

INCOMPLETE

4

B e r i c h t

über die

Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche

in Leuna

2. 1939

00052

B e r i c h t

Über die Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche in Leuna.

Zweck, Durchführung und Ergebnis der bisherigen Versuche
(Zusammenfassung)

Laboratoriumsarbeiten

Halbtechnische Versuche

Wärmetechnische und theoretische Prüfung des Verfahrens

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Versuchsöfen-Konstruktionen

	Seite
<u>Zweck, Durchführung und Ergebnis der Versuche</u>	1 - 3
<u>Laboratoriumsarbeiten</u>	
Apparatur für Serienkontaktversuche	4 - 6
Dampfkanalgekühlte Laboröfen	6 - 8
Synthesegen	8 - 9
Produktzerfassung und Aufarbeitung	9
Die reinen Kontaktversuche	10 - 13
Reduktion der Kontakte	13 - 14
Allgemeines über Kontaktherstellung	14 - 16
Reaktivierung im Ofen	16 - 17
Art der Produkte	17 - 18
Einfluß der Kontaktrohrdurchmesser	19
Temperaturversuche im Kontakt	19 - 22
Kontaktüberbelastung	22 - 24
Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese	25 - 30
Laufende Arbeiten und Versuchsprogramme	30 - 31
<u>Die halotechnischen Versuche</u>	
Übersicht über die Versuchsstufen	32 - 33
Synthesegase und Reinigung	33 - 37
Katalysatoren und Reduktion	37 - 41
Füllen und Entleeren der Ofen	41 - 43
Arbeitsweise	43 - 44
Regeneration der Katalysatoren	44 - 46
Betriebskontrolle	47 - 48
<u>Versuchsergebnisse</u>	
Produkte	48 - 50
Reduktionsversuche	50 - 51
Gasreinigungs- und Vergleichsversuche	51 - 52
Belastungsversuche	53 - 55
Versuche unter Druck	55 - 56
2-Stufen-Fahrweise	56 - 57
Einfluß des Kontaktschüttgewichts	57
Einfluß der Höhe der Kontaktschicht	57 - 58

Wärmeversuche	58 - 59
Versuche in angsten Kontaktrohren	59
Versuche im liegenden Röhrofen	59 - 60
Foraffinsynthese	60 - 61
Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm	62

Wärmetechnische Berechnung der Synthesenöfen

Wärmetransport aus der Kontaktschicht und Temperaturverteilung	62 - 68
Mittel zur Verringerung des Temperaturunterschiedes in der Kontaktschicht	69 - 72
Einfluß des Druckes auf den Wärmetransport aus der Kontaktschicht	72 - 74
Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeabfuhr	74 - 76
Anheizung der Gase im Synthesofen	76 - 78
Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung	78 - 79

Diagramme zur Betriebüberwachung

Gegenseitige Abhängigkeit der Benzol- CO_2 - CH_4 -Bildung	80 - 81
Ausbeute in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt	81 - 82
Gasausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt	82 - 83

<u>Zahl der Stufenzahl bei Synthesenanlagen</u>	84 - 89
---	---------

2 Projektskizzen für Kohlenwasserstoff-Synthesen

180 000 Tonne Kogasin auf Basis Koks	90 - 93
180 000 Tonne Kogasin auf Basis Erdgas	93 - 104

Ofenkonstruktionen

Niederdruckplattenofen	105 - 107
Druckplattenofen	107 - 110
Einrohrkontaktöfen	110 - 114
Vierrohröfen	115 - 117
Grenzschichtofen	118
Stufenöfen	118 - 121
Vierstufen-Röhrofen	121 - 124
Umgekehrung in Röhrofen	125 - 126

Zweck, Durchführung und Ergebnisse der Versuche

Der Auftrag, Versuche über die Synthese der Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durchzuführen, wurde uns Anfang Oktober 1937 von Herrn Direktor Dr. B u t e f i s o h erteilt. Der Auftrag umfaßte Nachprüfung des Bekannten und weitere Verbesserung des Verfahrens in chemischer und technischer Hinsicht.

Die beauftragte Versuchsgruppe, zuerst 1 Chemiker und 1 Ingenieur sowie 1 Chemiker nebenamtlich, hatte sich bis dahin mit Bensen-Synthese nicht befaßt. Es mußten eine technische Versuchsanlage und ein geeignetes Laboratorium eingerichtet werden. Bezüglich der Kontakte konnten wir uns auf die in Leuna vorhandene Kontaktfabrik und ihre Chemiker stützen. Mit der Kontaktherstellung waren wir auf die Literatur angewiesen. Als Synthesegas stand außerdem in Leuna vorhandenes Methanol-Synthesegas aus Steinkohlenkoks eine gut eingerichtete kleine Versuchsanlage für Synthesegase aus Braunkohlenbriketts zur Verfügung. Die Gasreinigung, im besonderen die organische Entschwefelung war noch auszusarbeiten.

Anfang Januar 1938 kam der erste drucklose Plattenofen mit etwa $\frac{1}{2} \text{ m}^3$ Kontaktinhalt in Betrieb, im März ein gleicher Ofen kleineren Inhalts für Drücke bis 20 at und ab Januar wurde eine steigende Zahl von kleinen dampfkesselgekühlten Röhrenöfen für Drücke bis 25 atü aufgestellt. Ende 1938 können die Versuchseinrichtungen, wie sie im nachfolgenden Bericht beschrieben sind, im großen und ganzen als fertig angesehen werden.

Nachdem wir uns in den ersten Monaten in das Arbeitsgebiet eingearbeitet hatten, traten im Juni noch 2 Chemiker zu der Versuchsgruppe, die heute folgende Herren umfaßt:

Dr. Wensel,	Leiter der Versuchsgruppe, nebenamtlich,
Dr. Kratz,	Kontaktherstellung, "
Dr. Landenklos,	halbtechnische Versuchsanlage,
Dr. Wintser,	Labor für Kontaktherstellung u. Kontaktvers.
Dr. Zerrweck,	
Dr. Firth,	Versuchseinrichtungen und theoretische und wärmetechnische Nachprüfung der Verfahren.

Diese Herren haben die Arbeiten gemeinsam durchgeführt und auch den nachfolgenden Bericht ausgearbeitet. Die Versuche wurden wesentlich unterstützt durch Dr. Keilig für Synthesegaserzeugung und -reinigung, Obering. Krinke für Konstruktion und besonders auch durch die Herren der Betriebskontrolle Leuna.

Es wäre nicht zweckmäßig gewesen, wenn die Versuche frühzeitig nach einer Richtung, z.B. nach bestimmten Kontakten oder speziellen Ofenkonstruktionen, betrieben worden wären. Wir haben deshalb möglichst umfassend Kontakte, Öfen und Fahrweisen studiert und erst nach und nach aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus diese oder jene Arbeitsweise vorgesehen. Bei der Bearbeitung des ganzen Gebietes wurden nur die Versuche über Lebensdauer der Kontakte etwas zurückgestellt. Bei der Kürze der Zeit und bei der für unsere Zwecke notwendigen Häufigkeit des Kontaktwechsels hätten Versuche in dieser Richtung uns aufgehalten.

Der erste Teil unseres Auftrages ist heute praktisch beendet; wie der nachfolgende Bericht zeigt, bringen unsere Arbeiten eine gute, bis ins einzelne gehende Bestätigung der auf der USAC-Tagung im November 1958 bekannt gewordenen Erfahrungen und Anschauungen der Ruhrchemie.

Bezüglich der Verbesserung der Synthese dürften unsere Arbeiten gewisse Fortschritte bringen. Zunächst im Ofenbau: Es liegt eine Reihe von guten Konstruktionen vor, die bezüglich der Ausnutzung der Kontaktträger, der Wärmeabfuhr und der Herstellung der Röhrenöfen besser sein dürften als die heute von der Ruhrchemie benutzten Syntheseöfen. Ferner sind Fortschritte erzielt in der Fahrweise der Öfen: Die Berieselung der dampfkesselgekühlten Röhrenöfen mit einer Produktfraktion sowie die Anwendung von Wälgas in den Röhrenöfen ergibt eine bessere Temperaturkonstanz in den Kontakträumen, vielleicht auch eine längere Lebensdauer der Kontakte und, soweit Wälgas in Frage kommt, auch eine Mehrleistung des Kontaktraumes. Neu und wichtig ist ferner die Erkenntnis, daß voraussichtlich eine erhebliche Mehrleistung des Kontaktraumes dadurch erreicht werden kann, daß in mehr als 2 Stufen hintereinander, zweckmäßig 4-6 Stufen,

mit Zwischenabbeholdung der kondensierbaren Produkte gefahren wird. Wir glauben weiter eine Verbesserung erzielt zu haben dadurch, daß die Öfen vom Augenblick des Anfahrens ab ständig in ihrer Methanbildung überwacht werden. Diese Überwachung der Methanbildung soll direkt zum Steuern der Ofentemperatur durch Beeinflussen des Dampfdruckes auf der Kälte-Seite ausgenutzt werden.

Bessere Kontakte und andere Produkte sind bisher nicht gefunden. Wir sind jedoch z.Zt. auch in dieser Richtung mit Hoffnung auf Erfolg an der Arbeit: Es werden z.Zt. spezielle Paraffinkontakte und auch spezielle Paraffinöfen studiert. Einzelwerte bis 90 % Paraffin bei 120 g Gesamt-Primärprodukt/m³ CO + 2H₂ sind erzielt worden. Außerdem haben wir Eisenkontakte in unsere Versuche neuerdings einbezogen. Auch Oppauer und Ludwigshafener Kontakte werden z.Zt. in unseren Versuchseinrichtungen geprüft, ebenso wie der inzwischen eingetroffene Original-Kontakt des Ruhrchemie.

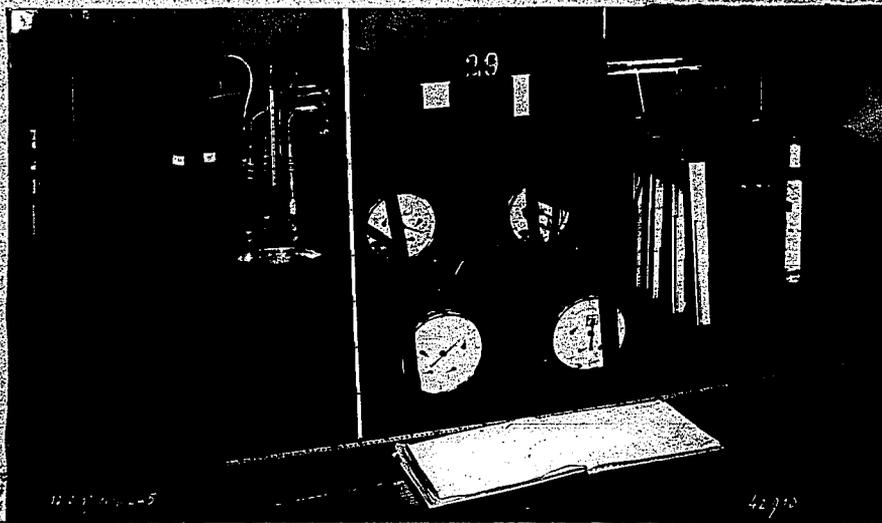
Damit ist unser Versuchsprogramm neben der Erhaltung der bisher gewonnenen Erkenntnisse für die nächsten Monate festgelegt.

24. 2. 39

Sauer

LaboratoriumsarbeitenApparatur für die Serienkontaktversuche

Da zu Beginn unserer Versuche keinerlei eigene Kontaktverfahren vorlagen, war die für das Laboratorium zunächst gegebene Aufgabe die Suche nach für die K.W.-Synthese geeigneten Kontakten. Jeder Kontaktversuch nimmt aber, wenn die Auswertung sinngemäß erfolgen soll, eine Zeit von mindestens 3 bis 4 Wochen in Anspruch. Dadurch und durch die Tatsache unserer völligen Unbefangenheit auf diesem für die Synthese ausschlaggebend wichtigen Gebiet waren wir gezwungen, um in absehbarer Zeit ein greifbares Ergebnis zu erzielen, uns von Anfang an auf dem reinen Kontaktgebiet auf Massenversuche einzustellen. So wurden im Labor insgesamt 40 Kontaktöfchen mit je 4 Rohren aufgestellt, so daß gleichzeitig 160 Kontakte geprüft werden konnten.



Diese Maßnahme erwies sich im folgenden als sehr nützlich, denn nach etwa 1/2 Jahr intensiver Arbeit auf dem Kontaktgebiet lagen 2 für die Benzinsynthese brauchbare Kontakte vor, welche die laufenden Nummern 925 und 1 111 trugen. Als Kontaktöfen wurden für diese

Versuche zunächst die von Fischer beschriebenen Aluminiumblocköfen mit Gasheizung verwendet. Der Aluminiumblock trägt 4 Bohrungen, die die Glaskontaktrohre aufnehmen. Die lichte Weite der Glasrohre betrug ca. 14 bis 15 mm. In der fünften nachträglich angebrachten Bohrung wurde, um die Temperatur schreibend zu verfolgen, ein Widerstandsthermometer angebracht. Die Temperaturregelung erfolgte durch sogenannte automatische Temperaturregler, mechanische Temperaturregler, die auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnung zweier konzentrisch ineinander liegender Rohre das eigentliche Gasregelventil betätigten. Die Genauigkeit der Temperaturregelung war bei diesen Instrumenten nicht sehr groß. Schwankungen von $\pm 2^\circ$ waren unvermeidlich. Außerdem arbeiteten die Gastemperaturregler durch mechanische Unzulänglichkeiten, wie Nachlassen der Federspannung und Klemmen des Ventils, unzuverlässig, so daß, um definierte Temperaturen aufrechtzuerhalten, noch viel von Hand nachgestellt werden mußte.

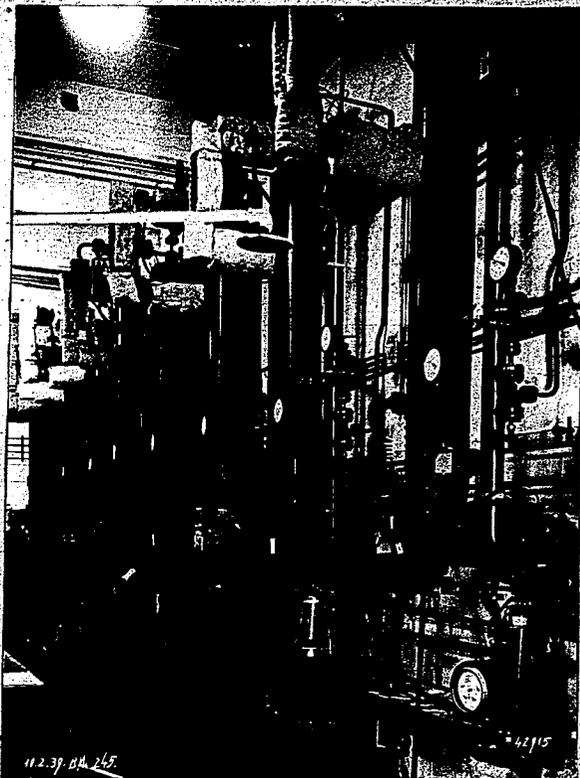
Aus diesem Grunde und auch um Bedienungspersonal zu sparen gingen wir bald zur elektrischen Heizung der Öfen über und regelten die Temperatur mit Kontaktthermometer. Bei richtiger Dimensionierung der Heizwicklung des Ofens lassen sich die Temperaturen bis 250° ohne weiteres bis auf $\pm 0,5^\circ$, bis 400° bis auf $\pm 1^\circ$ einhalten. Für Sonderversuche kam eine Anordnung mit 2 Heizwicklungen zur Anwendung, bei der nicht mehr der ganze Strom ein- und ausgeschaltet wurde, sondern eine Wicklung diente als Dauerheizung, während die zweite, die vom Kontaktthermometer gesteuerte, nur eine schwache Zusatzheizung lieferte. Auf diese Weise konnte die Temperaturkurve der Öfen, die sonst innerhalb der angegebenen Fehlerbreite regelmäßige Schwankungen nach oben und unten zeigte, praktisch völlig gerade gefahren werden. Etwa noch vorhandene Streuungen waren mit unseren Meßinstrumenten nicht mehr meßbar und damit für die Versuche selbst belanglos. Die Temperatur im Aluminiumblock war konstant, jedoch ergaben sich bei Messungen im Kontakt Temperaturdifferenzen, z.T. bis zu 20° , was auf die schlechte Wärmeabfuhrmöglichkeit vom Kontakt über Glasrohr und Luftspalt zum Aluminiumblock bedingt war. Trotzdem haben diese Öfen für die reinen Kontaktvergleichsversuche vollkommen genügt. Diese Öfen waren also nicht geeignet für genauere Laboruntersuchungen, besonders nicht für die Aufstellung richtiger Stoffbilanzen. Deshalb

wurde auch für das Labor auf Eisenrohre mit Dampfkesselkühlung übergegangen und die alten Öfen nur noch für Kontaktvergleiche benutzt.

Dampfkesselgekühlte Laboröfen

Für Versuche, die zur genauen Feststellung der Umsatzausbeute = $\frac{\text{Ansbeute in g O}_1}{\text{m}^3 \text{ umges. CO} + 2\text{H}_2}$ dienen sollten, wurde also eine andere

Konstruktion, die im wesentlichen eine vereinfachte Form der in unseren technischen Versuchen angewandten, dampfkesselgekühlten Röhrenöfen darstellt, angewandt. Das eigentliche Kontaktrohr ist dabei umgeben von einem Mantelrohr, auf dem sich die elektrische Heizwicklung befindet. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Mantelrohr wird mit Wasser gefüllt. Ein Schauglas im oberen Teil des Wassermantels zeigt den Wasserstand an. Um Verluste durch Undichtigkeiten auszugleichen, kann Wasser mittels einer Pumpe während des Betriebes nachgedrückt werden. Die Steuerung der Heizung erfolgte wie bei den Aluminiumblocköfen über Relais mit Kontaktthermometer. Eine thermometrische Ausmessung der leeren Kontaktrohre ergab mit Ausnahme der unteren 30 cm völlige Temperaturkonstanz. Diese Strecke, die aber bei der ausnutzbaren Länge des Rohres von 1,50 m belanglos ist, wurde mit Quarzscherben gefüllt, so daß der Katalysator vollständig im richtig und konstant beheizten Raum lag. Die Öfen, von denen im Labor insgesamt 20 aufgestellt wurden, haben eine Länge von 2,50 m.



Für die Mehrzahl der Öfen wurde für das Kontaktröhr der rechnerisch ermittelte und inzwischen auch bereits technisch erprobte zulässige größte Durchmesser von 15 mm gewählt. Um experimentell noch weiter in die Temperaturverhältnisse im Kontaktraum während der Synthese eindringen zu können, wurden auch Öfen von 6, 10, 20 und 25 mm ϕ gebaut und erprobt. Die Wärmeabfuhr in diesen Öfen ist, wie ja durch die besseren Wärmeübergänge von Kontakt zu Eisen und Eisen-Wasser bedingt ist, weit besser als in den Aluminiumblocköfen. Vor allem ist das Druckwasser in der Lage, ohne Temperaturerhöhung Wärme aufzunehmen. Kennzeichnend für die Wärmeabfuhr in den Öfen ist die Gassumsetzung, die sich an der Umsatzausbeute zeigt. Für einen Aluminiumblockofen im Glasrohr ist z.B. die spez. Ausbeute = $77,0 \text{ g Öl/m}^3$, die Umsatzausbeute $91,6 \text{ g Öl/m}^3$. Für einen dampfkesselgekühlten Laborofen ist die spez. Ausbeute = 101 g Öl/m^3 , die Umsatzausbeute = 178 g Öl/m^3 . Auf Gasseite und Dampfseite sind 25 atü zulässig. Dadurch ist die obere Temperaturgrenze mit 225° gegeben, so daß eine Reduktion des Kontaktes im Ofen z.B. nicht ohne weiteres möglich ist.

Synthesegas

Für die Laborversuche wurde im allgemeinen Methanol-Frischgas angewandt, das in einer 240-atü-Leitung bis unmittelbar in das Labor geleitet wurde. In 2 Stufen wurde auf ca. 25 und weiter auf 0,6 atü entspannt und so unmittelbar den Öfen zugeleitet. Um die Regulierung möglichst einfach zu gestalten, war noch vor jedem drucklos betriebenen Ofen ein Wasserdruckregler vorgeschaltet, der einen völlig gleichen Vordruck von einigen 100 mm WS einstellte. Das Gas wurde von dem Druckregler über einen Chlorkalziumturm dem Strömungsmanometer zugeleitet. Die Glasdüsen für die Strömungsmanometer wurden fertig für Methanol-Frischgas geeicht von der Leunser Betriebskontrolle bezogen und nur gelegentlich nach längerem Gebrauch von uns mit einer Gasuhr nachgeeicht. Die Meßfehler bei Anwendung der Düsen für die von uns benötigten kleinen Gasmengen (4 l/h/Rohr) betrug etwa 3 %, die entsprechenden Fehler bei den vor uns verwendeten Gasuhren ca. 5 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases ist durch folgende Zahlen gegeben:

Stahlkurve

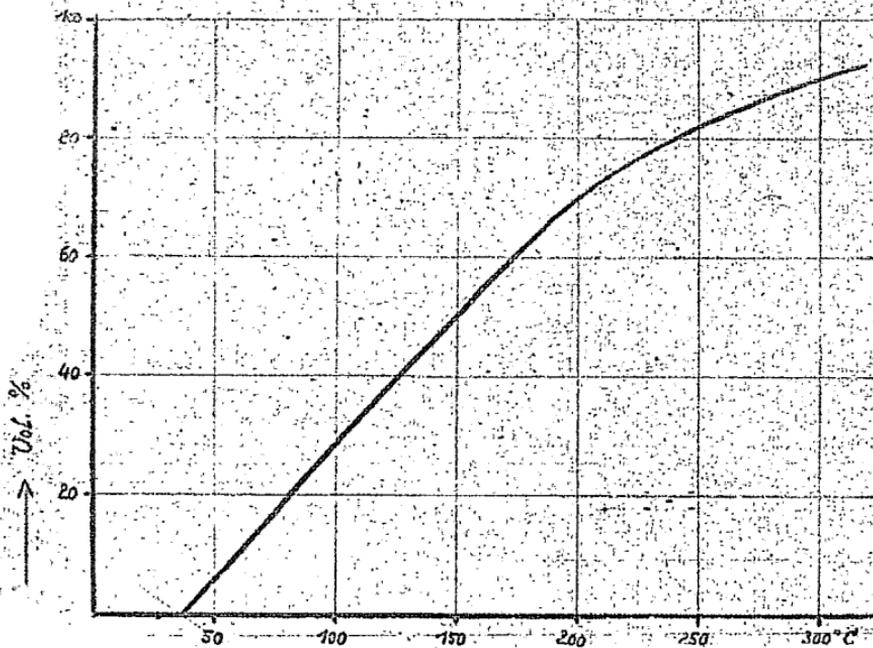
Prozents über 17 Tage mit Feinheit 3930 (2017% Mg O)

Lufttemperatur: 199 - 205°, Raumgeschwindigkeit: 150

Anteilfall: spez. Gewicht 0,777 / 20° Olefingehalt: 19,4%

35 - 200° " " 0,691 / 20° " 39,3%

200 - 310° " " 0,750 / 20° " 5,8%



H ₂	70 %
CO	28 %
CO ₂	0,8 %
CH ₄	0,4 %
H ₂	0,8 %

Das Gas enthielt ca. 5 bis 7 mg/m³ Schwefel, der fast ausschließlich als organischer Schwefel vorlag. Eine Nachreinigung mit Pattenhausen-Schlacke, einer sehr aktiven Generatorschlacke, die neben einem Gemisch von Schwermetalloxyden noch 30 % C enthält, bei 120° ergab ein Gas mit etwa 1 mg/m³ Schwefel. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Überleiten des Gases über Palladiumasbest bei 900° und Einleiten in Cadmiumacetat. Die eigentliche Schwefelbestimmung wurde titrimetrisch mit Jod-Thiosulfat durchgeführt.

