fällen für Vergleichszwecke herangezogen werden, wenn die zu vergleichenden Produkte sich im %-Anteil der einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht unterscheiden.

Verrußung bei erhöhten Synthesetemperaturen.

Von den über 200° durchgeführten Versuchen mußte die bei 280° gefahrene Synthese nach wenigen Tagen abgestellt werden. Die Ursache war eine Widerstandserhöhung im Ofen infolge eines Rußpfropfens am Ofeneingang. Auch bei den im Bereich von 200 - 250° durchgeführten Versuchen zeigte nach Beendigung der Versuche der Kontaktausbau stets verrußte Kontaktstellen.

Mit Ruß blockierte Kontaktstellen dürften für die Synthese ausscheiden.

In diesem Zusammenhang interessierte, bei welcher Temperatur reines CO an Kohlenwasserstoff-Synthesekontakten zerfällt. Die Ergebnisse der am Kontakt RCH unternommenen Versuche zeigt die nachstehende Tabelle.

Zum CO - Zerfall am Kontakt RCH.
(Versuchsöfen No. 4 + 3, kleine Fischerlaboröfen, für die einzelnen Versuche wurde jeweils neuer Kontakt genommen). Belastung: 1:100

Prozentuale Zusammensetzung angewandtes CO:			CO ₂	O ₂	H ₂	CO	CH ₄	N ₂	Bemerkungen
Ofenendgase			0,1	0,0	2,6	95,0	-	2,3	
Ofen	Temp. °C	Analyse genommen	CO ₂	O ₂	H ₂	CO	CH ₄	N ₂	Bemerkungen
4	200	4.3.39	1,1	0,0	1,9	94,4	0,3	2,3	Versuchsdauer: 3.3.-6.3.1939 Ausbau gut.
		4.3.39	1,1	0,0	2,2	95,5	0,7	0,5	
		6.3.39	0,9	0,0	2,1	94,1	0,7	2,2	
3	225	10.3.39	1,0	0,0	2,2	94,7	0,4	1,7	Versuchsdauer: 7.3.-13.3.1939 Ausbau gut
		13.3.39	1,2	0,0	2,5	94,5	0,5	1,3	
		13.3.39	2,4	0,0	3,1	91,7	0,4	2,4	
3	250	17.3.39	5,2	0,0	3,2	88,2	0,4	3,0	Versuchsdauer: 16.3.-20.3.1939 Ausbau: Verrußte Kontaktstellen
		20.3.39	3,6	0,0	3,8	89,1	0,2	3,3	
3	275	15.3.39	67,3	0,0	3,2	12,6	Zn 0,6 6,8	16,1	Versuchsdauer: 15.3.39., 16.45-2.45 Ausbau: Starke Verrußung, Kontaktrohre gesprungen.
3	300	14.3.39	76,5	0,0	3,3	1,0	Zn 1,2 0,6	18,6	Versuchsdauer: 14.3.39., 10.30-15.00 Ausbau: Starke Verrußung, Kontaktrohre gesprungen.

Die Höhe des CO-Zerfalles ist am CO₂-Gehalt des Ofenendgases zu erkennen. Danach zerfällt ab Temperaturen um 250 - 275° CO unter Rußbildung.

Es ist zu vermuten, daß Verrußungen, die bei Synthesetemperaturen bis 250° auftreten, Übertemperaturen von 250° und darüber an einzelnen Kontaktstellen zur Ursache haben.

Absorption höherer Kohlenwasserstoffe am Kontakt.

Die von den Kontakten aufgenommenen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen - es sind dies vor allem die höchsten Kohlenwasserstoffglieder, die bei der Synthese entstehen - sind u.a. abhängig vom Kontakt, Kontaktauflaufzeit und Art der Temperaturführung.

Je tiefer die Synthesetemperatur ist, um so größer ist die aufgenommene Menge an höheren Kohlenwasserstoffen.

Einfluß der Temperaturführung auf die vom Kontakt aufgenommenen Paraffinmengen.

Ofen	L a u f z e i t		Kontakt Art	Kontakt ccm	Temperatur °C	Aus Kontakt extrahiertes Paraffin über Laufzeit g absolut	% Anteil vom Primärprodukt
	Datum	Tage					
4	2.5.- 3.6.39	33	RCH	160	Norm. Fahrweise	48,1	4,5
5	14.5.- 3.6.39	20	RCH	160	170 konst.	47,9	21,6
3	9.6.-29.6.39	20	RCH	160	200 konst.	17,0	3,1
2	11.6.-25.6.39	14	RCH	160	250 konst.	5,9	4,0

Belastung: Ofen 4 u.5 1:100, Ofen 3 u.2 1:125

Die Beobachtung des schnellen Leistungsabfalls bei tiefen Synthesetemperaturen dürfte im Zusammenhang mit der vermehrten Paraffinaufnahme stehen.

Die Aufnahme von höheren Kohlenwasserstoffen vom Kontakt ist aber an und für sich nicht gänzlich von Nachteil. Es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß eine gewisse Beeinflussung der Kontakte durch aufgenommene Kohlenwasserstoffe vielleicht die Voraussetzung überhaupt ist, die Syntheseführung in die Hand zu bekommen. Dafür sprechen eine Reihe von Beobachtungen:

- 1) Die allgemein bekannte Anomalie, daß Kontakte während der Anfahrperiode zunächst mehr Methan geben und besonders leicht zum Durchgehen neigen.
- 2) Die Beobachtung, daß ölgetränkte Kontakte bzw. mit einer Produktspritze versohene Kontakte leichter anzufahren sind und kaum durchgehen.
- 3) Die Beobachtung, daß die Synthese auch in Rohren von 20 mm \varnothing dann leidlich durchzuführen ist, wenn es einem einmal gelungen ist, die Kontakte nach und nach zu formieren, d.h. mit höheren Kohlenwasserstoffen zu belegen.
- 4) Sorgfältige Temperaturmessungen im Kontakt, die zeigen, daß Übertemperaturen, besonders während der Anfahrperiode sowie kurz nach einer Regeneration, festzustellen sind.

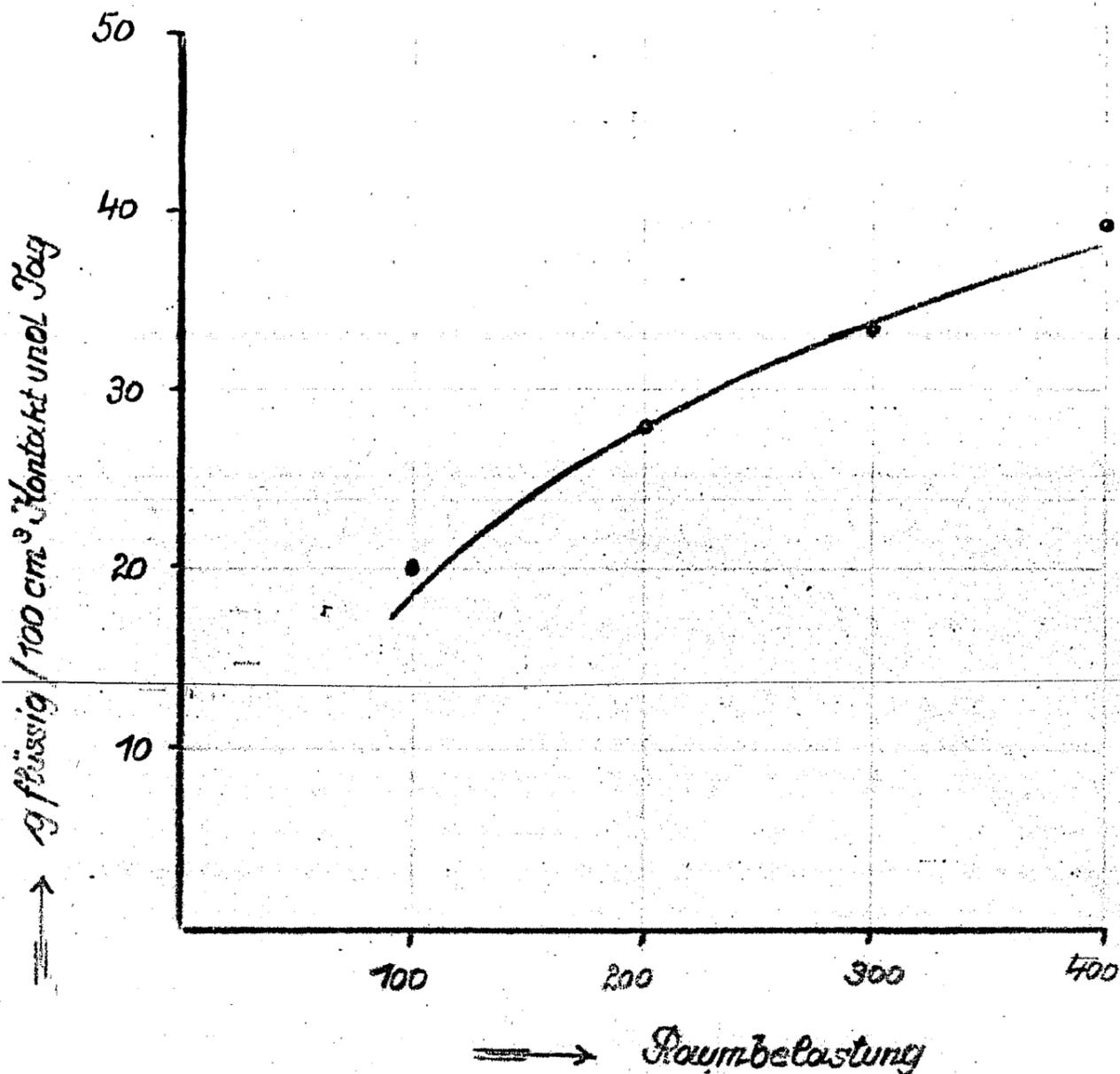
3.) Einfluß der Kontaktraumbelastung.

Die bis jetzt diskutierten Versuche wurden bei Belastungen 1 : 100 (Normalbelastung nach Fischer) bzw. 1 : 125 durchgeführt.

Der Einfluß, den größere Kontaktbelastungen auf die Synthese nehmen, wurde an Belastungen 200 - 400 im Versuch studiert. Synthesegas war Methanolfrischgas.

Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt III und IIIa, b und c zusammengestellt.

Erhöhung der Kontaktbelastung über die Normalbelastung 1 : 100 hat ein Größerwerden der Raumausbeute zur Folge (Tabelle, Anhang Blatt IIIb)



Damit verbunden ist ein Fallen der spezifischen Ausbeute und ein Fallen des Methangehaltes im Ofenendgas.

Wie groß die Mehrleistung pro Kontakteinheit, die Veränderung der spezifischen Ausbeute und des Ofenendgases ist, hängt im einzelnen von der Synthesetemperaturführung ab.

Hinsichtlich optimaler Flüssigproduktion benötigt jede Kontaktbelastung ihre Synthesetemperaturführung. Diese verschiebt sich mit Größerwerden der Belastungen in Richtung höhere Synthesetemperaturen und umgekehrt.

Um die bei den verschiedensten Belastungen einmal herausgefahrene optimale Flüssigproduktion halten zu können, muß man umso schneller mit der Temperatur nachfahren, je höher die Belastung ist.

Einfluß der Kontaktraumbelastung.

Hierzu siehe Anhang: Blatt III

Bild 8

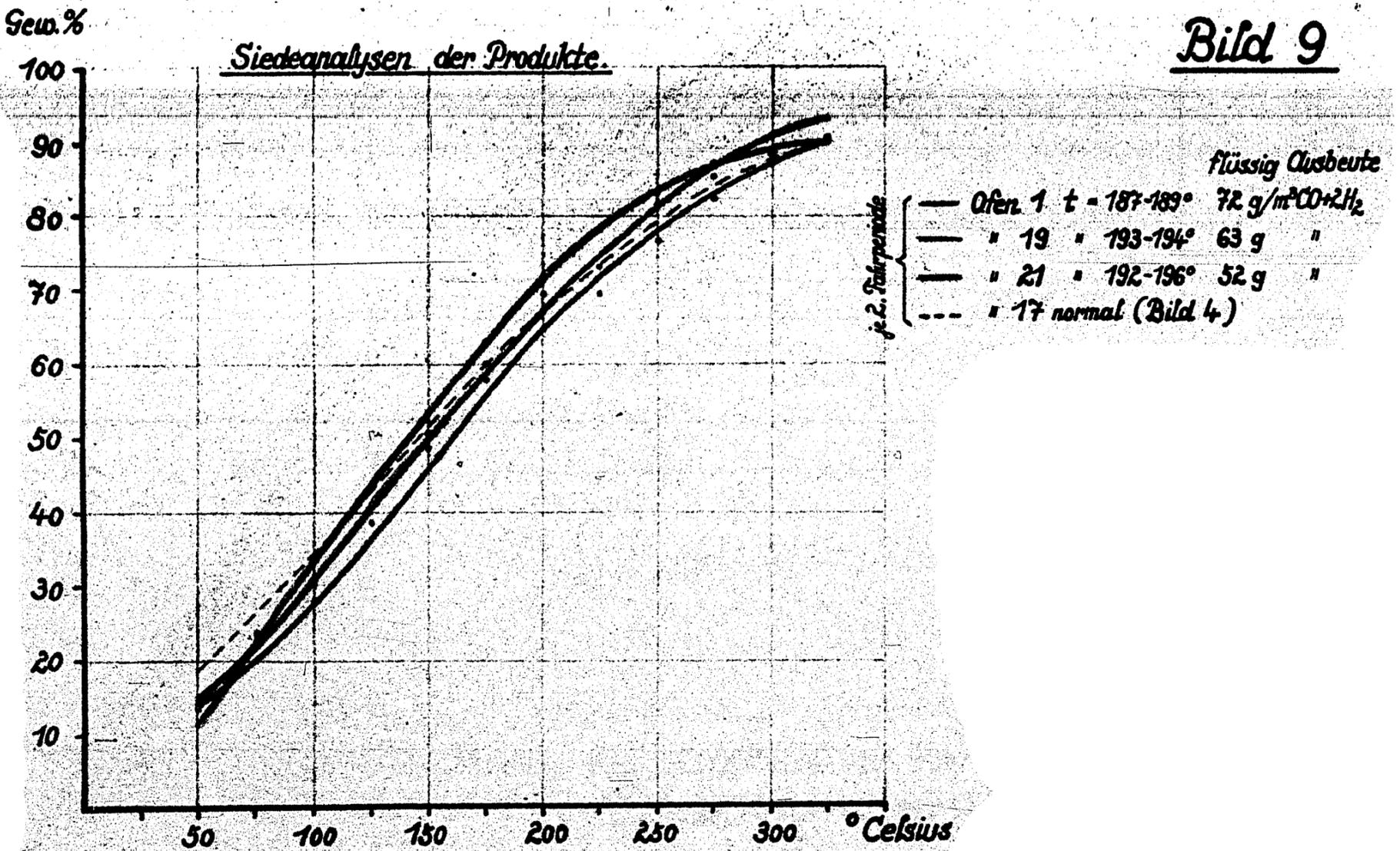
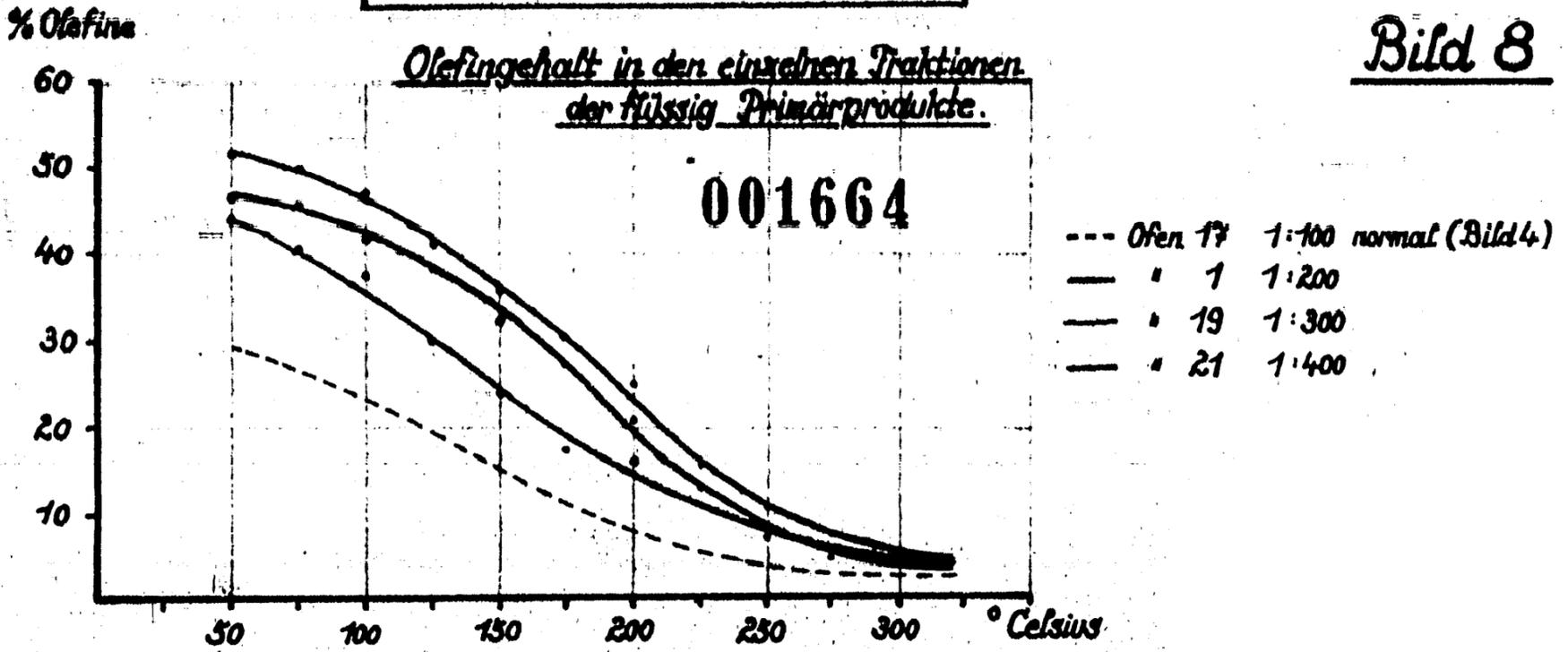
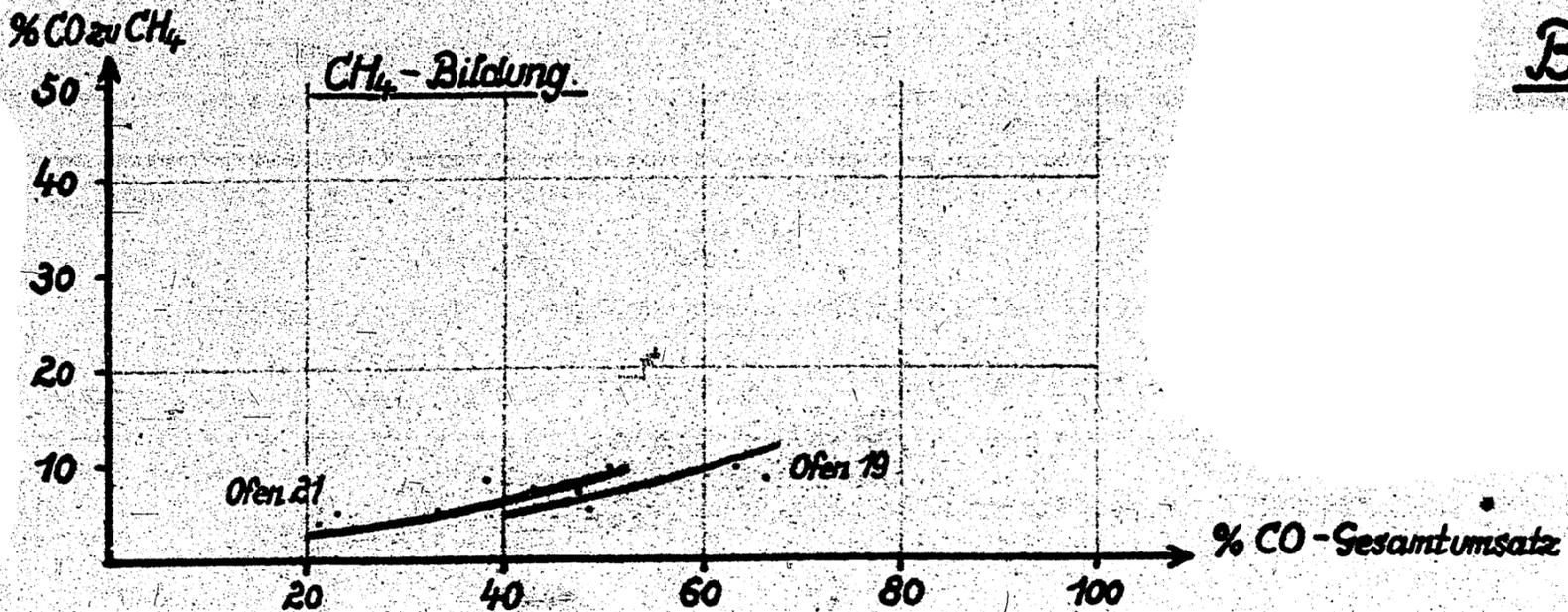


Bild 10



Die zeitliche Lebensdauer eines Kontaktes ist eine Funktion von Kontaktaktivität, Synthesetemperaturführung und Belastung.

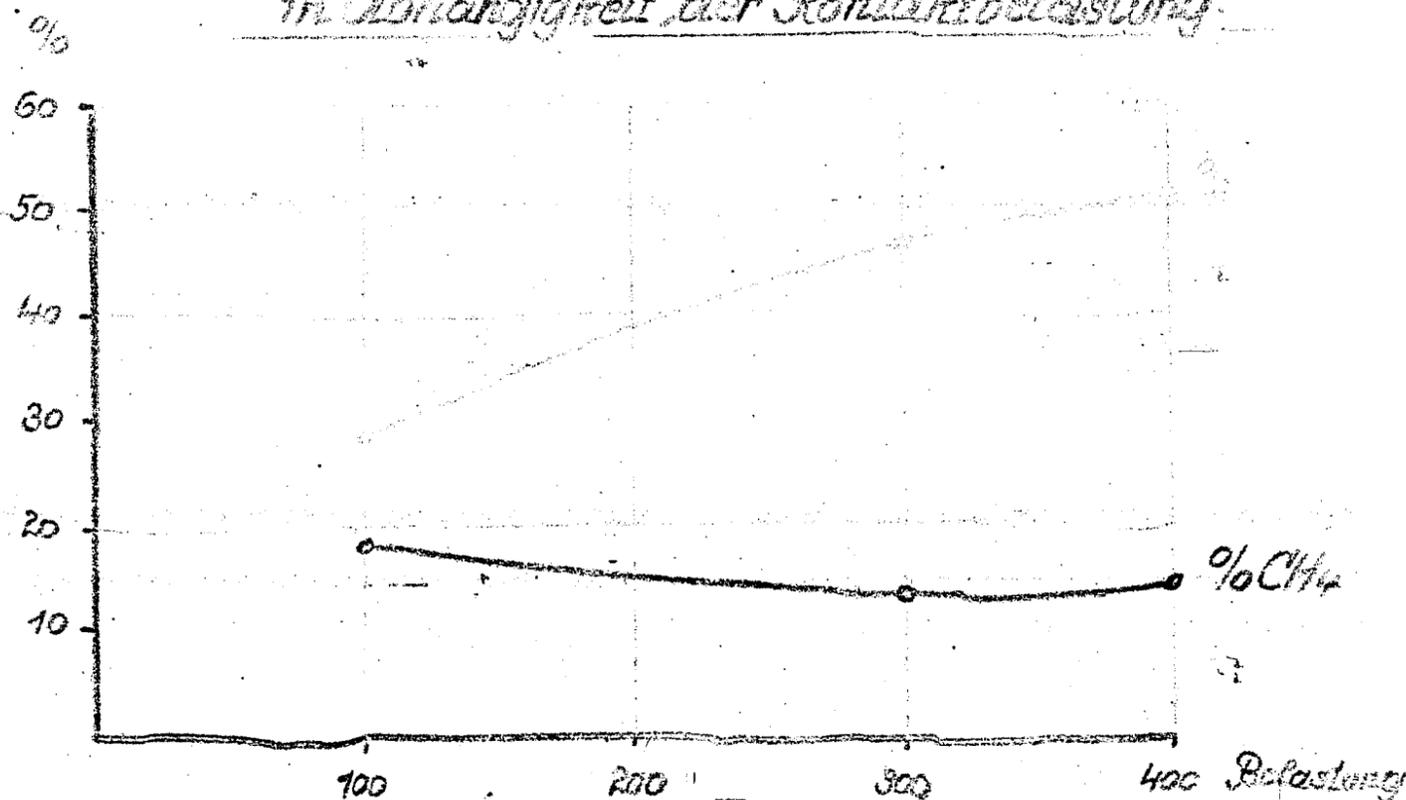
Im Zusammenhang der Produktuntersuchungen ist zu sagen:

- a) Die Olefingehalte in den Syntheseprodukten steigen mit wachsender Kontaktbelastung (vergl. Bild 8).
- b) Bei den untersuchten Belastungen 200 - 400 und der verwandten Kontaktanordnung konnte nicht festgestellt werden, daß erhöhte Strömungsgeschwindigkeit sich als solche infolge der Verkürzung der Reaktionszeit merklich auf die Kohlenwasserstoffverteilung in Richtung Niedrigsiedendes auswirkt. (Bild 9)
- c) Die Methanbildung hat bei erhöhter Belastung gegenüber Normalbelastung fallende Tendenzen.

Diese Erscheinung ist im Zusammenhang mit der Beobachtung des Anwachsens des Olefingehaltes bei größerer Belastung und der parallelen gehenden größeren Ofenleistung interessant.

Größere Ofenleistung bedeutet ein Mehr der intermediären Methylenbildung, größerer Olefingehalt ein Zurückgehen der Sekundär-Hydrierung.

Abhängigkeit der CH_4 -Bildung und des Olefingehaltes in Abhängigkeit der Kontaktbelastung



4) Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Synthese.

Variation im CO:H₂-Verhältnis.

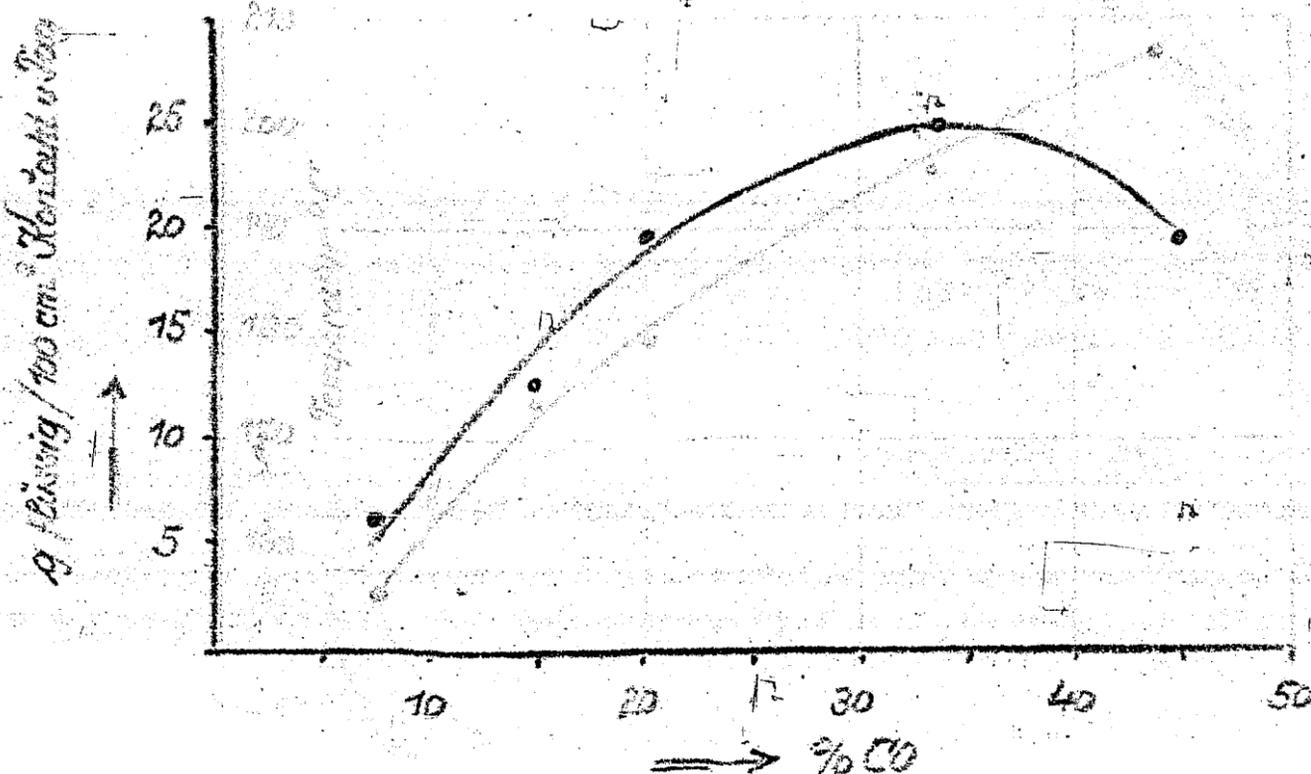
Die für diese Versuche benötigten Synthesegase wurden aus Methanolfrischgas, dem normalerweise verwendeten Synthesegas, durch Vermischen mit H₂-Wasserstoff bzw. CO erhalten.

Auf solche Weise wurden Gasgemische mit 7, 14, 20 und 33 % CO, Rest Wasserstoff, abgesehen den 1 - 2 % Inerten, hergestellt.

Außer diesen Gasgemischen wurde noch mit ZnO entschwefeltes Koks-wassergas mit einem Verhältnis von CO:H₂ = 44:51 gefahren.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt IV und IVa, b und c zusammengestellt.

Jedes Gas mit bestimmtem CO:H₂-Verhältnis benötigt zwecks optimaler Gasausnutzung einen Synthese-Temperaturbereich, der um so tiefer liegt, je wasserstoffreicher das Synthesegas ist, und umgekehrt. Die durchschnittlichen Synthesetemperaturen für eine Reihe von Synthesegasen mit verschiedenem CO:H₂-Verhältnis und den Einfluß des CO:H₂-Verhältnisses auf die Ofenleistung zeigt folgendes Bild (Belastung konstant 1 : 125):



Die einzelnen Synthesegase, die sich im CO:H_2 -Verhältnis unterscheiden, fahren sich über längere Laufzeiten nicht gleich gut. Im Vergleich zum Synthesegas mit dem theoretischen CO:H_2 -Verhältnis von 1 : 2 findet man: H_2 -reichere Synthesegase setzen sich über längere Zeiten besser um als H_2 -ärmere. Letztere machen reichlicher Paraffin, weswegen der Kontakt öfters regeneriert werden muß.

Produktuntersuchungen lassen erkennen:

- a) Der Olefingehalt in den einzelnen Primärprodukten wird um so kleiner, je wasserstoffreicher das Synthesegas ist und umgekehrt (vergl. Bild 11).
- b) Wie der Verlauf der Siedeanalysen (Bild 12) zeigt, nimmt auch das CO:H_2 -Verhältnis auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Syntheseprodukten Einfluß.

Der Einfluß des CO:H_2 -Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung ist auch aus den extrahierten Mengen Paraffin, die bei den mit verschiedenen Gasen gefahrenen Versuchen erhalten wurden, ersichtlich.

Menge aus Kontakt extrahiertes Paraffin
in Abhängigkeit vom CO-H_2 -Verhältnis.

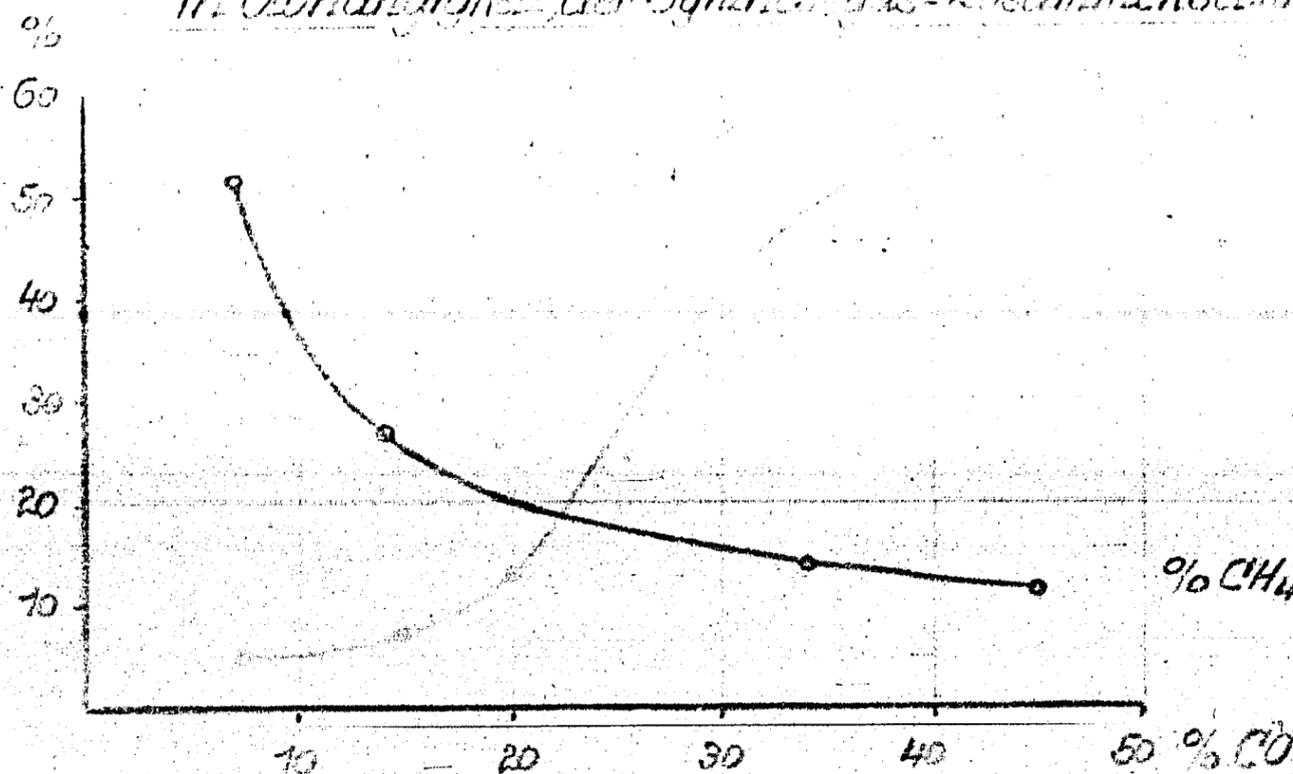
Ofen	<u>Laufzeit</u>		Temperatur °C	Sy-Gas % CO	<u>Aus Kontakt mit Xylol extrahiertes Paraffin</u>		
	Datum	Tage			über Laufzeit, g absolut	% vom Kontakt-Gewicht	% vom Primär-Produkt
8	4.4.-13.5.	39	155-160	7	35,6	71,8	10,5
5	29.3.-11.5.	43	163-177	14	20,0	40,3	3,1
15	28.3.-7.5.	40	166-181	20	33,9	68,3	3,1
1	15.4.-25.5.	40	179-195	33	54,6	110,0	3,8
15	9.5.-22.6.	47	185-206	44	34,2	69,0	- 1)

1) Mit Wasserstoff am 35. Tag regeneriert
Diese Versuche wurden alle mit Kontakt RCH (160 ccm 49,6 g)
bei Belastung 1 : 125 durchgeführt.

- c) Der CH_4 -Anteil an der Synthese nimmt mit wachsendem H_2 -Gehalt im Synthesegas zu (vergl. Bild 13).

Nachstehendes Bild zeigt die CH_4 - Bildung im Zusammenhang mit dem Olefingehalt in Abhängigkeit vom $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis.

Abhängigkeit der CH_4 -Bildung und des Olefingehaltes in Abhängigkeit der Synthesegas-Zusammensetzung



Sehr H_2 -reiche Gase (mit einem H_2 -Gehalt größer als 80%), die an und für sich leicht zu ausgesprochener CH_4 -Reaktion neigen, können mehrere Tage im üblichen Synthesetemperaturbereich (um 180°) auf Methan gefahren werden, ohne daß nach Umstellung auf Synthesegas irgendwelche Kontaktschädigungen festzustellen sind.

Inerte im Synthesegas.

Untersucht wurden der Einfluß der Inerten Stickstoff und Kohlensäure. Zu diesem Zweck wurden Gemische folgender Zusammensetzung gefahren:

- 2/3 Methanolfrischgas, 1/3 N_2
- 1/3 " " " 2/3 N_2
- und 2/3 " " " 1/3 CO_2

Die Details dieser Versuche sind im Anhang, Blatt V, Va, b u. c. zusammengestellt.

001670

Einfluß von N_2 u. CO_2 im Synthesegas.

(Methanol-Frischgas)

Hierzu siehe Anhang: Blatt V

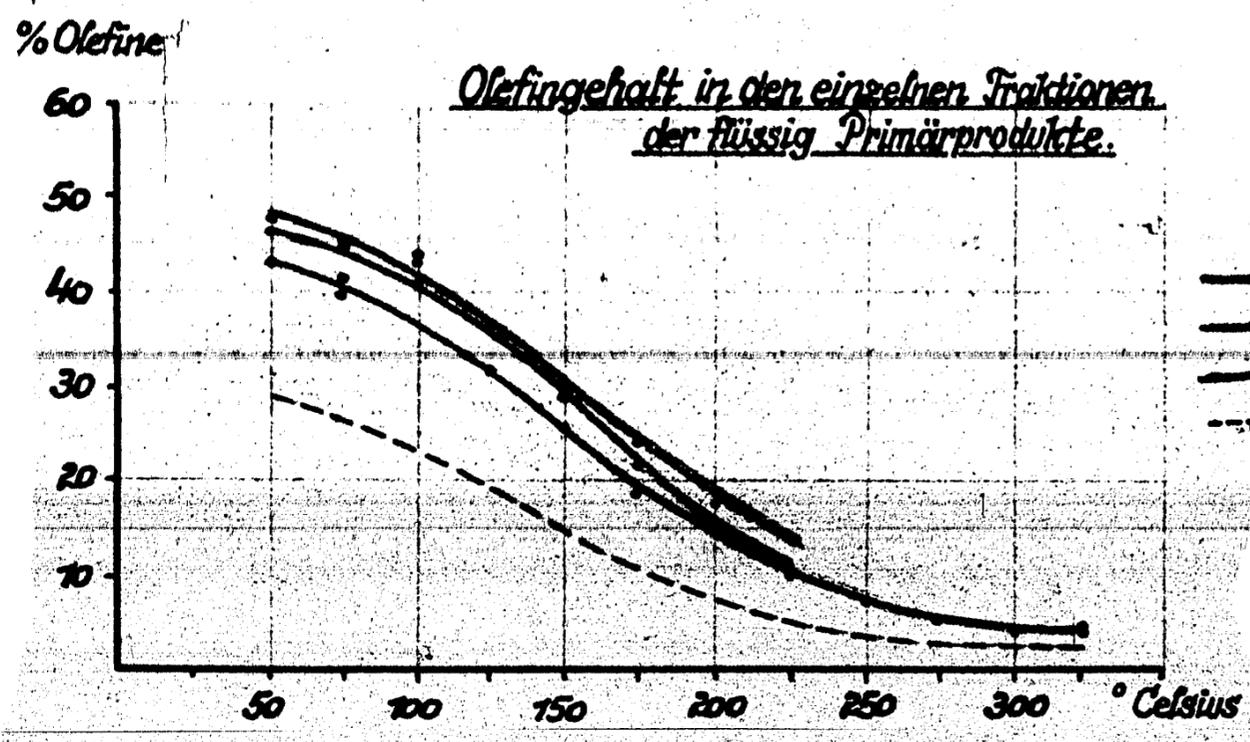


Bild 14

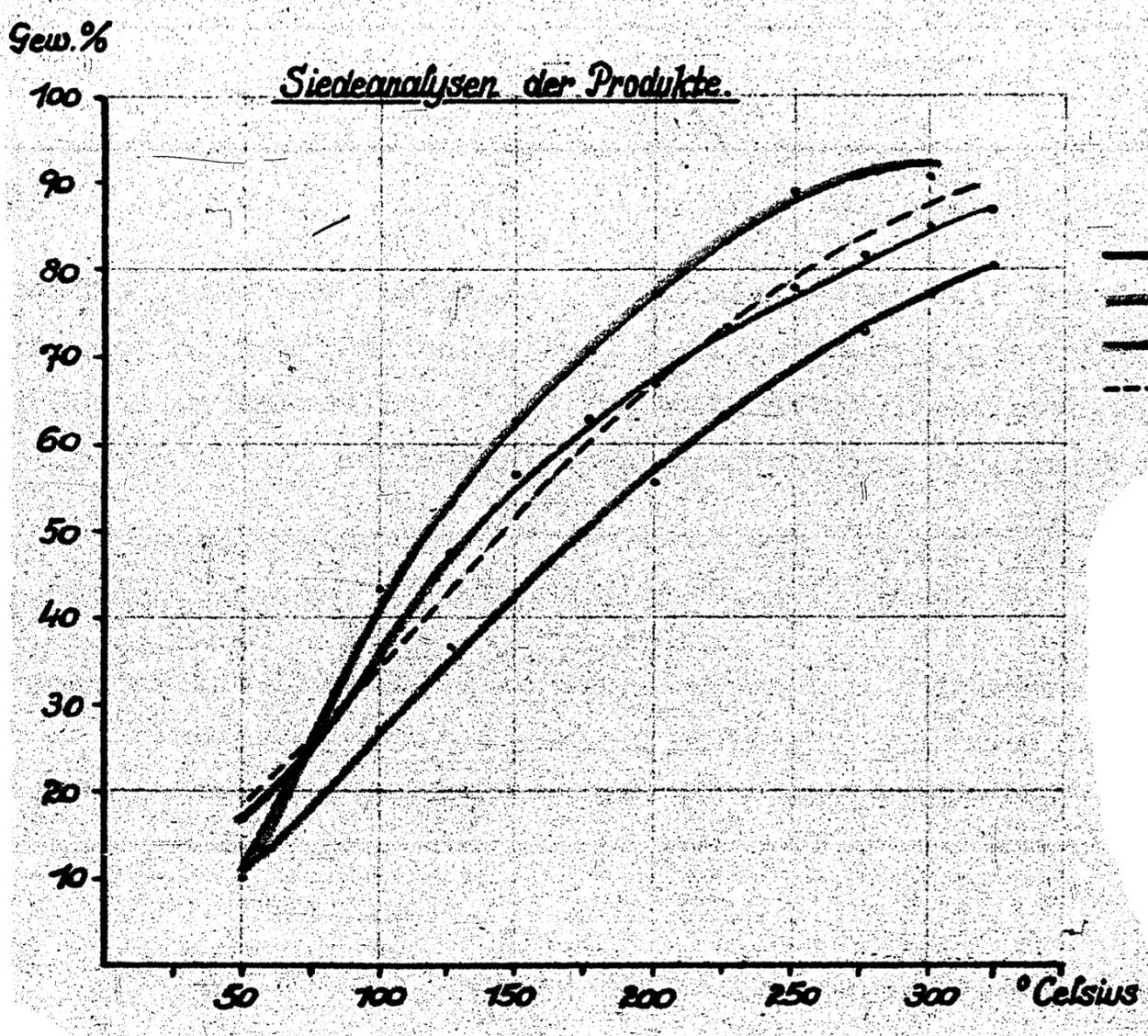


Bild 15

Olefingehalte u. Siedeanalysen der flüssig Primärprodukte
der 2. Stufe von Ofen 17+16 (Anhang: Blatt II).

Hierzu siehe Anhang: Blatt VI

Bild 16

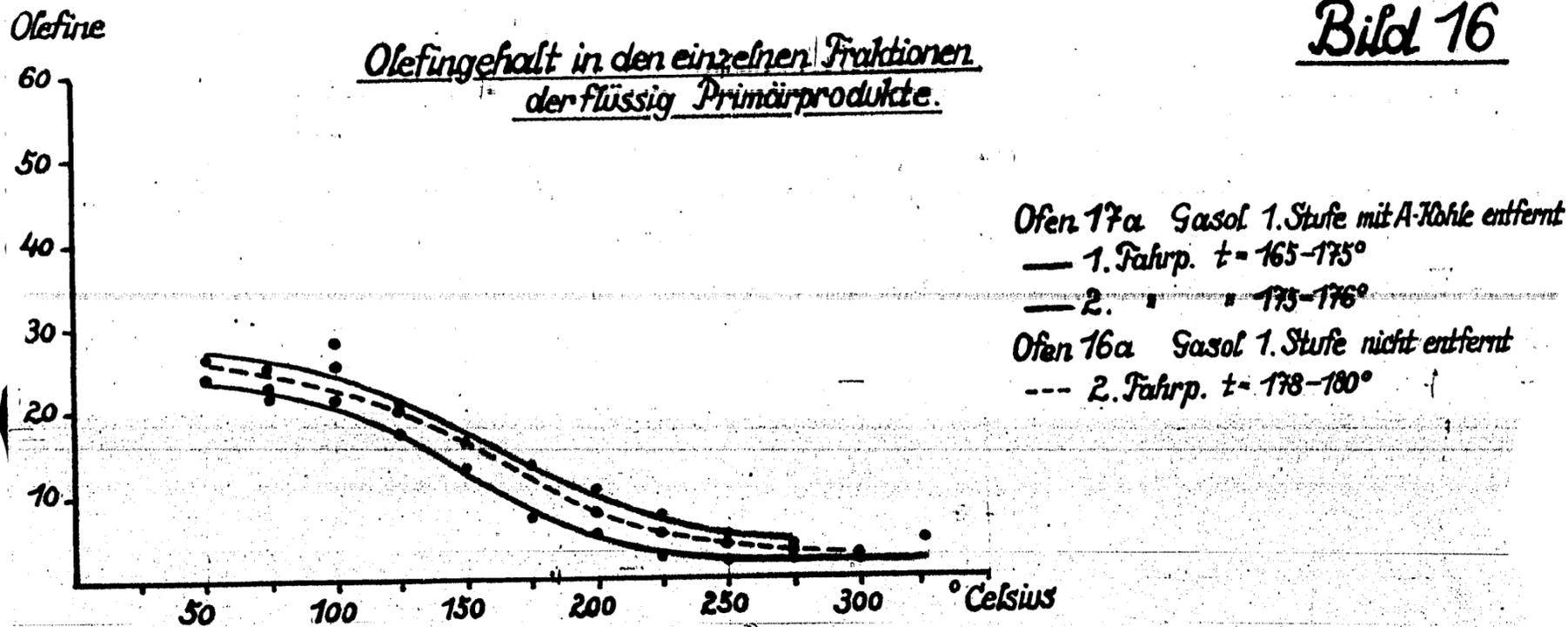
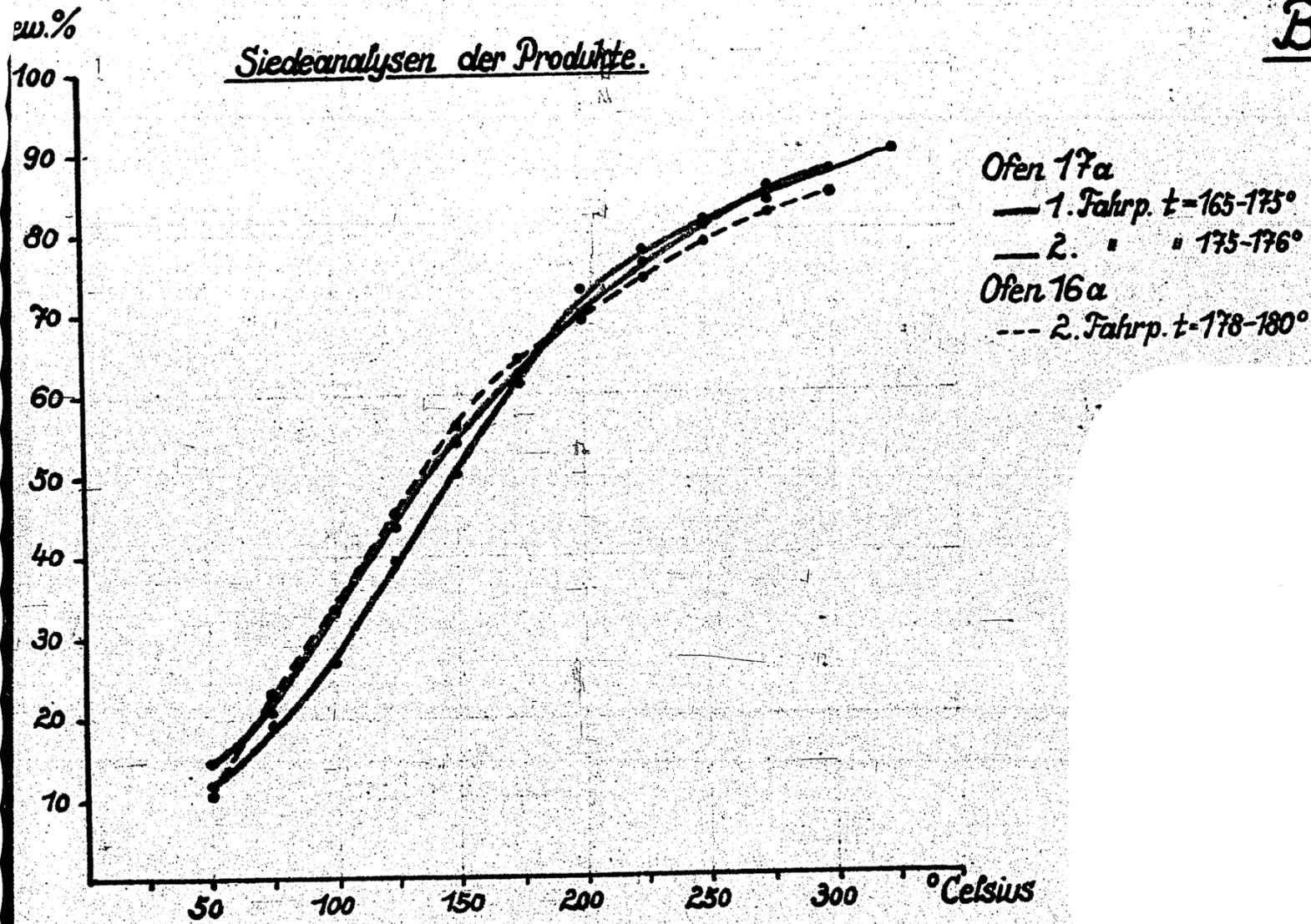


Bild 17



Aus den Versuchsergebnissen kann entnommen werden:

Stickstoff- und Kohlensäurezusatz zum Synthesegas scheinen sich in ihrer Wirkung nicht zu unterscheiden.

Beeinträchtigt eine Verdünnung mit $\frac{1}{3}$ N_2 bei normaler Belastung die Leistungsfähigkeit des Kontaktes kaum, so ist bei $\frac{2}{3}$ N_2 -Zusatz bereits ein merklicher Abfall in der Leistung festzustellen.

Die Verdünnung des Synthesegases durch Inerte bedingt Erhöhung der Olefingehalte der Syntheseprodukte (vergl. Bild 14).

Die Zusammensetzung der Syntheseprodukte wird in Richtung Niedrigsiedendes verschoben (vergl. Bild 15).

Ofenendgase.

Beim Betreiben der Synthese in einer Stufe liegen die Verhältnisse so, daß je nach Belastung und Synthesegaszusammensetzung ein mehr oder weniger stark CO-haltiges Ofenendgas die Öfen verläßt (siehe Anhang, Tabellen über Zusammensetzung von Ofenendgasen).

Ausschlaggebend für die Umsatzfreudigkeit eines Ofenendgases in nachfolgenden Stufen ist sein Inertgehalt und das in ihm vorliegende $CO:H_2$ -Verhältnis, das durch Wasserstoffzusatz korrigiert werden kann. Letzteres ist im Falle eines Synthesegases der 1. Stufe mit einem $CO:H_2$ -Verhältnis größer als 1 : 2 geradezu notwendig.

Die Höhe des Inertgehaltes eines Ofenendgases ist bedingt durch den Inertgehalt des Synthesegases der 1. Stufe, gebildetes CH_4 , CO_2 und Gasol.

Ein Belassen des Gasols der 1. Stufe im Ofenendgas wirkt sich auf den weiteren Umsatz praktisch nicht aus.

Die mit Ofenendgasen herausgeführten Produkte unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der 1. Stufe.

Im Versuch wurden u.a. die Endgase der Öfen 17 und 16, siehe Anhang, Blatt II, in einer weiteren Stufe umgesetzt. Für die 2. Stufe wurde frischer Kontakt verwandt. Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt VI, VI a, b u. c zusammengestellt.

Über Olefingehalte und Siedeanalysen der Produkte orientieren die Bilder 16 und 17.

Synthesegas : Entspannungsgas Methanolfabrik.