Produkterfassung und Aufarbeitung

Bei den kleinen Versuchsofen nach Fischer wurden so weit wie möglich alle Verbindungen durch Schiffe hergestellt. Wo flexible Verbindungen notwendig waren, wurde Igelitschlauch, also völlig schwefelfreies Material verwendet. Die bei der Synthese sich bildenden Kohlenwasserstoffe wurden bei ca. - 10° aufgefangen. Das niedrigsiedende, das bei dieser Temperatur nicht flüssig niedergeschlagen wurde, wurde in einem mit 500 ccm Bensorbonkohle gefüllten Rohr festgehalten und in Abständen von etwa 20 Tagen ausgedümpft und mit der Hauptmenge des Flüssigproduktes, in dem zum Teil noch ungelöste höhere Paraffine suspendiert waren, vereinigt.

Das bei dieser Methode in der A-Kohle erfasste Produkt beträgt je nach Kontakt und Fahrttemperatur 10 - 20 % vom gesamten. Zur Kennzeichnung der Produkte benutzen wir die Siedeanalysen, die Dichte und den Olefingehalt. Eine charakteristische Siedekurve mit den dazugehörigen Daten stellt die nebenstehende Abbildung dar.

Die im folgenden als spezifische Ausbeuten bezeichneten Werte geben die Ausbeute in g/m³ Idealgas (CO + 2H₂) bezogen auf 760 mm Hg und 0° wieder. Die gelegentlichen Angaben der Umsatzausbeute geben die je m³ umgesetztes Gas erzielten Ausbeuten an.

0006

Die ersten Kontaktversuche

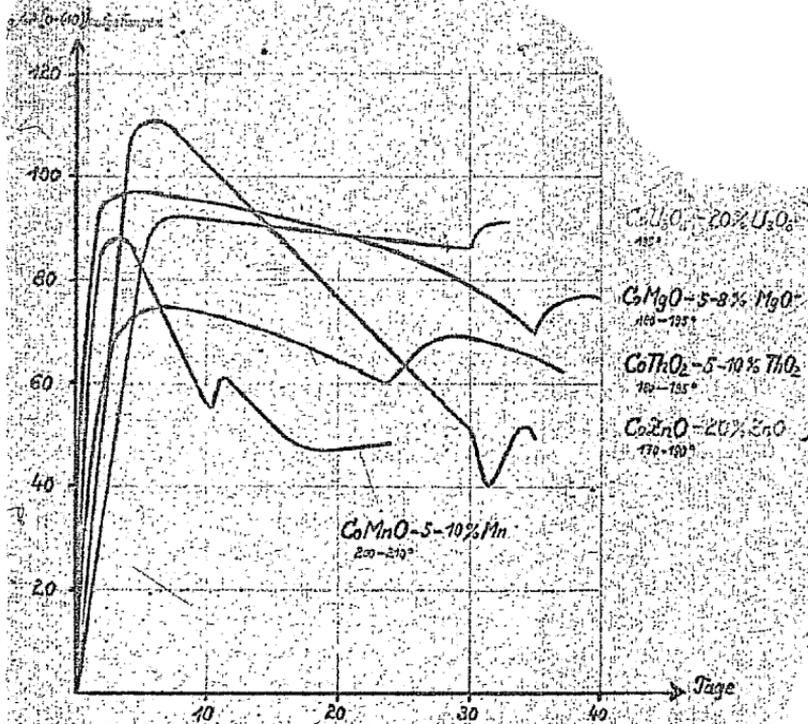
Die erste Arbeitshypothese, mit deren Hilfe wir das umfangreiche Material untersuchten, ergab bei der Durchsicht der vorhandenen Literatur und den ersten eigenen Versuchen, daß der Kontakt bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer folgendes zu leisten hat:

- 1.) Da eine Hydrierreaktion vorliegt, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht, muß eine Hydrierkomponente in aktiver Form vorliegen.
- 2.) Da nebenher eine Wasserabspaltung stattfindet, wird die Kombination der Hydrierkomponente mit einem Dehydrationskatalysator notwendig sein.

Nach verhältnismäßig wenig Testversuchen mit Eisen, Kobalt und Nickel als Hydrierkomponenten der Kontakte für die K.W.-Synthese wurde als Folgerung aus dem Ergebnis für die nun auf breiterer Basis aufgebauten Kontakte zunächst ausschließlich Kobalt als Hydrierungskatalysator angewandt. Als Zweitkomponente, die die sonst nur kurz anhaltende Wirkung des Kobalts in eine Dauerwirkung umwandeln und die Polymerisation der Primärprodukte des Prozesses zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bewirken soll, wurden systematisch die in der Literatur bekannten Dehydratierkontakte angewandt. Es handelt sich hierbei um die bei den Reaktionsbedingungen beständigen Oxide von Th, Al, W, Cr, Ti, Ba, Zr, U, Mo, Fe, V, Zn, Mn und Hg. In unseren Versuchen erwiesen sich dabei als wirksam: ZnO , ThO_2 , MgO , U_3O_8 und MnO . Die spezifischen Ausbeuten über einen Zeitraum von 20 - 30 Tagen waren bei Vergleichsversuchen mit bestimmter Fahrweise mit $108,5 \text{ g/m}^3$ Idealgas bei Kontakten mit ZnO am höchsten und mit $50 - 60 \text{ g/m}^3$ bei MnO -Kontakten am niedrigsten. Die Werte für ThO_2 , MgO , U_3O_8 liegen zwischen diesen Grenzen. Als Träger wurde in allgemeinen chemisch reine Kieselgur der Vereinigten Kieselgur-Werke verwandt. Eine besonders starke Wirksamkeit wurde mit H_2O_2 vorbehandelter Kieselgur erzielt (VK 564). Ebenso erwies sich besonders eine leichte, rohe Kieselgur als Träger für einen Kobalt-Thorium-Kontakt (3807) als günstig. In einigen anderen Fällen wurde käufliches Al_2O_3 als Träger verwandt.

Verfestigung von Zementmörteln

My. Festigkeit 7-12,5 % Wasser
 als andere 10%



$CaLi_2O - 20\% U_2O_3$
 135°
 $CaMgO - 5-8\% MgO$
 110 - 125°
 $CaThO_2 - 5-10\% ThO_2$
 110 - 125°
 $CaZnO - 20\% ZnO$
 170 - 180°

Stärke auf Gesamt Gewicht
 Ca zu Wasser = 1/4

$CaMnO - 5-10\% Mn$
 200 - 210°

→ Tage

00056

aus den beiden genannten Beispielen geht hervor, daß die Funktion der Kieselgur nicht allein die eines Trägers ist, sondern daß ihre Eigenschaften mitbestimmend für die Wirksamkeit der Kontakte sind. Diese Arbeiten beschäftigten uns bis etwa September 1938.

Um nicht eine Vielzahl von vergeblichen und uninteressanten Versuchen von Kontaktvariationen zu bringen, bei denen systematisch die erfassbaren Bedingungen, wie Träger, Verhältnis von Hydrier- und Dehydratisierungskomponente, Konzentrationsverhältnisse, Füllungstemperatur und Füllungsgeschwindigkeit variiert wurden, soll hier nur kurvenmäßig das Verhalten verschiedener Kobaltkatalysate in Syntheseföfen während einer Zeit von je 30 - 40 Tagen dargestellt werden. Die in den Kurven auftretenden Knicke geben den Zeitpunkt und die Auswirkung einer im Ofen unter Synthesetemperatur mit H_2 vorgenommenen Reaktivierung an. Die Kurven geben, was die Absolutwerte der spezifischen Ausbeuten anbetrifft, keineswegs die mit diesen Kombinationen erzielbaren maximalen Ausbeuten an, sondern zeigen lediglich ein über einen größeren Zeitraum typisches Verhalten der Kontakte.

Man kann ohne weiteres die 5 angeführten Beispiele auf 2 einander gegenüberstehende Katalysatortypen zurückführen. Auf der einen Seite stehen Co-ZnO und Co-MnO, die nach verhältnismäßig kurzer Anlaufzeit ihren Höchstwert an Flüssigproduktion erreichen, um dann in ziemlich kurzer Zeit auf die Hälfte des Spitzenwertes zurückzugehen. Diese Kontakte sind gleichzeitig durch nur schwache Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 gekennzeichnet, außerdem sind sie empfindlich gegen hohe Reduktionstemperaturen. Besonders die Co-ZnO-Gemische geben bei Reduktionstemperaturen über 260° bereits eine starke Verringerung der spez. Ausbeute. Die tiefen Reduktionstemperaturen jedoch bedingen eine Reduktionsdauer von 3 - 4 Tagen, während man bei temperaturunempfindlichen Gemischen bei $370 - 400^{\circ}$ in ebensovielen Stunden eine ausreichende Reduktion durchführen kann. Diese praktisch sehr bedeutsamen Nachteile zusammen mit der schlechten Reaktivierung veranlassen uns, unsere Aufmerksamkeit mehr dem zweiten Typ, der durch Co-MgO, Co-ThO₂, Co-U₃O₈ dargestellt wird, zuzuwenden. Diese Mischungen sind durch ein bedeutend langsames Abfallen der Ausbeutekurve

in gleichen Zeitraum gekennzeichnet. Innerhalb von ca. 30 Tagen beträgt der Produktionsrückgang, gemessen an der spez. Ausbute, nur etwa 10 - 20 % gegenüber 50 % bei dem zuerst angeführten Typ. Daneben zeichnen sich diese Katalysatoren durch eine praktisch vollkommene Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 unter Synthesebedingungen aus. Greift man einerseits den Co-ZnO-Kontakt, andererseits den Co-MgO-Kontakt heraus und betrachtet die topographischen Kristallverhältnisse bei diesen Systemen, so liegen beim ZnO durch die Möglichkeit, in 5 verschiedenen Modifikationen auftreten zu können, die Verhältnisse, was Reproduzierbarkeit anbetrifft, besonders ungünstig, während beim MgO, das nur in einer einzigen Form auftritt, die überdies mit dem CoO isomorph ist, keine strukturellen Variationsmöglichkeiten vorliegen. Co-ZnO und Co-MgO sind 2 besonders extreme Fälle; schon bei den ersten Versuchen war die leichte Reproduzierbarkeit bei den MgO-haltigen Mischungen und die Schwierige, von vielen Bedingungen abhängige bei ZnO offenbar. Bei Co- U_3O_8 -Kontakten, bei denen die Fällung getrennt erfolgte, war für die Wirksamkeit des Katalysators lediglich die Fällung des Kobalts ausschlaggebend. Im allgemeinen wurde das Co mit Na_2CO_3 auf Kieselgur gefällt, und zwar umgekehrt in der Hitze bei 90 - 100°. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß so schnell wie möglich das gefällte basische $CoCO_3$ aus der Salzlösung entfernt wurde und in der Wärme bei 60 - 70° in wenigen Minuten ausgewaschen.

Die Zumischung des Urans erfolgte im allgemeinen durch nassee Vermahlen von aus Uranylнитrat gefälltem Ammoniumuranat. Für die Synthesewirkung des Kontaktes ist es gleichgültig, ob das Uran wie oben beschrieben oder durch einfaches Anteigen der Co-Kieselgur-Fällung mit Uranylнитrat erfolgt. Jedoch zeigen die Co-Urankontakte, die durch Vermahlen mit Ammoniumuranat hergestellt sind, eine bedeutend größere mechanische Festigkeit als die durch Tränken mit Uranylнитrat hergestellten.

Beim Füllen von Öfen mit hoher Schichthöhe (5m und höher), die, wie sich bei unseren technischen Versuchen herausgestellt hat, wärmetechnisch günstiger liegen als solche von Schichthöhen von 2 m und darüber, ist aber ein mechanisch fester Kontakt außerordentlich wichtig.

Bei den von uns untersuchten Co-Mischkontakten hat sich herausgestellt, daß das presentale Verhältnis von Aktivator zu Kobalt bei allen aktiven Katalysatoren innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Wirksamkeit eintritt. Bei Co-ZnO, Co-TiO₂, Co-MnO, Co-MgO bewegt sich das mögliche Zusammensetzungsverhältnis zwischen 5 und 20 % Aktivator, bezogen auf den Gesamtkontakt, bei Urkontakten zwischen 7 und 30 %. Besonders die Urkontakte mit hohem U₃O₈-Gehalt zeichnen sich durch große mechanische Festigkeit aus. Das Verhältnis Co : Kieselgur hielten wir bei der Mehrzahl unserer Kontakte konstant 1 : 1, doch wurden gelegentlich auch stärker mit Kieselgur verdünnte Mischungen untersucht. Bis zu einem Verhältnis von Co : Kieselgur = 1 : 2 konnte noch keine merkliche Verringerung der Ausbeute je Volumen Kontakt festgestellt werden. Was die Lebensdauer dieser Kontakte anbetrifft, können z.Zt. noch keine Aussagen gemacht werden, da die betreffenden Versuche erst kurze Zeit in den dampfkesselgekühlten Öfen, die allein genaue Aussagen über Kontakteigenschaften, besonders aber über die Lebensdauer erlauben, laufen.

Reduktion der Kontakte

Bei unseren ersten Versuchen mit Co-Kontakten hielten wir, um einen weiteren Unsicherheitsfaktor auszuschalten, die Reduktionsbedingungen konstant. Es wurde bei 280° in 30 cm langer Schicht etwa 70 - 80 Stunden mit Wasserstoff und 100-facher Belastung reduziert. Wir wählten diese Bedingung, um eine möglichst schonende Reduktion zu erreichen. Spätere systematische Versuche ergaben, daß man gleich wirksame Kontakte erhalten kann, wenn man bei Temperaturen von 320, 350, 370 und 400° arbeitet. Nur muß hier die Reduktionszeit immer mehr verkürzt werden. Hält man z.B. die Reduktionszeit konstant auf 3 Stunden, die Belastung auf 375, so erhält man mit steigenden Temperaturen einen steigenden Reduktionsgrad. Doch ist auch bei 400° keineswegs 100 %ig die Reduktion des vorhandenen Kobalts eingetreten. Der niedrigste Reduktionsgrad, gemessen an der Wasserstoffentwicklung, der reduzierten Kontakte beträgt bei 320° 15 % des vorhandenen Co, der höchste bei 55 % des vorhandenen Co bei 400°. Die anderen Werte

Bewegen sich zwischen diesen Grenzen. An der katalytischen Wirksamkeit zeigen die zwischen 320° und 370° reduzierten Kontakte trotzdem keine wesentlichen Unterschiede, der bei 280° in 60 Stunden reduzierte Kontakt ist ebenfalls aktiv. Nur bei Temperaturen über 370° streuen die Aktivitäten, so daß im Labor eine Reduktion bei 370° in 2-3 Stunden bei einer Belastung von 375 als Standardbedingung eingehalten wurde. Alle bei den Reduktionsversuchen angegebenen Temperaturen wurden im Aluminiumblock gemessen. Die Reihenversuche über die Reduktion wurden mit einem Co- PbO_2 - HgO -Mischkontakt, der Co : Kieselgur im Verhältnis 1 : 2 enthielt, angestellt.

Allgemeines über Kontaktherstellung

Was die Fällungsbedingungen anbetrifft, unter denen es uns gelang, wirksame Katalysatoren zu erzeugen, so läßt sich nachträglich und unter Einbeziehung von Versuchen, die an anderer Stelle ausgeführt wurden, sagen, daß entweder schnelle Fällung bei 90. - 100° und dabei gleichzeitig möglichst schnelle Entfernung der gefällten basischen Karbonate von der verbleibenden konzentrierten Salzlösung (innerhalb von wenigen Minuten soll ein trockener, ausgewaschener Filterkuchen der Kontaktaustausch vorliegen), oder langsame Fällung bei Zimmertemperatur verbunden mit Dekantieren bei 20° zu aktiven Körpern führt. So verschieden beim ersten Betrachten die Bedingungen erscheinen, haben sie doch eines gemeinsam, nämlich die Darstellung nicht gealterter basischer Karbonate, aus denen dann ebenfalls nicht gealterte, d.h. energiereiche oder "aktive" Oxyde oder Metalle hergestellt werden können. Während aber bei der Fällung aus heißer Lösung leicht inaktive Produkte entstehen können, weil innerhalb von Minuten die Fällung und das Auswaschen beendet sein müssen, kommen hier leichter Fehlschläge vor als bei dem Arbeiten bei Zimmertemperatur, bei der mindestens ebenso viele Stunden wie oben Minuten zur Verfügung stehen. Es soll nun noch für beide Fällungsarten für von uns als hochwirksam gefundene Katalysatoren je ein Beispiel gegeben werden.

1.) WK 925. Zusammensetzung: 40 % Co
40 % Kieselgur.
20 % U_3O_8
ca. 0,01 % Na

Ausgangsmaterial: $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Schering p.a.)
 $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Schuchardt)
Kieselgur (Deutsche Kieselgurwerke 4S)
Soda (Merck, p.a.)
Konzentration der Lösungen: 15 %

Bei Zimmertemperatur wird zu der Kobaltnitratlösung, in der die Kieselgur suspendiert ist, unter lebhaftem Rühren im Laufe von ca. 5 Stunden eine Sodaauslösung gegeben, so daß am Ende der Fällung etwa 10 % über die berechnete Menge Soda vorliegen.

Die Fällung des Urans erfolgte getrennt, indem zur Uranyl-nitratlösung 20 %ige Ammoniaklösung bis zur vollständigen Fällung zugesetzt wird. Das ausgefällte Ammoniumuranat wird durch mehrfaches Dekantieren bei 20° mit destilliertem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniumnitrat befreit und dann mit dem sorgfältig bei 20° dekantierten und zuletzt mehrfach auf derutsche gewaschenen Kobaltkarbonat-Kieselgurgemisch einige Stunden auf einer Porzellan-Kugelmühle vermahlen.

Der Kontaktbrei wird auf Aluminiumbleche gestrichen und bei 100 - 120° getrocknet. Das getrocknete Produkt hat in ca. 1 cm großen Würfeln ein Schüttgewicht von 0,45. Es ist mechanisch fest und gegen Abrieb widerstandsfähig.

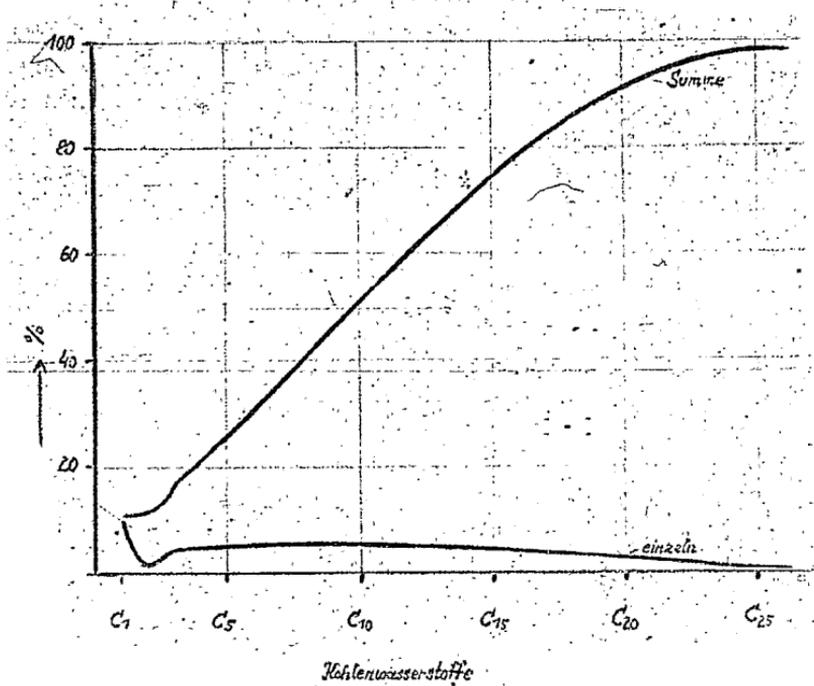
Spez. Ausbeute über 50 Tage: 96 g/m^3 (erzielt im kleinen Laborofen).