Hierzu siehe Anhang: Blatt VI

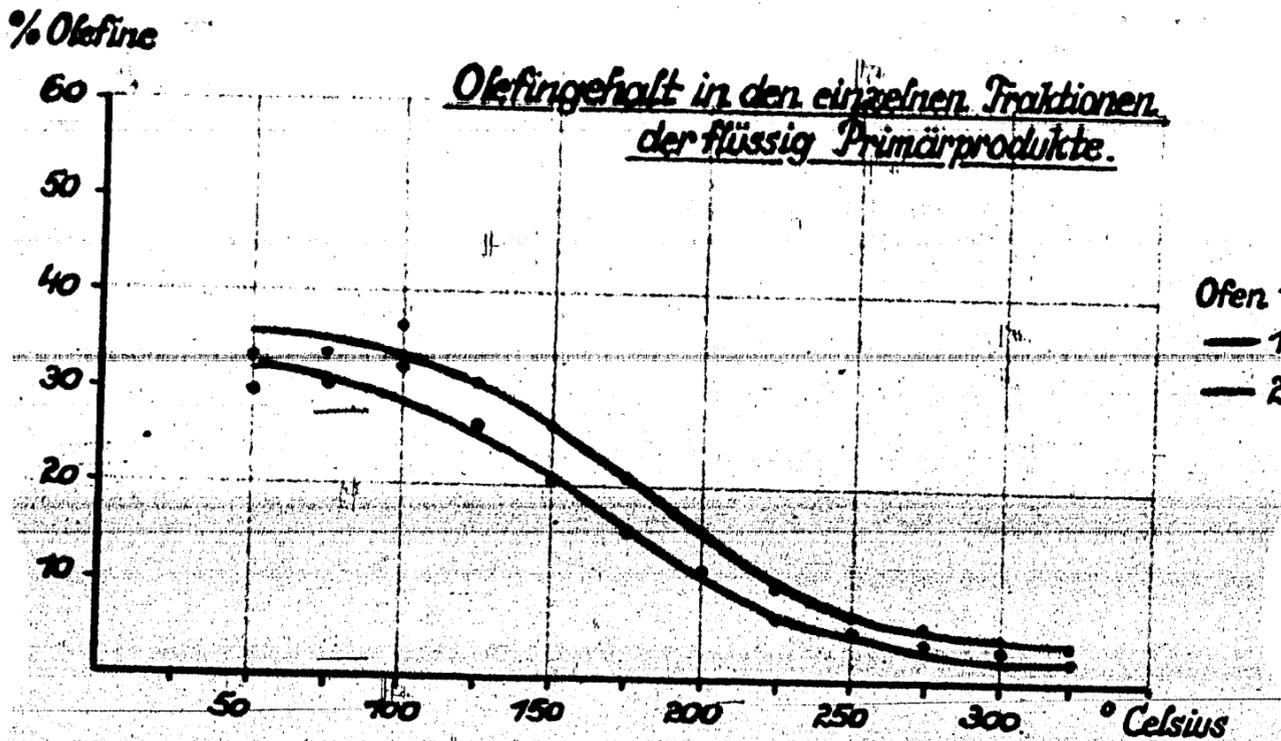


Bild 18

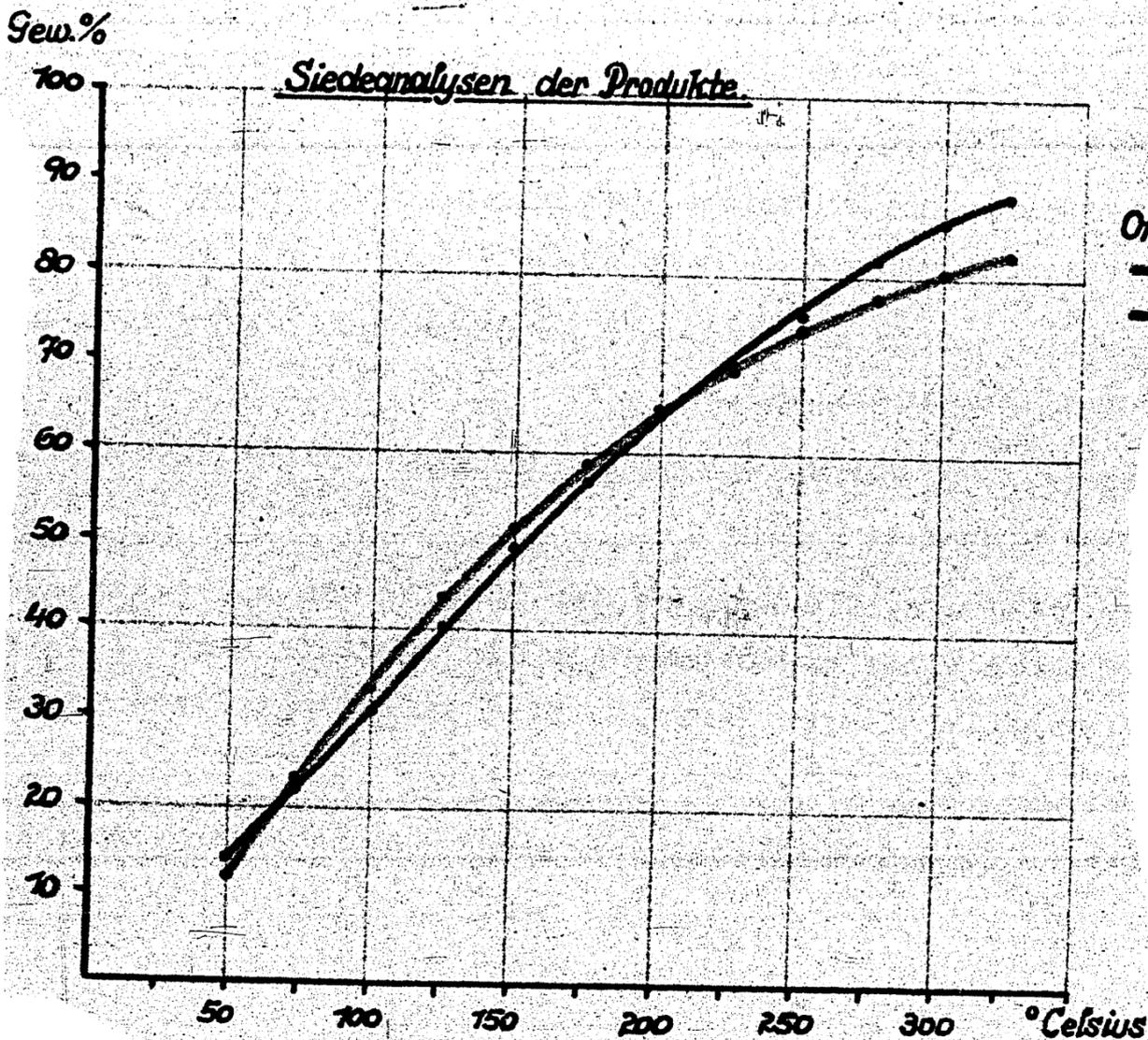
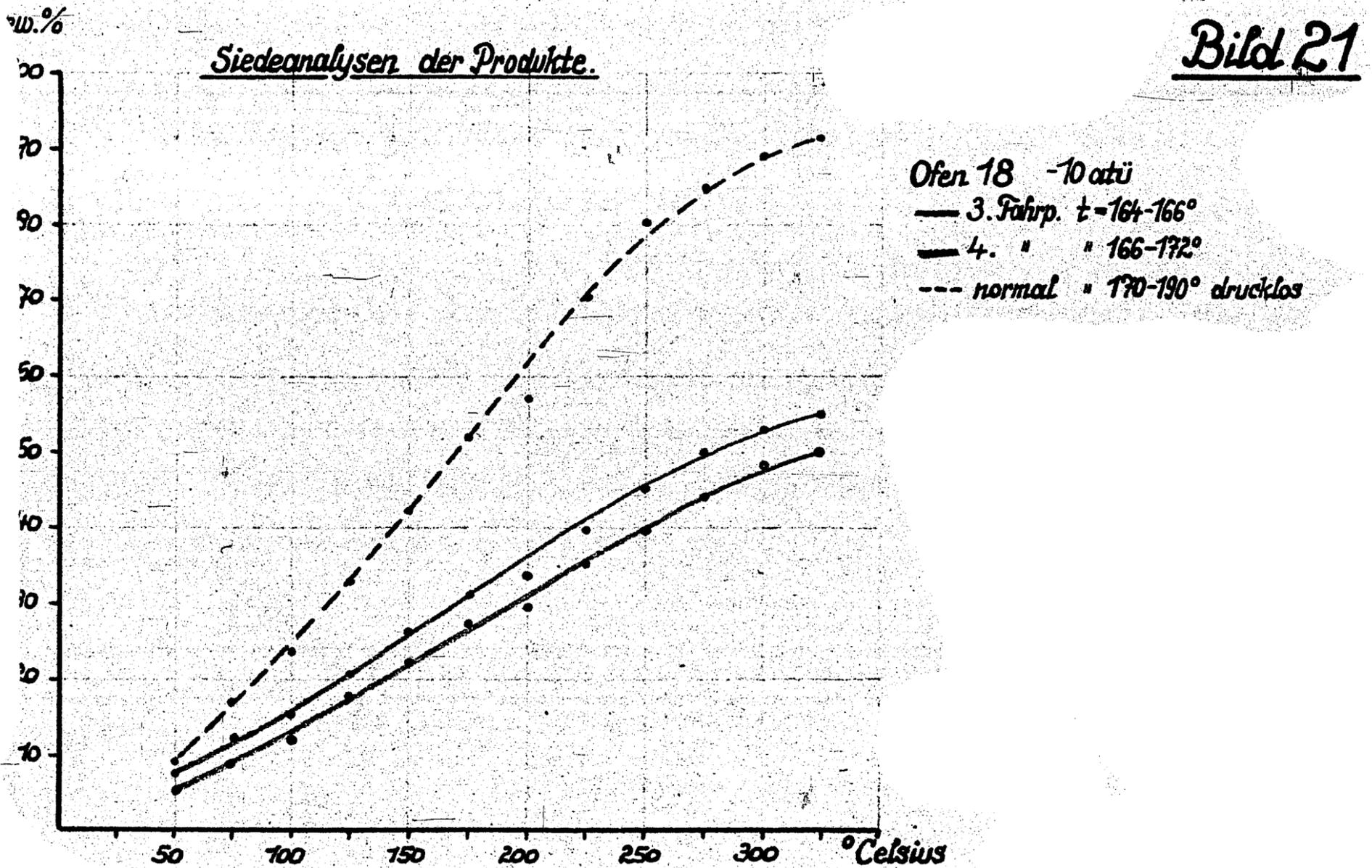
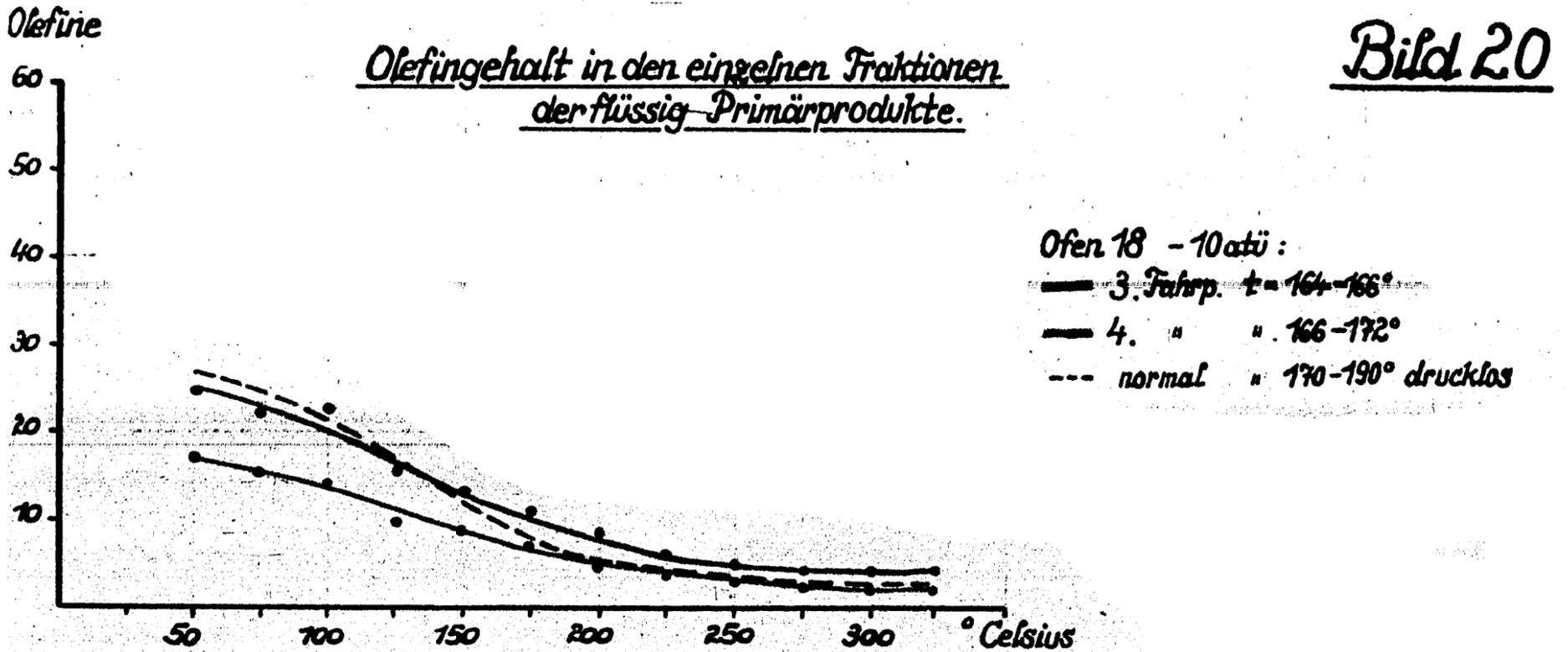


Bild 19

Einfluß von Druck.

(Kontakt Ko 30 Oppau — Methanol-Frischgas)

Hierzu siehe Anhang: Blatt VII



Entspannungsgas Methanol- und Isobutylölfabrik.

Untersucht wurden für Zwecke der Kohlenwasserstoffsynthese die Entspannungsgase der Methanol- und Isobutylölfabrik. Die darin mitgeführten organischen Stoffe (Olefine, Dimethyläther) schaden bei der Synthese nicht, gewöhnlich machen sie sich in gewissen Fraktionen der Syntheseprodukte geruchlich bemerkbar.

Ein Versuch mit diesem Gas ist in seinen Einzelheiten im Anhang, Blatt VI, VIa, b u. c zusammengestellt. Olefingehalte und Siedeanalysen der mit dem Entspannungsgas herausgefahrenen Primärprodukte zeigen Bild 18 und 19.

5) Einfluß von 5 und 10 atü Druck auf die Synthese.

Führt man Co-Kontakte drucklos und unter Druck, so findet man, daß diejenigen Kontakte, die drucklos gute Ausbeute bringen und durch längere Lebensdauer auffallen, auch unter Druck am besten abschneiden.

Geprüft wurden auf solche Weise Kontakte der Kombinationen Co-ThO₂, Co-MgO (Co-MgO-ThO₂), Co-MnO und Co allein.

Eigne Versuchsreihen bestätigten die aus der Literatur bekannte Tatsache, daß die Höhe des Synthesedrucks in dem Bereich von 5 - 15 atü wenig Einfluß auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe nimmt.

Ein Vergleich zwischen der Synthese drucklos und unter Druck (mit aktiven Co-Kontakten durchgeführt) zeigt:

hinsichtlich Fahrweise:

Die Synthesetemperaturen bei gleichem CO-Umsatz liegen bei der Drucksynthese tiefer als bei der drucklosen Synthese.

Um konstanten Umsatz zu halten, muß weniger mit der Temperatur nachgefahren werden (längere Laufzeiten).

Die Drucksynthese spricht auf Temperatursteigerungen schneller an, d.h. ist temperaturempfindlicher.

hinsichtlich Syntheseprodukt.

a) Der Olefingehalt der Produkte der Drucksynthese ist trotz niedrigerer Synthesetemperaturen kleiner als drucklos (Bild 20).

b) Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe ist bei der Drucksynthese in Richtung Höhersiedendes verschoben (Bild 21). Der Grad der Verschiebung ist zum Teil kontaktbedingt. Die Höhe des Synthese-

druckes im Bereich von 5 - 15 atü beeinflusst die Natur und die Art der Verteilung der Kohlenwasserstoffe wenig, wie aus längeren Versuchsreihen hervorgeht, die hier nicht weiter berichtet sind.

- c) Der Methananteil ist bei der Drucksynthese etwas kleiner. Temperaturführung, Laufzeit, wirken sich auf den Olefingehalt, die Verteilung der Kohlenwasserstoffe und den Methananteil wie bei der drucklosen Synthese aus.

Drucksynthese zwecks Paraffinerzeugung.

Für die Brauchbarkeit eines Kontaktes zur Paraffinerzeugung ist nicht allein entscheidend Lebensdauer und Leistungsfähigkeit, sondern wesentlich die Höhe des Paraffinanteiles, die unter Druck mit ihm herausgeföhren werden kann.

Die Untersuchung der mit den verschiedensten Kontakten unter Druck herausgeföhrenen Syntheseprodukte auf ihren Paraffinanteil, d.h. der über 320° siedenden Kohlenwasserstoffe, brachte das Ergebnis, daß er günstigstenfalls im Durchschnitt zwischen 40 - 50 % lag.

Auf Grund der Vielzahl von Beobachtungen, die bei der Drucksynthese gemacht wurden, kann man folgern: die Höhe der Aktivität eines Kontaktes, die drucklos ermittelt wird, gibt keinen Anhaltspunkt dafür, wieviel Paraffin mit einem Kontakt unter Druck gemacht werden kann.

Dies zeigt von vielen geprüften Kontakten am besten eine vergleichende Betrachtung von Kontakt RCH: (Hersteller Ruhrchemie), mit dem Kontakt Ko 30 (Hersteller Dr. Kotschmar-Oppau). Letzterer wurde als Spezialparaffinkontakt entwickelt.

Beide Kontakte zeigen drucklos hohe Aktivität und liefern dabei gut Ausbeuten an Flüssigprodukt.

Unter Druck unterscheiden sich beide insofern, als mit RCH nicht solche Paraffinanteile herauszuföhren sind wie mit Ko 30 (siehe folgende Tabelle).

Syntheseprodukte von RCH u. Ko 30 (drucklos u. unter Druck)

a) Zusammensetzung der Sy - Produkte.

Kontakt	Temperatur °C	Sy-Druck	Prozentualer Anteil von Gesamtprimärprodukt				Dest. Rückstand	Dest. Verlust
			-100°	100-150°	150-200°	200-320°		
1) RCH	170-190	drucklos	26,4	15,8	15,5	27,4	8,4	6,5
2) RCH	170-190	5atü	16,7	12,3	19,7	36,8	12,9	1,6
3) Ko 30	170-190	drucklos	23,7	19,0	14,4	34,4	6,7	1,8
4) Co:Kg-1:2	166-172	10 atü	12,4	10,2	7,1	20,8	45,7	1,9

Bemerkungen: Laufzeit 30 Tage, Belastung 1 : 100.

b) Olefingehalte (%-Olefine) in den einzelnen Fraktionen der Syntheseprodukte der Versuche 1, 2, 3 und 4 (Tabelle a).

	-50°	-75°	-100°	-125°	-150°	-175°	-200°	-225°	-250°	-275°	-300°	-320°
1)	26,5	23,1	21,7	16,0	12,2	9,5	8,4	5,0	4,8	3,3	2,9	2,4
2)	9,9	8,2	8,2	4,2	3,9	3,8	3,1	2,8	1,8	1,6	1,5	2,2
3)	26,5	21,8	21,7	16,0	12,0	7,7	5,2	5,0	3,6	3,3	2,2	2,4
4)	17,1	15,1	14,7	12,0	9,0	7,2	4,7	3,4	3,0	2,6	2,2	2,4

Die Beobachtung, daß Kontakte, die drucklos praktisch gleich gut arbeiten, unter Druck aber verschiedene Anteile an Höher siedenden (Paraffin) geben, läßt vermuten, daß der Druck nicht allein als solcher auf die Synthese wirkt, vielmehr auf die Kontakte hinsichtlich Kontaktaktivität und Temperaturführung verschieden starken Einfluß nimmt.

Wie weit im Falle des unterschiedlichen Verhaltens von Ko 30 und RCH bei der Drucksynthese letzteres zutrifft, wurde zu klären versucht. Zunächst findet man, daß Ko 30 gegenüber RCH bei wesentlich tieferen Temperaturen anspringt (140° bzw. 170°). Diese verschiedenen Anspringtemperaturen können als solche nicht die Ursache für die verschieden großen Paraffinanteile sein, die mit diesen beiden Kontakten unter Druck herausgefahren werden.

Man könnte sich aber vorstellen, daß infolge der verschiedenen Anspringtemperaturen die Kontakte mit verschiedener Intensität zu arbeiten einsetzen. Dieser Überlegung zu Folge wurde durch Paraffinzusatz vor dem Anfahren ein Ausgleich zu erreichen versucht.

Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, brachten das Ergebnis, daß Paraffinzusatz vor dem Anfahren auch beim Kontakt RCH den Paraffinanteil in die Höhe zu treiben vermag.

Paraffintränkung an und für sich hilft aber nicht, vielmehr kommt es auf die richtige Dosierung an und außerdem auf das verwandte Paraffingemisch.

Mit Erfolg wurden verwandt Paraffine der Destillationsrückstände von Flüssigprimärprodukten sowie im besonderen Paraffingemische der Drucksynthese.

Von den unter Druck geprüften Kontakten, die sich drucklos ähnlich verhielten, waren es durchweg MgO - haltige Kontakte, die im Unterschied zu Co-ThO₂-Kontakten oder Ko 30 schwieriger auf erhöhte Paraffinanteile zu fahren waren.

Vorhergehende Paraffintränkung kann dies unterschiedliche Verhalten zumindest einschränken. Wie weit man durch Paraffintränkung diese Unterschiede im Arbeiten der einzelnen Kontakte unter Druck für die Praxis ausmerzen kann, wurde nicht bis in die letzten Einzelheiten bearbeitet.

Im übrigen ermöglicht Paraffintränkung bei Kontakten, die an und für sich auf erhöhte Paraffinproduktion zu bringen sind, ein schnelleres auf Produktion kommen.

Die durchschnittliche Höhe des Paraffinanteiles bei jedem Kontakt wird über längere Laufzeit von der Temperaturführung beherrscht.

Da letztere auch den CO-Umsatz als solchen beherrscht, sind Paraffinanteile bei der Synthese und CO-Umsatz im gewissen Grade zugehörige Größen.

Drucklose Synthese und Paraffinerzeugung.

Daß es drucklos ebenfalls möglich ist, erhöhte Paraffinanteile herauszufahren, sofern bei tiefer Synthesetemperatur um 170° gearbeitet wird (mit allerdings sehr niedrigen CO-Umsätzen), zeigt nachstehende Tabelle.

Anteil der KW < C₁₈ bei der drucklosen Synthese bei tiefen Temperaturen
Kontakt RCH Temperatur 170°

Ofen	Datum 1939	Belastung	Flüssig-Anfall Gesamt g über g abs. 320°		Paraffin aus Kon- takter- traktion g abs.	% KW C ₁₈ von Flüssigan- fall und Kon- taktertraktion
5	14.5.- 3.6.	1:100	221,9	44,8	47,9	34,7
5	17.6.-25.6.	1:300	111,7	24,0	40,7	42,4
20	16.5.- 1.6.	1:100	158,6	40,0	29,6	38,1

Hier konnte generell kein Unterschied zwischen aktiven Kontakten verschiedener Kombinationen gefunden werden.

Drucklos sind aber praktisch Syntheseprodukte mit größerem Paraffinanteil schwer herauszufahren, weil drucklos die Kontakte sehr schnell im gebildeten Paraffin ersticken. Unter Druck bewirken die flüssigen Kohlenwasserstoffe, daß der Kontakt ständig gewaschen und im gewissen Grad entparaffiniert wird.

6) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C₂, C₃, C₄) und die Kohlenwasserstoffe. > C₁₈ der Synthese.

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C₂, C₃, C₄).

Aus den durchgeführten Versuchsreihen kann gefolgert werden:

Bewirken die Synthesebedingungen ein Ansteigen im Olefingehalt der Flüssigprimärprodukte, so geht parallel damit ein Größerwerden des Olefingehaltes der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und umgekehrt! Weiter hat ein Anwachsen

der niedrigen Kohlenwasserstoffglieder in den Flüssigprodukten ein Anwachsen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zur Folge und umgekehrt.

Über den Einfluß der Synthesebedingungen auf den Olefingehalt des Gasols siehe Anhang, Tabellen über Olefingehalt des Gasols.

Die Olefine im Gasol wurden durch Absorption mit Bromwasser bestimmt. Was die Höhe des Olefingehaltes bei den einzelnen gasförmigen Kohlenwasserstoffen anbelangt, gilt generell: starker Abfall von C_4 , C_3 nach C_2 .

Äthylen ist wenig vorhanden.

Während bei flüssigen Kohlenwasserstoffen ein Abfall im Olefingehalt von C_5 in Richtung höherer Kohlenwasserstoffe festzustellen ist, ist bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ein Abfall von C_4 nach C_2 , also in umgekehrter Richtung festzustellen. Daß die niedrigsten Kohlenwasserstoffglieder die allgemeine Gesetzmäßigkeit vom Abfall des Olefingehaltes in Richtung höherer Kohlenwasserstoffe durchbrechen, dürfte in der größeren Reaktionsfreudigkeit der ersten Kettenglieder der Polymerisation begründet liegen.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe (C_2 , C_3 , C_4) fallen bei der Synthese nicht gleichmäßig an. Es besteht ein Abfall im mengenmäßigen Anteil von C_4 nach C_2 .

Kohlenwasserstoffe über C_{18}

Die bei den verschiedenen Versuchsreihen angefallenen Kohlenwasserstoffe über C_{18} sind, was den prozentualen Anteil bei der Synthese anbelangt, soweit es sich nicht um Kohlenwasserstoffe handelt, die vom Kontakt zurückgehalten werden, jeweils aus dem Verlauf der Siedeanalysen (Siedeende 320°) zu erkennen.

Ebenso wie der prozentuale Anteil des Destillationsrückstandes am Gesamtprimärprodukt bei der Synthese eine Funktion von Kontaktaktivität, Temperaturführung und Synthesegaszusammensetzung ist, ist dies die vom Kontakt zurückgehaltene Paraffinmenge.

Einfluß der Kontakt-Aktivität auf die vom Kontakt zurückgehaltenen Mengen Paraffin.

Ofen	L a u f z e i t		Be- lastung	Kontakt			Aus Kontakt mit Xylol extrahiertes Paraffin		
	Datum 1939	Tage		No.	ccm	g	Über- Lauf- zeit g abs.	% vom Kontakt- Gewicht	% vom Primär- Produkt
12	13.1.-12.2.	30	1 : 100	1439	160	49,6	12,8	25,8	3,8
6	7.2.-10.5.	92	1 : 100	1100	40	12,4	5,1	41,2	0,93
4	1.4.-1.5.	30	1 : 125	4588	160	72,0	34,1	47,3	10,7

Bemerkungen: Synthesegas: Methanolfrischgas
 Kontakt 1439 = NiO-MnO-Al₂O₃, Co:Kg = 1:1
 " 1100 = Co-ThO₂, Co:Kg = 1:1
 " 4588 = Co-MgO, Co:Kg = 1:2

Über den Einfluß der Temperaturführung und Synthesegaszusammensetzung auf die vom Kontakt zurückgehaltenen Paraffinmengen siehe Seite 13 u. 18.

Molekulargewichte und mittlere C-Zahlen einer Reihe von Destillationsrückständen sowie von Paraffingemischen, die durch Kontaktextraktion mit siedendem Xylol erhalten wurden zeigt folgende Tabelle:

Molekulargewichte und mittlere C-Zahlen von Destillations-Rückständen der Flüssigprimärprodukte und Paraffinen der Kontaktextraktion.