Kontakt Nr. 1580

Zusammensetzung: 40 % Co
30 % U_3O_8
30 % Kieselgur
0,01 % Na

1.000

00072

Verteilung der Kohlenwasserstoffe.

Der Nachteil der Behandlung mit Flüssigkeiten ganz allgemein liegt darin, daß die Ofentemperatur geändert werden muß; daneben werden lockere, kieselgareiche Kontakte leicht mechanisch angegriffen, so daß Staub entsteht und der Widerstand im Ofen erhöht wird.

Die Reaktivierung des Kontaktes mit Wasserstoff hat demgegenüber den Vorteil, daß die Temperatur des Ofens nicht verändert zu werden braucht. Bereits die normale Ofentemperatur von 180 - 200° C genügt, um den Kontakt im Laufe von 24 Stunden seine volle Wirksamkeit wiederzugeben. Temperaturerhöhung bei der Reaktivierung bis 250° C beschleunigt den Prozeß, ebenso eine starke Belastung mit Wasserstoff. Wird der Wasserstoff etwa mit der Belastung 1 : 300 gefahren, so erreicht man bei 200° C in etwa 12 Stunden schon die Anfangsaktivität wieder. Das im Kontakt festgehaltene Paraffin wird dabei zum großen Teil zu flüssigen Produkten abgebaut. Verwendet man aber unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasserdampf gemischten Wasserstoff, so unterbleibt die Krackung und das Paraffin wird als solches abgegeben. Reaktivierung mit reinem Wasserdampf ließ sich im Labor ebenfalls unter Abscheidung von Paraffin erfolgreich durchführen, stieß jedoch im halbtechnischen Maßstab auf Schwierigkeiten.

Art der Produkte

Führt man den Kontakt auf Flüssigproduktion und versucht sich ein ungefähres Bild von der Verteilung der Molekulargrößen zu machen, so ergibt eine Siedeanalyse den ersten Überblick. Prinzipielle Unterschiede bei verschiedenen zusammengesetzten Co-Kontakten gleicher Aktivität konnten bei der gleichen Fahrweise nicht beobachtet werden. Die beigeheftete Siedekurve zeigt etwa den normalen Siedeverlauf. Im Laufe mehrerer Wochen zeigt sich, wenn man den Kontakt, wie es üblich ist, allmählich bei immer höheren Temperaturen fährt, um die Produktionshöhe zu halten, eine leichte Verschiebung nach der Richtung des Leichtesiedenden.

Da bei der Siedeanalyse bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde, mußte bei ca. 300 - 320° C die Destillation unterbrochen werden, um eine zu weitgehende Krackung zu vermeiden. Der verbleibende

Stoßkontakt in der Hauptsache aus festem Kohlenwasserstoffes von Schmelzintervall von 20 - 50°. Die C-Zahlen der Molekelende bewegen sich zwischen C = 20 - 22, die Molekulargewichte betragen etwa 200 - 310. Die im Rohr verbleibenden noch höhermolekularen Paraffine, die nur durch Extraktion mit Lösungsmitteln zu gewinnen sind haben Schmelzpunkte von 70 - 90°C. Die C-Zahlen der Produkte sind 26 und größer als 26.

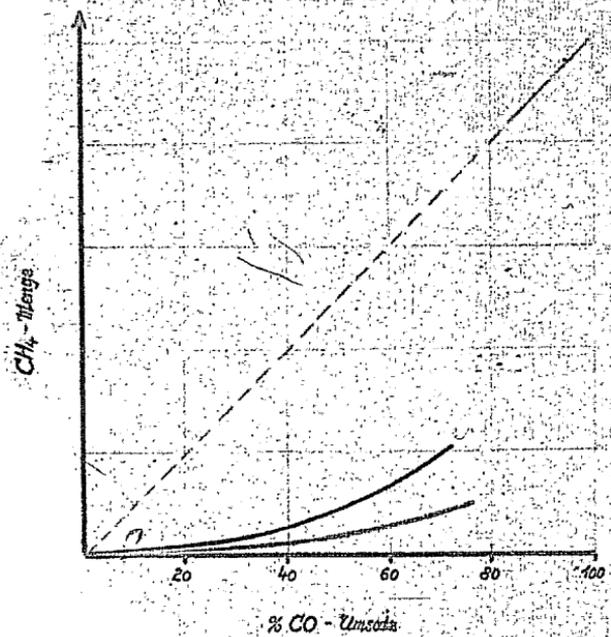
Eine Übersicht über die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffarten ist einzig auffallend bei der sonst stufenlosen Verteilung ist das Fehlen von C₂.

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte hat innerhalb der einzelnen Fraktionen einen gewissen Gang in dem Sinne, daß die niedersiedenden Anteile relativ mehr Ungesättigte enthalten als die höhersiedenden Anteile. Außerdem ist der gesamte Gehalt an Ungesättigten wie bekannt abhängig vom Kontakt, dem Wasserstoffgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesogases. Ein Beispiel für die Verteilung der Ungesättigten bei einem Co-ThO₂-Kontakt gibt die folgende Tabelle:

Fraktionen von Produkt Kontakt 4020, Co(22% ThO ₂), Versuch vom 22.11.38 Ofen 3	2 cm ³ verbrauchen n/10 cm ³ Bromid- Bromat-Lösung	% Olefine
35 - 100	73,0	24,0
100 - 125	65,0	24,3
125 - 150	54,0	22,5
150 - 175	26,0	11,8
175 - 200	20,7	10,2
200 - 225	12,5	7,3
225 - 250	8,0	4,6
250 - 275	5,5	3,8
275 - 305	6,0	4,0

Kontakt-Reaktion

Ofen	15	15 φ	Kontakt	4208	Temp.	179-194°	Versuch	ab 22.12.33
"	21	10 φ	"	4208	"	170-168°	"	23.12.33
"	1	25 φ	"	1111	Ofen	geht durch		



Eisenkob. des Kontaktrohrdurchmessers

In der Erkenntnis der ausnahmsgebunden Bedeutung der Temperatur und Wirkweise für die Synthese und besonders im Hinblick darauf, daß bei den technisch angewandten Rohrdurchmessern die Kontakttemperatur beinahe überall gleich und gleich der Außentemperatur des Kühlmittels ist, wurden zunächst Versuche ohne innere Temperaturmessungen in Kontakt in dampfkesselgekühlten Eisenrohren mit verschiedenen Durchmessern angestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus dem Bild zu ersehen. Der Methangehalt ist in Abhängigkeit von CO-Umsatz aufgetragen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Methangehalt des Endgases bei gleichem CO-Umsatz mit steigendem Rohrdurchmesser stark zunimmt. Da die Versuche alle unter gleichen Bedingungen mit Kontakt-Gr. 1 III vorgenommen wurden, kann nur die mit zunehmendem Rohrdurchmesser immer schlechter zu beherrschende Temperatur die Ursache sein. Wie an anderer Stelle angeführte Versuche zeigen, bei denen die Temperatur auch im Kontakt einwandfrei gemessen und geführt werden konnte, genügen, wenn man einen aktiven Kobalt-Kontakt an der Grenze seiner höchsten Flüssigproduktion führt, schon 5°C Temperaturüberhöhung, um die Flüssigausbau stark zu Gunsten der Methanbildung zurückgehen zu lassen.

Temperaturmessungen im Kontakt

Für die Temperaturmessungen im Kontakt benutzten wir Eisen-Konstantan-Thermoelemente aus 0,4 mm starkem Draht. Der Körper der Elemente war mit dünnem Pythagorasrohr übersogen und nur die Lötstelle selbst war frei. Für die meisten Messungen wurden Mehrfachelemente benutzt, d.h. an einen Eisendraht wurden mehrere Konstantandrähte angelötet und das ganze in den auszumessenden Kontaktraum eingeführt. Da wir die Temperaturen auch schreibend mit Hilfe von Multithermographen verfolgten, wurden meist 6 Meßstellen auf ein Kontaktrohr verteilt. Das Anzeigegonstrument hatte eine Empfindlichkeit von 0,1 H.V. = 2°C , so daß Temperaturunterschiede von 1°C noch bequem ablesbar waren. Eine solche Messung im Glasrohr des kleinen Laborofens,

bei der 6 Meßstellen auf eine Länge von 40 cm verteilt hintereinandergeschaltet waren, ergab folgendes:

Bei Beginn der Versuche in den ersten 6 Stunden ist die Temperaturdifferenz größer als 30° . Am ersten Tage 16° , am 10. Tage 12° , am 50. Tage 6° . Die gemessene Übertemperatur ist außerordentlich empfindlich gegen jede Änderung der Versuchsbedingungen. Herabsetzen der Gasmenge bewirkt ein Kleinerwerden der Temperaturdifferenz, Erhöhen der Belastung bewirkt Vergrößerung der Temperaturdifferenz. Numeriert man die Meßstellen vom Gaseingang beginnend von 1 - 6, so ist bei Beginn der Versuche 1 die Stelle der höchsten Temperatur, nach etwa 10 Tagen rückt 2 an den Platz von 1 und nach 50 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, zeigte 3 die höchste Temperatur im Kontaktrohr an. Die heißeste Stelle im Reaktionsraum wandert im Laufe von Wochen durch den Kontakt. Gleichzeitig wird die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Meßstellen kleiner. Während sich zunächst die Hauptreaktion bei 1 und 2 abspielt und die übrigen Thermoelemente nur wenig höhere Temperatur als die des Aluminiumblocks zeigen, ändert sich das mit zunehmender Versuchsdauer in dem Sinne, daß in dem Maße, wie die Gesamtdifferenz kleiner wird, die kälteren Kontaktstellen bei 3 - 6 sich unter Temperaturerhöhung an der Reaktion stärker beteiligen. Während zu Beginn der Versuche jede Änderung der Bedingungen sich auch stark im Verlauf der Temperaturen im Kontakt spiegelt, so daß z.B. eine Belastungserhöhung um 10 % oder die Erhöhung der angelegten Blocktemperatur um 1° C bereits die Temperaturunterschiede im Glasrohr um ca. 5° C erhöhen, wird diese Wirkung im Laufe der Zeit immer kleiner, um schließlich völlig zu verschwinden. Schließlich bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur später nur noch ein Mitgehen der Kontakttemperatur, nicht aber eine Vergrößerung der vorhandenen Temperaturdifferenzen im Glasrohr. Auf Erhöhung der Belastung reagiert dann der Kontakt, der in diesem Zustand noch immer ca. 90 % seiner Höchstausbeute liefert, überhaupt nicht mehr. Das spätere Ausbleiben der anfänglich zu beobachtenden Temperaturdifferenzen ist sehr wahrscheinlich durch Bedeckung des Kontaktes mit hochsiedendem Öl bedingt. Wenn man durch Behandeln mit Wasserstoff oder Lösungsmitteln das Paraffin entfernt, so zeigt der

Kontakt wieder das Verhalten wie bei Beginn des Versuches. Solange der Kontakt noch einigermaßen trocken ist, bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur jedes Mal, daß, gleichgültig wo sich die Stelle der höchsten Temperatur vorher befand, diese wieder nach 1, d.h. an den Anfang der Kontaktschicht, rückt, der dem Gaseingang sunkehrt liegt. Das bekannte Aktivwerden des Kontaktes bei Erhöhung der Temperatur spiegelt sich also auch bei dieser Messung wieder. Die Versuche wurden bei Belastung 100 und einer Temperatur von 190°C , die konstant gehalten wurde, gefahren.

Natüremäß war es praktisch weit wichtiger, die Temperaturverhältnisse im wassermantelgekühlten Eisenrohr, wie es als Bauelement im technischen Versuch als Röhrenofen gefahren wird, kennenzulernen. Im 15-mm-Rohr fanden wir mit Kontakt 1 lll bei Belastung 150 als größte Temperaturdifferenz 8°C , die nach 2 Tagen bereits auf 4°C zurückging. In dieser Zeit waren im Glasrohr die Temperaturdifferenzen noch 16°C . Dieser Unterschied zeigt sich auch, wie schon anfangs erwähnt, in der Gasausnutzung der Öfen. So ist z.B. bei einer spez. Ausbeute von 71 g Öl/m^3 die Umsatzausbeute im Glasrohr 91 g Öl/m^3 , d.h., schon bei der niedrigen spez. Ausbeute von 71 g ist noch mehr an CH_4 gebildet worden als an Flüssigkeit als Folge der schlechten Temperatur-Wärmeverhältnisse im Glasrohr.

Dagegen ist beim Eisenrohr bei einer spez. Ausbeute von 106 g die Umsatzausbeute 165 g , d.h., das den Ofen verlassende Endgas enthält relativ wenig Methan und kann noch weiter ausgenutzt werden.

Ein vollkommen anderes Bild ergab eine thermische Durchmessung eines 25-mm Eisenrohres, also eines Rohrdurchmessers, der sich für die Synthese aus Gründen der schlechten Wärmeabfuhr als zu groß erwiesen hat. Der Ofen war einer der dampfkesselgekühlten großen Laboröfen. Er wurde bei 170°C Heiztemperatur mit Belastung 100 angefahren. Unmittelbar nach dem Anfahren zeigt Meßsteller 2 (Meßstelle von oben nach unten) eine mehr als 100°C höhere Temperatur. Die genaue Temperatur konnte nicht gemessen werden, da sie außerhalb des Meßbereiches des Registrier- und Anzeigeeinstrumentes lag. Die Zone der starken Überhitzung wandert bei der angegebenen Belastung mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 mm/h in Richtung des Gasstromes. Unter

diesem Verfahren wurde die Synthese, wie die untenstehende Elementaranalyse ergibt, fast quantitativ in eine Methanbildung aus:

CO ₂	39,5 %	
O ₂	0,0 %	
H ₂	15,5 %	
CO	1,5 %	
Zn	0,0 %	(Zn = relatives Maß für höhere KW.)
CH ₄	47,5 %	
H ₂	16,0 %	

Die Bereinigung des Kontaktes mit einer hochsiedenden
Fraktion des Synthesoproduktes

Die Folgerungen, die aus diesen Temperaturmessungen im Kontakt zu ziehen sind, lassen sich dahin zusammenfassen:

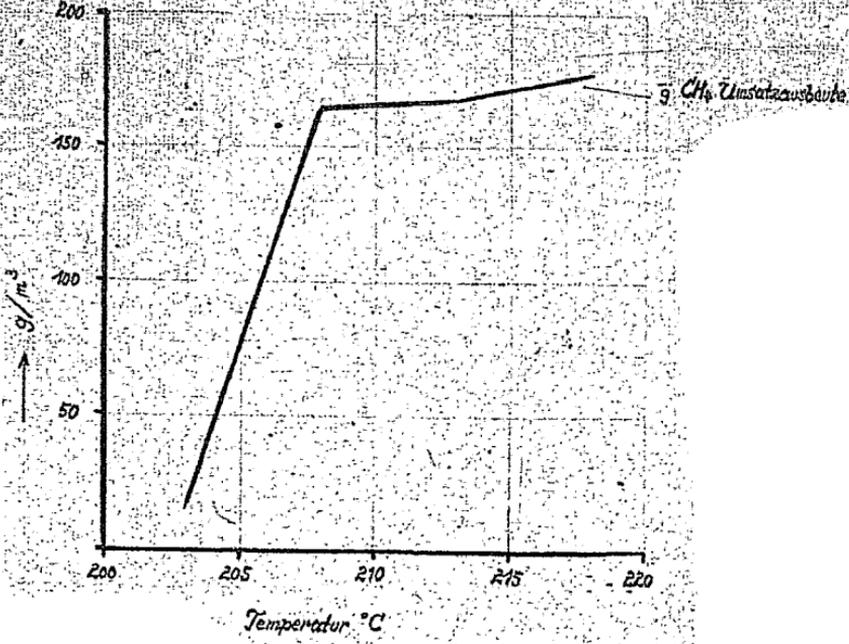
Zur äußeren Temperaturbeherrschung, wie sie bei Platten- oder Röhrenöfen durch verdampfendes Wasser erreicht wird, muß zusätzlich ein möglichst guter Temperaturausgleich in den Kontaktraum kommen.

Für den Temperaturausgleich im Rohr, sowohl über die Länge als auch über den Querschnitt, kam bisher im wesentlichen nur das Gas in Frage. Obiger Versuch und Versuche und Rechnungen an anderen Stellen dieses Berichtes zeigen, daß Rohrdurchmesser von 15 mm unter den gegebenen Verhältnissen gerade noch zulässig sind. Sehr erwünscht wäre aber die Möglichkeit, größere Kontaktröhrendurchmesser zulassen zu können. Es handelt sich also darum, da sich das Gas allein für den Wärmetransport zur temperaturkonstanten Wand für diese Zwecke als unzureichend erwiesen hatte, ihm durch Zusatz einer Flüssigkeit eine größere Wärmekapazität zu geben. Der Versuch zeigte, daß schon bei Zusatz von sehr kleinen Mengen eine völlig befriedigende Wärmeleitung im Ofen möglich ist:

Das gleiche obige 25-mm-Rohr wurde mit 720 cm³ W.K. 1-111 gefüllt und pro Stunde mit 20 cm³ Öl (Siedintervall 200 - 250° C)

21000

00080



berieselt. Der größte meßbare Temperaturunterschied im Rohr betrug um 2° bei Belastung 100. Die spez. Ausbeute war etwa 100g/m^3 , die Umsatzausbeute ca. 165g/m^3 . Das besagt, daß durch die einfache Berieselung ein Ofen, der sonst überhaupt nur Methan lieferte, mit praktisch brauchbarer Ausbeute bei guter Gasausnutzung gefahren werden konnte.

Wie außerordentlich eng die Möglichkeiten begrenzt sind und wie wichtig wenige Grad schon für die Synthese sind, zeigte ein anderer Versuch, der erst durch die völlige Beherrschung der Temperatur, durch Berieselung in Kombination mit temperaturkonstanten Öfen durchführbar wurde.

Es gelangte wieder W.K. 1 III zur Anwendung. Berieselung $20\text{ cm}^3/\text{h}$ auf 720 cm^3 Kontakt. Bei 205°C ist die Umsatzausbeute für Methan noch mit 17 g/m^3 durchaus erträglich. Schon 5°C höher findet mit $165\text{ g/m}^3\text{ CH}_4$ fast quantitative Methanbildung statt. Die bei-gehoffte Kurve zeigt den Methangehalt in Abhängigkeit von der Temperatur. Umgekehrt zeigte eine große Reihe von Versuchen mit trockenen Kontaktrohren, die durch Temperaturüberhöhung in Methanbildung übergegangen war, daß durch vorübergehende Berieselung, durch Geben "einer Spritze", die normale Flüssigproduktion wieder hergestellt wurde. Da es aber technisch notwendig ist, den Kontakt stets an der Spitze der Flüssigproduktion zu fahren, liegt es auf der Hand, daß jede Verbesserung der Temperaturführung im Kontakt eine Verbesserung der Gasausnutzung bedeutet.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß ein Höhergehen in der Belastung als 100 nach unseren ersten Versuchen bei einer Überieselung in Laboratorien schwierig war. Wird dem Ofen mehr Gas zugeführt, so geht es, weil örtliche Überhitzung weitestgehend vermieden wird, unumgesetzt wieder heraus, während der gleiche Kontakt, wenn er ohne Berieselung gefahren wird, während der ersten 20 - 30 Tage sonst Belastungen bis ca. 150 umsetzt. Nach dieser verhältnismäßig kurzen Zeit, während der sich der Kontakt selbsttätig mit hoch siedendem Öl bedeckt, muß dann ohnehin in Laboratorien die Gasbelastung auf 100 zurückgenommen werden.

Demgegenüber bietet die Anwendung der Perieselung im temperaturkonstanten Ofen bei der K.W.-Synthese eine Menge von Vorteilen, von denen einige hier angeführt werden sollen:

- 1.) Anwendung größerer Bohrdurchmesser, dadurch billigerer Ofenbau.
- 2.) Die Methanbildung ist geringer, da örtliche Überhitzung vermieden wird (die Methanbildung findet hauptsächlich an den heißesten Kontaktstellen statt). Dadurch geringere CO-Verluste.
- 3.) Durch das Umlauföl findet dauernde Reinigung des Kontaktes von Paraffin statt, dadurch werden Verstopfungen vermieden. Dadurch gleichmäßige Gasverteilung bis zum Ausbau des Kontaktes.
- 4.) Erhöhung der Lebensdauer des Kontaktes durch Vermeiden von Überhitzung.
- 5.) Während des Betriebes plötzlich auftretende Methanbildung kann in kurzer Zeit durch Erhöhen der Umlaufölmengen oder Senken der Öltemperatur behoben werden, d.h. ein leichteres Fahren der Öfen.

Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese

Die bei der Kohlenwasserstoff-Synthese mit Co- und Ni-Kontakten herausgefahrenen Syntheseprodukte bestehen praktisch aus unverzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Methan bis zu den festen Paraffinen. Sie sind teils gesättigter, teils ungesättigter Natur. Soweit Unterschiede zwischen den verschiedenen Syntheseprodukten festzustellen sind, erstrecken sich diese hauptsächlich auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe (gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe), sowie auf das Verhältnis gesättigter zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

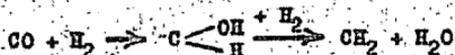
Daß der Aufbau der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Synthese über Methylen und eine Methylen-Polymerisation geht, darüber sind sich die meisten Bearbeiter dieser Synthese einig. Wie sich Methylen aus CO bildet, darüber gehen allerdings die Meinungen auseinander.

Fischer selbst schreibt in einer Arbeit zum Chemismus der K.W.-Synthese in der "Brennstoff-Chemie" 13, Seite 428 (1932) u.a.:

"....Spätere eingehendere Untersuchungen über den CO-Zerfall an den Metallen der Eisengruppe bestätigten dann die Existenz dieser Carbide. Es bleibt zunächst unentschieden, ob es sich um Verbindungen vom Typus des Zementits Fe_3C oder um kohlenwasserstoffreichere, unbeständige Carbide handelt."