Datum 1939	Ofen	K o n t a k t	Molekular- gewicht Destillations- Rückstand	C-Zahl	Molekular- Gewicht Kontakt- extraktion	C-Zahl
1.1.	11	<u>4231</u> Co:12,7 % MgO Co:Kg = 1:1	299	21	579	41
9.2.	15	<u>4208</u> Co:15,0 % MgO Co:Kg = 1:1	281	20	511	36
8.1.	3	<u>4237</u> Co:21,7 % MgO Co:Kg = 1:1,5	311	22	515	37
1.1.	8	<u>4194</u> Co:MgO:ThO ₂ Zus. wie RCH	280	20	524	37
13.2.	13	<u>1100</u> Co:18,0 % ThO ₂ Co:Kg = 1:1	301	21	516	37
12.2.	12	<u>1439</u> Ni:MnO:Al ₂ O ₃ Co:Kg = 1:1	288	20	422	30

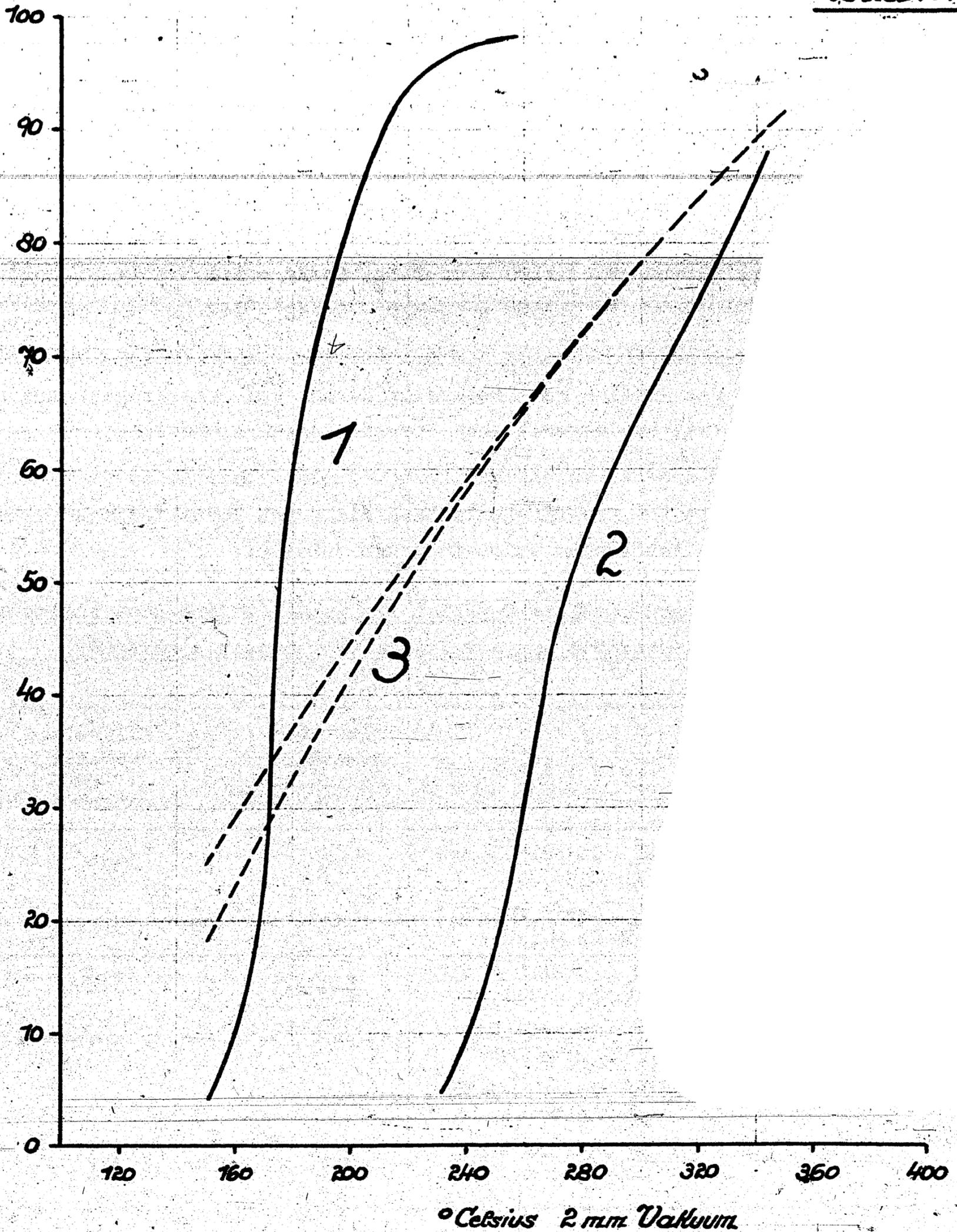
Destillation der Paraffine.

001682

1. Paraffine des Destillations-Rückstandes eines flüssig Primärproduktes
2. Paraffine einer Kontaktextraktion
3. Paraffine der Drucksynthese

Gewichts %

Bild 22



Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Primärproduktes
bei Propylalkohol-Zusatz zum Synthesegas.

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII

Bild 23

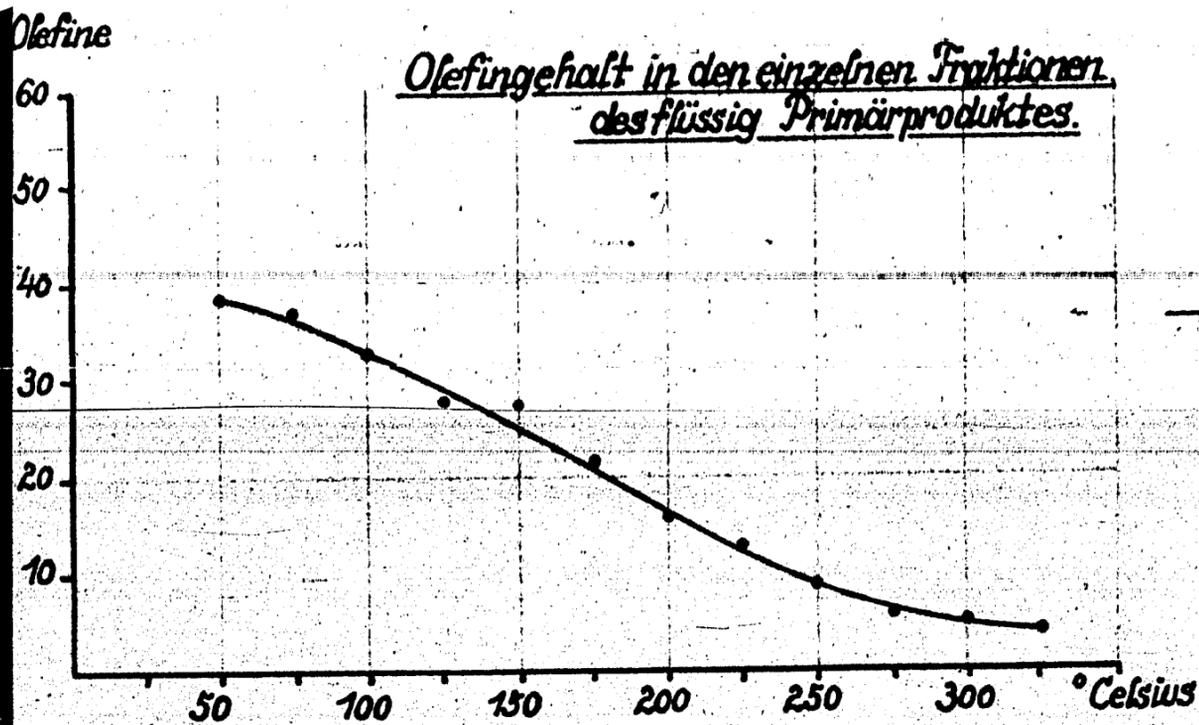
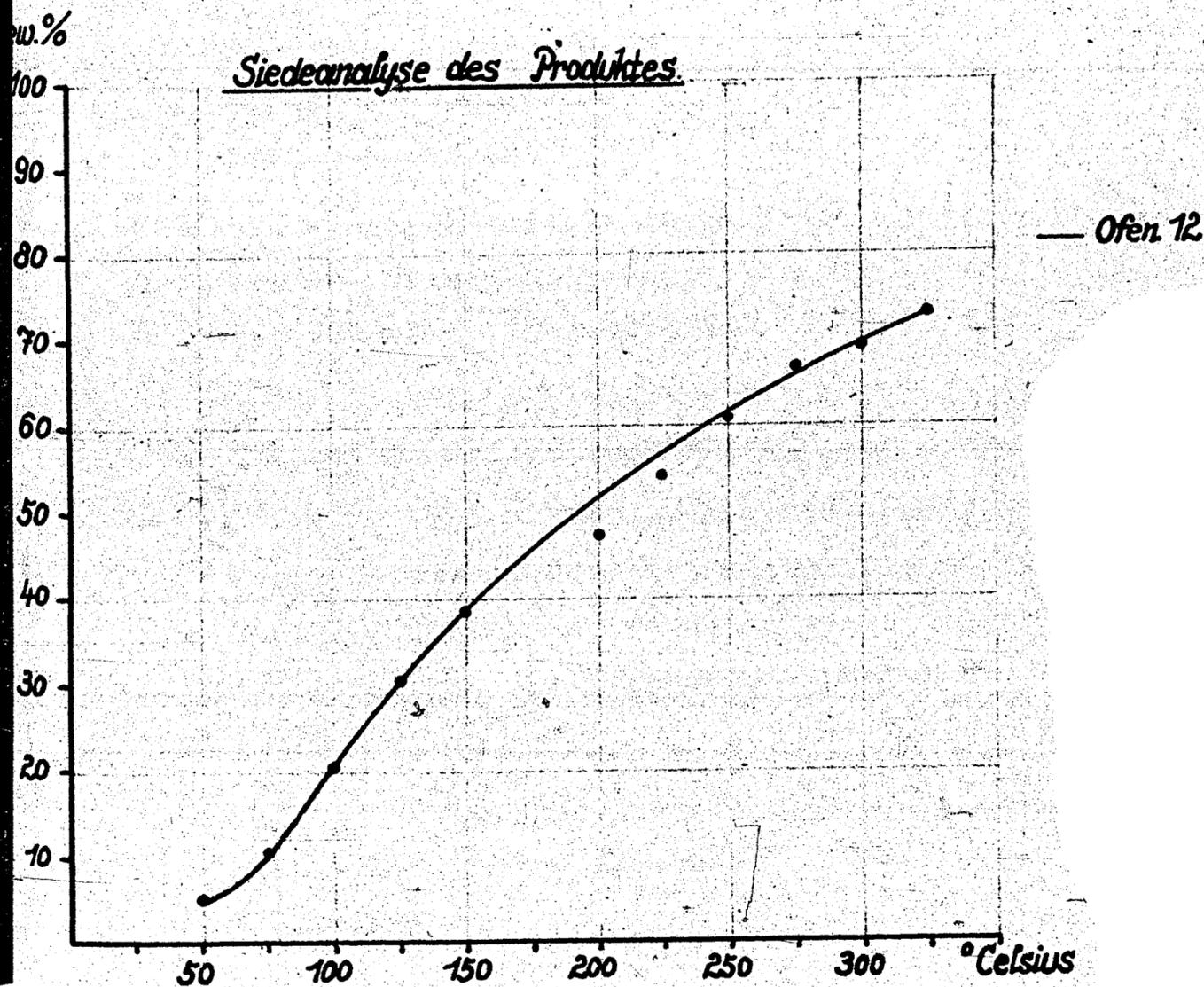


Bild 24



Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe über C_{18} in diesen Anteilen zeigt Bild 22. Außerdem zeigt dieses Bild die Zusammensetzung der Paraffine der Drucksynthese.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen bestehen die Destillationrückstände in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen $C_{19} - C_{25}$, die der Kontaktextraktion mit Xylol insbesondere aus Kohlenwasserstoffen $C_{25} - C_{40}$.

Die Kohlenwasserstoffe $> C_{18}$ der Drucksynthese bestehen vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen $C_{19} - C_{40}$.

Verzweigte Kohlenwasserstoffe.

Nach Untersuchungen der Fischer-Paraffine, die im Zusammenhang mit der Paraffinoxidation in Ludwigshafen durchgeführt wurden, sollen auch verzweigte Paraffine in den Produkten enthalten sein, und zwar mehr verzweigte Kohlenwasserstoffe in den Produkten der drucklosen Synthese als in denen der Drucksynthese.

Bei den in diesem Rahmen zur Verfügung gestandenen Produktmengen konnten mit Hilfe von physikalischen Methoden, wie Dichte- und Molekulargewichts-Bestimmungen der einzelnen Synthesefraktionen, praktisch keine verzweigten Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Die in Ludwigshafen übliche Methode zur Bestimmung der verzweigten Kohlenwasserstoffe mit $P_2O_5-H_2SO_4$ wurde nicht angewandt, weil sie bei olefinhaltigen Produkten nicht als eindeutig angesehen wird.

Jedenfalls können, wenn bei der Kohlenwasserstoffsynthese mit Co- und Ni-Kontakten verzweigte Kohlenwasserstoffe anfallen, diese die Qualität der Produkte nicht merklich beeinflussen.

7) Das Verhalten von Zusätzen zum Synthesegas. - Arbeitsweise drucklos.

Ausprobiert wurden im Versuch: Zusatz von Alkohol, Aldehyd und Olefin, und zwar an den Vertretern: Propylalkohol, Propionaldehyd und Isoheptylen. Einzelheiten dieser Versuche siehe Anhang Blatt VIII und VIII a, b und c. Propylalkohol geht unverändert durch den Ofen, die Kohlenwasserstoffsynthese läuft weiter.

Olefingehalt und Siedeanalyse des bei der Synthese anfallenden Öles zeigen die Bilder 23 und 24.

Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Produktes bei Propionaldehyd-Zusatz zum Synthesegas.

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII

001685

cm³ $\frac{1}{10}$
Bromid-Bromatlösung

Verbrauch % Bromid-Bromatlösung bei den einzelnen Fraktionen des flüssig Produktes.

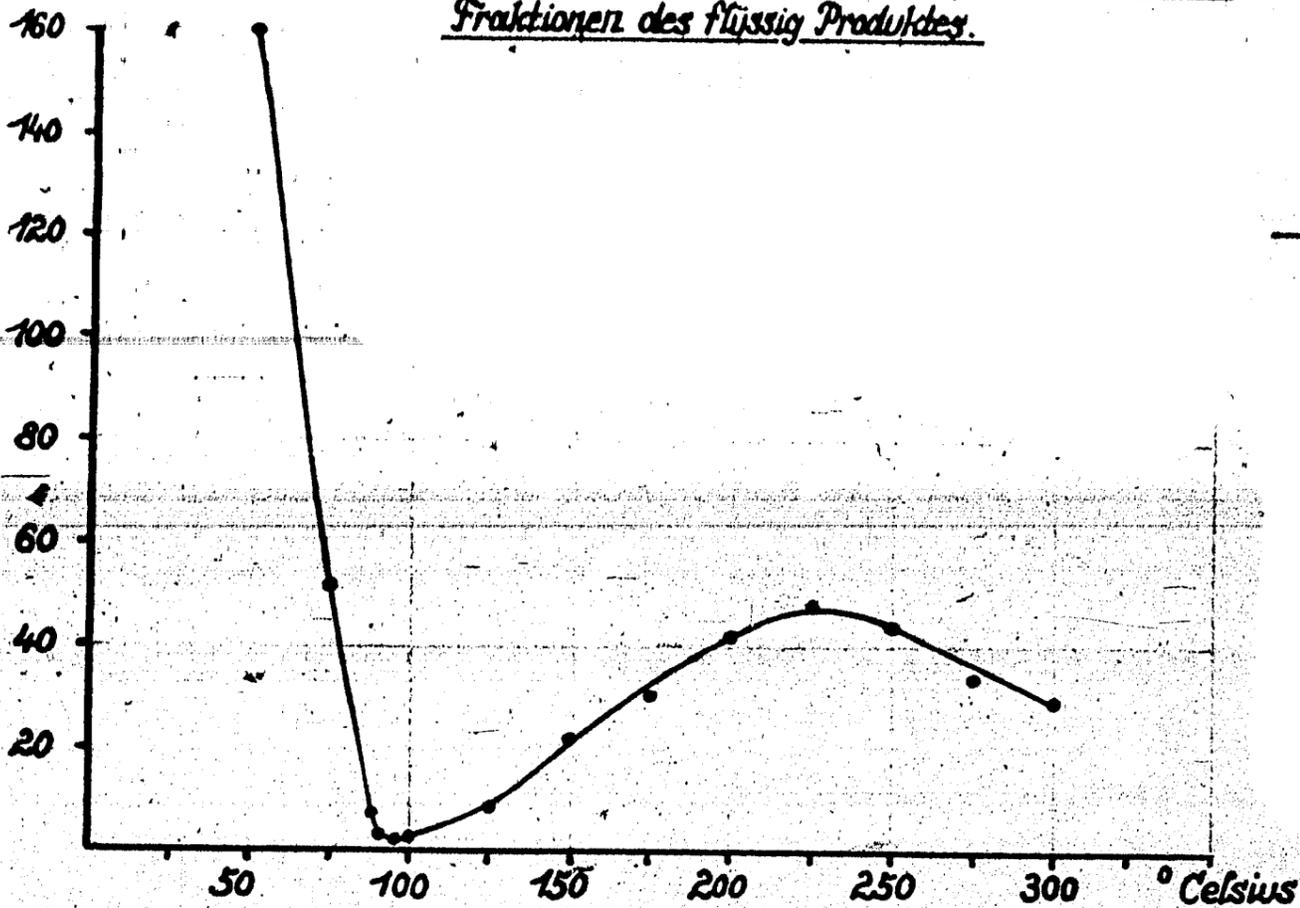


Bild 25

— Ofen 13

Gew. %

Siedeanalyse des Produktes.

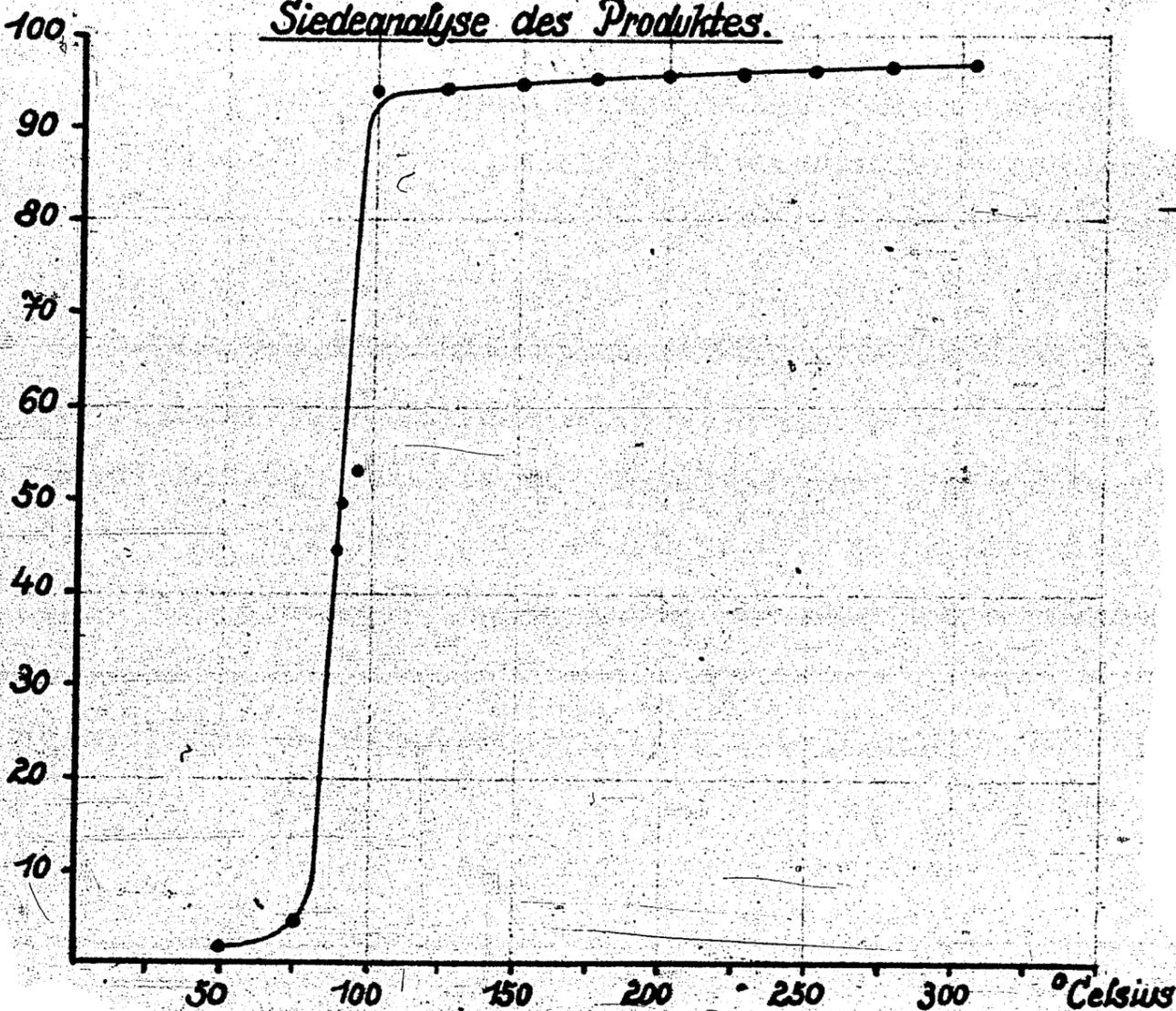


Bild 26

— Ofen 13

Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Primärproduktes
bei Isoheptylen-Zusatz zum Synthesegas.

001686

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII

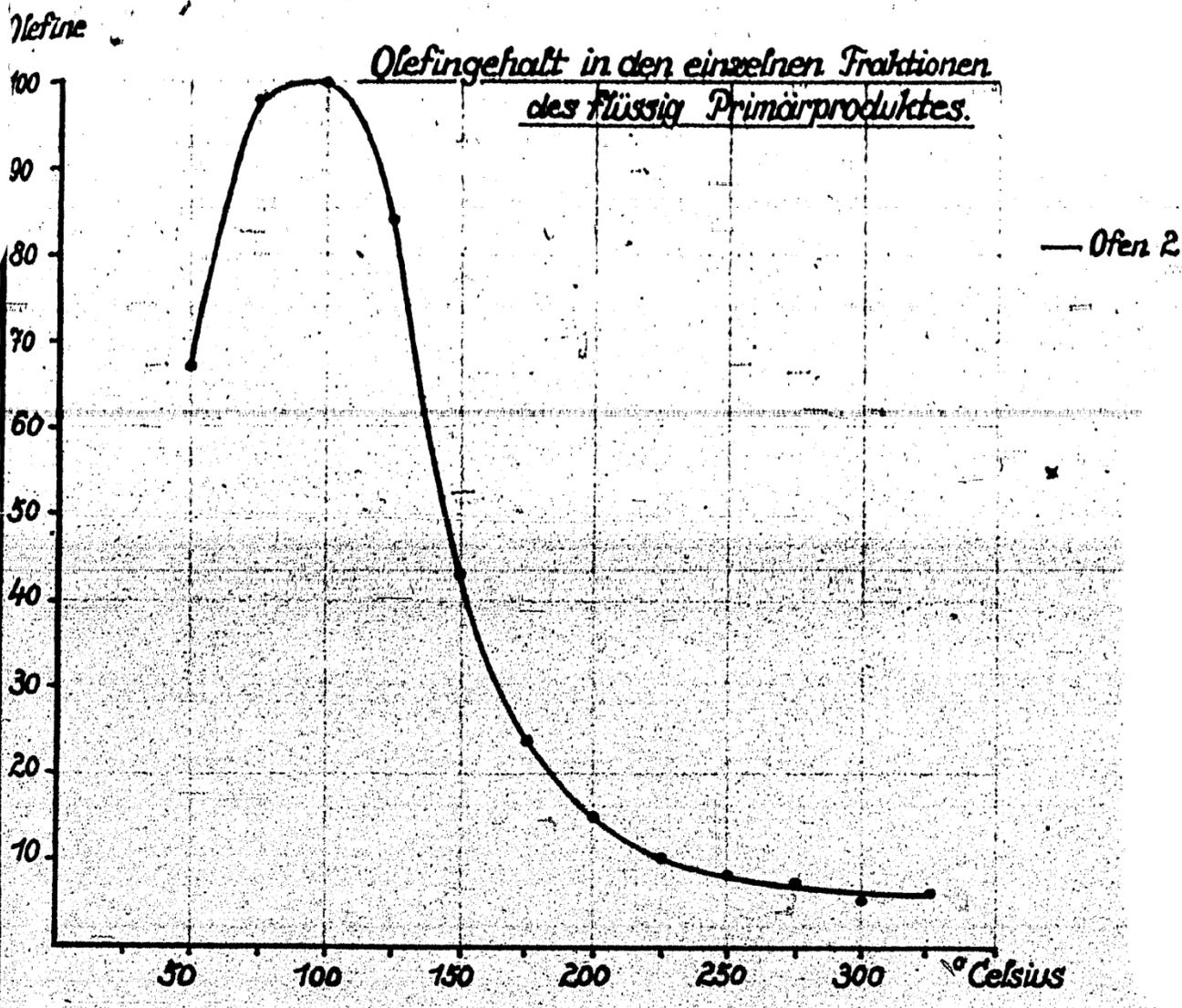


Bild 27

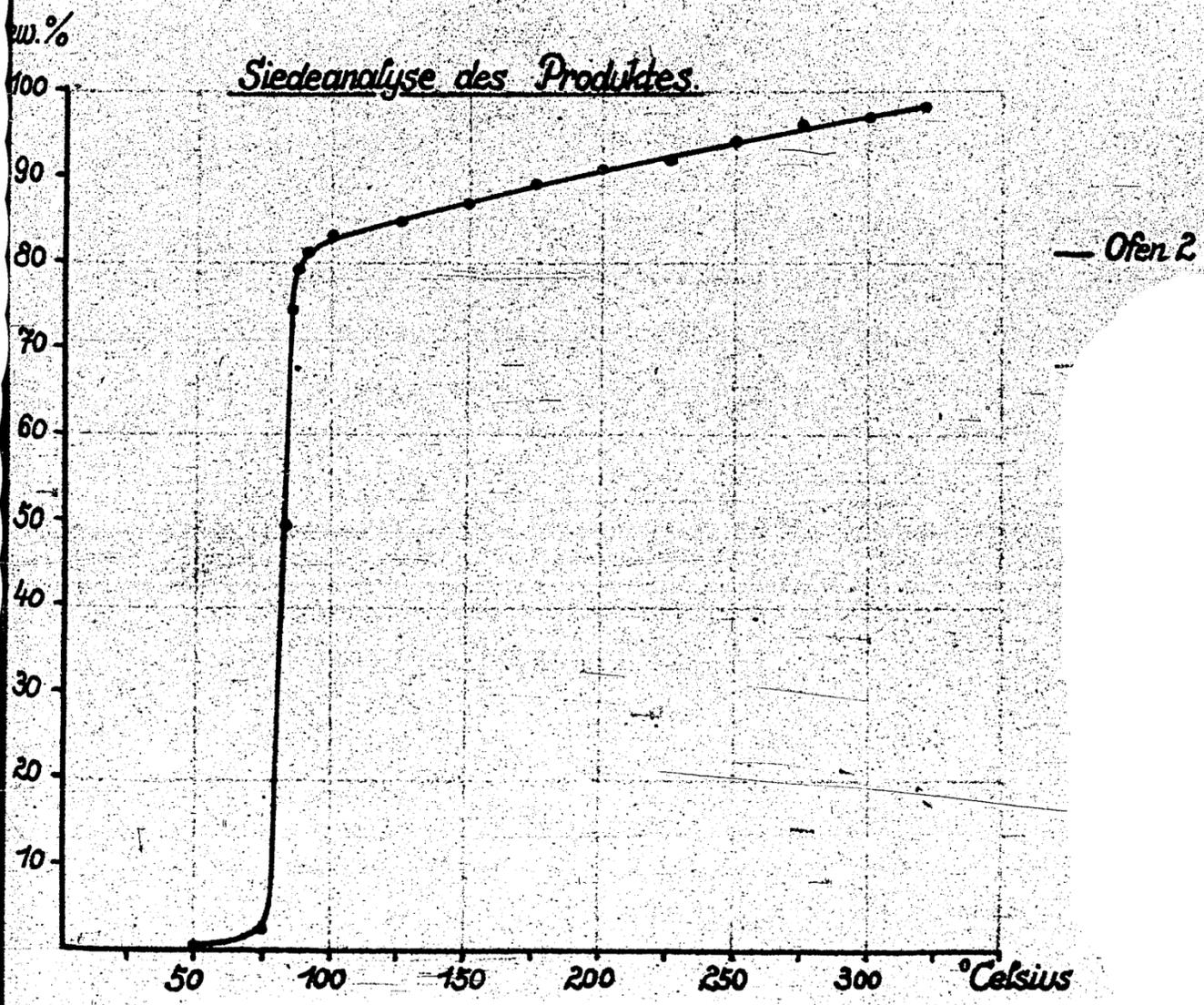


Bild 28

Der zugesetzte Propylalkohol wurde in dem bei der Synthese sich gebildeten Wasser gefunden.

Propionaldehyd. Die im dargestellten Versuch zur Einspritzung gelangte Menge Propionaldehyd wurde beinahe vollständig zu Propylalkohol hydriert. Die übrigen Anteile waren Propionaldehyd und etwas Höherkondensiertes (vgl. Bild 26).

Die eigentliche Kohlenwasserstoffsynthese blieb praktisch aus. Isoheptylen. Im Falle der zugegebenen Menge Isoheptylen passierte dieses praktisch unverändert den Ofen. Die Kohlenwasserstoffsynthese wurde dabei nicht unterbunden. Neben dem nicht umgesetzten Isoheptylen konnten die normalen Kohlenwasserstoff-Fractionen gefunden werden.

Über Siedeanalyse und Olefingehalt des Produktes bei Isoheptylen - Zusatz zum Synthesegas orientieren die Bilder 27 und 28.

Hy-Rückgas. Die im Hy-Rückgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe wirken als Inerte.

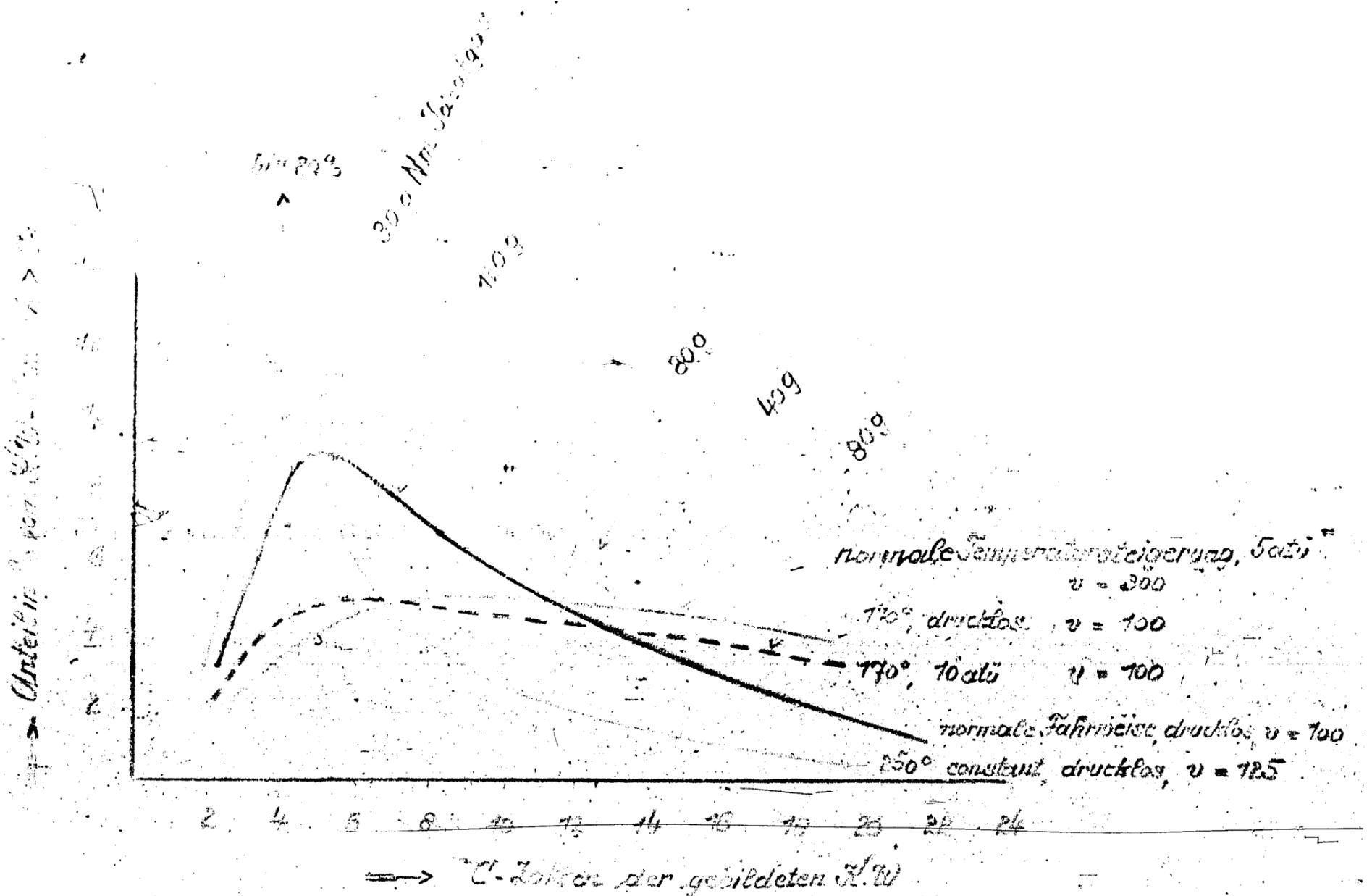
Zusätze zum Synthesegas können sich in verschiedener Weise auswirken. Sie können einmal lediglich als Inerte wirken, ohne irgendwelchen kontaktschädigenden Einfluß auszulösen (z.B. Alkohole, Isoheptylen), es gibt aber auch Fälle, in denen letzteres der Fall ist, wieder andere können bei den Synthesebedingungen Veränderungen erleiden. Der Normalfall ist unter solchen Umständen, daß sie hydriert werden.

Die Feststellung, daß an Stelle der CO-Hydrierung eine ausgesprochene Hydrierung des dem Synthesegas zugesetzten Produktes treten kann, ist interessant.

Fälle, in denen Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoffsynthese mit den Zusätzen reagieren, wurden nicht beobachtet. Die Möglichkeiten intermediär bei der Synthese sich bildende Zwischenprodukte mit Zusätzen kuppeln zu können, scheinen klein zu sein.

Gesamtverteilung der KW C_1 unter verschiedenen Synthesebedingungen.

Als Beispiel, wie verschiedene Synthesebedingungen sich auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe flüssig und fest auswirken können, wurde das folgende Bild gezeichnet.



v = Raumgeschwindigkeit Nm³ Gas Kontakt/h

Die violette Farbe gibt die Verteilung bei der normalen Fahrweise mit einem normalen Kontakt. Wird z.B. mit Temperaturen bei 250° konstant gefahren, so fällt die Hauptmenge der gebildeten Kohlenwasserstoffe nach der Gasolseite an, wie die blaue Kurve zeigt.

Die grüne und gestrichelte Kurve zeigen, daß bei geeigneten Kontakten etwa die gleiche Verteilung an Kohlenwasserstoffen drucklos und unter 10 Atmosphären erreicht werden kann, wenn geeignete Bedingungen eingehalten werden und auf die spez. Gasausbeute keine Rücksicht genommen wird.

Die rote Kurve gibt die normale Fahrweise mit langsamer Temperatursteigerung bei 5 atü Druck und einer Raumbelastung von 300 Nm³ Sy-Gas an.

Aus den Ausbeutemengen in g pro Nm³ Idealgas, die an den zugehörigen Kurven eingetragen sind, ist zu entnehmen, daß beim Verlassen der normalen Fahrweise die spez. Ausbeuten sehr stark abfallen.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer baut durch Hydrierung von CO Gemische auf, die vornehmlich aus unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Sie sind teils gesättigter, teils olefinischer Natur.

Die Variablen der Synthese wie Kontakt, Synthesegaszusammensetzung, Druck, Kontaktbelastung und Temperaturführung nehmen Einfluß auf:

CO - Umsatz,

auf die mengenmäßige Verteilung und den Olefingehalt der Kohlenwasserstoffe,

auf die Methanbildung.

Die Variationen in den Synthesebedingungen beeinflussen Methanbildung, Verteilung und Olefingehalt der Kohlenwasserstoffe sowie den CO-Umsatz nicht selektiv sondern gleichzeitig.

Wie die einzelnen Variablen die Synthese beeinflussen wurde bei Co-Kontakten - vor allem bei Original-Ruhrchemiekontakt - systematisch geprüft.

Die Untersuchungen lassen erkennen, in welchen Grenzen Olefingehalt und Verteilung der Kohlenwasserstoffe durch gelenkte Fahrweisen variiert werden könnten.

Da aber Änderungen in der Zusammensetzung von Syntheseprodukten mit dem CO-Umsatz verknüpft sind und es in der Praxis notwendig ist, das eingesetzte Synthesegas so günstig wie möglich umzusetzen, bieten die gelenkten Fahrweisen normalerweise keinen Anreiz, weil sie zwangsläufig mit schlechter Gasausnutzung verknüpft sind.

Für Spezialprodukte kann man unter Umständen in der Praxis den einen oder anderen Ofen mit gelenkter Fahrweise betreiben und das schlecht ausgenutzte Ofengas einem normal gefahrenen Ofen zusetzen.

Kontakte und Erzeugung von Syntheseprimärprodukten sind heute in einem Stadium, in dem durch Laboratoriumsuntersuchungen nicht allzu viel mehr zu erwarten ist. Die größeren Aussichten für nutzbringende Arbeit im Rahmen der Fischer-Synthese liegen eher auf dem Gebiete der Veredlung der Syntheseprimärprodukte.

II. Halbtechnische Versuche.

Synthese mit erhöhten Raugeschwindigkeiten; drucklos.

Bei den bisher bestehenden Anlagen zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wird die Raugeschwindigkeit im allgemeinen um 100 Nm^3 Synthesegas je m^3 Kontakt und Stunde gehalten. Fr. Fischer gibt an, daß bei höherer Raugeschwindigkeit die Ausbeute stark fällt (Brennstoffchemie 7, Seite 97). Andere Autoren beschreiben, daß die Steigerung der Raugeschwindigkeit mit der Abnahme des Umsatzes in linearer Beziehung steht (I.Soc.Chem.Ind. 47 (1928) 219 T und Ind.Eng.Chem. 20 (1928), 462). Die in Leuna durchgeführten Versuche mit höheren Durchsätzen haben aber ergeben, daß der Kohlenoxydumsatz zu festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen wesentlich langsamer fällt, als der Steigerung der Raugeschwindigkeit entspricht. Aus dieser Tatsache ist der Schluß gefolgert worden, daß zur besten Ausnutzung eines Kontaktraumes eine ganz genau definierte Raugeschwindigkeit, gegebenenfalls in mehreren hintereinander geschalteten Stufen angewandt werden muß.

Nachstehend sind die Ergebnisse unserer Versuche mit verschiedenen Raugeschwindigkeiten in Form von Tabellen und Kurven aufgeführt (Raugeschwindigkeit = Nm^3 Gas/ m^3 Kontaktraum und Stunde):

Ofen 7 15 mm Kontaktrohrdurchmesser, 1 m Kontaktschicht

Datum	Raugeschwindigkeit	Ausbeute $\text{g/m}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$	Kontaktraumleistung $\text{kg/m}^3 \text{ Kontakt u. Tag}$
4. - 16.2.39	96,2	99,6	195,8
17.2.-12.3.39	190,9	88,4	340,0
13. - 22.3.39	270,6	74,0	396,3
23.3.- 3.4.39	378,7	67,8	496,2

Ofen 4 6 mm Kontaktrohrdurchmesser, 1,5 m Kontaktschicht

Datum	Raumgeschwindigkeit	Ausbeute g/m ³ CO + 2H ₂	Kontaktraumleistung kg/m ³ Kontakt u.Tag
25.3.-17.4.39	94,1	125,3	227,0
18.4.- 3.5.39	174,2	82,5	271,4
4. - 16.5.39	312,7	75,0	448,3
31.5.- 7.6.39	417,7	66,9	542,5
8. - 16.6.39	491,3	65,0	614,2

Die Werte bei Raumgeschwindigkeit 174,2 sind infolge unreinen Gases zu niedrig.

Ofen 8 15 mm Kontaktrohrdurchmesser, 4,5 m Kontaktschicht

Datum	Raumgeschwindigkeit	Ausbeute g/m ³ CO + 2H ₂	Kontaktraumleistung kg/m ³ Kontakt u.Tag
18. - 29.1.39	96,4	113,6	225,0
30.1.-16.2.39	170,5	103,8	384,3
17.2.- 6.3.39	253,5	93,0	474,7
7. - 12.3.39	370,0	90,0	660,7
13. - 18.3.39	419,0	81,6	632,7

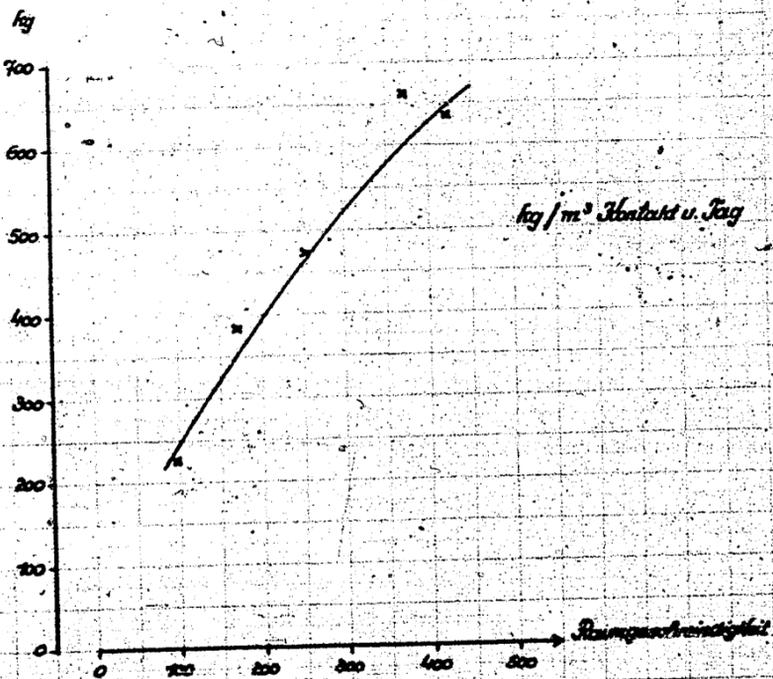
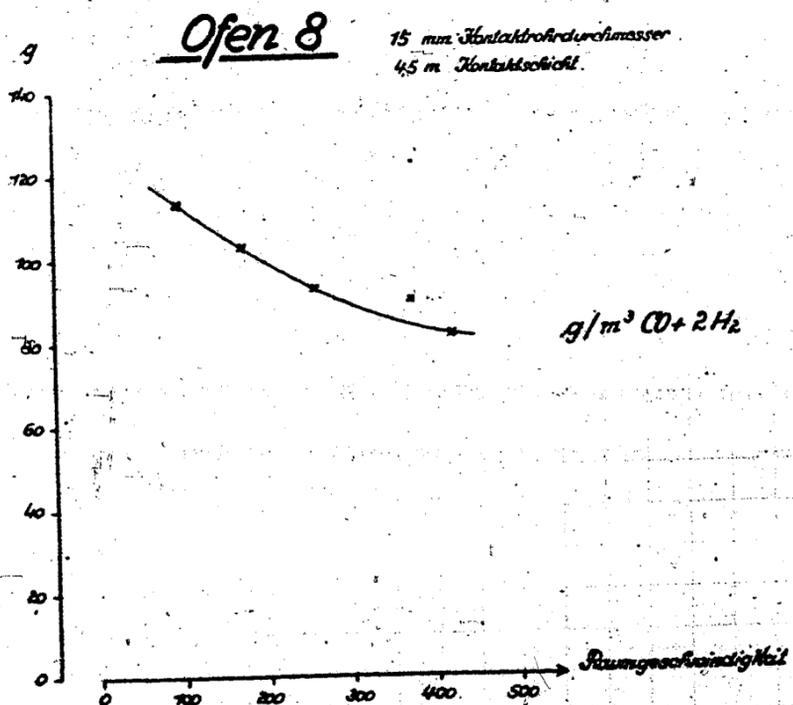
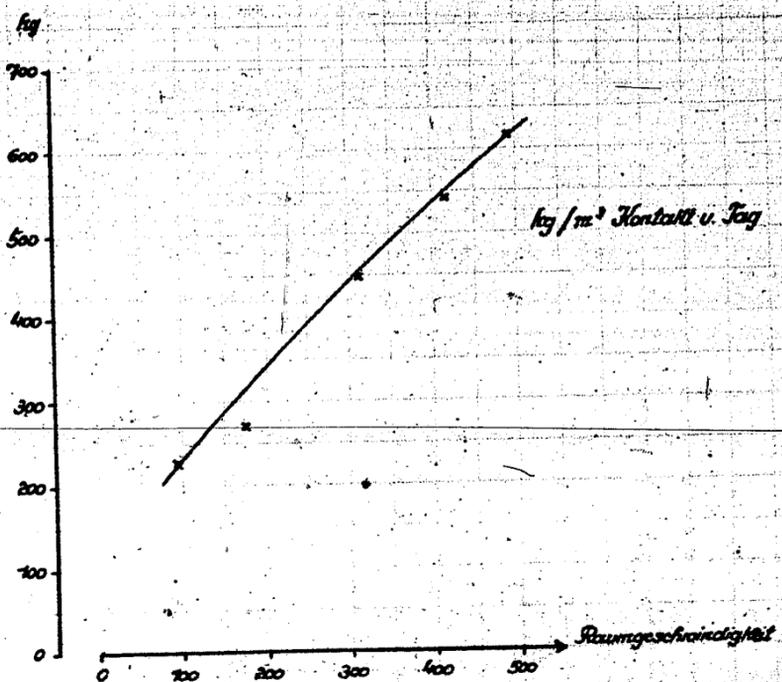
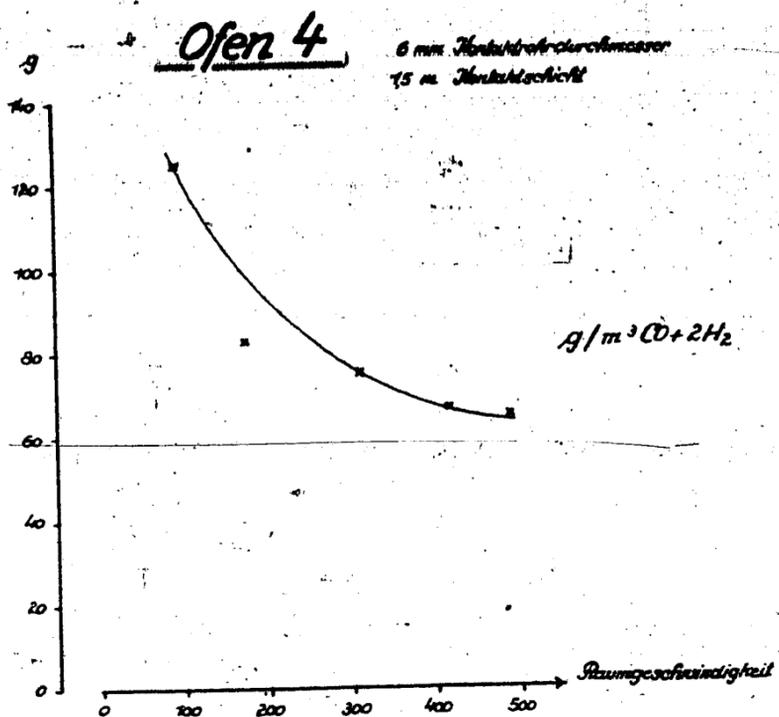
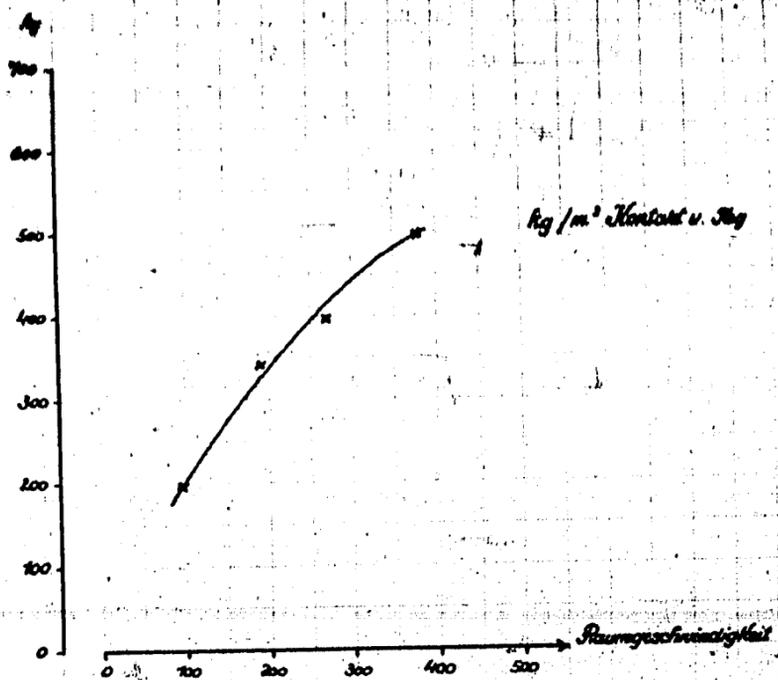
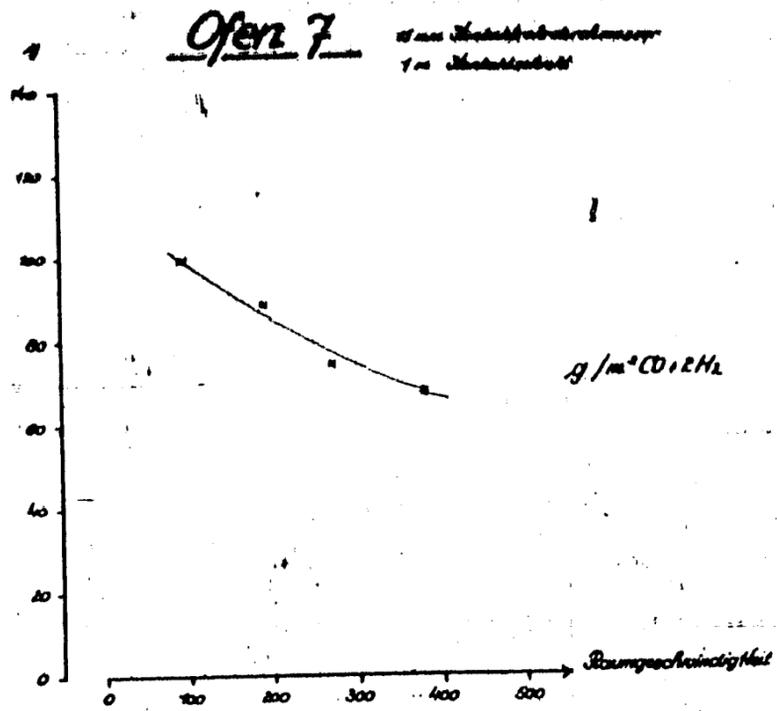
Die letzte Fahrperiode konnte nicht ausgefahren werden, weil die Ofentemperatur nicht über 225° C (entsprechend 25 atü Dampfdruck) gesteigert werden konnte.