Der weitere Vorlauf der Reaktion soll sich nach Fischer so abspielen, daß der Carbidkohlenstoff durch den H_2 in Form von CH_2 -Radikalen herausgelöst wird. Diese Radikale unterliegen dann der Polymerisation und schliesslich der Hydrierung zu fertigen Kohlenwasserstoffen.

Bei Co- und Ni-Kontakten dürfte die Bildung von CH_2 aus CO am einfachsten durch eine CO -Hydrierung gemäß nachstehenden Reaktionsgleichungen zu erklären sein:



Die Möglichkeit zu einer solchen Reduktion ist bei der Annahme gegeben, daß CO sich mit seinen freien Valenzen an den Kontakt unter Bildung einer labilen Zwischenstufe addiert.

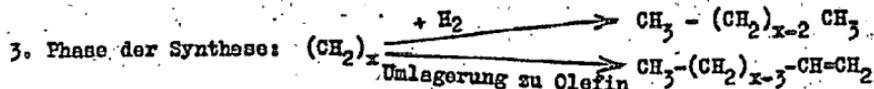
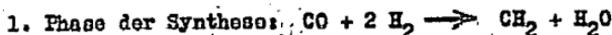
Die Tatsache, daß CO_2 nicht direkt in höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt werden kann, wird unter diesen Umständen klar. Ebenso wie eine Bildung von Methylen aus CO_2 so gut wie unmöglich ist, kann die Bildung von Methan aus CO_2 nicht über Methylen vor sich gehen.

Bildet sich Methylen bei der Synthese intermediär, so muß es, da es wie jedes Radikal für sich nicht existenzfähig ist, sich zu stabilisieren suchen. Hierfür stehen ihm bei den Bedingungen der K.W.-Synthese 2 Wege offen:

- 1) Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff unter Bildung von Methan und
- 2) die Polymerisation zu Ketten.

Kettenabbruch dürfte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit durch H_2 -Addition und durch Stabilisation der Ketten durch Umlagerung zu Olefinen erfolgen.

Die ganze Fischersynthese läßt sich danach durch folgende Teilreaktionen charakterisieren:



Die von Hydrierten gemachte Annahme, daß sich primär aus CO über Methylen ausschliesslich Olefine bilden, die dann in sekundärer Reaktion teilweise in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, dürfte den Verhältnissen der Praxis nicht gerecht werden (siehe hierzu Öl und Kohle, Jahrg. 14, S. 656, 1938).

Das Verhältnis des Kettenabbruches durch Hydrierung und Olofinbildung ist, wie die Praxis lehrt, ein wechselndes. Aus den ganzen Produktuntersuchungen geht weiter hervor, daß der Olefinanteil in den einzelnen Fraktionen eines Syntheseproduktes durchweg in Richtung der höher siedenden Fraktionen abnimmt. Diese Feststellung läßt sich so erklären, daß für die Anteile mit zunehmender Kettenlänge eine zunehmende Verweilzeit im Ofen vorgelegen hat, und damit auch die Möglichkeit zur Hydrierung grösser gewesen ist.

Die wichtigste der Teilreaktionen der Kohlenwasserstoff-Synthese "die CH_2 -Polymerisation" wird beherrscht:

- 1) von der Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung,
- 2) von den Reaktionsgeschwindigkeiten der kettenbrechenden Reaktionen.

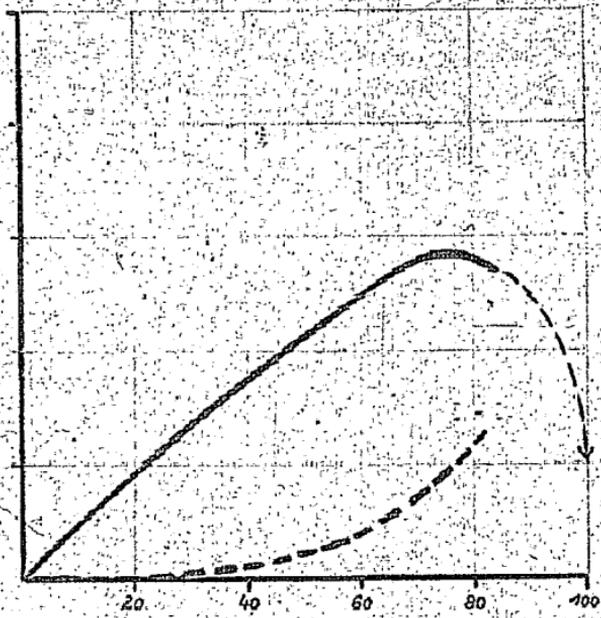
Die Geschwindigkeit der CH_2 -Bildung und die Konzentrationsverhältnisse, in denen Methylen bei der Synthese auftritt - und dadurch die CH_2 -Polymerisation - werden durch die Faktoren Synthesegas-Zusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Synthesedruck beherrscht. Die Paraffinbildung geht unter Druck sehr weit, erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gibt dünnere Produkte, und man macht weiter die Beobachtung, daß mit steigender Temperatur das Syntheseprodukt sich in Richtung Niedrigsiedendes verschiebt und umgekehrt mit fallender Temperatur in Richtung Paraffin.

28000

00086

Kontakt Rohr $\phi = 15$ Kontakt 3930 Temp. $129 - 206^\circ$

— un gesättigter CO, CO_2 , CH_4 .
- - - gesättigter CO zu flüchtige H_2O .



% Gesamt CO-Umsatz

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktzusammensetzung		
			flüchtige KW		Paraffine %
			35-200°C %	200-320°C %	
Ofen Nr. 1, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 185-191 Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	46.4	35.6	18
Ofen Nr. 12, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 170° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	29.5	33.2	37.3

Die Synthese in der Praxis bei einer bestimmten Temperatur durchzuführen, ist nicht möglich, da die Aktivitätsverhältnisse eines Kontaktes bei einer Temperatur nicht konstant bleiben. Man ist dadurch gezwungen, mit der Temperatur im Laufe der Zeit höher zu gehen. Die Folge davon ist, daß sich die Zusammensetzung des Syntheseproduktes während der Kontaktlaufzeit etwas ändert.

Das bei der Synthese primär entstehende Methylen polymerisiert nicht völlig zu Ketten, sondern geht auch teilweise in Methan über. Ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung und die der Methylenpolymerisation temperaturunabhängig sind, ist auch die der Methanbildung temperaturunabhängig. Wird die Geschwindigkeit der CH₄-Bildung gleich der Geschwindigkeit der CH₂-Bildung, so wird die Sabatier'sche Methanreaktion als Grenzfall der eigentlichen Kohlenwasserstoff-Synthese erreicht. In diesem Zusammenhang interessiert ganz allgemein: Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung, oder wie verteilt sich das umgesetzte CO mit wachsendem CO-Umsatz auf höhere Kohlenwasserstoffe und Methan? Die Verteilung wurde an Hand von CO-Bilanzen bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in nebenstehender Figur dargestellt.

Diese Daten sind an frisch eingebauten Kontakten während der ersten 14 Tage Laufzeit festgestellt worden.

Beim Arbeiten in Kontaktöfen mit einwandfreier Wärmeabfuhr ist das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan lediglich von der Größe des CO-Umsatzes und der Aktivität der Kontakte abhängig. Ist dagegen die Wärmeabfuhr des Kontaktofens nicht einwandfrei, so kommt noch dieser Faktor hinzu.

Zum Abschluss der Betrachtungen sei auf den Einfluss der Faktoren: Synthesegaszusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit und Synthesedruck, den diese auf das Syntheseprodukt ausüben, eingegangen:

Der Einfluss dieser Faktoren muß bei Richtigkeit der gemachten Annahmen unter der Voraussetzung, daß diese bei ein- und demselben Kontakt und derselben Temperatur studiert werden, folgender sein:

- 1) Je mehr Inerte das Synthesegas enthält, umso mehr Niedrigsiedendes muß bei der Synthese anfallen.
- 2) Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit muß ebenfalls in Richtung Niedrigsiedendes zielen. Gleichzeitig muß der Olefingehalt wachsen.
- 3) Steigerung des Arbeitsdruckes muß in Richtung Paraffine wirken.

Diese Ableitungen decken sich vollständig mit den Beobachtungen der Praxis.

Zu 1: Auf Grund unserer Versuche sowie aus den durch die Literatur bekannt gewordenen kann gesagt werden: Je mehr das Synthesegas vom theoretischen Verhältnis $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ zu Gunsten von H_2 abgewandelt wird, umso olefinärmer wird das Produkt, und umso mehr Niedrigsiedendes fällt bei der Synthese an (Grenzfall ist reine Methanbildung). Steigerung im CO-Gehalt bewirkt olefinreicher und bis zu einem gewissen Grade paraffinreichere Produkte.

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktzusammensetzung				Paraffine %
			35- 200°C %	Brom- vor- brauch	200- 320°C %	Brom- vor- brauch	
Ofen Nr. 6, Kontakt: 3930 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Wassergas	1 : 1.2	30.4	(72.0)	22.6	(33.0)	47
Ofen Nr. 6, Kontakt 3930 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	51.0	(33.8)	37.0	(10.0)	12

Zu 3f Die unter Druck anfallenden Paraffine unterscheiden sich ihrer Natur nach kaum von den bei der drucklosen Synthese anfallenden. Ein Arbeiten unter Druck begünstigt vor allem mengenmäßig die Paraffinbildung. Vermehrte Paraffinbildung bei der Kohlenwasserstoff-Synthese unter Druck ist so gut wie ausschliesslich dem erhöhten Druck zuzuschreiben und ist weniger von der Natur der Kontakte abhängig.

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die z.Zt. im Laboratorium laufenden Arbeiten sind darauf abgestellt:

- 1) Die Temperaturabhängigkeit des Syntheseprozesses möglichst vollständig zu erfassen, und
- 2) den Einfluss des Druckes auf die Art der Produkte zu bestimmen.

Zu 1: Es sind Versuche im Gange, für Kontakte bestimmter Aktivität bei gegebenem CO-Umsatz die Aufteilung in Methan und flüssige Produkte zu bestimmen. Wir hoffen so, die Kurve der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, von der wir einen Teil schon im vorliegenden Bericht zeigen konnten, vollständig festzulegen, da wir durch die Berieselung mit Öl in der Lage sind, auch bei hohen Temperaturen und aktiven Kontakten ein "Durchgehen" der Reaktion zu vermeiden.

Dann soll, ebenfalls in Zusammenhang mit den Berieselungsversuchen, die grösste technisch brauchbare Rohrweite, bei der noch eine vollständige Beherrschung der Temperaturen möglich ist, mit und ohne Aussenkühlung, gesucht werden.

Zu 2: Die Syntheseveruche unter Druck sollen vor allem die Frage klären: Gibt es spezielle Paraffinkontakte, oder ist die Menge des bei der Synthese erzeugten Paraffins lediglich eine Frage der Synthesebedingungen?

Daneben werden bei der Drucksynthese vor allem auch die Eisenkontakte auf ihre Eignung zur Benzinsynthese geprüft.

Ausserdem laufen noch Versuche, die erprobten Co-Kontakte mit Zusätzen auf Kieselgur weiter zu verfestigen. Z.Zt. werden 2 Wege verfolgt:

- 1) Verfestigung durch mechanische Verarbeitung,
- 2) Verfestigung durch Zusatz von Bindemitteln.

Die halotechnischen Vorzucht

Übersicht über die halotechnische Versuchsanlage

Die Versuchsanlage umfasst a.Zt. 17 Synthesöfen verschiedener Größe und Konstruktion:

- 1 Plattenofen für drucklosen Betrieb (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 470 ltr. Kontaktraum),
- 1 Plattenofen für die Drucksynthese bis 20 atü (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (4,5 m hoch, Rohre mit 14 mm l.W., Kontaktraum 40 ltr.),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (9,5 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 26 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 2 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (4,5 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 6 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (1 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 3 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 20 atü liegend (1,5 m lang, 16 Rohre mit 15 mm l.W., 3,1 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (1,5 m hoch, 159 Rohre mit 6 mm l.W., 6,5 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü, bei dem der Kontakt in 8-mm-Rohren in 5 Stagen zu je 30 cm Höhe angeordnet ist, mit Vorrichtung zur Gas- und Produktprobenahme hinter jeder Etage.

Bei sämtlichen Öfen wird die Reaktionswärme an unter Druck verdampfende Flüssigkeit abgeführt. Da bei der geringen Größe der Öfen - mit Ausnahme eines 470 ltr.-Plattenofens und eines 150 ltr.-Röhrenofens - die Reaktionswärme infolge der verhältnismäßig grossen

Abstrahlung nicht ausreicht, um die notwendige Temperatur aufrecht zu erhalten, sind alle Öfen mit einer Vorrichtung zum Einblasen von Dampf in das Kuhlsystem ausgerüstet. In die Dampfleitung sind automatische Regler eingebaut, die im Stande sind, die Ofentemperatur auf $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten (siehe Abbildung Seite 34).

Die Plattenöfen sind mit Dampfsammler versehen, während bei den Röhrenöfen zur Vereinfachung der Apparatur die Trennung zwischen Wasser und Dampf in den Öfen selbst verlegt wurde. Dabei ist der Kühlmantel nur s.T. ($\frac{3}{4} - \frac{9}{10}$) mit Wasser gefüllt und der Kontakt muss so eingebracht werden, dass kein Katalysator oberhalb des Kühlwasserstandes liegt.

Die beiden Plattenöfen stellen Teile der üblichen Plattenofengröße dar; einer ist für die Drucksynthese in ein druckfestes Rohr eingesetzt.

Sämtliche Öfen sind mit indirekter Restgas-Kühlung und A-Kohlenanlage zur Absorption des Gasbenzins und des Gasols ausgerüstet. Die indirekte Kühlung erfolgt in 3 Stufen: Hochsiedendes mit Dampfkühlung, danach Warwasserkühlung und als letztes die gewöhnliche Kaltwasserkühlung. Die ersten beiden Stufen sind in beiliegender Skizze ^{Seite 37} wieder gegeben. Die A-Kohleabsorption ist so gross bemessen, dass das Gas jeweils 8, bei den kleineren Öfen 12 Stunden durch ein und dasselbe Absorptionsgefäß gefahren werden kann. Als Adsorptionskohle wird Supersorbon A von I.G. Leverkusen verwendet.

Synthesogas und Gasreinigung

Als Synthesogas stehen zur Verfügung:

- 1) Ein auch anderweitig im Werk benötigtes, teilweise konvertiertes Kokswassergas unter 240 atü Druck mit etwa 4 mg S/m^3 und einem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis wie 1 : 2.5. Dieses Gas wird in der Versuchsanlage mittels Ancho aus einem Pattenhausen-Generator bei 100°C

und anschließend mit M-Kohle bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen Endgehalt an Schwefel von unter $0,1 \text{ mg/m}^3$ gereinigt.

- 2) Ein aus Braunkohlenbriketts durch Vergasen mit Sauerstoff und Dampf bzw. Kohlensäure erzeugtes Gas, dessen $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis durch die Fahrweise des Generators beliebig verändert werden kann. Im allgemeinen wurde ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von 1 : 2 eingestellt. Das aus dem Generator abziehende Gas passiert nach einer Grobreinigung von H_2S durch die Generatorasche eine Alkaid-Anlage zur Entfernung der Kohlensäure und wird dann mit Generatorasche bei 100°C und anschließend mit Zinkoxyd bei 400°C auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gebracht. Außerdem steht ein Cowper zur Reinigung des Gases durch Erhitzen auf hohe Temperaturen zur Verfügung. Mit dieser Anlage können bis $500 \text{ Nm}^3 \text{ Gas/h}$ geliefert werden.

Weitere Synthesegase können durch Mischen von Betriebsgasen, z.B. Winkler-Mullwassergas und H_2 -Wasserstoff, hergestellt werden.

In allgemeinen wird in der Versuchsanlage das oben erwähnte Koks gas benutzt, da dieses in stets gleichbleibender Zusammensetzung und Reinheit und unter Druck zur Verfügung steht.

Die Synthesegas-Analysen sind:

		Synthesegas aus :	
		Koks	Braunkohle
CO_2	%	0,8	7,8
H_2	%	70,0	60,0
CO	%	28,0	30,0
CH_4	%	0,4	2,0
H_2	%	0,8	0,2
S	mg/m^3	< 0,1	< 0,1

Der Wasserstoffüberschuß des Koks-Synthesegases über das $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis wie 1 : 2 hinaus wird für die Ausbeuteberechnung als Inertgas betrachtet, so daß sich für dieses 15 - 16 % Inerte ergeben.

Für die Reduktion und die Regeneration der Kontakte wird ein technisches CO-freies 96%iges Wasserstoffgas (Rest Methan und Stickstoff) benutzt, das über Zinkoxyd bei 400°C bis auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gereinigt wurde.

Als Spülgas stand Linde-Stickstoff zur Verfügung. Da dieser jedoch 0.5 - 1% Sauerstoff enthält, wurde er vor Gebrauch bei ca. 400°C über Kupferoxyde geleitet und dadurch vollkommen von Sauerstoff befreit (siehe Abbildung Seite 38).

Katalysatoren und Reduktion

Es wurde bisher hauptsächlich mit Co-ThO₂-Kontakten auf Kieselgur in verschiedenen Mischungsverhältnissen und mit Co-ThO₂-MgO-Kontakten auf Kieselgur gearbeitet. Daneben wurden Co-Kontakte mit anderen Aktivatoren wie ZnO, MgO, Al₂O₃ erprobt. Über die Herstellung der einzelnen Katalysatoren wird an anderer Stelle berichtet. In die Öfen der Versuchsanlage wurden nur solche Kontakte eingebaut, die sich vorher im Laboratorium bewährt hatten.

Die auf Kieselgur gefüllten Katalysatoren sind sehr weich, besonders bei einem Co-Kieselgurverhältnis von 1 : 2, und überstehen deshalb die starke mechanische Beanspruchung beim Einfüllen in die Öfen nur schlecht. Ein Teil des Kontaktes zerfällt dabei, so daß der Widerstand des Ofens zu gross und bei Röhrenöfen in den einzelnen Röhren verschieden wird. Es wurde daher versucht, dem Kontakt eine grössere mechanische Festigkeit zu geben und ausserdem eine möglichst gleiche Korngrösse zu erreichen. Pressen des Katalysators in Pillen wird allen diesen Anforderungen gerecht, bedeutet jedoch einen Mehraufwand an Katalysatormetall (3 mm-Pillen haben ein Schüttgewicht von etwa 1.0 gegenüber 0.3 - 0.4 bei einfach getrocknetem Kontakt) der durch erhöhte Zugabe von Kieselgur bis jetzt nicht ausgeglichen werden konnte, weil sich stark kieselgurhaltige Kontakte nur sehr schwer pressen lassen. Ausserdem bedingt der Kieselgurgehalt bei der geringen möglichen Grösse der Presslänge einen grossen Verschleiss an den Stempeln und Matrizen der Pressen.

Die besten Ergebnisse wurden erzielt durch leichtes Vorpressen, Brechen und Ausziehen einer engen Fraktion (2-5 mm Korngrösse). Der fertige Kontakt hat dann ein Schüttgewicht von 0.6-0.7. Der höhere Preis des Kontaktes infolge der grösseren Kobaltdichte wird zum mindesten teilweise durch erhöhte Lebensdauer dichter Katalysatoren ausgeglichen. Mit diesem Kontakt gelingt es leichter, im Röhrenofen gleiche Gasverteilung auf die einzelnen Rohre zu erzielen.

Die Reduktion der Kontakte wurde zunächst im Synthesofen selbst durchgeführt, und zwar bei Temperaturen von 280-300°C. Dabei war allerdings die Reduktionsdauer sehr lang; sie betrug im allgemeinen 3-4 Tage. Um die notwendige Temperatur zu erreichen, wurde bei den Plattenöfen der Wasserstoff entsprechend vorgeheizt und das Kühlsystem entleert, während bei den Röhrenöfen der Kühlmantel mit einem Gemisch von 75% Diphenyloxyd und 27% Diphenyl gefüllt wurde, das dann elektrisch beheizt wurde.

Später wurde dazu übergegangen, die Kontakte ausserhalb der Synthesofen zu reduzieren. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuss bei etwa 400°C zu arbeiten. Die Reduktionsdauer schwankt dann je nach Kontakt zwischen 30 und 60 Minuten. Kontakte mit grösserer Dichte brauchen etwas längere Reduktionszeiten (bei sonst gleichen Bedingungen).

Auf Seite 40 ist die verwendete Reduktionsapparatur dargestellt. Bei A wurden 5.5 ltr. Kontakt eingefüllt und auf dem 1 mm-Sieb B gleichmässig (in 110 mm hoher Schicht) verteilt. Nach Spülen des Apparates mit Stickstoff wurden bei C etwa 100 m³/h Wasserstoff von 400°C eingeleitet. Der Wasserstoff verlässt den Apparat bei D. Der Gasaustritt ist durch ein Blech abgeschirmt, so dass beim Abkippen des Kontaktes keine Kontaktkörner in die Abgasleitung gelangen können. Ist die Reduktion beendet, so wird der Apparat mit Stickstoff gespült und der Kontakt nach Öffnen des Schiebers E durch Kippen des Siebes B um die Achse F in den Vorratsbehälter G gebracht. Dort wird der Kontakt mit Stickstoff bis auf etwa 50°C gekühlt und dann unter Kohlensäure aufbewahrt.

Der verwendete Wasserstoff enthält:

H ₂	96%
CH ₄	2%
N ₂	2%

und ist absolut schwefelfrei und trocken.

Die besten Katalysatoren wurden erzielt, wenn der Kontakt mit einem geringen Wassergehalt zur Reduktion kam; ganz trockener Kontakt gab schlechte Resultate nach der Reduktion.

Es wird in dünnen Kontaktschichten gearbeitet, um den Katalysator nicht zu lange der verhältnismässig hohen Reaktionstemperatur auszusetzen. Längere Einwirkung hoher Temperatur ist für den Kontakt sehr schädlich. Ein Kontakt, der nach Reduktion unter optimalen Bedingungen eine Flüssigaussteute von 105 g/m³ CO + 2 H₂ in einer Stufe brachte, gab, als er 12 Stunden bei 400°C reduziert worden war, nur 65 g Primärprodukt je m³ durchgesetztes Idealgas.