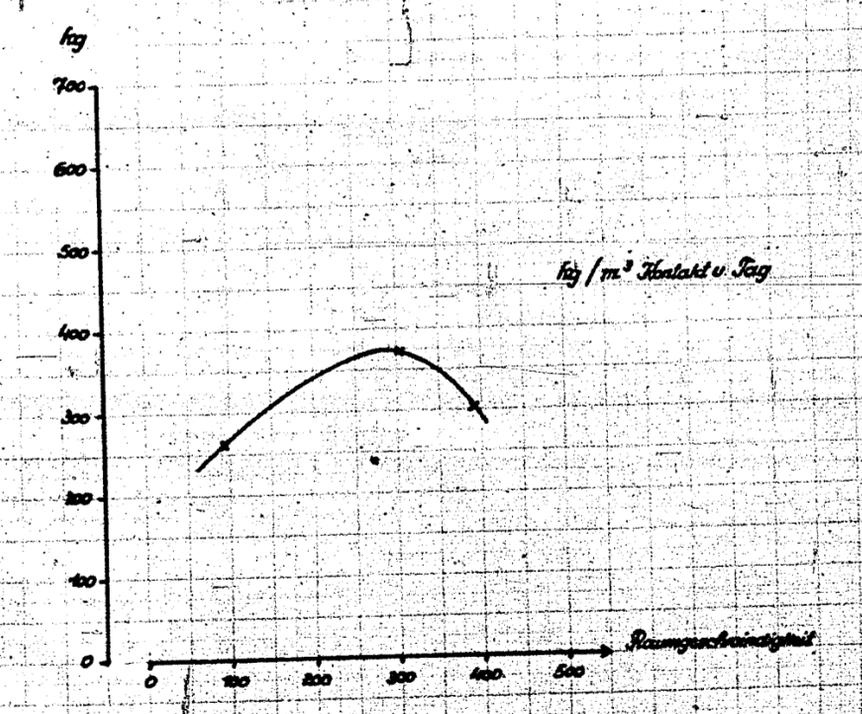
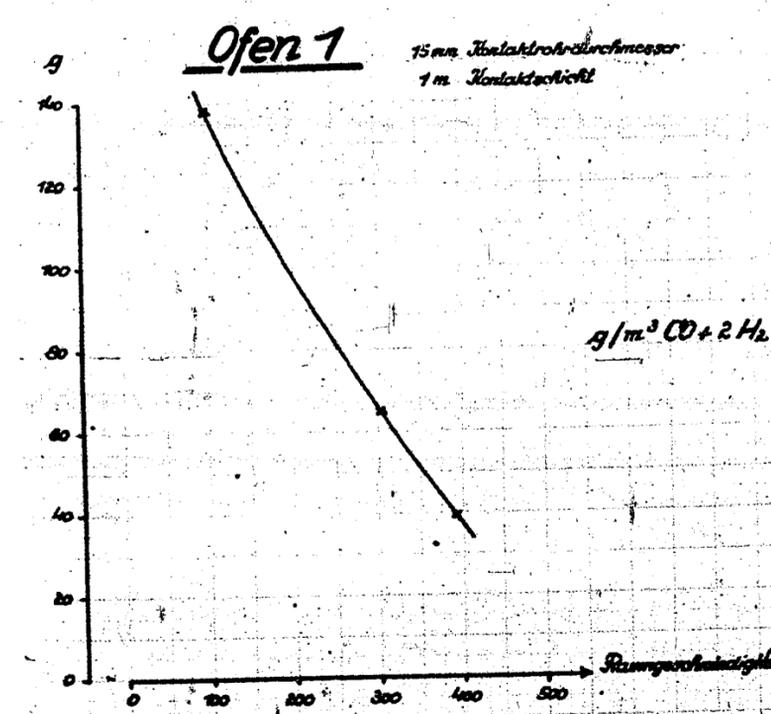
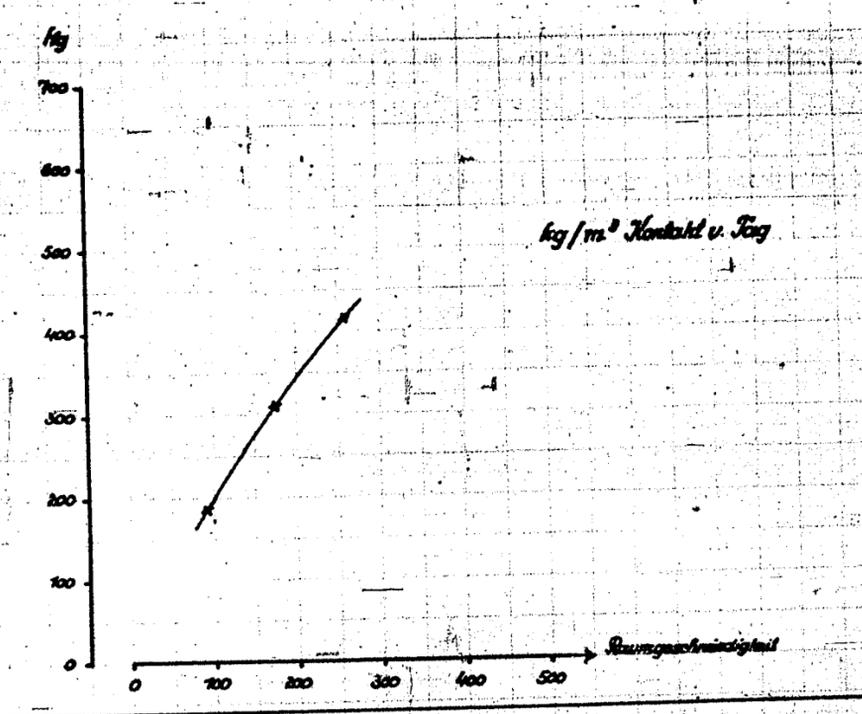
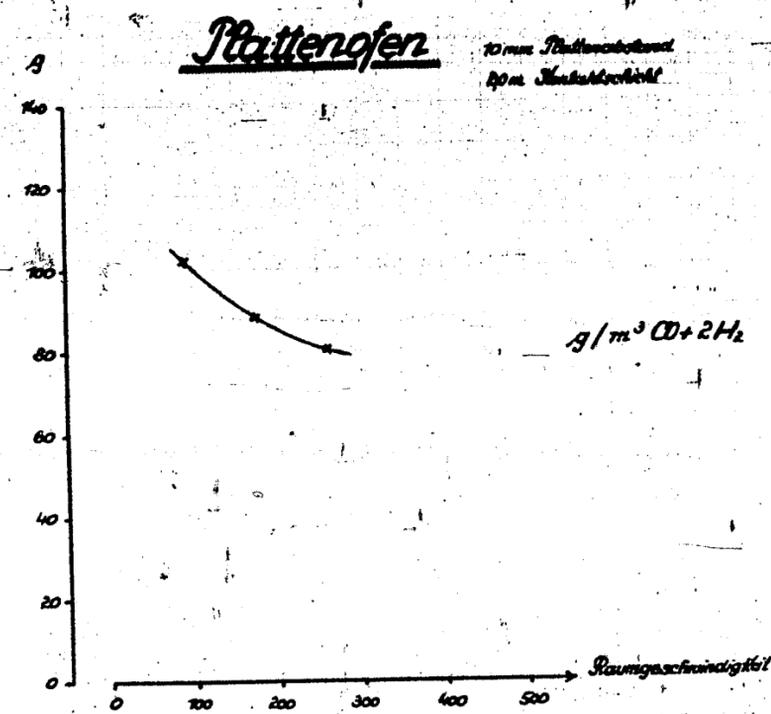
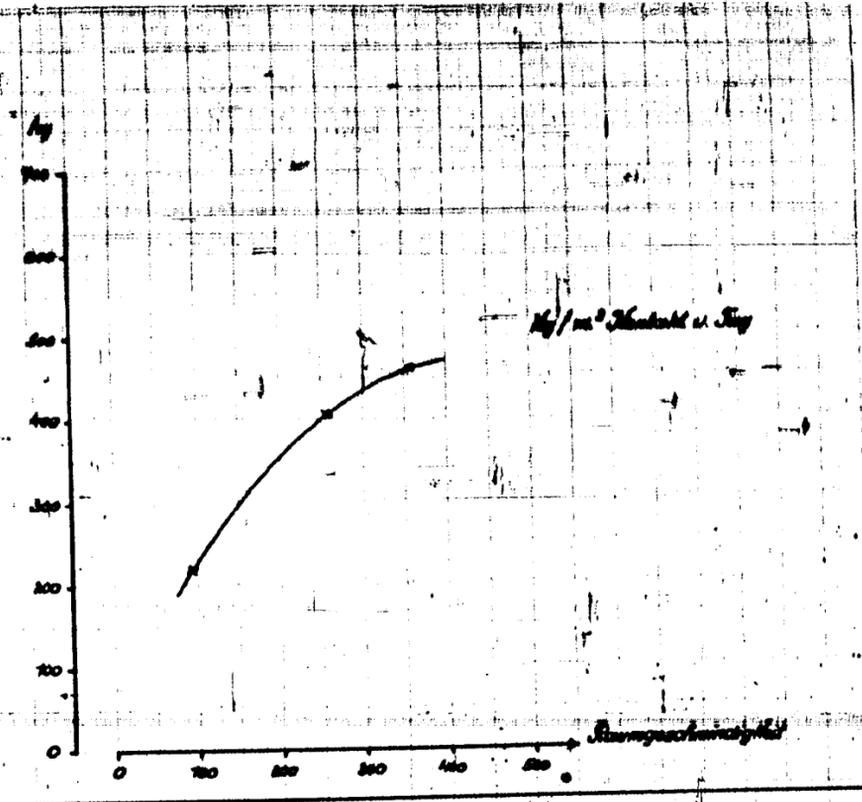
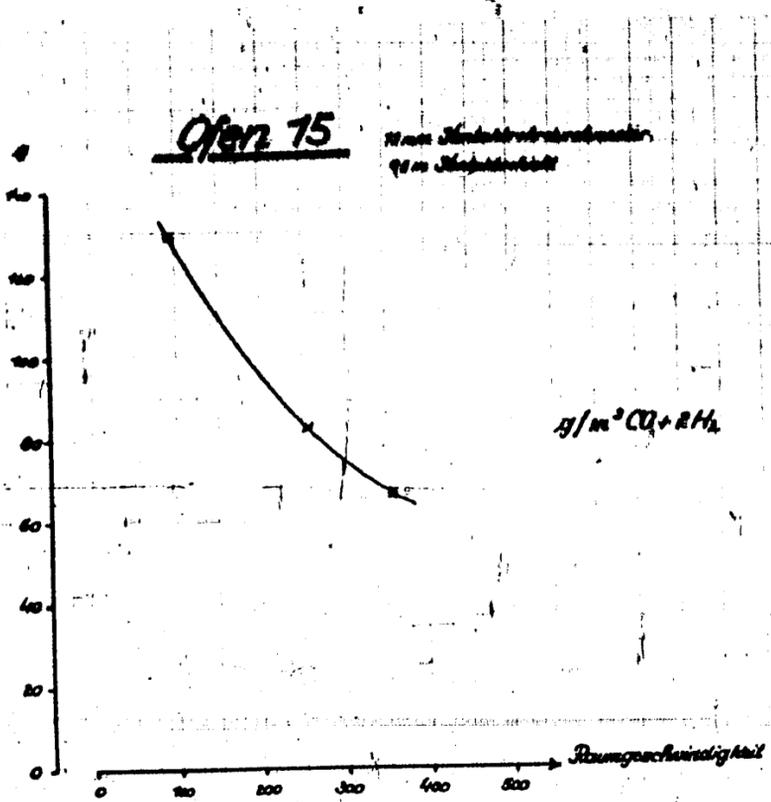
Ofen 15 15 mm Kontaktrohrdurchmesser, 9,5 m Kontaktschicht

Datum	Raumgeschwindigkeit	Ausbeute g/m ³ CO + 2H ₂	Kontaktraumleistung kg/m ³ Kontakt u.Tag
11. - 28.8.39	93,0	129,0	216,0
11. - 26.7.39	256,0	82,6	405,0
28.7.- 9.8.39	357,0	66,2	458,0

Plattenofen 10 mm Plattenabstand, 2,0 m Kontaktschicht

Datum	Raumgeschwindigkeit	Ausbeute g/m ³ CO + 2H ₂	Kontaktraumleistung kg/m ³ Kontakt u.Tag
10. - 23.6.39	90,4	102,5	184,5
27.6.- 9.7.39	175,4	88,2	308,0
27.7.-10.8.39	259,0	80,4	414,7

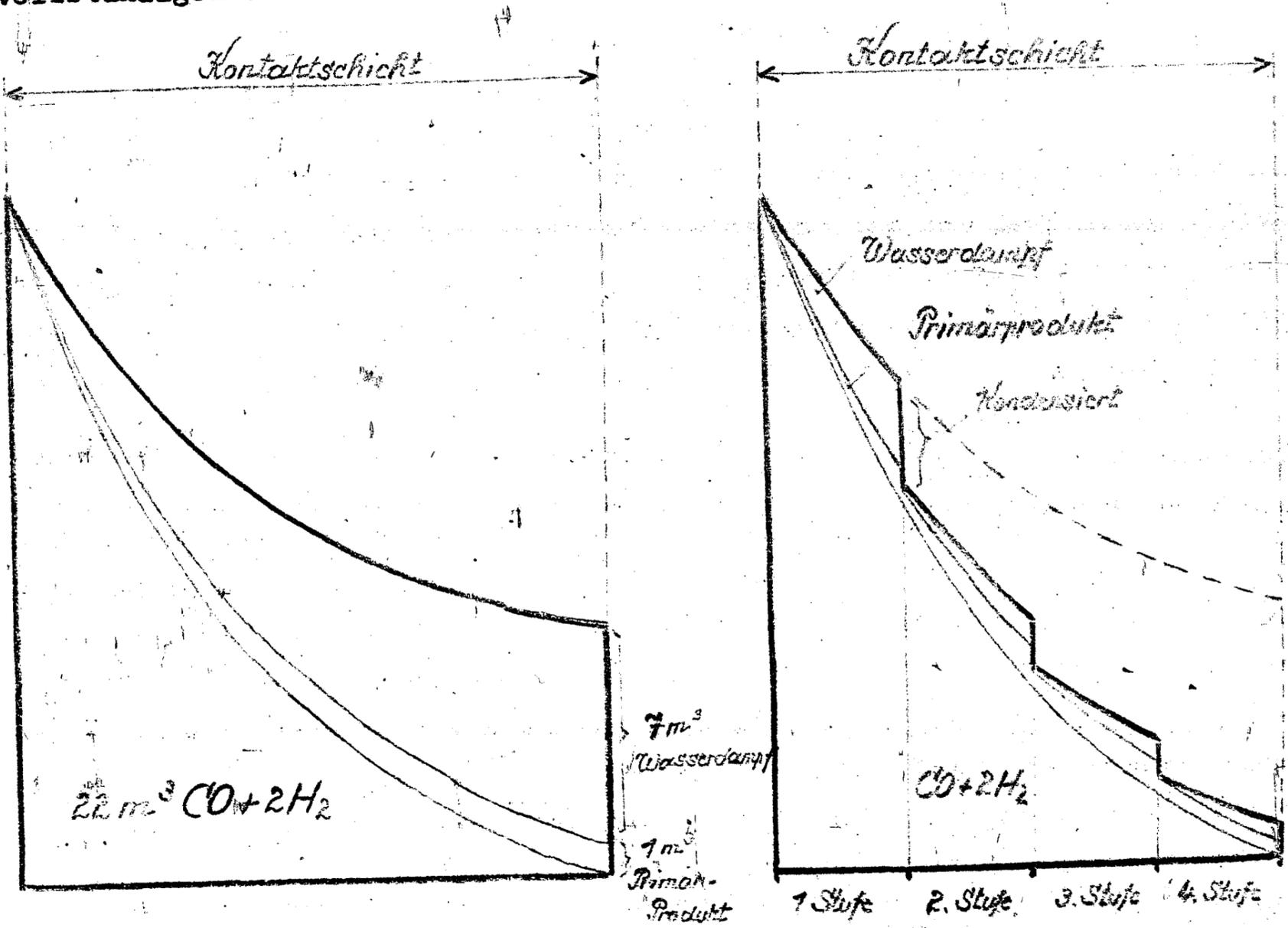




Die Tatsache, daß die Ausbeute langsamer sinkt als die Raumschwindigkeit steigt, läßt vermuten, daß neben der für alle Synthesen maßgebenden Berührungzeit am Kontakt hier auch die lineare Strömungsgeschwindigkeit über dem Kontakt von Einfluß ist. Wie sehr dies der Fall ist, zeigen die weiter unten auf Seite 42 beschriebenen Versuche mit Umwälgasen, wo bei gleichbleibender Berührungzeit lediglich durch Vergrößerung der linearen Strömungsgeschwindigkeit außerordentliche Effekte erzielt wurden.

Es darf mit Sicherheit angenommen werden, daß für die Synthese eine optimale Strömungsgeschwindigkeit vorhanden ist, deren genaue Höhe in Abhängigkeit von mitanwesenden Inertgasen, von Mitanwesenheit von gebildetem Produkt und Wasserdampf wir für die verschiedenen CO-Konzentrationen vom max. Gehalt an CO bis zum praktisch aufgebrauchten Synthesegas im einzelnen noch nicht genau kennen. In der Nähe des Optimums scheinen wir z.B. mit einer 5 m hohen Schicht und einer Kontaktraumbelastung von etwa 400 m³ Gas/h zu liegen.

Wenn man voraussetzt, -was noch durch bereits angesetzte Versuche untersucht werden soll - daß die optimale Strömungsgeschwindigkeit im Verlauf des Verbrauchs des gesamten Kohlenoxyds immer gleich oder annähernd gleich bleibt, so könnte man sich die nachfolgende Vorstellung von der zweckmäßigsten Anordnung des Kontaktraumes machen. Nimmt man für die Synthese die Summengleichung $7 \text{ CO} + 15 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{C}_7 \text{ H}_{16} + 7 \text{ H}_2\text{O}$, so ergibt sich folgendes Diagramm, in dem links 22 m³ CO + H₂ und rechts die entsprechende Menge C₇ H₁₆ und H₂O aufgetragen ist. Die Abnahme des Kohlenoxyds über der Kontaktschicht etwa in Form der eingezeichneten Kurve ergab sich aus Versuchen. Das Diagramm ist der Einfachheit halber für einen vollständigen Verbrauch von Kohlenoxyd aufgetragen.



Bei Einhaltung einer gleichmäßig optimalen Strömungsgeschwindigkeit müßte die Kontaktschicht von oben nach unten konisch zusammengehen in der Art, wie sich 22 m^3 Kohlenoxyd + Wasserstoff volumemäßig auf 8 m^3 Produkt + Wasserdampf verringern. Teilt man den Ofen in 4 Stufen auf und nimmt man bei der 1., 2. und 3. Stufe Wasserdampf und Produkt heraus, so würde der Kontakt-raum entsprechend dem danebenstehenden Bild noch kleiner, wenn eine gleichmäßige optimale Strömungsgeschwindigkeit unabhängig von der Kohlenoxydkonzentration Gültigkeit hätte.

Durch Rechnungen und nachstehend näher bezeichnete Versuche wurde nachgewiesen, daß eine Unterteilung in mindestens 4 - 5 Stufen stattfinden muß, damit nennenswerte Kontaktraumersparnisse gegenüber der heute üblichen Zweistufenanordnung erzielt werden könnten.

Wir haben versucht, uns eine Klarheit zu geben, warum neben der Aufenthaltszeit auch die lineare Strömungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen soll. Zunächst war die Tatsache zu beobachten, daß man bei Umwälzversuchen mit erhöhter linearer Strömungsgeschwindigkeit die Temperatur der Kontaktöfen um durchschnittlich $4 - 7^\circ$ höher halten mußte als ohne Umwälzgas. Dabei waren die Frischgaszuführung und der CO-Verlust durch Methanbildung gleich hoch wie ohne Umwälzgas. Ferner wurde bei den Versuchen mit wesentlich erhöhter Raumgeschwindigkeit gefunden, daß die Temperaturen der Kontaktöfen - immer gleiche CO-Verluste durch Methanbildung vorausgesetzt - durchschnittlich um $10 - 12^\circ$ höher gehalten werden mußten als bei normaler Raumbelastung. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit einen besseren Temperatenausgleich in dem einzelnen Kontaktkorn und in der gesamten Kontaktschicht herbeiführt. Man ist zwar auch bei der von uns angewandten höheren Raumgeschwindigkeit noch im laminaren Strömungsgebiet. Wahrscheinlich ist deswegen der bessere Temperatenausgleich weniger auf beginnende Turbulenz der Gase zurückzuführen als darauf, daß am einzelnen Kontaktkorn mehr Gas vorübergeführt wird als bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit. Zeitlich ist die Gasberührung - am einzelnen Kontaktkorn gesehen - kürzer, und außerdem ist eine größere Anzahl von Gasteilchen in der Nachbarschaft der aktiven Punkte, wodurch die Ableitung der Reaktionswärme begünstigt wird. Man kann sich die Vorstellung machen, daß sicher vorhandene (wenn auch nicht meßbare) Temperaturüberhöhungen einzelner Kontaktspitzen bei der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit nicht so weit von der gemessenen Kontaktraumdurchschnittstemperatur entfernt sind als wenn wenig Gas langsam am Kontaktkorn vorbeiströmt. Eine einheitliche Temperatur im Kontaktkorn und in der Kontaktschicht wird aber naturgemäß die Synthese sehr begünstigen. Diese günstigere Arbeitstemperatur als Folge der erhöhten Gasströmungsgeschwindigkeit bewirkt, daß die Ausbeute nicht in dem Maß sinkt wie die Raumgeschwindigkeit zunimmt.

Gleichzeitig tritt eine schonendere Kontaktabnutzung ein, die sich in verlängerter Lebensdauer des Kontaktes auswirkt.

Versuche in 4 Synthesestufen.

Die Versuche zur K.W.-Synthese in 4 Stufen wurden in der Versuchsanlage in Leuna Anfang 1939 aufgenommen. Beim ersten Versuch (vom 3.2. - 10.3.39) wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

1. Stufe: 15 mm-Röhrenofen, 16 l Kontakt, 2,5 m Schichthöhe
2. Stufe: 15 mm-Röhrenofen, 36 l Kontakt, 4,5 m Schichthöhe
3. Stufe: 15 mm-Röhrenofen, 12 l Kontakt, 1,5 m Schichthöhe
4. Stufe: 15 mm-Röhrenofen, 3 l Kontakt, 1,0 m Schichthöhe

Zwischen den einzelnen Stufen wurden nur die bei etwa 25° C kondensierbaren Anteile der Reaktionsprodukte aus dem Gas entfernt und die leichtsiedenden Anteile mit dem Gas in die nächste Stufe geleitet. Eine A-Kohle-Absorptionsanlage für die leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe war nur hinter die letzte Stufe geschaltet.

Die Durchschnittsausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen über die gesamte Laufzeit von 36 Tagen betrug $100,6 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$, die Kontaktraumleistung $221,3 \text{ kg}$ flüssiges Produkt je m^3 Kontaktraum und Tag. Betrachtet man nur die letzten 18 Betriebstage, d.h. die Tage nach der Anlaufzeit, die durch besonders vorsichtiges Anfahren verhältnismäßig lang war, so erhöhen sich obige Zahlen auf $111,7 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$ bzw. $254,7 \text{ kg/m}^3$ Kontaktraum und Tag. Die Raugeschwindigkeit in der ersten Stufe war über die ganze Laufzeit 155, für die letzten 18 Tage 164, auf den gesamten Kontaktraum bezogen 108 bzw. 114.

Der Versuch zeigte, daß die Kontakträume der Gaskontraktion in den einzelnen Stufen noch besser angepaßt werden konnten. Die Raugeschwindigkeiten in den einzelnen Stufen verhielten sich wie

$$1 : 1,68 : 3,92 : 11,72$$

In der 4. Stufe war daher die Raugeschwindigkeit trotz der verhältnismäßig niedrigen Gesamtanlagebelastung von $108 \text{ m}^3 \text{ Gas/m}^3 \text{ Kontaktraum und Stunde}$ so hoch ($1600 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$), d.h. die Aufenthaltszeit des Gases am Katalysator so kurz, daß diese Stufe praktisch nicht mehr mitarbeiten konnte.

Aus den obenerwähnten Gründen wurde die Anlage so geändert, daß eine bessere Übereinstimmung von Kontaktraum mit Gaskontraktion erreicht werden konnte. Die ersten beiden Stufen wurden beibehalten, dagegen der Kontaktinhalt der 3. Stufe auf 25 l (4,5 m Schichthöhe) und der 4. Stufe auf 12 l (1,5 m Schichthöhe) erhöht.

Beim 2. Versuch, der mit einer Gesamtbelastung von 154 m³ Synthesegas je m³ Kontakt und Stunde gefahren wurde, verhielten sich die Raumgeschwindigkeiten in den einzelnen Stufen wie

1. : 1,67 : 1,80 : 3,04

Der Versuch lief vom 4.4. - 4.5.39 - also 31 Tage - und brachte eine Durchschnittsausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von 119,4 g/m³ CO + 2H₂ bei einer Kontaktraumleistung von 341 kg/m³ Kontakt und Tag.

Der 3. Versuch, bei dem die Versuchsanordnung die gleiche war wie beim 2. Versuch, wurde mit einer Gesamtbelastung von 192 m³ Synthesegas je m³ Kontakt und Stunde gefahren. Während der 25 tägigen Laufzeit (vom 8.5. bis 1.6.39) betrug die Durchschnittsausbeute 111,5 g flüssige Kohlenwasserstoffe je Nm³ CO + 2H₂ und die Kontaktraumleistung 423 kg/m³ Kontakt und Tag. Bei diesem Versuch war offenbar die höchste zulässige Raumgeschwindigkeit für die bestehende Apparatur bereits erreicht, denn die Geschwindigkeiten, vor allem in den letzten Stufen, waren bereits so groß bzw. die Aufenthaltszeiten des Gases am Kontakt so kurz, daß das Synthesegas nicht mehr restlos aufgearbeitet werden konnte (Restgas der 4. Stufe enthielt noch 6 - 9 % Kohlenoxyd). Eine vollkommener Gasausnutzung könnte vermutlich durch eine 5. Stufe erzielt werden. Es ist aber auf Grund von inzwischen durchgeführten Belastungsversuchen zu erwarten, daß man noch höhere Raumgeschwindigkeiten anwenden kann, ohne daß die Ausbeute (g/m³ CO + 2H₂) absinkt, wenn auch die erste und vierte Stufe aus Öfen von mindestens 4 m Schichthöhe bestehen (siehe auch nachfolgenden Abschnitt über den Einfluß der Kontaktschichthöhe auf Ausbeute und Kontaktraumleistung bei erhöhten Raumgeschwindigkeiten).

Ein weiterer Versuch in der gleichen Versuchsanordnung wurde vom 8. - 22.6.1939 mit einer Gesamtbelastung von 196 m³ Synthesegas/m³ Kontakt und Stunde durchgeführt. Die Durchschnittsausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug 102,4 g/m³ CO + 2H₂ und die Kontaktraumleistung 378 kg/m³ Kontakt

und Tag. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Anlage infolge ziemlich hoher Methanbildung erst ab 12.6.39 einwandfrei arbeitete. Betrachtet man nur die Zeit vom 12. - 22.6.39, so erhöhen sich obige Zahlen auf $113,1 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$ bzw. 421 kg/m^3 Kontakt und Tag.

Nach dieser Fahrperiode war die Aktivität des Kontaktes, vor allem in den ersten beiden Stufen, soweit abgeklungen, daß eine weitere Durchführung mit dem gleichen Kontakt unwirtschaftlich erschien.

Die Lebensdauer der Katalysatoren wird offenbar durch die beschriebene Fahrweise mit ziemlich großen Raumgeschwindigkeiten erhöht. Aus den Angaben der Ruhrchemie anlässlich des Erfahrungsaustausches im November 1938 errechnen sich Kobalt-Leistungen von 220 - 300 t flüssiges Produkt je t Kobalt, während die erste und Hauptstufe unseres 4-Stufenversuches in den 139 Tagen Laufzeit 391 t Primärprodukt je t Kobalt geliefert hat. Dieser Effekt ist offenbar darauf zurückzuführen, daß durch die erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten schädliche Überhitzungen des Katalysators vermieden werden, d.h. der Kontakt wesentlich schonender behandelt wird als bisher.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der einzelnen Versuche noch einmal zusammengefaßt; als flüssig-Ausbeute sind die gewogenen Primärproduktmengen eingesetzt. Tatsächlich lagen die Ausbeuten 10 - 12 % höher, wie sich aus den täglichen Bilanzen und aus den Endgasanalysen ergab. Bei der verhältnismäßig kleinen Versuchsanlage mit ihren vielen Flanschen und ihren vielen Meßapparaten sind kleine Gas- und Produktverluste unvermeidlich.