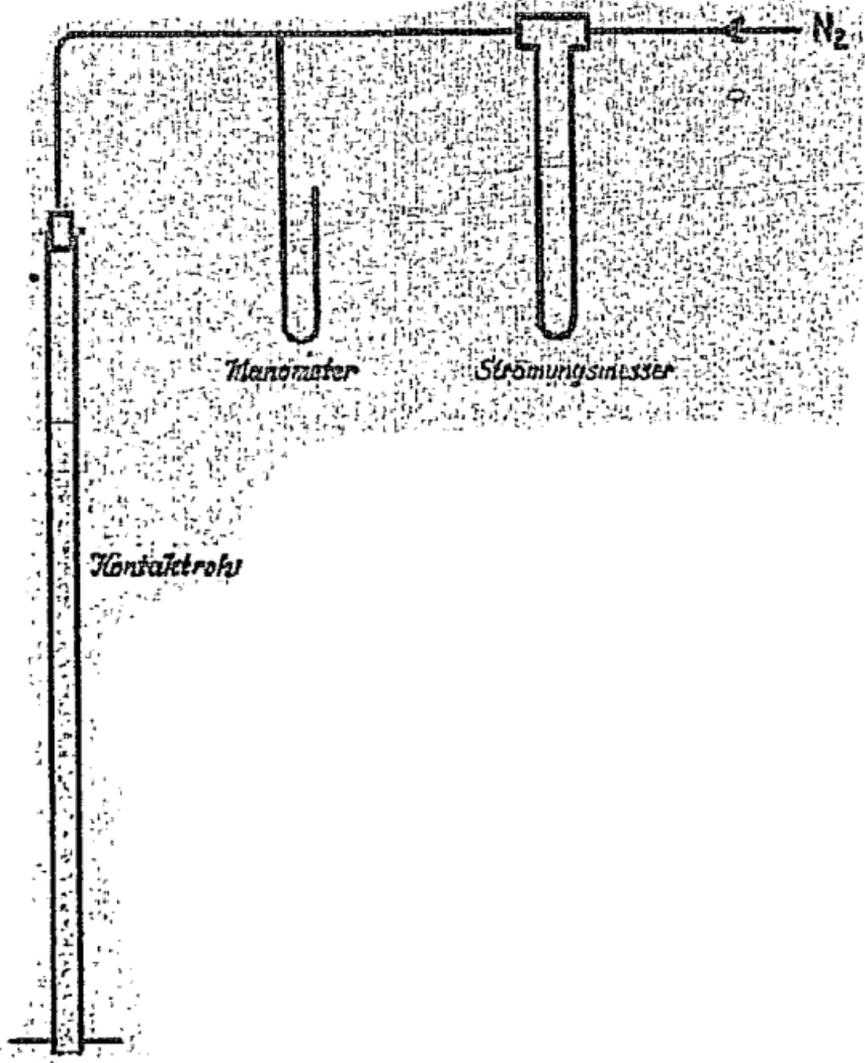
Die Reduktion wird also nach 2 Methoden vorgenommen:

- 1) Im Synthesofen bei 280 - 300°C, 3 - 4 Tage lang, oder
- 2) in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuss bei 400°C 20 - 60 Minuten lang.

Ein Unterschied in der Wirksamkeit der nach diesen beiden Verfahren reduzierten Kontakte konnte nicht festgestellt werden.

Füllen und Entleeren der Öfen

Bei den Plattenöfen und bei den grösseren Röhrenöfen (mit über 30 ltr. Kontaktkinhalt) ruht der Katalysator auf Sieben, die den ganzen Ofenquerschnitt ausfüllen, während bei den kleineren Röhrenöfen jedes einzelne Kontaktrohr mit einer Siebplatte abgeschlossen ist, so dass die Rohre gegebenenfalls auch einzeln zwecks Probenahme entleert werden können.



Das Einfüllen reduzierten Kontaktes geschieht in einer CO_2 -Atmosphäre. Katalysatoren, die nach der Reduktion mit Kohlen- säure behandelt waren, konnten zwar im allgemeinen eine nicht zu lange Berührung mit Luft ohne Schädigung aushalten doch wurde immer streng darauf geachtet, dass reduzierter Kontakt möglichst nur in H_2 - oder CO_2 -Atmosphäre umgefüllt wurde.

Bei den Röhrenöfen muss jedes Rohr einzeln mit Katalysator gefüllt werden, da ja, wie oben beschrieben, die Rohre nicht bis zum oberen Rand gefüllt werden können.

Um die mechanische Beanspruchung des Kontaktes beim Ein- füllen in die Öfen (besonders bei grosser Schichtlänge) zu mildern, wurde versucht, den Ofen vor der Kontakteinfüllung voll Benzin zu füllen und dann erst den Kontakt einzubringen. Infolge ihres hohen Kieselgehaltes saugen jedoch die Kontakte an der Trennungsschicht Benzin Gas soviel Flüssigkeit an, daß sich Brücken bilden und der Kontakt nicht mehr in die Rohre hineinrutscht.

Nach dem Füllen wird der Widerstand eines jeden Kontaktroh- res gemessen. Diese Messung geschieht mit nebenstehender Messanord- nung dadurch, dass die gleiche Menge Stickstoff durch das Rohr ge- schickt wird wie später Synthesegas. Der dabei entstehende Druck wird gegen Atmosphärendruck (der Ofenausgang ist ebenfalls mit der Atmosphäre verbunden) gemessen. Die sich hierbei ergebenden Unter- schiede, die mitunter 5 - 10%, bei gleichmässig geformten, mecha- nisch widerstandefähigen Kontakten etwa 3% betragen, werden dann durch Einfüllen von Quarzsand in die einzelnen Rohre ausgeglichen. Der Widerstand eines Ofens mit Kontaktfüllung von 1 m Höhe beträgt im allgemeinen 150 - 250 mm WS. Im Betrieb sind die Widerstände nicht so hoch, wie die nach obigem Verfahren gemessenen, weil das Synthesegas nur eine Dichte von etwa 0.45 hat, gegenüber 1.25 von Stickstoff.

Das Entlösen der Öfen geschieht durch einfaches Entfernen der Siebblocke, auf denen der Kontakt ruht. Es ist zweckmäßig, etwa auf dem Katalysator befindliches Paraffin vor dem Entlösen weitgehend zu entfernen. Der Kontakt rutscht dann leichter aus dem Ofen heraus.

Arbeitsweise

Um die vorhandenen Öfen für verschiedene Kontakte und verschiedene Versuchszwecke besser ausnutzen zu können, wurde im allgemeinen in einer Stufe gearbeitet, da die in 2 Stufen erhältlichen Ausbeuten hieraus leicht geschätzt werden können. Einige Versuche wurden jedoch auch in mehr als einer Stufe gefahren.

Schon gleich zu Beginn der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass die Katalysatoren im Anfang ihrer Laufzeit dazu neigen, besonders viel Methan zu bilden, was fast immer zu kontaktschädigenden Überhitzungen führte. Es wurde deshalb die Ofentemperatur beim Anfahren ziemlich niedrig gewählt (160 - 165°C) und später ausserdem mit etwa $\frac{1}{3}$ der normalen Gasmenge angefahren. Die Eingangsgasmenge wurde dann so gesteigert, dass nach 6 - 10 Stunden die normale Belastung (100 m³/m³ Kontakt/h) erreicht war.

Bei allen Versuchen wurde in dem Maße, wie die Aktivität des Kontaktes nachliess, die Reaktionstemperatur gesteigert, die Belastung aber konstant gehalten.

Besonders Kontakte, die im Syntheseofen selbst reduziert und im Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur abgekühlt wurden, neigen in den ersten Betriebsstunden stark zu übertriebener Bildung von Methan, was leicht zu schädlichen örtlichen Überhitzungen führen kann. Es wurde deshalb in diesen Fällen besonders vorsichtig, d.h. bei besonders niedriger Temperatur, angefahren. Mit Kohlensäure getränkte Kontakte zeigen diese Erscheinung nicht, können also mit höherer Temperatur (bis 175°C) angefahren werden.

Ebenso wurde beim Anfahren unter Druck die Beobachtung gemacht, dass am Anfang viel Methan gebildet wird. Bei Druckversuchen wurden deshalb die Kontakte die ersten Betriebstage meist drucklos betrieben. Dann konnte ohne erhöhte Methanbildung auf Druck übergegangen werden. Dabei musste allerdings die Ofentemperatur etwas zurückgenommen werden, weil unter Druck die optimale Betriebstemperatur um durchschnittlich 5 - 10°C niedriger liegt als bei drucklosem Betrieb.

Regeneration der Katalysatoren

Die Regeneration der Katalysatoren wurde durch Wasserstoffbehandlung sowie durch Extraktion mittels Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Wasserstoffbehandlung kann schon bei Synthesetemperatur vorgenommen werden. Dabei wird der größte Teil des auf dem Kontakt befindlichen Paraffins aufgespalten, und zwar zu Methan und Mittelöl. Z.B. wurde ein Co-ThO₂-MgO-Kontakt nach 48 Betriebstagen, als die Ausbeute auf 70 g/m³ CO + 2 H₂ gefallen war, 3 Tage lang bei Synthesetemperatur (ca. 200°C) mit Wasserstoff behandelt. Dabei wurden 475 g = 44% des Kontaktgewichtes an Öl gewonnen. Der Rest des im Kontakt enthaltenen Paraffins war zu Methan gespalten worden. Nach der Regeneration wurde der Kontakt 8°C unter der am letzten Tage vor der Wiederbelegung gefahrenen Temperatur wieder angefahren und brachte nach kurzer Zeit wieder 100 g/m³ Idealgas. Man kann aber auch bei höheren Temperaturen arbeiten (die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen bis 370°C). Dann erhält man einen Teil des Paraffins in seiner ursprünglichen Form, während der Rest ebenfalls gekrackt wird. Diese Arbeitsweise erfordert ziemlich lange Zeit, besonders wenn bei Synthesetemperatur regeneriert wird (in diesem Falle 2 - 3 Tage).

Die Extraktion mittels Lösungsmitteln kann dagegen in 6 - 8 Stunden erledigt werden. Kontakte, die viel Paraffin lieferten, wur-

den hauptsächlich nach diesem Verfahren regeneriert, weil dabei das gesamte Paraffin in unzersetzter Form anfällt, so dass eine einwandfreie Erfassung der gesamten Reaktionsprodukte möglich ist. Ein guter Benzinkontakt kann nach 50 Betriebstagen unter gewöhnlichem Druck 150% seines Gewichts an Paraffin enthalten.

Die Extraktion des Kontaktes wurde meist mit Xylol, bei einigen Versuchen auch mit einer Fraktion des Syntheseproduktes bis 150°C vorgenommen. Das Lösungsmittel wurde entweder flüssig in den Ofen gegossen und dort auf etwa 120°C erwärmt oder in den 120°C heissen Ofen hineindestilliert, wobei es am Kontakt kondensiert und das Paraffin herauslöst. Bei letzterem Verfahren wird die Apparatur etwas komplizierter, doch kommt man mit einer geringeren Menge Lösungsmittel aus.

In vielen Fällen wurde auch so gearbeitet, daß das nach der Paraffinextraktion im Kontakt verbleibende Xylol mit einer bis 100°C siedenden Fraktion des Syntheseproduktes wieder entfernt wurde. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das verhältnismässig teure Xylol restlos wiedergewonnen werden kann und nicht in das Syntheseprodukt gelangt.

Ein Unterschied in der Regenerationswirkung auf den Katalysator konnte zwischen den angewandten Verfahren nicht festgestellt werden.

Bei drucklosem Betrieb muss nach 50 - 60 Betriebstagen zum ersten Mal regeneriert werden (ausgenommen bei Kontakten, die viel Paraffin liefern). Bei Drucksynthese sind die Zeiten bis zur ersten Regeneration vielfach länger, vermutlich weil ein grösserer Teil des Syntheseproduktes flüssig im Ofen vorhanden ist, der das Paraffin fortlaufend aus dem Kontakt herauslöst. Mit zunehmender Betriebsdauer werden die Fahrperioden zwischen 2 Regenerationen immer kürzer, wahrscheinlich, weil das Hartparaffin nicht restlos aus dem Kontakt entfernt werden kann.

100000
00102

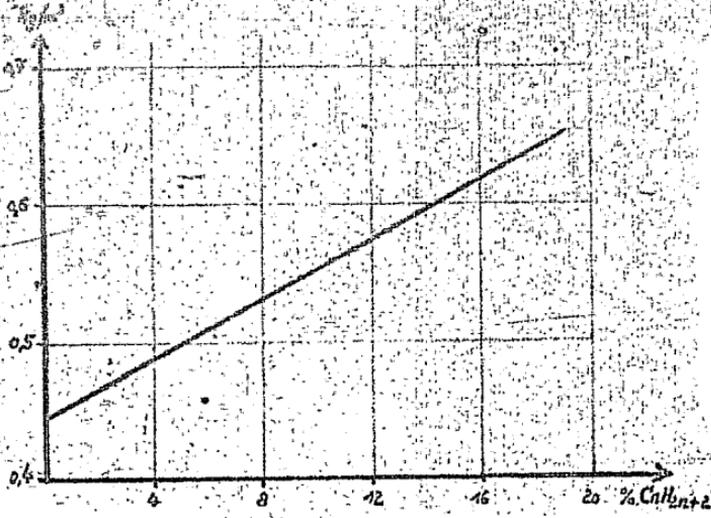
Betriebskontrolle

Alle Ofen sind mit Widerstandsthermopyestern zur Messung der Wassertemperatur (zur Kontrolle der Mangner) sowie mit 1 - 9 Thermoelementen im Kontaktraum ausgestattet. Als Fahrtemperatur wird immer die Kontakttemperatur angegeben. Der Kontakt ist durchschnittlich $5 - 7^{\circ}\text{C}$ heißer als das Wasser. Betriebmäßig würde die Verfolgung des Dampfdruckes genügen; im Versuchsbetrieb wird, wenn auch praktisch nach dem Dampfdruck gefahren wird, doch eine Nachkontrolle der wirklichen Kontakttemperaturen für unerlässlich gehalten.

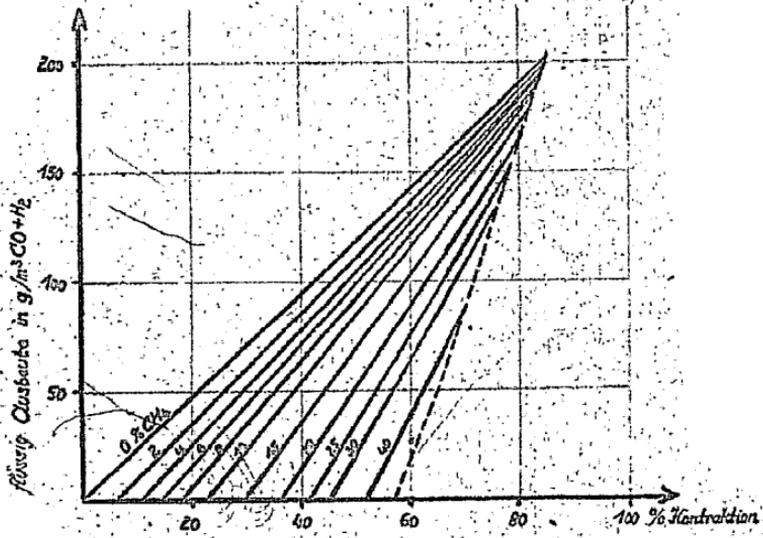
Die Messung der Gasengen geschieht bei größeren Mengen durch Messschiben, die an Ringswagen angeschlossen sind, und bei kleineren Mengen mittels Gasuhren. Für Druckversuche werden Trockengasuhren verwendet, die in ein druckfestes Gehäuse eingesetzt sind und durch ein Schauglas abgelesen werden können (siehe Seite 46). Diese Anordnung hat sich außerordentlich gut bewährt. Es können so bei Drucken bis 25 atü Gasengen von $0.02 - 70 \text{ l}^3/\text{h}$ einwandfrei gemessen werden.

Es ist vor allem für den Betrieb von größter Wichtigkeit, rasch zu erkennen, wie die Ausbeute ist. Erstens werden dadurch lange Anlaufzeiten vermieden, und zweitens bemerkt man sofort, wenn der Ofen zu hohe Temperatur hat, d.h. zuviel Methan bildet, was außer hohem Vergasungsverlust auch stets kontaktschädigend wirkt. Es wurde daher eine Methode zur Schnellbestimmung der Ausbeute eines Ofens entwickelt. Dieses Verfahren liegt die Überlegung zu Grunde, dass die Menge des gebildeten Methans und die Menge der entstandenen höheren Kohlenwasserstoffe (berechnet in g/m^3 ungesättigtes $\text{CO} + \text{H}_2$) einander zu 203 g/m^3 ergänzen müssen. Man kann also aus dem Methangehalt des Endgases leicht die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen berechnen, wenn man außerdem den Umsatz in Rechnung setzt. Ein Maß für den Umsatz gibt die Kontraktion. Aus diesen Angaben kann mit Hilfe des beiliegenden Karvenblattes (s. Rückseite) leicht die Ausbeute mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Beispielsweise ist

20.100



Umsatz von Synthesegas (15% Inerte) zu C_2H_6 und Methan.



beim Versuch am 22.2.1939 mit Kontakt 4194 (Co-ThO₂-MgO auf Kieselgur) die Kontraktion gemessen zu 54.8%, und der Methangehalt des Endgases durch Analyse bestimmt zu 9.1%. Nach dem Diagramm müßte die Ausbeute 106 g/m³ CO + 2 H₂ betragen, gefunden wurden 101.8 g/m³ Idealgas. Die Differenz dürfte das im Kontakt festgehaltene Paraffin sein.

Um den Methangehalt des Endgases schneller als durch normale Gasanalyse zu erhalten, wurde dazu übergegangen, die Dichte des Gases und daraus den Methangehalt zu bestimmen. Dies wurde durch möglich, daß das Synthesegas in sehr gleichmäßiger Zusammensetzung zur Verfügung steht. Die Umrechnung der Dichte in CH₄-Gehalt des Abgases geschieht auf graphischem Wege mittels einer empirisch festgestellten Kurve (nebenstehend). Es hat sich herausgestellt, dass zur genauen Beurteilung und Überwachung der einzelnen Versuche die Aufstellung von Stoffbilanzen unerlässlich ist. Daher wurden für jeden Ofen täglich genaue Bilanzen gerechnet (z.B. beiliegende Bilanz für Ofen 8 vom 27.1.1939).

Die Unterbilanz bei Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht dem Gasöl, das bei der Bilanz nicht erfasst wird, sowie dem vom Kontakt festgehaltenen Paraffin.

Versuchsergebnisse

a) Produkte

Die erhaltenen Produkte haben bei guten Co-ThO₂-Kontakten folgende Zusammensetzung:

	drucklos	5 - 20 atü
Siedebeginn	35°C	35°C
bis 100°C siedend %	30	28
" 200°C " %	60	44
" 300°C - " %	85	70
spez. Gewicht bis 200°C	0.695	0.69
Alkohole im Produkt %	Spuren	Spuren
" " Reaktionswasser % ca.	1.0	3 - 7
Oktanzahl der Fraktion:		
bis 135°C) C.F.R.	50 - 55	30 - 35
" 190°C) Research Methode	40 - 47	25 - 30

Bei der Abscheidung der Produkte tritt gleichzeitig eine Teilfraktionierung ein. Die über 150°C siedenden Anteile kondensieren durch die Kühlung allein aus, während das niedriger Siedende dampfförmig in Gas bleibt und erst durch Absorption in A-Kohle gewonnen werden kann.

Mit steigendem Druck entstehen mehr sauerstoffhaltige Produkte, deren grösster Teil im Reaktionswasser gefunden wird. Im flüssigen Primärprodukt konnten nie mehr als Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen festgestellt werden.

Druck begünstigt die Bildung von Paraffin. Z.B. brachte ein spezieller Kontakt (Ko. 30) bei drucklosem Betrieb 8% Paraffinanteile im Produkt, während bei 12 atü 50% des Gesamtproduktes aus Paraffin bestanden. Auf die Art des Paraffins hat der Druck offenbar keinen Einfluss. Das mit Co-ThO_2 -Katalysatoren erhaltene Paraffin ist in siedendem Xylol ohne Rückstand löslich und schmilzt zu etwa 75 % bis 85°C . Die höher-molekularen Anteile schmelzen bei etwa 120°C .

Bei höherer linearer Geschwindigkeit entsteht weniger Paraffin als bei der normalen Fahrweise (siehe Seite 58).

b) Reduktion der Katalysatoren

Die ersten Ende 1937 aufgenommenen Versuche ergaben, dass man durch Reduktion bei $280 - 300^{\circ}\text{C}$ sehr aktive Kontakte erhalten kann. Es wurde daher zunächst bei solchen Temperaturen gearbeitet. Dabei erforderte aber die Reduktion verhältnismässig lange Zeit (3 - 4 Tage), was hauptsächlich deshalb als unvorteilhaft empfunden wurde, weil im Syntheseeofen selbst reduziert wurde. Die Versuche zeigten weiter, daß die Reduktion bei höherer Temperatur weniger aktive Kontakte lieferte, was auf die lange Kontaktschicht (1 - 2 m) und somit auf die lange Einwirkung hoher Temperatur zurückgeführt wurde. Um nun die Zeit, in der die Katalysatoren hoher Temperatur ausgesetzt sind, weiter zu verkürzen, muss-

te die Reduktion ausserhalb des Synthesoforns vorgenommen worden. Zu diesem Zwecke wurde der auf Seite 39 beschriebene Reduktionsapparat entwickelt. Es hat sich bei den Versuchen ergeben, daß die Reduktion am besten gelingt, wenn man in Schichten von nur 10 - 30 cm Höhe, bei etwa 400°C und mit grossem Wasserstoffüberschuß arbeitet. Die notwendigen Reduktionszeiten schwanken dann je nach Schichtdicke zwischen 20 und 60 Minuten.

Die Versuche waren sehr langwierig, weil die Wirksamkeit eines Katalysators nur durch einen Synthesoversuch festgestellt werden kann. Der Reduktionsgrad ist nicht im Stande, irgend einen Anhaltspunkt für die Aktivität des Kontaktes zu geben. Es hatten z.B. 2 Kontakte gleicher Herstellung, von denen der eine bei 400°C 40 Minuten und der andere bei 300°C 3 Tage reduziert worden war, verschiedene Reaktionsgrade (50 bzw. 20% des vorhandenen Kobalts lagen als Metall vor), jedoch vollkommen gleiche Aktivität.

Bei sinkoxydhaltigen Kontakten darf die Reduktionstemperatur nicht über 300°C gewählt werden, weil sonst die Aktivität stark leidet.

c) Gasreinigung- und Gasvergleichsversuche

Es ist bekannt, dass ein Wassergas, das aus Braunkohlen erzeugt ist, für die Benzinsynthese weniger geeignet sein kann als ein Kokswassergas. Diese Tatsache wurde durch unsere Versuche bestätigt. Das Braunkohlengas unserer kleinen Synthesegas-Versuchsanlage brachte bei unseren anfänglichen Versuchen durchschnittlich um 15% niedrigere Ausbeuten als das Koksgas, trotzdem gasanalytisch keinerlei Unterschied zwischen beiden Gasen festgestellt werden konnte. Es ergab sich dann weiter, daß auch die Art der Entschwefelung des Braunkohlengases einen Einfluss auf seine Brauchbarkeit für die Benzinsynthese hat. Ein mittels alkalischer Eisenoxydmasse bei 300°C entschwefeltes Braunkohlengas war trotz grösserer Schwefelreinheit um 12% schlechter als das

gleiches Gas, das bei 400 - 450°C mit Zinkoxyd gereinigt war, z. B. Kontakt 3/40 (Kontakt, auf Kieselgur).

	Kohngas	Braunkohlengas mit ZnO bei 400°C entschwef.	Braunkohlengas mit aktivierten Eisenpyritmasse bei 300°C entschwef.
Anorg. S mg/m^3	1	1	0.0
org. S mg/m^3	3	3	1
Ausbeute $\text{g/m}^3 \text{CO} + \text{H}_2$	95	81	69

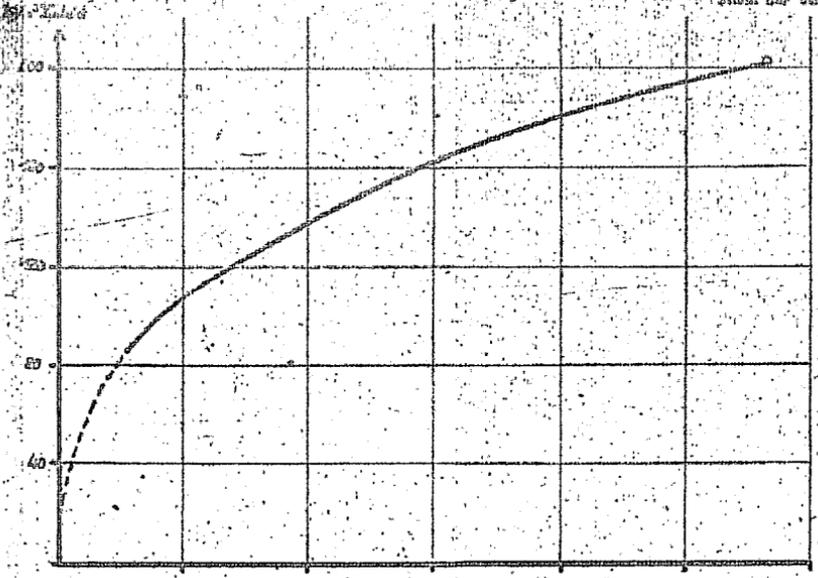
Aus diesen Vergleichsversuchen geht hervor, dass die Braunkohlengase ausser Schwefelverbindungen noch andere für die Synthese schädliche Substanzen enthalten können, die offenbar durch die bei der Entschwefelung durch Zinkoxyd angewandten höheren Temperaturen teilweise zerstört worden. Um diese Substanzen völlig zu zerstören, wurde das Gas nach der Schwefelreinigung auf Temperaturen von 1 000 - 1 100°C erhitzt und dann über den Synthesekontakt geleitet. Dabei ergab sich, daß das Gas durch diese Behandlung dem Kohgas völlig gleichwertig geworden war.

Durch aktive Kohle verschiedener Art waren die genannten Substanzen nicht genügend wirkungsvoll zu entfernen.

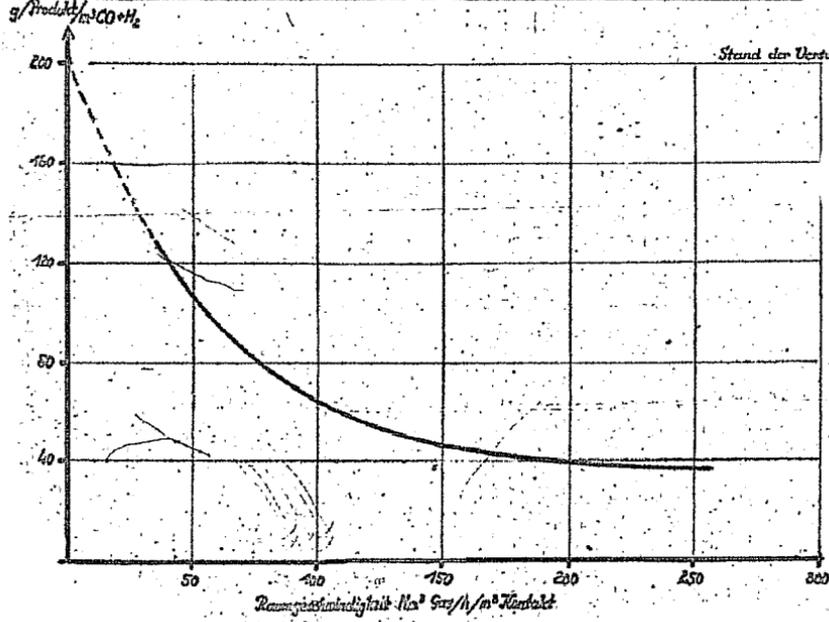
Die Versuche zur Ausglühung des Gases bei 1 000 - 1 200°C wurden auch in Grossversuchen in einem Cowper mit annähernd 1 000 m³ Stundenleistung vorgenommen. Das Ergebnis war nicht ganz so eindeutig wie im Laborversuch. Dieser Versuch konnte leider aus Zeitmangel nicht fortgesetzt werden; welchen Einfluss aber die unbekanntem Verunreinigungen des Gases besitzen, zeigte sich, als einmal aus Reparaturgründen eine Mischung aus Wasserstoff und Braunkohlengas aus anderer Quelle benutzt werden musste. Obgleich dieses Gemisch absolut schwefelfrei war, wurden in der technischen Versuchsanlage plötzlich nur noch die Hälfte der bisherigen Ausbeuten erzielt. Diese Erscheinung ging prompt zurück, nachdem nach einigen Tagen wieder auf das alte Synthesegas umgestellt werden konnte.

Graphische Darstellung des Einflusses der Raumgeschwindigkeit auf die Raumgeschwindigkeit

Stand der Versuche: 28.10.39



Spezifische Ausbeute in g/Prod.M³/m³CO+H₂ in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit.



Stand der Versuche: 28.10.39

d) Belastungsversuche

Um den Einfluss der Raugeschwindigkeit (N_m^3 Synthesegas pro m^3 Kontaktraum und Stunde) auf die Ausbeute und die Ofenleistung zu studieren, wurden viele Versuche mit wechselnder Belastung gefahren. Für diese Versuche, die im Mai 1938 in Angriff genommen wurden, stand zu Anfang ein verhältnismässig wenig aktiver Co-ThO₂-Kontakt zur Verfügung, der aber für diesen Zweck gewählt wurde, weil er in grösserer Menge und in gleichmässiger Beschaffenheit vorhanden war.

Die Versuche wurden sowohl drucklos als auch unter Druck in verschiedenen Öfen, jedoch nicht über 1.5 m Kontaktschichtlänge, durchgeführt. Als Synthesegas wurde in allen Fällen das auf Seite 33 beschriebene teilweise konvertierte Kokswassergas benutzt.

Die Ergebnisse, die aus Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen gewonnen wurden, stimmen sehr gut überein und sind in nebenstehenden Kurven zusammengefasst. Daraus ist zu ersehen, daß mit steigender Raugeschwindigkeit die spezifische Ausbeute (g/m^3 CO + 2 H₂) zwar absinkt, die Kontaktraumleistung (kg Primärprodukt/ m^3 Kontakt und Tag) jedoch zunimmt.

Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer bestehenden Syntheseanlage ist nun aber ausser der spezifischen Ausbeute die Kontaktraumleistung sehr wesentlich. Da nun die Kontaktraumleistung mit wachsender Raugeschwindigkeit steigt, müsste es möglich sein, durch Arbeiten bei höherer Belastung mit weni-ger Kontaktraum für eine bestimmte Produktion auszukommen.

Es wurde daher eine Syntheseanlage in 4 Stufen gebaut und seit Ende Januar in Betrieb genommen. Die einzelnen Stufen haben Kontakträume von 120, 40, 12 und 3 ltr. Die Raugeschwindigkeit ist den einzelnen Stufen angepasst und beträgt auf den gesamten Kontaktraum berechnet 125. Die Anlage liefert jetzt drucklos

135 - 140 g Primärprodukt mit Gasol je m^3 eingeführtes Idealgas, bei einer Kontaktraumleistung von 320 - 340 kg/m^3 Kontaktraum und T_{G_2} gegenüber 180 - 230 beim bekannten Betrieb in 1 - 2 Stufen. Z.Zt. läuft der Versuch weiter, um zu erproben, wie sich die höhere Raumgeschwindigkeit und Kontaktraumleistung auf die Lebensdauer auswirkt (siehe Schaltung des 4-Stufenversuches Seite 54).

Belastungsversuche in 4,5 m langen Ofen mit den nach den neuesten Erfahrungen hergestellten Co-Tho₂-MgO-Kontakten sind z.Zt. noch im Gange. Bisher wurde gefunden, daß bei Steigerung der Raumgeschwindigkeit von 100 auf 200 die Kontaktraumleistung auf das Doppelte steigt, während die spezifische Ausbeute praktisch gleich bleibt.

o) Versuche unter Druck

Die Versuche zur Drucksynthese wurden zunächst in einem Plattenofen (Plattenabstand 10 mm) durchgeführt. Der Ofen arbeitete bei drucklosem Betrieb durchaus einwandfrei und brachte mit den damaligen verhältnismässig wenig aktiven Kontakten Ausbeuten von durchschnittlich 70 g/m^3 CO + 2 H₂, erwies sich aber als völlig ungeeignet für die Drucksynthese. Schon bei 2 - 3 atü Druck war die Wärme nicht mehr zu beherrschen, so daß die Temperaturen durchgingen (es wurden Temperaturerhöhungen bis zu 80°C im Kontakt gemessen) und fast quantitativ Methan entstand. Vielleicht ist das frühzeitige Durchgehen des Ofens auf den wohl etwas zu grossen Plattenabstand von 10 mm zurückzuführen. Es wurde daraufhin versucht, die Wärmeabführung dadurch zu verbessern, daß dem Kontakt Eisenspäne beigemischt wurden. Selbst bei einem Verhältnis Kontakt : Eisendrehspänen = 1 : 3 konnte der Synthesedruck nicht über 2 - 3 atü gesteigert werden, ohne daß schädliche Übertemperaturen im Kontakt auftraten. Daraus ist zu ersehen, daß der Wärmetransport hauptsächlich durch das Gas und praktisch nicht durch die Kontaktmasse erfolgt.

Die Druckversuche wurden deshalb in die Röhrenöfen verlegt. Dort wird die Reaktionswärme einwandfrei abgeführt, so daß Übertemperaturen mit den normalen Betriebselementen nicht festgestellt werden konnten. Erst bei 10 atü Druck war bei den 15 mm-Röhrenöfen verstärkte Methanbildung zu beobachten, ohne daß jedoch Übertemperaturen gemessen werden konnten. Die meisten Druckversuche wurden deshalb bei 8 atü gefahren. In den 6-mm-Röhrenöfen war die Wärmeabführung so gut, daß bei Drucken bis zu 20 atü gearbeitet werden konnte. Die Ausbeuten liegen bei Drucken bis zu 8 atü 10 - 15% höher als bei drucklosem Betrieb. Es gelang leicht, 100 - 110 g/m³ CO + H₂ in einer Stufe zu erreichen bei einem Methangehalt von 8 - 10% im Restgas.

Mit steigendem Arbeitsdruck steigt auch der Anteil an Paraffin im Produkt: Bei guten Benzinkontakten wurden im drucklosen Betrieb 5 - 8% des Gesamtproduktes als Paraffin (Kp > 320°C) erhalten, während bei 8 atü bis zu 25% und bei 20 atü bis zu 35% des Anfalls aus Paraffin bestanden (siehe auch Seite 57, Rückseite).

Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, die bei drucklosem Betrieb nur spurenweise auftreten, steigt ebenfalls mit dem Arbeitsdruck. Es handelt sich bei diesen Substanzen zum weitestgrößten Teil um Alkohole, hauptsächlich um Methyl- und Äthylalkohol. Diese finden sich fast ausschliesslich im Reaktionswasser. Im Frischprodukt konnten nur Spuren (unter 1%) sauerstoffhaltiger Verbindungen, hauptsächlich Alkohole, festgestellt werden. Das Reaktionswasser enthielt bei Betrieb unter 8 atü durchschnittlich 1% Methyl- und 3% Äthylalkohol; die entsprechenden Zahlen bei 20 atü sind 2 und 5%.

f) 2-Stufen-Fahrweise

Um die vorhandenen Öfen besser ausnutzen zu können, wurden nur einige wenige Versuche in 2 Stufen gefahren. Dabei wurde mit einem verhältnismässig wenig aktiven Katalysator bei drucklosem Betrieb beider Stufen eine Ausbeute von 100 g/m³ CO + 2 H₂ er-

zielt. Bei einem anderen Versuch mit besserem Kontakt, bei dem die 1. Stufe unter 5 atm Druck, die 2. Stufe drucklos betrieben wurde, betrug die Durchschmittausbeute 137 g/m³ CO + 2 H₂. Nach dem neuesten, z.Zt. noch laufenden Versuchen liefert die 1. Stufe 70 - 75% des Gesamtanfalls.

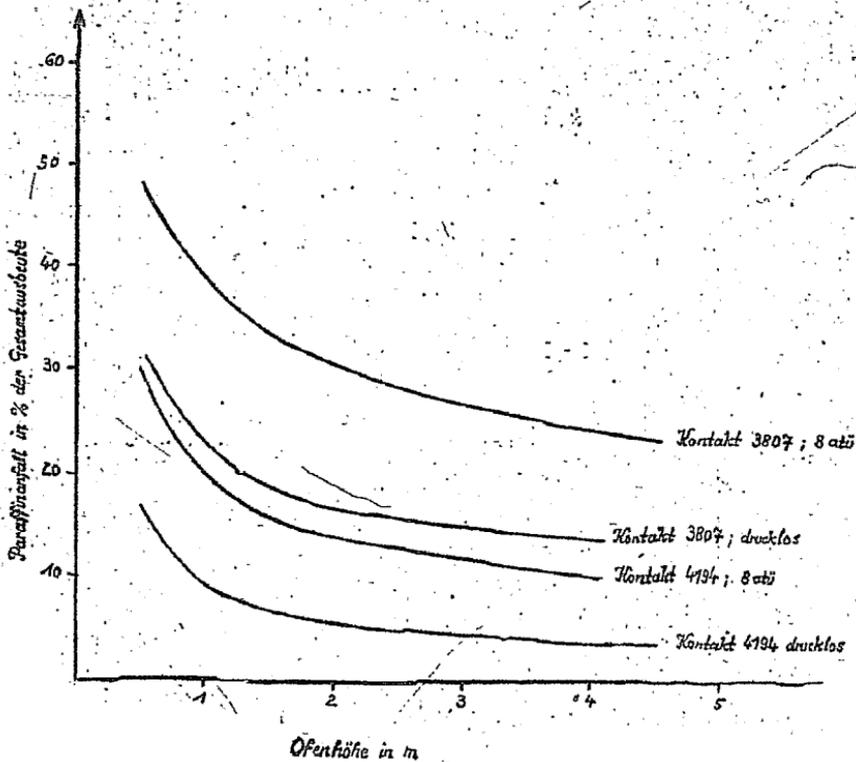
g) Einfluss des Kontaktschüttgewichts

Das Schüttgewicht der Katalysatoren hat offenbar auf die Höhe der Ausbeute und die Art der Produkte keinen Einfluss, jedoch scheint die Lebensdauer dichterer Kontakte grösser zu sein. Ein gepresster Kontakt mit dem Schüttgewicht 0,9 (gegenüber 0,3 bei einfach getrockneten Kontakten) war z.B. 274 Tage in Betrieb bis er wegen des Ausbeutenabfalls abgestellt werden musste. Ein anderer gepresster Kontakt (Schüttgewicht 0,95), der durch Belastungs- und Druckversuche sehr stark beansprucht worden war, konnte 163 Tage mit guter Ausbeute in Betrieb gehalten werden. Bei den lockeren Kontakten mit Schüttgewicht 0,3 - 0,5 dagegen rechnet man mit nur 100 - 120 Tagen Betriebsdauer. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

h) Einfluss der Höhe der Kontaktschicht

Um den Einfluss der Kontaktschichtlänge zu studieren, wurden Anfang Oktober 1938 zu den vorhandenen Öfen mit 1 m Kontakthöhe noch 2 15mm-Röhrenöfen von 4,5 m Höhe in Betrieb genommen. Die Raumgeschwindigkeiten wurden zunächst auf den üblichen Wert von 100 m³ Synthesegas je m³ Kontakt und Stunde gehalten. Es war also gegenüber den kurzen Öfen (1 m Höhe) nur die lineare Strömungsgeschwindigkeit geändert. Diese war, da die Öfen gleichen Querschnitt haben, 4 - 5 mal so gross wie bei den kurzen Öfen. Ein weiterer 1-m-Ofen wurde nur zu 50 cm Höhe mit Kontakt gefüllt, und seine Ergebnisse mit zum Vergleich herangezogen. Die Versuche wurden mit einem Co-ThO₂-Igo-Kontakt auf Kieselgur (Nr. 4194) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die grössere Schütthöhe günstig auf die Ausbeute einwirkt. Die Ergebnisse waren (jeweils in einer Stufe):

Peraffinerfolg in % der Gesamtausbeute abhängig von der Ofenhöhe und dem Betriebsdruck.



Fahrperiode von bis	Ofen Nr.	Schicht- höhe m	Raumge- schwindig- keit	Temperatur °C	Fliedrig- ausbeute g/m ³ CO+2H ₂
2.12.1938- 2.1.1939	10	0.5	103	180-209	84
1.2.1939- 20.2.1939	7	1.0	102	180-198	88
2.12.1938- 2.1.1939	8	4.5	102	180-211	105

Durch die grössere lineare Strömungsgeschwindigkeit wird auch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt. Im 1m-Ofen wurden je m³ umgesetztes CO + 2 H₂ im Durchschnitt 30 g, im 4.5 m-Ofen nur 20 g Methan erhalten.

Bei der grösseren Schichthöhe entsteht auch weniger Paraffin, wie aus nebenst. Kurve zu ersehen ist. Kontakt Nr. 4194 ist ein Benzinkontakt (Co-ThO₂-NiO auf Kieselgur), während Kontakt 3807 (Co-ThO₂ auf Kieselgur) etwas zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen neigt. Diese Versuche werden z.Zt. durch einen 10 m hohen Ofen mit 15 mm Kontaktrohren noch erweitert.

i) Wälzgasversuche

Entsprechend den Versuchen mit langer Kontaktschicht, bei denen die lineare Gasgeschwindigkeit grösser ist als bei der kurzen Kontaktschicht, wurden auch Versuche mit Wälzgas ausgeführt. Es wurde dabei bei gleicher Eingangsgasmenge hinter dem Kühler ein Teil des Restgases abgezogen und nochmals über den Kontakt geleitet. Die Wälzgasmenge betrug das Vierfache der Eingangsgasmenge. Es handelt sich hierbei nicht um einen Kreislaufprozess im üblichen Sinne, bei den die Reaktionswärme durch das Kreislaufgas abgeführt wird, sondern nur um eine Veränderung der Strömungsverhältnisse in Ofen, da ja die Ofenkonstruktion allein eine genügende Wärmeabführung gewährleistet.

Die Versuche wurden in 470-ltr. Plattenofen und im drucklosen Betrieb durchgeführt. Sie ergaben eine Erhöhung der spezifischen Ausbeute um 10%.

Wälzgasversuche in den Röhrenöfen sind z.Zt. in Vorbereitung.

k) Versuche in engsten Kontaktrohren (Grenzschichtofen)

Der 6-mm-Röhrenofen gleicht in allen Einzelheiten den anderen Röhrenöfen und unterscheidet sich nur durch die geringeren Rohrdurchmesser und die Art der Kontaktfüllung. In den 15-mm-Röhrenöfen liegen die Kontaktteilchen (3-mm-Pillen oder unregelmäßig geformte Körner) regellos in den Kontaktrohren, während im 6-mm-Rohr Kontaktpillen von 5 mm Durchmesser aufeinanderstehen (siehe auch Seite 69 Bild). Das Gas strömt also durch den nur wenige Zehntel Millimeter weiten Ringquerschnitt zwischen Kontaktpille und Rohrwand. Da die Reaktionswärme also nur über einen sehr kurzen Weg transportiert werden muss, konnte von diesem Ofen eine besonders gute Wärmeabführung und nahezu völlige Temperaturgleichheit im Kontaktraum erwartet werden. Diese Erwartungen wurden durch die Versuche vollkommen bestätigt. Der Ofen konnte bei sehr hohen Belastungen und Drucken bis zu 25 atü einwandfrei betrieben werden, ohne daß verstärkte Methanbildung auftrat, was bei den 15-mm-Röhren schon bei 8 - 10 atü Druck der Fall war.