Versuche zur K.W.-Synthese in 4 Stufen

	I. Stufe	II. Stufe	III. Stufe	IV. Stufe	Gesamt:
<u>1. Versuch:</u> 3.2. - 10.3.39 = 36 Tage					
Kontaktraum, Liter	116	36	12	3	167
Raumgeschwindigkeit, Nm ³ Gas/m ³ Kontakt/h	150	280	600	1600	108
Kontaktraumleistung, kg Produkt/m ³ Kontakt/Tag					221
fl.-Ausbeute, g/Nm ³ CO + 2H ₂					101
<u>2. Versuch:</u> 4.4. - 4.5.39 = 31 Tage					
Kontaktraum, Liter	116	36	25	12	189
Raumgeschwindigkeit, Nm ³ Gas/m ³ Kontakt/h	250	420	450	760	154
Kontaktraumleistung, kg Produkt/m ³ Kontakt/Tag					341
fl.-Ausbeute, g/Nm ³ CO + 2H ₂					119
<u>3. Versuch:</u> 8.5. - 1.6.39 = 25 Tage					
Kontaktraum, Liter	116	36	25	12	189
Raumgeschwindigkeit, Nm ³ Gas/m ³ Kontakt/h	300	600	680	1000	192
Kontaktraumleistung, kg Produkt/m ³ Kontakt/Tag					432
fl.-Ausbeute, g/Nm ³ CO + 2H ₂					111
<u>4. Versuch:</u> 8. - 22.6.39 = 15 Tage					
Kontaktraum, Liter	116	36	25	12	189
Raumgeschwindigkeit, Nm ³ Gas/m ³ Kontakt/h	320	620	700	1080	196
Kontaktraumleistung, kg Produkt/m ³ Kontakt/Tag					378
fl.-Ausbeute, g/Nm ³ CO + 2H ₂					102

Die Ausbeuten der einzelnen Stufen konnten nicht festgestellt werden, weil zwischen den einzelnen Öfen nur die bei etwa 25° C freiwillig kondensierenden Reaktionsprodukte aus dem Gas entfernt wurden. Verteilt man jedoch rechnerisch die Menge des durch die A-Kohleabsorption hinter der letzten Stufe gewonnenen Produktes auf die einzelnen Stufen entsprechend ihrem Wasseranfall, so erhält man Produktionszahlen für die einzelnen Öfen, die sich wie ihre Kontaktinhalte verhalten, d.h. die Produktion eines jeden Ofens beträgt soviel Prozente des Gesamtproduktes, wie seinem Anteil am Gesamtkontakt entspricht.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen war die Kontaktraumersparnis bei Unterteilung der Kontaktschicht in 4 Stufen und Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit so groß, daß der Kontaktraum etwa doppelt soviel Produkt bei gleichem Gasumsatz lieferte, als bei der üblichen Fahrweise.

Neben der Temperaturwirkung der neuen Fahrweise mit höheren Raumeschwindigkeiten bleibt der Einfluß der verschiedenen CO-Konzentrationen während der Synthese in verschiedenen Höhen der Kontaktschicht. Dieser Einfluß ist zum mindesten im ersten Teil der Synthese nicht so ausschlaggebend, wie die Beeinflussung der Kontakttemperaturen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten. Offen bleibt aber doch die Frage, wie weit es Zweck hat, den gebildeten Wasserdampf und die einzelnen Produkte zwischen den Stufen abzuscheiden, um die Konzentration des Kohlenoxyds zu beeinflussen und den Kontakt von inerten Gasbestandteilen, als die in diesem Zusammenhang auch Produkt und Wasserdampf zu betrachten sind, zu entlasten.

Da die Herausnahme von Wasser und Produkten zwischen den einzelnen Stufen nur durch Abkühlung geschehen kann und dadurch zusätzliche Kosten für die Wiederaufheizung des Gases entstehen, wäre es wünschenswert, die Anzahl der Stufen zu verringern. Dies könnte vielleicht dadurch erreicht werden, daß man auch in den einzelnen Stufen die Gasgeschwindigkeit durch weitgehende Anpassung des Kontaktquerschnittes an die Volumenänderung des Synthesegases konstant oder annähernd konstant hält. Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

Erhöhte Raumeschwindigkeiten bei 5 atü Druck.

Die entsprechenden Versuche unter Druck befinden sich noch im Anfangsstadium. Bisher wurde erst ein Versuch mit höheren Raumeschwindigkeiten bei einem Druck von 5 atü durchgeführt, dessen Ergebnisse nachstehend aufgeführt sind.

Ofen 1 15 mm Kontaktrohrdurchmesser, 1 m Kontaktschicht

Datum	Raumeschwindigkeit	Ausbeute g/m ³ CO + 2H ₂	Kontaktraumleistung kg/m ³ Kontakt u. Tag
23.3.-18.4.39	99,0	138,5	263,1
19.4.- 3.5.38	196,0	60,4	223,0
4. -22.5.39	302,0	64,5	372,0
23.5.- 4.6.39	392,5	39,0	302,0

Die Werte bei Raumgeschwindigkeit 196,0 sind infolge schlechten Gases zu niedrig.

Aus der Tabelle und beiliegenden Kurvenblättern ist zu ersehen, daß unter Druck die Ausbeute mit steigender Raumgeschwindigkeit schneller abfällt, als bei drucklosem Betrieb. Der Abfall ist so stark, daß die Kurve der Kontaktraumleistung schon bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 250 m³ Gas je m³ Kontakt und Stunde ihr Maximum erreicht hat und bei weiterer Steigerung des Durchsatzes stark abfällt. Dies kann so erklärt werden, daß die unter Druck erheblich stärkere Benetzung des Katalysators mit flüssigen Produkten die Diffusion der Gasteilchen an den Kontakt erschwert, so daß bei größeren Raumgeschwindigkeiten die Aufenthaltszeiten des Gases am Kontakt nicht mehr ausreichend sind.

Trotzdem erscheint ein Arbeiten mit erhöhten Durchsätzen auch bei Betrieb unter Druck durchaus möglich, wenn auch wahrscheinlich die Raumgeschwindigkeit nicht so hohe Werte erreichen kann, wie bei drucklosem Betrieb. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Einfluß der Kontaktschichthöhe auf Ausbeute und Kontaktraumleistung.

Durch unsere Versuche wurde nachgewiesen, daß im Zusammenhang mit der neuen Fahrweise der höheren Raumgeschwindigkeiten auch die Kontaktschichthöhe von Einfluß ist. Es wurde gefunden, daß die Ausbeuten und die Kontaktraumleistungen - vor allem bei höheren Raumgeschwindigkeiten - erheblich besser sind, wenn man statt Öfen von 1 m Höhe solche mit einer Kontaktschicht von 4,5 m Höhe verwendet. Ein weiterer Versuch mit einem 9,5 m langen Ofen ergab allerdings wieder eine Annäherung an die kurzen Öfen (siehe beiliegendes Kurvenblatt). Ob bei diesem Versuch andere Einflüsse wirksam geworden sind (z.B. verschiedene Durchgangswiderstände der einzelnen Kontaktrohre infolge der Schwierigkeiten beim Einfüllen des Kontaktes) oder ob eine Schichthöhe von 4,5 m in der Nähe des Optimums liegt, wird noch geprüft.

Ofen 7-8-15.

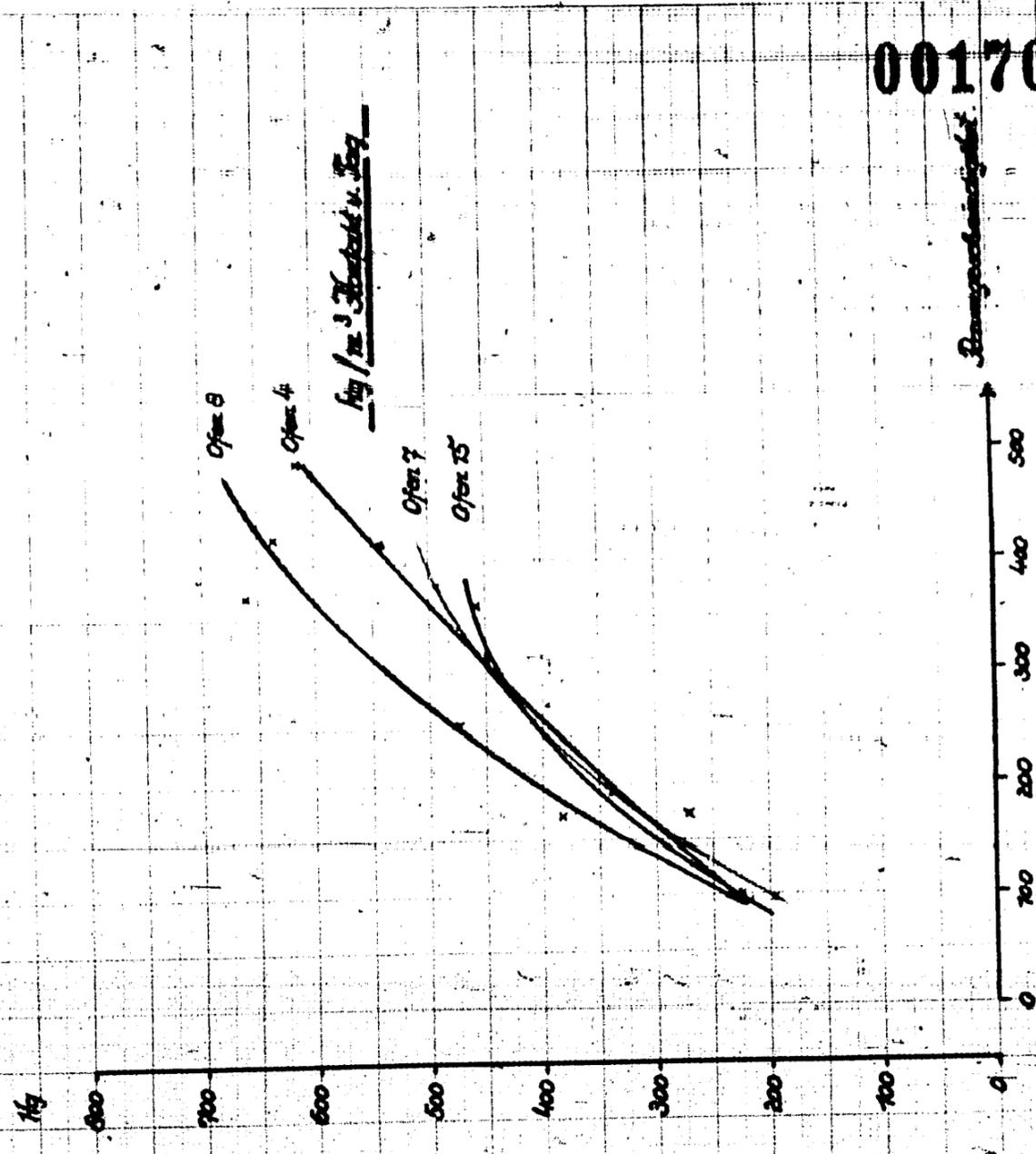
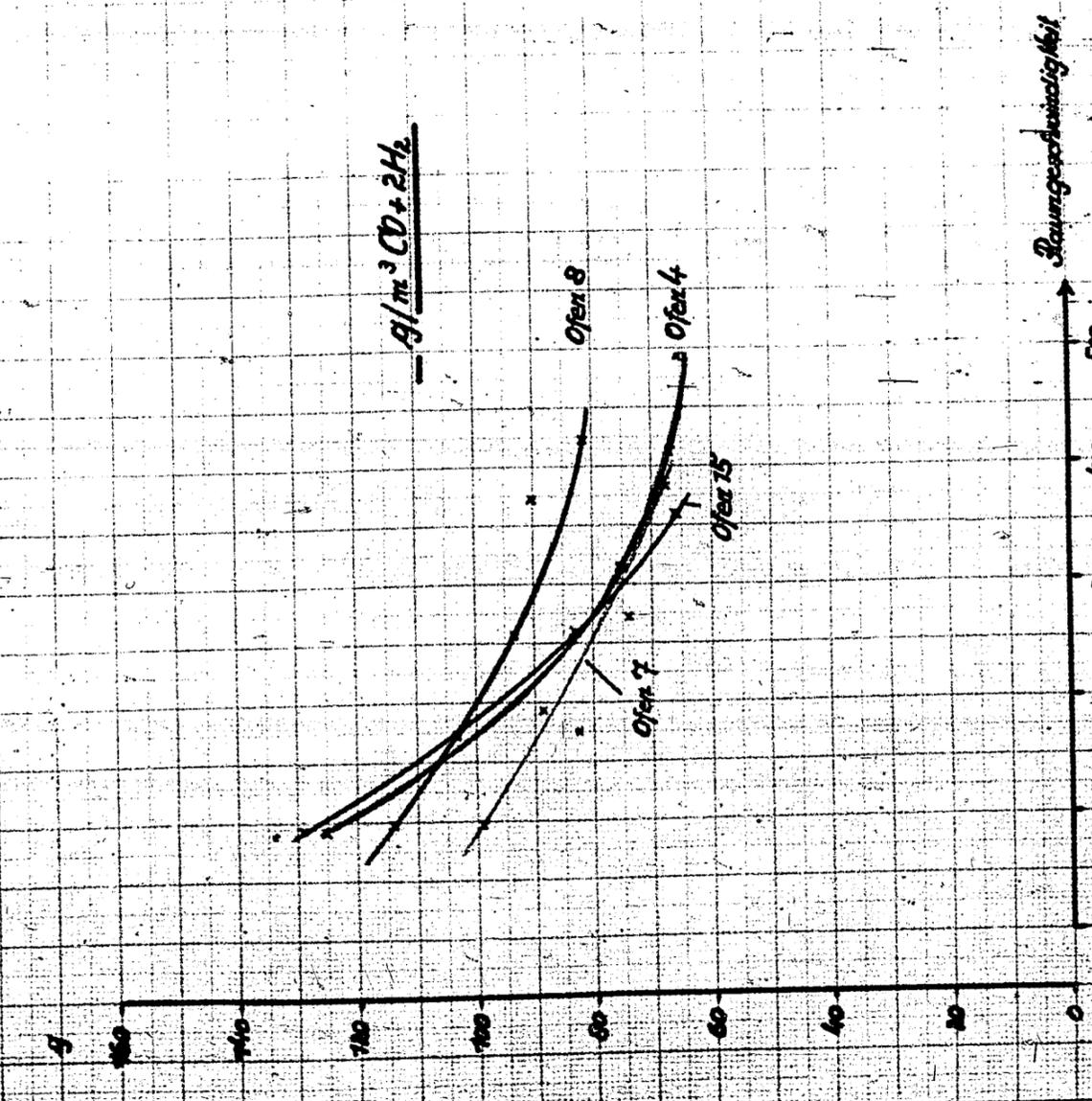
Ofen 4.

Montatordurchmesser bei allen 3 Ofen = 15 mm

Montatortiefe bei Ofen 7 = 10 mm
 bei Ofen 8 = 4,5 mm
 bei Ofen 15 = 9,5 mm

Montatordurchmesser bei Ofen 4 = 6 mm

Montatortiefe bei Ofen 4 = 15 mm

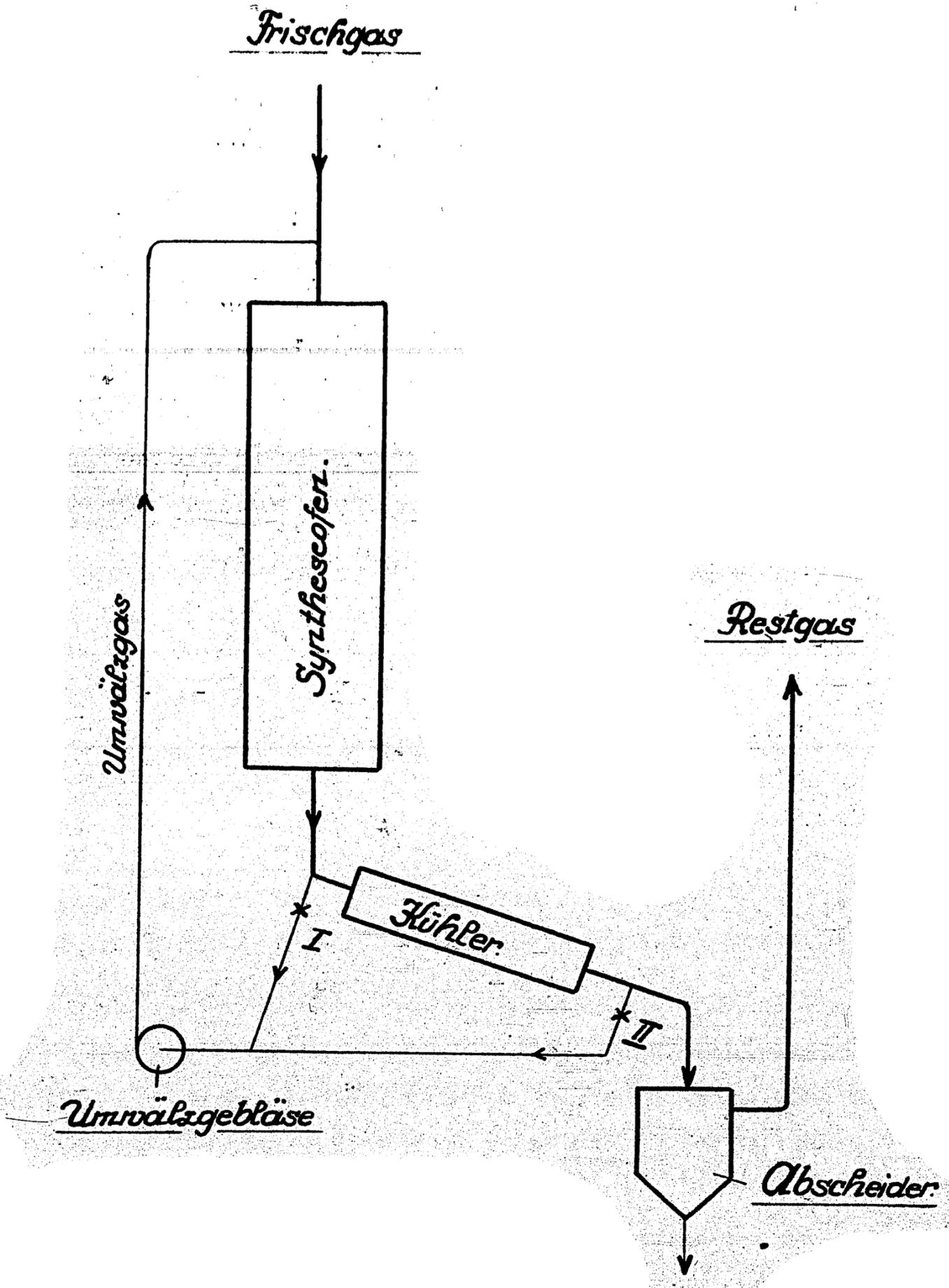


Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf Ausbeute und Kontaktraumleistung.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche zeigen, daß durch Erhöhung der Raugeschwindigkeit und durch Vergrößerung der Kontaktschichthöhe - beides Maßnahmen, die eine erhöhte lineare Strömungsgeschwindigkeit zur Folge haben - die Umsätze verbessert werden. Ein ähnlicher Effekt kann erzielt werden, wenn man die lineare Strömungsgeschwindigkeit ohne gleichzeitige Veränderung der Raugeschwindigkeit oder der Kontaktschichthöhe vergrößert, d.h. wenn man mit Umwälzgas arbeitet. Es wurden daher Ende 1938 derartige Versuche aufgenommen. Zunächst wurde so gearbeitet, daß das Restgas nach Abscheidung eines Teiles der Reaktionsprodukte durch Abkühlen auf etwa 25° C wieder auf Synthesetemperatur aufgeheizt und von neuem über den Kontakt geleitet wurde (Gasweg 2 beiliegender Skizze). Bei dieser Arbeitsweise wurde eine Verbesserung der Ausbeute um 10 - 12 % festgestellt. Da dieser Vorteil mit erhöhten Kosten für die Wiederaufheizung des Kreislaufgases erkauft werden muß, wurde bei weiteren Versuchen das Wälzgas ohne Abkühlung durch beheizte Leitungen wieder dem Katalysator zugeführt (Gasweg 1 beiliegender Skizze).—Bei dieser Versuchsanordnung betrug die Verbesserung der Ausbeute 40 - 42 %.

In allen Fällen wurden dem Syntheseofen 100 m³ Synthesegas je m³ Kontakt und Stunde zugeführt und die 4 - 5fache Gasmenge im Kreislauf umgewälzt.

Die einzelnen Ergebnisse sind aus folgender Tabelle zu ersehen (in allen Fällen wurden die Verluste durch Methanbildung prozentual gleichgehalten):



Datum	Kreislauf	Gasweg siehe Skizze	Art des Ofens	Ausbeute g/m ³ CO+2H ₂	Ausbeutestei- gerung durch Kreislaufver- fahren um %
23. 9.--6.10.38	ohne	II	470 l-Platten- ofen	55,2	11,8
7. -20.10.38	mit			61,7	
31.10.- 9.11.38	ohne	II	470 l-Platten- ofen	56,7	11,7
24.11.- 9.12.38	mit			63,2	
13. 2.-23. 2.39	ohne	II	15 mm-Röhren- ofen	56,7	10,2
24. 2.-28.-2.39	mit			62,5	
23. 3.-17. 4.39	ohne	II	15 mm-Röhren- ofen	99,0	10,0
23. 3.-17. 4.39	mit			108,8	
10. -26.5. 39	ohne	I	15-mm-Röhren- ofen	98,0	40,5
10. -26.5. 39	mit			138,5	
29. 6.- 9. 7.39	ohne	I	15 mm-Röhren- ofen	91,0	42,0
29. 6.- 9. 7.39	mit			129,0	
2. -10. 9.39	ohne	I	190 l-Platten- ofen	78,3	30,9
14. -20. 9.39	mit			102,5	

Bei den ersten 3 Versuchen wurden wenig aktive bzw. schon stark abgeklungene Kontakte verwendet, während für die nächsten Versuche jeweils neuer Original-Ruhrchemie-Kontakt benutzt wurde.

Bei dieser Arbeitsweise tritt offenbar der obengeschilderte Temperaturausgleich innerhalb des Kontaktraumes in gleicher Weise ein, wie bei Erhöhung der Raumeschwindigkeit. Dies geht schon daraus hervor, daß auch die Öfen, die mit Wälzgas gefahren wurden, im Durchschnitt bei höheren Temperaturen betrieben werden müssen, als gleiche Öfen unter sonst gleichen Bedingungen ohne Wälzgas. Diese Versuche ergänzen in interessanter Weise unsere Erfahrungen des Temperaturausgleiches über dem Kontaktkorn und innerhalb der Kontaktschicht und bestätigen auch, daß die CO-Konzentration am Kontakt nicht die ausschlaggebende Rolle spielt, wie die Kontakttemperatur bzw. die Vereinheitlichung der Temperatur der aktiven Punkte. Die CO-Konzentration ist bei dem Wälzgas-

verfahren mit Produkt und Wasserdampf am Kontakt geringer als ohne Umwälzung. Trotzdem wird bei gleicher mittlerer Aufenthaltsdauer des Gases am Kontakt eine ganz wesentlich höhere Ausbeute erzielt. Der Unterschied zwischen Wälzgas mit und ohne Produktherausnahme ist durch unsere Anschauungen der Temperaturverhältnisse ebenfalls zwanglos zu erklären. Wasserdampf und Produkt können infolge ihrer höheren Dichte wesentlich mehr Wärme von den aktiven Kontaktpunkten ableiten, als die gasförmigen Anteile des Wälzgases. Dadurch werden schädliche Überhitzungen weitgehend vermieden, so daß die Temperatur im Kühlsystem der Öfen gegenüber der Arbeitsweise mit nur einmaligem Überleiten des Gases über den Kontakt um 5 - 7° C erhöht werden kann (3 - 4° C bei Wälzgas mit Produktherausnahme).

Wieweit bei der Arbeitsweise mit Wälzgas die Syntheseprodukte durch die wiederholte Berührung mit dem Kontakt beeinflusst werden, wird noch untersucht. Die weiter in dieser Richtung vorgesehenen Versuche werden klären, ob eine größere Wälzgasmenge ohne Produkt die gleiche Wirkung hat, wie eine geringere Wälzgasmenge, in der man Produkt und Wasserdampf beläßt. Welches die optimale Wälzgasmenge im einzelnen ist, ist noch nicht bekannt und muß durch bereits vorbereitete Versuche festgestellt werden.

Versuche zur Paraffinsynthese.

In der Versuchsanlage in Me 776 wurden im letzten halben Jahr verschiedene Versuche zur Synthese von Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gefahren. Zur Verfügung standen 1 waagerechter und 3 senkrechte 15 mm Röhrenöfen von je 3 ltr. Inhalt. Als Kontakte wurden verwendet:

Kontakt 3440	Co-ThO ₂ auf Kieselgur	} wenig aktive Benzin-Kontakte aus Me.
Kontakt WK 5 b	Co-ZnO auf Al ₂ O ₃	
Kontakt Ko 30	Co auf Kieselgur (Spezialkontakt für Paraffinsynthese aus Oppau).	

Die Kontakte WK 5 b und 3440 wurden nur in gepreßtem Zustand mit einem Schüttgewicht ≈ 1 angewendet.

Sämtliche Versuche wurden unter Druck (10 - 14 atü) durchgeführt. Als Synthesegas wurde in allen Fällen Methanolfrischgas mit etwa 26 % CO und 70 % H₂ verwendet.

Die Ergebnisse waren im einzelnen:

Der erste Versuch wurde in dem waagerechten Ofen No. 5 mit Kontakt 3440 gefahren. Während 196 Tagen (13.10.1938 - 26.4.1939) brachte er eine Durchschnittsausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen von 72 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$. Die Menge der Paraffinanteile^{+) im Produkt betrug anfangs 60 %, sank aber mit längerer Betriebsdauer bis auf 37 %, trotzdem die Ofentemperatur weitgehend konstant gehalten wurde. Beispielsweise sank in der Zeit vom 30.1. - 19.4.1939 bei konstanter Temperatur (196°C) die Menge der Paraffinanteile von 45 auf 37 %. Im Durchschnitt wurden $\sim 48\%$ Paraffin im Primärprodukt erhalten. Nach der Regeneration des Kontaktes durch Behandlung mit Wasserstoff bei 225°C betrug die Ausbeute nur noch 37 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$ und das Produkt enthielt nur noch 23 % über 300°C siedende Anteile.}

Als Vergleich zwischen waagerechtem und senkrechtem Ofen wurde im senkrechten Ofen No. 2 ein gleicher Versuch wie oben gefahren. Kontakt und Fahrbedingungen waren die gleichen wie bei oben beschriebenem Versuch. Ein Unterschied gegenüber dem liegenden Ofen konnte nicht festgestellt werden. Die Durchschnittsausbeute betrug 70 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$ und die Menge der Paraffinanteile im Produkt sank von einem Anfangswert von 62 % im Laufe der Betriebszeit auf 45 %. Der Versuch lief bisher nur 73 Tage (1.4. - 12.6.1939), so daß ein weiteres Absinken der Paraffinproduktion auf einen ähnlichen Wert wie bei oben beschriebenem Versuch noch zu erwarten ist. Bis zum 12.6.1939 wurden im Durchschnitt $\sim 55\%$ Paraffinanteile im Gesamtprodukt erhalten.