Die Ergebnisse der in diesem Ofen durchgeführten Versuche sind bereits unter "Belastungsversuche" und "Synthesversuche unter Druck" beschrieben.

l) Versuche im liegenden Röhrenofen

Im Laboratorium wurde bei den Aluminium-Blocköfen nach Fischer festgestellt, daß u.U. die Ausbeuten bei liegendem Kontaktrohr besser sind als bei stehenden. Es wurde daher ein Versuchsofen mit waagerechten Kontaktrohren mit 3 ltr. Kontakt gebaut.

Dieser Ofen unterscheidet sich, abgesehen von der Richtung des Gasstromes, in keiner Weise von den anderen aufrecht stehenden Öfen gleicher Grösse.

Eine Verbesserung der Ausbeute gegenüber den senkrechten Öfen konnte zwar nicht festgestellt werden, doch konnte der Ofen bei Drucken bis zu 14 atü betrieben werden, ohne daß schädliche Überhitzung des Kontaktes, d.h. verstärkte Methanbildung, beobachtet wurde, was bei den stehenden Öfen gleicher Bauart schon bei 8 - 10 atü eintrat.

Besonders günstig scheint sich die liegende Bauart auf die Lebensdauer der Kontakte auszuwirken. Ein Kontakt, dessen Syntheseprodukt zu 65% aus Paraffin besteht, ist jetzt schon seit 135 Tagen mit gleichbleibender Ausbeute zwischen 85 - 90 $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ in Betrieb, ohne dass er jemals wiederbelebt wurde. Ein Abklingen des Kontaktes ist noch nicht zu bemerken. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß beim aufrechtstehenden Ofen die gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe durch die ganze Kontaktschicht wandern müssen, während sie beim liegenden Ofen nur die kurze Strecke bis zur Rohrwand durch den Kontakt und dann längs der Wand abfließen. Das Abfließen kann beobachtet werden, und tatsächlich bildet sich in den liegenden Röhren unten gewissermaßen ein kleiner Paraffinbach, der abläuft.

m) Paraffinsynthese

Es wurden Versuche angestellt, mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren sowie auch mit hier entwickelten Spezialkontakten Paraffin zu erzeugen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß man zur Synthese von Paraffin zweckmässig unter Druck (5 - 15 atü) und mit grosser Dichte des Kontaktes arbeitet.

Mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren wurden bis zu 70% Paraffinanteile im Gesamtprodukt erzielt. Die spezifischen Ausbeuten lagen zwischen 80 - 100 $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$.

Der Kontakt W. K. 5b (Co - ZnO - Spezialkontakt) lieferte bis zu 90 % Paraffinanteile. Das hiermit erzeug-

to Paraffin ist wesentlich härter als das mit Co-ThO_2 -Katalysator erhaltenen; es wird daran gearbeitet, das Paraffin mit niedrigerem Schmelzpunkt anfallen zu lassen.

	Co-ThO ₂ - Kontakt Nr. 3440		Co-ZnO - Kontakt Nr. WE 5b	
	%	Schmpkt.	%	Schmpkt.
Benzol-lösliche Fraktion	88.2	76°C	69.3	83°C
Toluol-lösliche Fraktion	6.6	91°C	11.4	100°C
Xylol-lösliche Fraktion	3.2	106°C	14.2	107°C
Xylol-unlösliche Fraktion	-	-	5.0	120°C
Gesamtdurchschnitt	100.0	ca. 80°C	100.0	101°C

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die beiden Plattenöfen wurden inzwischen stillgelegt, weil hier neue Erkenntnisse nicht mehr erwartet werden können.

Folgende Versuche sind in Arbeit oder für die nächste Zeit vorgesehen:

Synthese in 4 Stufen. Dabei wird erprobt, wie sich die höhere Raumgeschwindigkeit auf die Lebensdauer des Kontaktes auswirkt.

Versuche mit verschiedener Höhe der Kontaktschicht. Diese Versuche werden mit einem 10 m langen Ofen erweitert. Außerdem sind weitere Belastungsversuche mit langer Kontaktschicht vorgesehen.

Versuche zur Paraffinsynthese werden mit Spezialkontakten fortgesetzt.

Im Etagenofen soll studiert werden, wie sich die Reaktion auf den Kontaktraum verteilt.

Beziehungen die bei der Katalyse vorliegen
Abhängigkeit der Katalyse von

d	- Durchmesser	m
d_p	- Kontaktkorndurchmesser	m
ρ	- Dichte	m
r_k	- Radius des Kontaktkornes	m
δ	- Halbe Kontaktschichtdicke	m
w	- Geschwindigkeit	m/sek.
ρ_s	- Spezifisches Gewicht	kg/m ³
t	- Temperatur	°C
Δt	- Temperaturgefälle in der Kontaktschicht	°C
θ	- Temperatur	°C
η	- Zähigkeit	kg sek/m ²
$v = \frac{w \cdot g}{\rho}$	- Kinematische Zähigkeit	m ² /sek.
β	- Erdbeschleunigung	m/sek. ²
λ	- Wärmeleitfähigkeit	Kcal/mh °C
α	- Wärmeübergangszahl	Kcal/m ² h °C
κ	- Wärmedurchgangszahl	Kcal/m ² h °C
Q	- Wärmemenge je m ³ und Stunde	Kcal/m ³ h
Q_1	- Gasmenge	m ³ /h
Q_2	- Kontaktstrom	m ³
α	- Spezifische Ausbeute in g/m ³ CO + 2 H ₂ in Eingangs gas	g/m ³ CO + 2H ₂
β	- Umsatzausbeute in g/m ³ umgesetztes CO + 2 H ₂	g/m ³ CO + 2H ₂
γ	- Raumgeschwindigkeit m ³ Synthesegas je m ³ Kontaktstrom und Stunde	m ³ /m ³ h
$\eta = \frac{\beta}{\alpha \cdot \gamma}$	- Wirkungsgrad der Synthese	%
ξ	- Kontaktstromleistung in kg Produkt pro m ³ Kontakt und Tag	kg/m ³ , Tag
$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$	- Reynold'sche Zahl	

Als Normalzustand für das Synthesegas wurde
0° und 760 mm Hg gewählt.

Wärmetechnische Berechnung der Synthese-Öfen

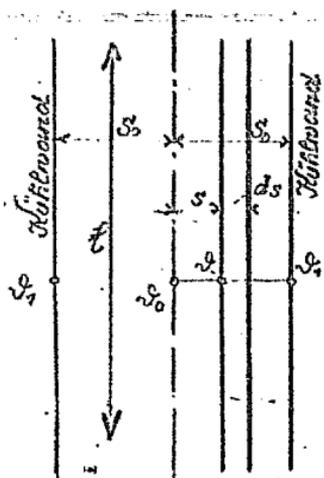
I. Wärmetransport aus der Kontaktschicht und Temperaturverteilung

Da die stark exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoff-Synthese nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen in der gewünschten Richtung verläuft, wird der Kontakt zweckmäßig zwischen Kühlflächen angebracht. Die einfachsten Formen der Ausführung, die auch der Berechnung zugänglich sind, bestehen darin, daß man den Kontakt entweder zwischen parallelen Platten oder in Rohren anordnet, wobei vorteilhaft auf der dem Kontakt gegenüberliegenden Seite der Kühlfläche sich eine verdampfende Flüssigkeit zur Wärmeabführung befindet. Die Ermittlung der Abmessungen der Kontaktkammer, also Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstand, ergibt sich dann wie folgt:

1) Der Kontakt ist zwischen parallelen Kühlflächen gelagert.

Es bedeuten:

- | | |
|------------|---|
| z So | = Kühlflächenabstand in mtr. |
| t | = Temperatur in °C. |
| λ | = Wärmeleitzahl in kal/mh °C. (Es ist eine mittlere Wärmeleitzahl einzusetzen, welche die Wärmeleitung im Kontakt und im Gas berücksichtigt). |
| A | = Bei der Reaktion erzeugte Wärme in kal/m ³ Kontaktraum, h. |
| Δt | = Zulässige Temperaturdifferenz in °C zwischen Mitte Kontaktschicht und Kühlfläche. |



Angenommen: Oberflächentemperatur der Kühlwände konstant.

Die erzeugte Wärme ist dann:

$$dQ = l \cdot ds \cdot q \quad 1)$$

Die Wärme, die aus dem Inneren dem Volumenelement zugeführt wird:

$$dQ' = -\pi \cdot l \cdot \frac{dv}{ds} \quad 2)$$

Schnitt durch eine Kontakttasche

Die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:

$$dQ'' = -\pi \cdot l \cdot \frac{dv}{ds} - \pi \cdot l \cdot q \left(\frac{dv}{ds} \right) \cdot ds \quad 3)$$

$$dQ = dQ'' - dQ' \quad 4)$$

$$l \cdot ds \cdot q = -\pi \cdot l \cdot \frac{d \left(\frac{dv}{ds} \right)}{ds} \cdot ds \quad 5)$$

$$q \cdot s = -\pi \frac{dv}{ds} + C_1 \quad 6)$$

für $s = 0, \frac{dv}{ds} = 0, C_1 = 0$

$$q \cdot s \cdot ds = -\pi \cdot l \cdot dv \quad 7)$$

$$\frac{q \cdot s^2}{2} = -\pi \cdot l \cdot dv + C_2 \quad 8)$$

für $s = s_0, dv = dv_1$

$$C_2 = \frac{q \cdot s_0^2}{2} + \pi \cdot l \cdot dv_1 \quad 9)$$

$$\pi \cdot l \cdot dv = \frac{q \cdot s^2}{2} + \pi \cdot l \cdot dv_1 \quad 10)$$

Die im Volumenelemente erscheinende Wärme ist dann:

$$dQ = dQ'' - dQ' \quad (17)$$

$$dQ = -\rho \cdot 4\pi r \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\vartheta}{dr} \right) dr \quad (18)$$

oder in Gleichung 14 eingesetzt:

$$2\pi r \cdot d\vartheta = -\rho \cdot 4\pi r \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\vartheta}{dr} \right) \cdot dr \quad (19)$$

$$\vartheta \cdot r \cdot dr = -2 \cdot d \left(r \frac{d\vartheta}{dr} \right) \quad (20)$$

$$\frac{\vartheta r^2}{2} = -2r \frac{d\vartheta}{dr} + C_1 \quad (21)$$

$$\text{für } r = 0, \frac{d\vartheta}{dr} = 0, C_1 = 0$$

$$\vartheta \cdot \frac{r^2}{2} dr = 2r \cdot d\vartheta \quad (22)$$

$$\frac{\vartheta r^2}{4r} = -\vartheta + C_2 \quad (23)$$

$$\text{für } r = r_0 \quad \vartheta = \vartheta_1$$

$$C_2 = \frac{\vartheta r_0^2}{4r} + \vartheta_1 \quad (24)$$

Die Temperatur an einer Stelle mit dem Radius r wird dann

$$\vartheta = \vartheta_1 + \frac{\vartheta}{4r} \cdot (r_0^2 - r^2) \quad (25)$$

Die Maximaltemperatur stellt sich bei $r = 0$ ein und ergibt sich aus:

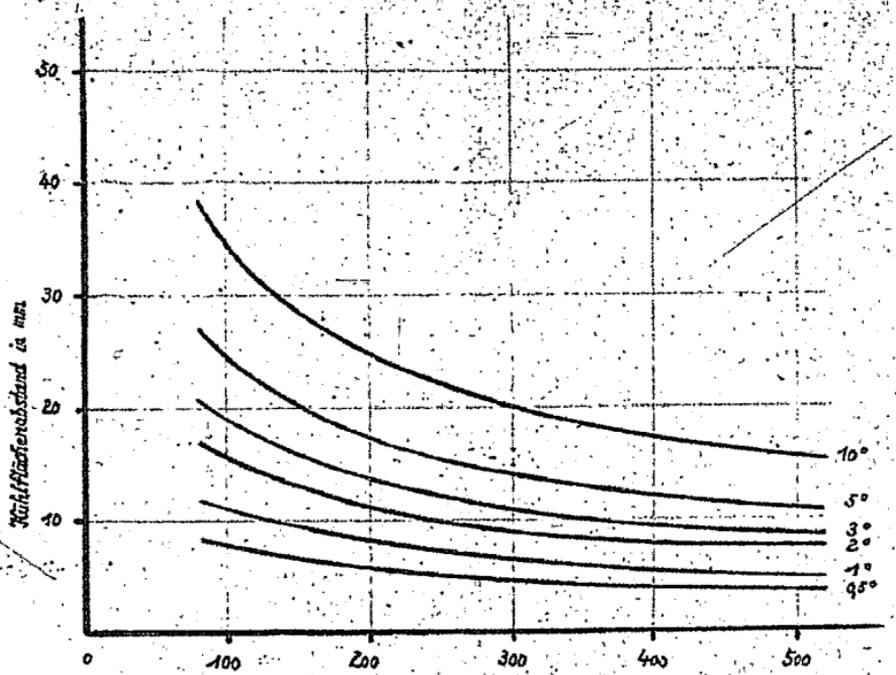
$$\vartheta_{\max} = \vartheta_0 = \vartheta_1 + \frac{\vartheta}{4r} \cdot r_0^2 \quad (26)$$

$$\text{oder } r_0 = \sqrt{\frac{4r \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_1)}{\vartheta}} \quad (27)$$

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \Delta t$$

Kühlflächenabstand vom Plattenofen als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle Δt innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

$\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0,2 \text{ Kcal/m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}.$



Ausbeuten in kg/m^3 Kontakt Tag

Der Radius des Kontaktrohrs wird dann

$$r_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{4} \cdot \Delta t} \quad (28)$$

oder die auftretende Temperaturdifferenz zwischen Rohrmitte und Wand:

$$\Delta t = \frac{r_0^2}{4} \cdot \frac{q}{\lambda} \quad (29)$$

Der Vergleich von Gleichung 28 und 12 ergibt, daß ein Plattenofen einem Röhrenofen in Bezug auf Wärmeabfuhr gleichwertig ist, wenn sich der Plattenabstand zum Rohrdurchmesser verhält wie 1 : 1,4. (Siehe auch Seite 107 unten).

Der notwendige Plattenabstand ist aus Rückseite 65 für beliebige Kontaktraumleistungen und verschiedene Temperaturunterschiede Δt innerhalb der Kontaktschicht zu entnehmen. In gleicher Weise sind auf Rückseite 66 die Dimensionen der Kontaktrohre eines Röhrenofens eingezeichnet.

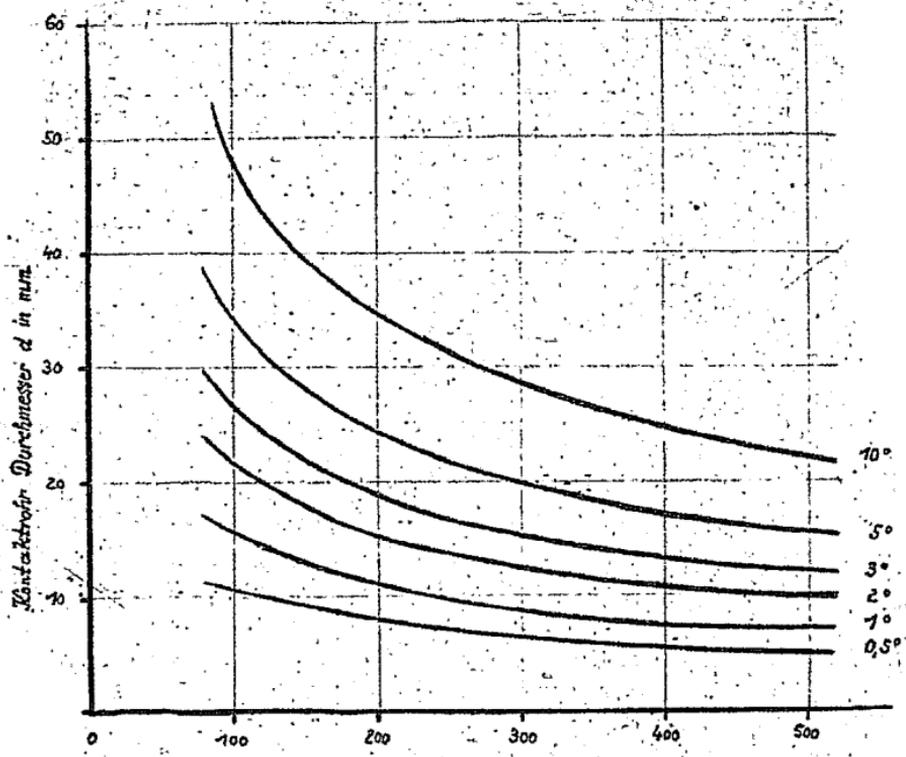
Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Die Reaktion ist über den ganzen Kontaktraum gleichmäßig verteilt.
- Die pro m^3 Kontaktraum erzeugte Wärme wurde errechnet für eine Wärmetönung von 552 kal bei der Umsetzung von $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ zu C_7H_{16} und unter der Annahme, daß 15 % des umgesetzten Gases sich zu CH_4 mit einer Wärmetönung von 540 kal/ $\text{m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ umsetzen.
- Die Zusammensetzung des Synthesegases wurde wie folgt angenommen:

H_2 = 57,9 %
 CO = 27,1 %
 CO_2 = 15,0 %

Kontaktrohr-Durchmesser als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle Δt innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

λ Kontakt-Gas = 0,2 Kcal/m h°C.



Q Gasvolumen in kg/m^3 Kontakt Tag

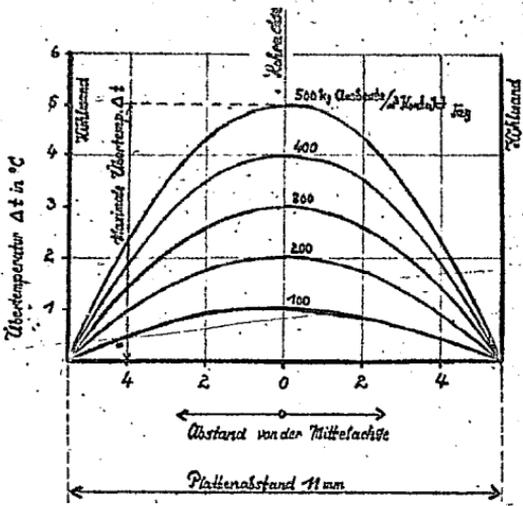
a) Die Wärmeleitfähigkeit von Kontakt-Gas-Gemisch wurde errechnet als eine Summe der Einzelkomponenten nach Versuchen von Hengst⁺⁾, der Werte für Diatomitzahl und verschiedene Gase angegeben hat. Sie beträgt 0,2 Kal/mh °C.

Kontakt - H ₂	= 0,27
Kontakt - CO	= 0,11
Kontakt - CO ₂	= 0,10
Kontakt-Gas-Gemisch	= 0,579 · 0,27 + 0,271 · 0,11 + 0,15 · 0,10
	= 0,20 Kal/mh °C.

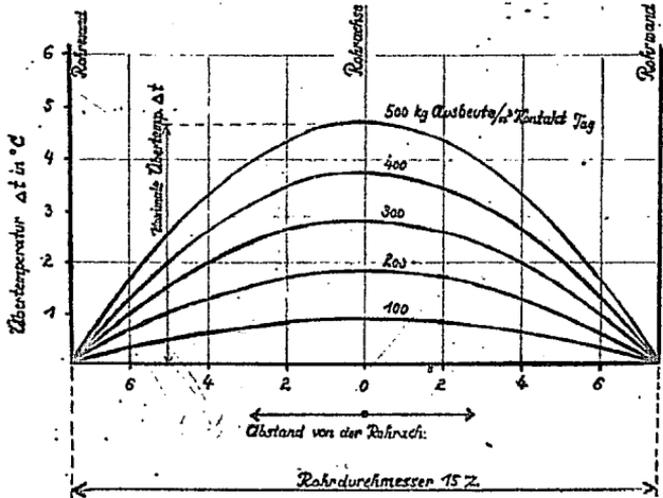
Diese Berechnung ist natürlich nur eine Näherungsmethode. Nach den Angaben in Landolt Börnstein ergeben sich für die Wärmeleitfähigkeiten von Kohlenoxyd-Wasserstoff- und von Kohlen-säure-Wasserstoff-Gemischen bei 60 % Wasserstoffanteil um etwa 35 % geringere Werte, als man aus der Summe der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten multipliziert mit dem jeweiligen Gasanteil erhalten würde. Für Kieselgur-Synthesegas ist eine entsprechende Abweichung zu erwarten. Dem steht gegenüber, daß es sich bei dem Kontakt nicht um reine Kieselgur, sondern um eine mit metallischem Überzug versehene Masse handelt, wodurch eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit in ähnlicher Größenordnung von mindestens 35 % zu erwarten ist, sodaß die der weiteren Berechnung zu Grunde liegende Wärmeleitfähigkeit = 0,2 mit großer Wahrscheinlichkeit den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird.

+) Hengst: "Die Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Wärmeisolerstoffe bei hohem Gasdruck". Dissertation Techn.Hochschule München, 1954.

No. 1 = Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Platten-
ofens mit 15 mm Plattenabstand für verschiedene Kontakt-
raumleistungen bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion
über den Kontakttraum und Kontakt-Gas = 0,2 Kcal/m h °C.



No. 2 = Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Röhren-
ofens mit 15 mm Kontaktrohrdurchmesser für verschiede-
ne Kontakttraumleistungen bei gleichmäßiger Verteilung
der Reaktion über den Kontakttraum und
 Kontakt-Gas = 0,2 Kcal/m h °C.