Ein weiterer Versuch wurde im Ofen 3 mit Kontakt WK 5 b in der Zeit vom 21.2. - 3.4.1939 gefahren. Die Durchschnittsausbeute betrug während dieser 42 Tage 81 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$. Das Produkt enthielt anfangs 67 % und gegen Ende der Laufzeit noch 56 % Paraffinanteile. Nach der Regeneration durch Wasserstoffbehandlung bei 225°C waren die entsprechenden Zahlen 77 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$ bzw. 45 % Paraffinanteile im Primärprodukt. Es war also auch hier eine Regeneration des Kontaktes nur unter deutlicher Schwächung der Fähigkeit, Paraffin zu bilden, zu erreichen.

Der Versuch mit dem Spezialkontakt Ko 30 aus Oppau wurde in der Zeit vom 19.1. - 16.3.1939 im Ofen 1 bei 12 atü Druck gefahren und brachte eine Durchschnittsausbeute von 75 g/cbm $\text{CO}+2\text{H}_2$ bei 48 % Paraffinanteilen im

+) Als Paraffin werden im folgenden aus technischen Gründen die über 300°C siedenden Anteile bezeichnet.

Primärprodukt. Die Paraffinproduktion blieb bei diesem Versuch annähernd konstant, trotzdem die Ofentemperatur laufend gesteigert wurde. Es wurden zwischen 44 und 50 % über 300°C Siedendes erhalten. Der Kontakt neigte stark zum "Durchgehen", d.h. schon bei sehr geringen Temperaturschwankungen schlug die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe plötzlich in eine Produktion von vorwiegend Methan um.

Die erhaltenen Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

Fraktion bis 125°C	12,7 %
" " 200°C	16,0 %
" " 260°C	14,2 %
" " 300°C	9,6 %
Rückstand über 300°C	47,5 %

Eine Durchschnittsprobe des Paraffins (= über 300°C Siedendes) wurde fraktioniert extrahiert, d.h., nacheinander mit siedendem Benzol, Toluol und Xylol behandelt:

Benzollösliche Fraktion:	90,1 %	Schmelzpunkt	68°C
Toluollösliche Fraktion:	2,0 %	"	99°C
Xylollösliche Fraktion:	6,1 %	"	106°C
Xylolunlösliche Fraktion:	1,8 %	"	116°C

Die mit den anderen Kontakten erhaltenen Paraffine hatten etwa die gleiche Zusammensetzung.

Zusammenfassend ist zu sagen:

- 1) Bei den bisherigen Versuchen wurden Ausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen von 70 - 81 g/cbm CO+2H₂ erzielt.
- 2) Die Menge des durchschnittlich erzeugten Paraffins schwankte zwischen 48 und 56 % des Primärproduktes.
- 3) Bei Kontakt 3440 und WK 5 b sank die Paraffinausbeute von Anfangswerten von 60 - 67 % über 300°C Siedendes im Produkt je nach der Länge der Laufzeit auf 37 - 56 %. Bei Kontakt Ko 30 (Oppau) blieb die Paraffinbildung nahezu konstant.
- 4) Eine Regeneration der Kontakte (3440 und WK 5 b) war bisher nur möglich unter deutlicher Abnahme der Fähigkeit, Paraffin zu bilden.

Versuchsprogramm

Die Versuche mit erhöhten Raumgeschwindigkeiten bei Betrieb unter Atmosphärendruck können als nahezu abgeschlossen gelten. Zu klären ist lediglich noch die Frage, in wie weit es notwendig ist, die Reaktionsprodukte und den Wasserdampf hinter den einzelnen Stufen aus dem Gas zu entfernen. Ein derartiger Versuch ist in Vorbereitung.

Zur Frage des Einflusses der Kontaktschichthöhe auf Ausbeute und Kontaktraumleistung werden z.Zt. Versuche vorbereitet, um die optimale Schichthöhe für Betrieb bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck festzustellen.

Beim Wälzgas-Verfahren sind Versuche zur Klärung der Frage, welches die optimale Menge an Wälzgas bzw. welches das optimale Verhältnis Frischgas: Wälzgas ist, bereits im Gange. Weiter sind Versuche vorgesehen, um festzustellen, ob durch eine größere Wälzgasmenge ohne Produkt das gleiche Ergebnis erzielt werden kann, wie durch eine kleinere Wälzgasmenge mit Produkt. Alle Versuche werden sowohl drucklos als auch unter erhöhtem Druck durchgeführt.

L. A. ...

III. Kalkulation für Primärproduktprice auf Basis Koks.

Einfluß von Kontaktraumleistung, spezifischer Ausbeute, Kontakt- lebensdauer und Kokspreis auf den Preis des Primärproduktes.

Kalkulationsunterlagen:

Die Projektentwürfe, welche im Verlaufe der Kohlenwasserstoffsynthesversuche durchgearbeitet und den verschiedenen Berichten beigegeben wurden, waren abgefaßt unter bestimmten Annahmen über Ausbeute, Kontaktlebensdauer, Brennstoffpreise und Größe des Kontaktraumes.

In der vorliegenden Kalkulation wird der Einfluß einer Veränderung jeder der genannten Größen auf den Primärproduktprice untersucht. Dieser Preis ist als Funktion von Ausbeute, Lebensdauer des Kontaktes, Brennstoffpreis und Kontaktraumleistung in Schaubildern dargestellt. Man erhält dadurch die Möglichkeit, in einfacher Weise zu übersehen, welche Verbesserungen durch die Versuche bereits erreicht worden sind und durch welche Maßnahmen eine weitere Preissenkung des Primärproduktes erzielt werden kann. Ferner erkennt man, ob es noch Zweck hat, in einer bestimmten Richtung durch ausführliche Versuche zu forschen, oder ob die Abrundung der noch offenen Möglichkeiten besser einer kontinuierlich laufenden Betriebsanlage überlassen bleibt.

Die Untersuchungen beziehen sich auf eine Anlage mit rund 180 000 Jato Primärprodukt fest und flüssig. Die Anlage soll in 4 Stufen arbeiten.

Die Investierungskosten wurden getrennt ermittelt für die Gaserzeugung, für die eigentliche Synthesanlage und für die allgemeine Anlage (siehe Anhang Blatt 2). Die Gasfabrik wird um so kleiner, je höher die Ausbeuten sind. Die Investierungskosten der Synthesanlage nehmen mit steigender Raumgeschwindigkeit ab, weil damit eine Verringerung des Kontaktraumes verbunden ist. Einzelheiten darüber befinden sich im Anhang.

Es wurden 3 Fälle für verschiedene Ausbeuten durchgerechnet, für die als gleiche Grundlage angenommen wurde: 350 kg Primärprodukt pro kg Co und RM 20,-- pro t Koks.

I	Fall	125,5 g	Primärprodukt/m ³	Idealgas
II	"	134,8 g	"	"
III	"	142,7 g	"	"

Jeder Fall wurde für 3 verschiedene Kontaktraumbelastungen durchgerechnet (Blatt 1). Aus diesen Zahlen wurden die Kurven gezeichnet, für die als Bildgrenzen gewählt wurde:

Spez. Ausbeute 100 - 160 g Primärprodukt/m³ Idealgas
 Raumgeschwindigkeit 80 - 250 m³ Sy-Gas/m³ Kontaktraum und Stunde
 Kontaktlebensdauer 175 - 700 kg Primärprodukt fest u. flüssig/ kg Co.
 Kokspreis RM 11,-- bis RM 27,--/t.

Für die 3 genannten Fälle 125,5; 134,8; 142,7 g/m³ CO + 2H₂ sind im Bild 33, 34 und 35 *) Schemata der Fabrikation mit dem Ablauf der Gasanalyse von der Gasfabrik bis zum Restgas aufgezeichnet. Für die 3 gleichen Fälle sind Schemata für die Dampf-Kraftverteilung im Bild 36, 37, 38 *) eingetragen. Die Verbräuche, Energien und Löhne für die Synthesegasanlage und für die Syntheseanlage sind auf Blatt 3, 4, 5, 7 zusammengestellt. Als Durchschnittspreise, wie sie etwa im Ruhrgebiet gelten könnten, wurden eingesetzt:

Koks	20,--	RM/t	(15 und 25)
Raseneisenerzmasse	13,--	RM/t	
Kontaktwasserstoffkontakt	1 000,--	RM/t	
Hochdruckdampf 16 atü	2,30	RM/t	
" 9 atü	2,10	RM/t	
Niederdruckdampf 2 atü	1,70	RM/t	
Hochspannung	0,012	RM/kWh	
Niederspannung	0,0155	RM/kWh	
Kondensat	0,35	RM/m ³	
Speisewasser	0,30	RM/m ³	
Frischwasser	0,013	RM/m ³	
Heizgas = Restgas	0,003	RM/1000 WE	
A-Kohle	760,-	RM/t	
Reinwasserstoff	0,045	RM/m ³	
Stickstoff	0,01	RM/m ³	
CO ₂	0,01	RM/m ³	
Co	10,--	RM/kg	
MgO	3,--	RM/kg	
Th(NO ₃) ₇ 4H ₂ O	18,--	RM/kg	
HNO ₃	0,09	RM/kg	
Kieselgur	0,25	RM/kg	
Na ₂ CO ₃	0,095	RM/kg	
NaF	1,50	RM/kg	
Lohnstunde	1,33	RM/h	

siehe Anhang

Als Amortisation wurden 10 % von den Investierungskosten der Gaserzeugungungsanlage und der Syntheseanlage und außerdem von der allgemeinen Anlage je 10 % der anteiligen Kosten für Bürogebäude, Labor und Werkstätten eingesetzt, während die Amortisation von Kesselanlage, Kraftanlage usw. in den Energiepreisen bereits enthalten sind. Für Verzinsung wurden 3 %, für Reparaturen 5 % angenommen.

Ergebnisse der Kalkulation:

Die Zusammenstellung der Einzelfaktoren, aus denen sich der Primärproduktpreis zusammensetzt, befindet sich für die verschiedenen Fälle auf Blatt 8,9,10.

Aus dieser Kalkulation ergeben sich für die Fälle I - III und für Kokspreise von 25,-- bis 15,-- RM/t folgende Preise in Pfg. für 1 m³ gereinigtes Idealgas (CO+2H₂):

<u>Kokspreis</u>	<u>Fall I</u>	<u>Fall II</u>	<u>Fall III</u>
RM 25,--	2,33	2,34	2,35
" 20,--	2,05	2,06	2,07
" 15,--	1,75	1,76	1,77

(siehe auch Blatt 6 im Anhang).

Die Preise in Pfg. für 1 kg Primärprodukt für die einzelnen Fälle sind folgende:

		<u>Fall I</u>		
<u>Spezifische Ausbeute g/m³CO+2H₂</u>		125,5		
Mittl. Raumbelastung				
m ³ Gas h/m ³ Kontakt	126	165	205	
Preis des Primärprodukts bei:				
175 kg/kg Co	Pfg./kg	25,82	25,10	24,64
350 kg/kg Co	" "	23,26	22,56	22,08
700 kg/kg Co	" "	21,97	21,26	20,81
		<u>Fall II</u>		
<u>Spezifische Ausbeute g/m³CO+2H₂</u>		134,8		
Mittl. Raumbelastung				
m ³ Gas h/m ³ Kontakt	132	173	215	
Preis des Primärprodukts bei:				
175 kg/kg Co	Pfg./kg	24,87	24,25	23,81
350 kg/kg Co	" "	22,29	21,67	21,26
700 kg/kg Co	" "	21,02	20,41	19,98
		<u>Fall III</u>		
<u>Spezifische Ausbeute g/m³CO+2H₂</u>		142,7		
Mittl. Raumbelastung				
m ³ Gas h/m ³ Kontakt	139,5	181,5	225	
Preis des Primärprodukts bei:				
175 kg/kg Co	Pfg./kg	23,98	23,39	23,02
350 kg/kg Co	" "	21,40	20,81	20,44
700 kg/kg Co	" "	20,12	19,54	19,18

Die entstandenen Gasolmengen sind aus Gründen des Vergleichs mit anderen Kalkulationen sowohl mengenmäßig als auch kostenmäßig in der Kalkulation nicht berücksichtigt. Die Preise in der Tabelle verstehen sich also für 1 kg Primärprodukt + etwa 6 - 7 % C₂-C₃-Kohlenwasserstoffe.

Diskussion der Kalkulationsergebnisse:

Die vorstehenden Tabellen sind in den folgenden Abbildungen in Kurvenform ausgewertet.

a) Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf den Produktpreis.

Aus Bild 39 ist zu ersehen, daß der Preis des Primärproduktes mit steigender Raumgeschwindigkeit abnimmt. Die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 80 auf 200 m³ Synthesegas/h m³ Kontakt bedeutet eine Verbilligung des Produktes um etwa 2,2 Pfg./kg. Man sieht aber, daß bei einer Steigerung der Raumgeschwindigkeit über 200 hinaus keine wesentliche Verbesserung mehr zu erwarten ist, da der Verlauf der Kurven immer flacher wird.

In dieses Bild sind auch die 3 Fälle eingetragen, wobei jeweils für jeden Fall verschiedene Kontaktlebensdauer angenommen wurde. Man sieht, daß die Verbilligung durch Vergrößerung der Kontaktraumleistung sich auf alle Fälle gleichmäßig auswirkt. Die Kurven sind parallel.

In diesem Bild kann man die Gesamtverbilligungsmöglichkeiten in den betrachteten Grenzen bis 142,7 g flüssig Ausbeute und 700 kg Primärprodukt pro kg Kobalt ablesen. Die bisherige Fahrweise der Fischersynthese ist gekennzeichnet durch den Punkt (1) der Abbildung. Wir haben in unseren Versuchen etwa den Punkt (2) erreicht und glauben durch Anwendung der Umwälzung und höherer Öfen eine weitere Verbesserung zu erzielen.

b) Einfluß der Kontaktlebensdauer.

Durch Steigerung der Kontaktlebensdauer ist, wie Bild 40 zeigt, ebenfalls eine Verbilligung des Produktes zu erzielen. Die bei unseren Versuchen erzielte Verbesserung der Kontaktlebensdauer von etwa 200 auf etwa 400 kg Primärprodukt/kg Kobalt bedeutet eine Senkung des Preises um ca. 2,1 Pfg./kg. Man sieht aus den Kurven, daß eine weitere Erhöhung der Kontaktleistung auf 700 kg/kg Co nochmals das Primärprodukt um etwa 1 Pfg. verbilligen würde, daß darüber hinaus der Verlauf der Kurven sich aber so verflacht, daß eine größere Lebensdauer des Kontaktes sich nur unwesentlich auf den Benzinpreis auswirken würde.

c) Einfluß des Kokspreises (Bild 41)

RM 5,--/t Unterschied im Kokspreis beeinflussen das Primärprodukt um ca. 2 Pfg./kg. Man sieht daraus, daß der Bau einer Fischer-Benzin-Anlage nur dort in Frage kommt, wo billiger Koks zur Verfügung steht, daß die Belastung des Produktes durch Kokstransportkosten eine Fabrikation von vornherein unwirtschaftlich macht. Nur bei einem Kokspreis von 15,-- RM/t und darunter wären unter Voraussetzung der heute erreichbaren spezifischen Ausbeuten Preise von 19 Pfg./kg Primärprodukt zu erzielen.

d) Einfluß der spezifischen Ausbeute (Bild 42).

Eine bestimmte Erhöhung der Ausbeute in g/m^3 Idealgas ergibt eine etwa gleichbleibende Verbilligung des Produktes, ganz unabhängig von dem absoluten Wert der Ausbeute. Es ist deshalb auch bei guten Ausbeuten eine weitere Steigerung und eine Annäherung an den theoretischen Höchstwert anzustreben.

Gesamtdarstellung der Kalkulationen im Raumbild.

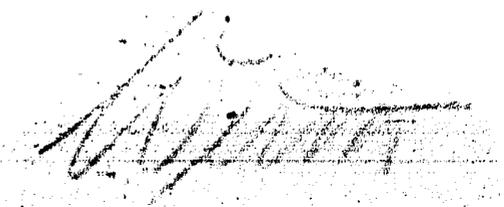
Um den Einfluß der verschiedenen Veränderlichen auf das Primärprodukt in einem gemeinsamen Bild darzustellen, wurde das räumliche Diagramm Bild 43 für Raugeschwindigkeit 200 entworfen. Der Abstand zwischen einem Punkt der ebenen Grundfläche und dem senkrecht darüberliegenden entsprechenden Punkt der gewölbten Fläche (schwarz für RM 20,-- Kokspreis, grün für RM 15,-- Kokspreis) ergibt den Primärproduktpreis, der an dem danebenliegenden Maßstab abgegriffen werden kann.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

- 1.) Die bei unseren Versuchen erzielte Erhöhung der Raugeschwindigkeit von 100 auf 200 hat eine Produktverbilligung um 2,2 Pfg. gebracht. Die weitere Steigerung der Raugeschwindigkeit ergibt keinen wesentlichen Vorteil mehr.
- 2.) Die gleichfalls bei unseren Versuchen erreichte Erhöhung der Kontaktlebensdauer von etwa 200 auf etwa 400 kg Produkt/kg Kobalt bedeutet eine weitere Preissenkung um 2,1 Pfg. Die Verbesserung der Kontaktlebensdauer auf 700 kg/kg Kobalt ist anzustreben, darüber hinaus ist keine bedeutende Preisermäßigung mehr zu erwarten.
- 3.) Der Kokspreis ist mit von ausschlaggebender Bedeutung für den Produktpreis. RM 5,--/t Unterschied im Kokspreis bedeuten etwa 2 Pfg. Differenz pro kg Primärprodukt.
- 4.) Eine Verbesserung der spezifischen Ausbeute um je $10 g/m^3$ Idealgas ergibt eine Senkung des Produktpreises um 0,7 - 1 Pfg. Die Preissenkung ist ziemlich unabhängig davon, wie hoch die Ausbeute vor der Verbesserung bereits

wäre. Würde z.B. ein Kontakt gefunden, der die Ausbeute von 130 g auf 100 g Heben könnte, dann wäre ein Preis von 16,5 Pfg./kg Primärprodukt erreichbar. Wie an anderer Stelle dieses Berichtes beschrieben, sind so hohe Ausbeuten in technischen Anlagen noch nicht zu erzielen.

- 5.) Z.Zt. kann bei Anwendung der bereits gefundenen Verbesserungsmöglichkeiten und bei einem Kokspreis von RM 20,--/t ein Preis um 22 Pfg. für das Kilo Primärprodukt erreicht werden.



001716

① Von ausgeführten Anlagen vermutlich zu erreichen.

② Bei Versuchen in
Eure erreicht

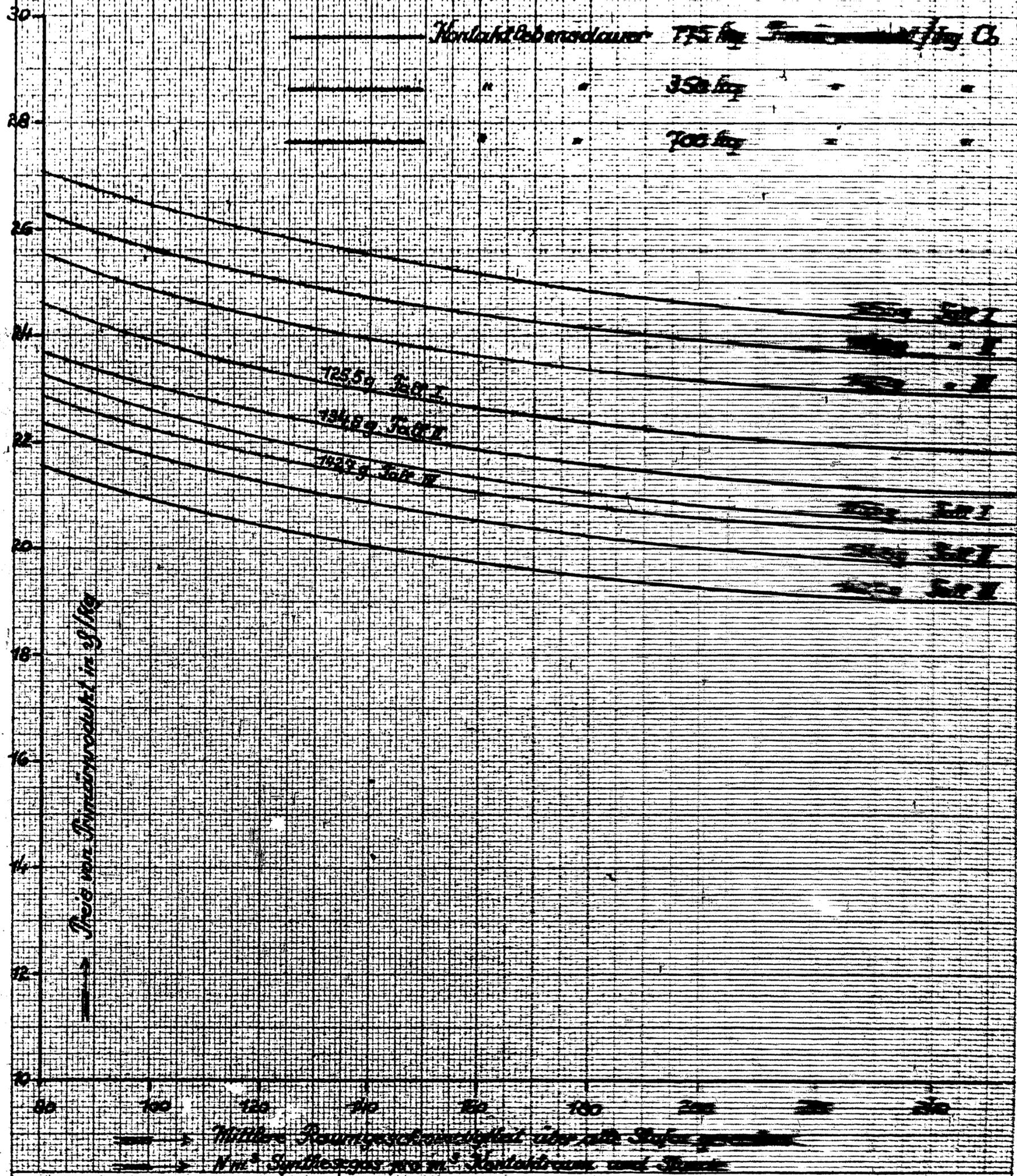
Preis von Primärprodukt

301717

als Funktion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene

Ausbauten und verschiedene Kontaktüberdauern

Hohpreis 20 32 712 / t



Preis von Primärprodukt in 1/100

Mittlere Raumgeschwindigkeit über alle Stufen

Nm³ Synthesgas pro m³ Kontaktstrom und Jahr

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

388 A 4 (210x297 mm)

301717

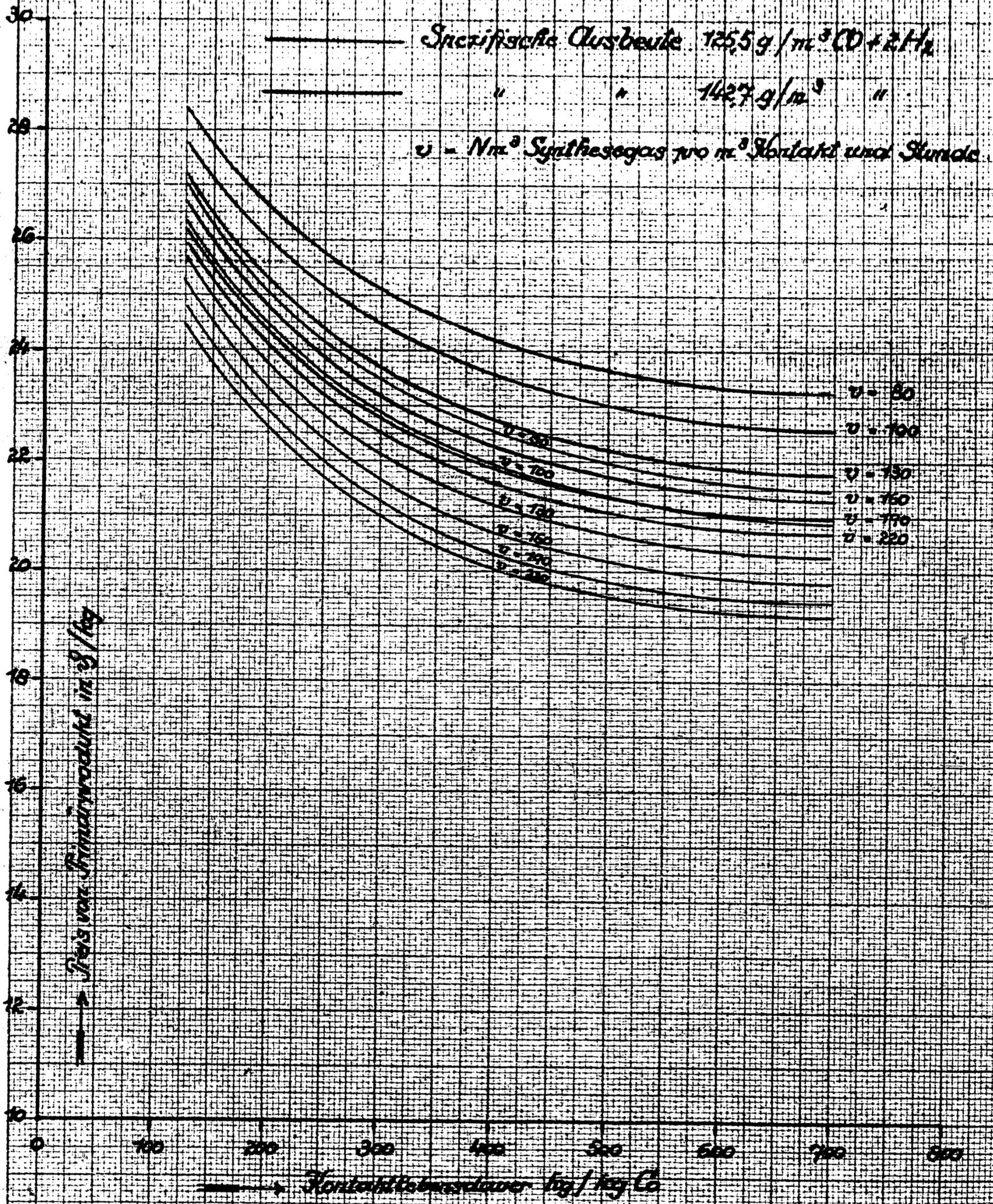
1271

Preise von Primärprodukt

001718

als Funktion der Kontaktbelastung (kg Produkt/kg Co) für verschiedene Raumgeschwindigkeiten und spezifische Ausbeuten.

Kokspreis 20 RM/t



89 H.L.

Preis von Primärprodukt

001719

als Funktion des Kokspreis für verschiedene Raumgenüßlichkeiten α und verschiedene spezifische Gasbeuten.

Nennleistungsbetrag: 350 kg Primärprodukt / kg Co.