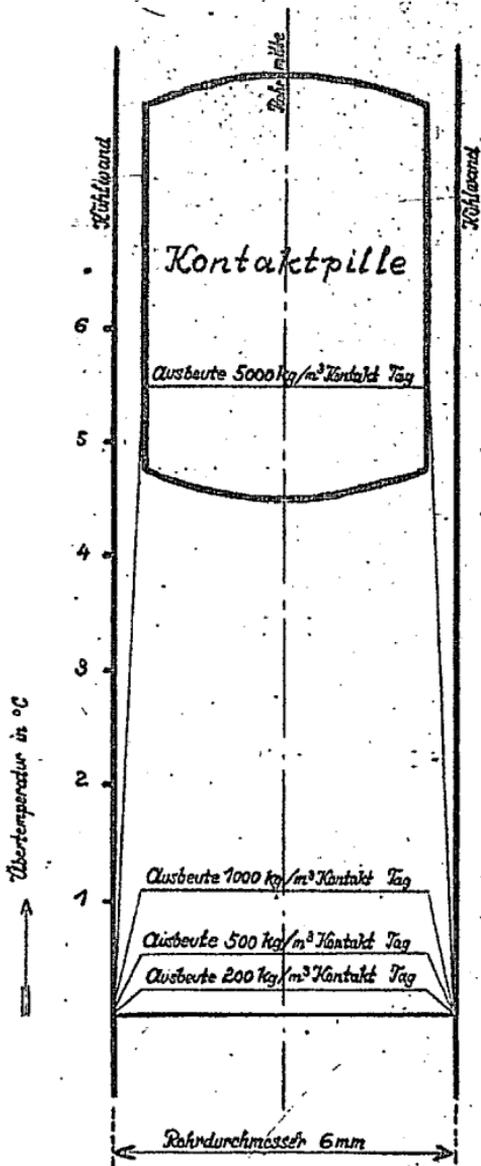


- Zu a) Die Annahme, daß die Reaktion über den ganzen Querschnitt verteilt ist, gilt umso weniger, je größer die Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstände des Kontaktofens sind. Im ersten Teil des Ofens werden anfangs etwas höhere Übertemperaturen auftreten, bedingt durch einen verstärkten Umsatz. Im zweiten Teil des Ofens wird die Reaktion schwächer sein als dem Durchschnittswert entspricht. Es nimmt jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches mit steigendem Umsatz infolge der Abnahme des Wasserstoffanteiles ab, und beide Einflüsse werden sich ungefähr ausgleichen.
- Zu d) Die in die Rechnung eingesetzten Wärmeleitahlen stammen von Versuchen mit ruhendem Gas. Da die Gasgeschwindigkeit in Syntheseöfen, wie im folgenden noch gezeigt wird, so niedrig ist, daß die Strömung im laminaren Gebiet verläuft, können die Werte für ruhendes Gas der Rechnung zu Grunde gelegt werden.

Die nebenstehende Kurve 1 zeigt für einen Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand den Temperaturverlauf in der Kontaktschicht bei verschiedenen Ofenleistungen, und nebenstehende Kurve 2 das gleiche für einen Röhrenofen mit 15 mm Rohrdurchmesser. Beim Plattenofen ergibt sich bei einer Ölleistung von 200 kg/m^3 Kontakt und Tag eine Übertemperatur in der Kontaktschicht von ungefähr 2°C , bei 400 kg/m^3 Kontakt und Tag von etwa 4°C . Bei dem Röhrenofen mit 15 mm sind die Übertemperaturen bei den gleichen Kontaktraumleistungen genau so hoch wie beim Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand.

Temperaturverlauf in der Kontaktzone mit 6 mm Bohrer
 und 5 mm Füllendurchmesser bei verschiedenen Kontakt-
 räumlichkeiten.

λ Synthesegas = 0,095



3) Verringerung der Kontaktraumabmessung bzw. des Kontakt-
durchmessers

Die Verringerung der Kontaktraumabmessung ist begrenzt durch die Möglichkeit des Füllens und Entleerens des Kontaktraums. 8 mm Abstand der Kühlflöhen beim Plattenofen und 15 mm Durchmesser der Kontaktrohre beim Röhrenofen sind die kleinsten Abmessungen, die man mit Rücksicht auf das Füllen und Entleeren für Betriebsöfen bei den heute üblichen Kontakten noch zulassen kann, wie eingehende Versuche erwiesen haben. Vorausgesetzt ist dabei ein Kontakt mit 2 - 3 mm Korngröße

Eine in Leuna zur Verringerung des Temperaturunterschiedes entwickelte Bauart ist der Grenzschichtofen. In Pillenform gepresster Kontakt wird in Rohre mit nur wenige zehntel Millimeter größerem Durchmesser eingefüllt (siehe nebenstehende Abbildung). Das Synthesegas strömt durch den Kreisringraum, der von Kontaktpille und Rohr gebildet wird.

Unter der Annahme, daß innerhalb der Kontaktpille ein verhältnismäßig guter Wärmeausgleich infolge der metallischen Beschaffenheit des Kontaktes erreicht wird, muß die Wärme über den nur einige zehntel Millimeter betragenden Raum zwischen Kontaktpille und Rohr abgeführt werden. Nebenstehende Abbildung (Rückseite 68)

Synthesegas



Kontakt-Pille

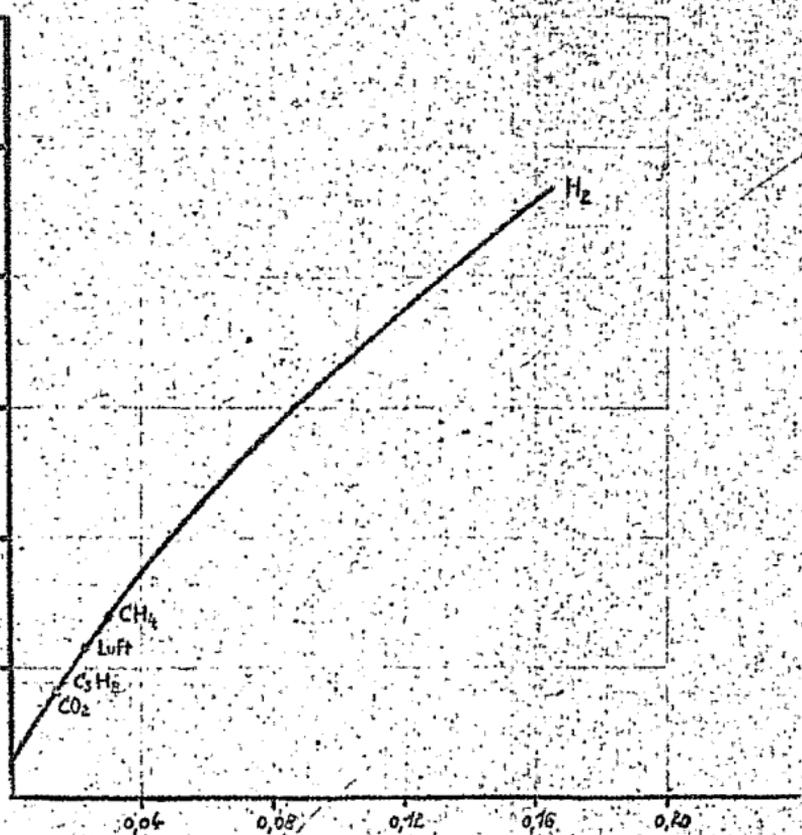


Gasraum

Schnitt durch die Rohre eines Grenzschichtofens

Einfluss der Wärmeleitzahl des Füllgases auf das Wärmeleitvermögen

Wärmeleitvermögen eines Zylinderapparates bei einem auf Strahlungsvermögen von 18 mm ϕ im Vakuum bei 20°C



Wärmeleitzahl λ_g des Gases in kcal/m ft°C

weist, wie gewöhnlich, einen höheren Wärmeleitwert als die Temperaturdifferenzen im Gasgemisch zeigen. Eine um 10 mm so hohe Kontaktanordnung wie im Flatter- oder Kugelhaufwerk würde die gleiche Oberflächentemperatur hervorrufen, wie sie in diesen Ofenbauarten auftritt. Versuche unter Druck bis 25 atü haben die guten wärmetechnischen Eigenschaften dieser Ofenbauart erhöht. Eine großtechnische Ausführung kommt jedoch nur dann in Frage, wenn sich die Kontaktwärmelösungen wesentlich über die heute erreichten Werte steigern lassen.

2) Erhöhung der Wärmeleitzahl.

Das Wärmeleitvermögen von Kontakt-Gasgemisch ist in erster Linie abhängig von dem Wärmeleitvermögen des Gases. Hebenstehende Kurve zeigt z.B. den Einfluß der Gasart auf das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerkes mit Eisenkugeln nach Versuchen von Kling⁺). Die Wärmeleitzahl des Kugelhaufwerkes, wenn man sich die Poren mit einem nicht wärmeleitenden Medium gefüllt denkt, beträgt 0,12 Kcal/mh °C. Sie steigt bei der Füllung mit Wasserstoff auf 1,88 Kcal/mh °C.

Da man aber bei der Synthese auf ein Gas bestimmter Zusammensetzung angewiesen ist, fehlt die Möglichkeit einer wesentlichen Verbesserung des Wärmeleitvermögens von dieser Seite her. Eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens der festen Materialphase etwa durch Zumischen von Eisenspänen oder sonstigen gut wärmeleitenden Körpern wird keine wesentlichen Verbesserungen zur Folge haben. Nach Bartens⁺⁺⁾ brachte eine Steigerung

+) Kling: "Das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerkes", Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, 1938, Band 9, Heft 1, Seite 28/34 und Heft 2, Seite 82/90.

++) Bartens: "Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches von Metallkugeln und Öl", Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, 1936, Band 7, No. 4, Seite 174/176.

3) Abkühlung des Ofens durch den Ofenraum

Eine Größe, welche die Oberflächentemperatur in der Kontakt-
schicht beeinflussen kann, ist bei den bisherigen Abkühlungen
noch nicht berücksichtigt worden. Bei der Ofen die über den
Kontakt strömende Gasmenge, die eine bestimmte Wärmeleit-
fähigkeit hat, welche mit Temperaturerhöhung abgenommen hat. Bei
1°C Temperaturerhöhung von 1 m³ Synthesegas werden 0,11 kcal
benötigt. Die Temperatursteigerung bei einer Baumgeschwindig-
keit von 100 und bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg
Produkt/m² Kontakt und Tag wäre ohne jegliche Kühlung 800°C,
durch eine Steigerung der Gasmenge auf den 100-fachen Wert
bei gleicher Kontaktraumleistung könnte die Temperaturerhö-
hung ohne Kühlung auf 8°C reduziert werden.

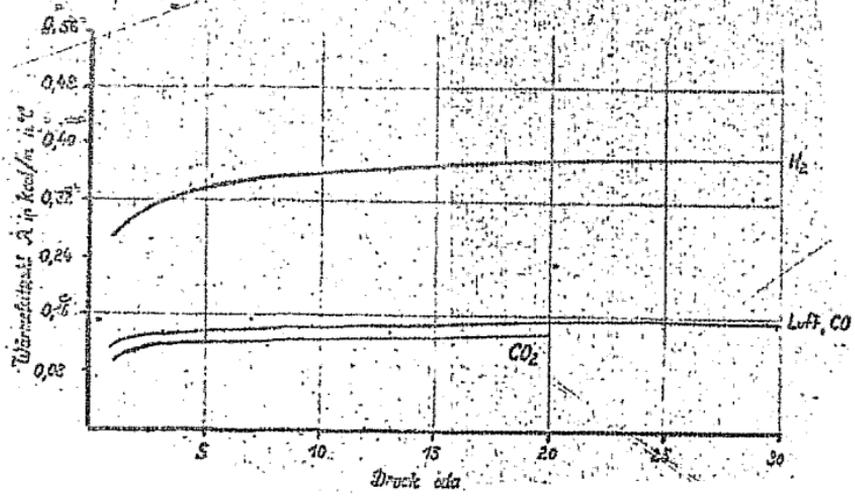
Diesen Weg der starken Gasumwälzung hat Michael bei seinem
Verfahren beschrieben.

Die guten Ergebnisse bei Baumgeschwindigkeiten von 300
und 400 zeigen jedoch, daß auch eine wesentlich geringere
Steigerung der Gasmenge, als sie Michael anwendet, bei einem
Ofen mit Dampfkesselkühlung zu einem Abbau der Temperat-
urspitzen im Kontakt und zu besserem Arbeiten der Dampfkessel-
gekühlten Ofen führt.

4) Verdampfen von Flüssigkeiten innerhalb der Kontaktschicht

Die bisher besprochenen Ofen besitzen voneinander getrennte
Kontakt- und Kühlwasserzirkulation. Durch Einbringung einer bei
Synthesetemperatur verdampfenden Flüssigkeit in den Kontakt-
raum ergibt sich ein weiteres Mittel zur Vermeidung hoher
Oberflächentemperaturen in der Kontaktschicht.

Wärmeleitkoeff. von Mischgasen in Wasserstoff, Luft und Kohlendioxid bei 40°C in Abhängigkeit vom Druck.



Es sind bisher zwei Wege zur Verwirklichung dieses Gedankens beschrieben worden. Winkler - Daftschmid legen den Kontakt vollständig in Öl und lassen das Gas durch Öl und Kontakt hindurchperlen.

In Leuna sind Versuche gemacht worden, den Kontakt mit Öl zu berieselnd, um so an jeder Stelle das zur Verdampfung benötigte Öl zu bringen. Wollte man die gesamte Reaktionswärme durch Ölverdampfung wegbringen, so müßte man bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg/m^3 Kontakt und Tag und einer Verdampfungswärme des Öles von 100 Kcal/kg 267 kg Öl stündlich auf einen Kubikmeter Kontakt aufbringen, jedoch unter der Voraussetzung, daß man das Öl sehr gut verteilen kann und alles Öl verdampft. Benutzt man die Überieselung nur als Unterstützung der bisher üblichen Wärmeabfuhr, so kommt man mit einem Bruchteil dieser Ölmenge aus, z.B. wenn man eine Temperaturspitze von 8°C beheben will, mit $2,67 \text{ kg}$.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist dann ohne weiteres möglich, wenn der chemische Umsatz durch die Berieselung nicht beeinträchtigt wird. Nach den bisher vorliegenden Versuchen ist die Berieselung mit eigenem Produkt ohne Störung der Reaktion möglich.

III. Einfluß des Druckes auf den Wärmetransport aus der Kontaktschicht

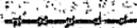
Versuche von Hengst (Siehe Anmerkung auf Seite 67) zeigen, daß bei Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit Diatomitmehl durch Erhöhung des Druckes von 1 ata auf 10 ata nur eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens um etwa 28 % eintritt. (Siehe nebenstehende Kurve). Die weitere Steigerung des Druckes auf 30 ata bringt nochmals eine Verbesserung um etwa 7,5 %. Man sieht aus diesen Zahlen, daß durch Drucksteigerung eine große Verbesserung der

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Dimensionierung über 100 besser eine Annäherung außerhalb des Synthesedoms nimmt.

VI. Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung

- 1) Röhrenofen und Plattenofen sind wärmetechnisch grundsätzlich gleichwertig unter der Voraussetzung, daß sich Rohrdurchmesser zu Plattenabstand wie $1,4 : 1$ verhält und der Wärmetransport von der Kühlwand an die verdampfende Flüssigkeit in beiden Fällen gleich gut ist.
- 2) Die Öfen sind wärmetechnisch um so günstiger, je kleiner der Kontaktrohrdurchmesser bzw. der Plattenabstand ist. Die untere Grenze ist durch die Möglichkeit des Füllens und durch konstruktionswirtschaftliche Gesichtspunkte bestimmt. Für Kontaktröhre ist 15 mm Durchmesser, für Plattenöfen 8 mm Plattenabstand bei 2 mm Kontaktkorn der kleinste ausführbare Wert.
- 3) Günstig für den Wärmetransport aus der Kontaktschicht und den Temperaturausgleich in der Kontaktschicht ist hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit. Man soll deshalb hohe Öfen bauen und hohe Raugeschwindigkeiten anwenden. Die Ofenhöhe 10 m und die Raugeschwindigkeit 300 sind die zzt. vertretbaren Höchstwerte.
- 4) Verdampfung von Flüssigkeit innerhalb der Kontaktschicht ist wärmetechnisch günstig.

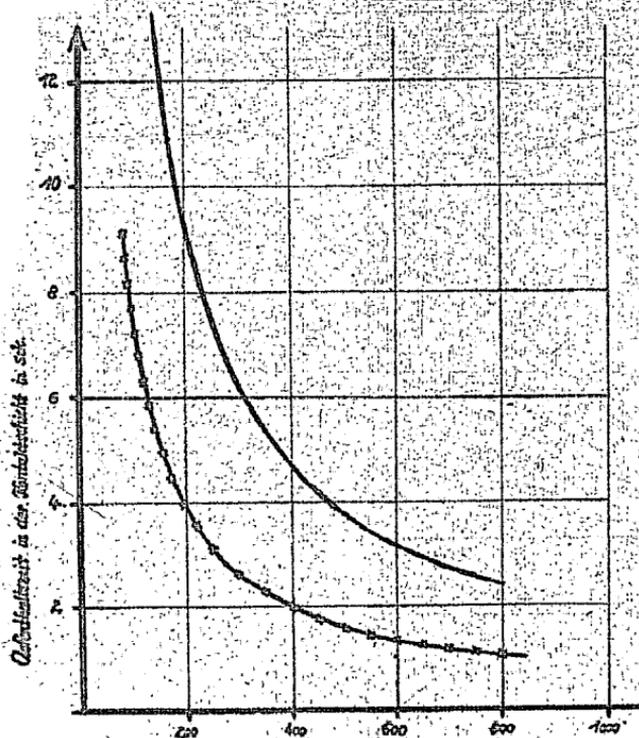
Aufenthaltszeit der Synthesegase in Syntheseeisen bei 200°C.



Übersatz 30% freies Eisen
Katalysator werden vom
Gas umspült.

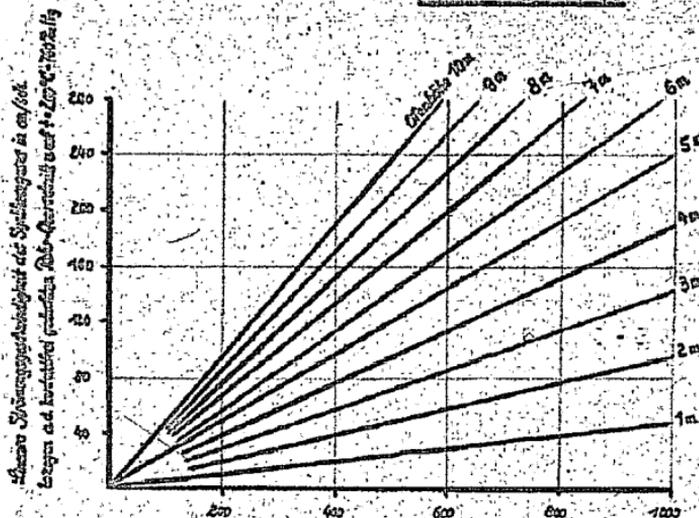


Übersatz 90% Porzellan
Gasstrom geht durch Kataly-
sator hindurch.



Dauerstromleistung in 1/2 Synthesegas (0°-760)/cs² Produktstrom.

Die Strömungsgeschwindigkeit im Synthesofen bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt als Funktion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Ofenhöhen bei 2000°C.



Raumgeschwindigkeit in m³/h Synthesegas (0°-760)/m³ Kesselraum

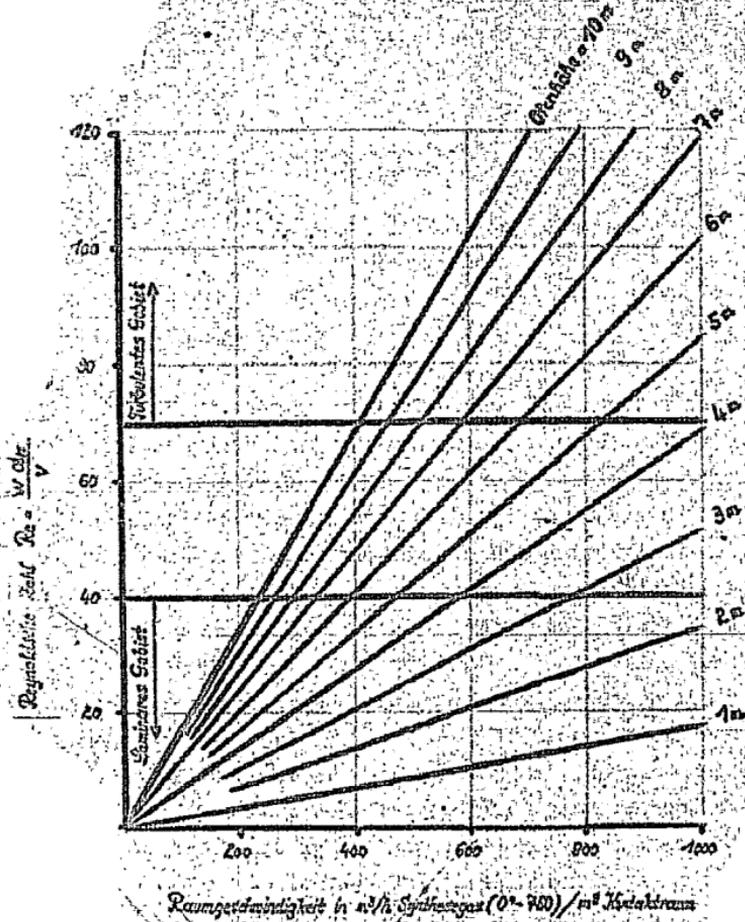
Wärmeleitverhältnisse nicht erwartet werden kann, was weniger, als bei Druckbetrieb die Gefahr besteht, daß sich die Zone, in der sich die Reaktion abspielt, gegenüber drucklosem Betrieb verkleinert, und die abführenden Wärmungen dann in diesem Teil des Reaktionsraumes erheblich größer werden als angenommen.

Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bei Druck ist auch in jenem Teil des Synthesofens nicht zu erwarten, wo Öl sich infolge des hohen Partialdruckes bereits flüssig abscheidet, denn die Wärmeleitfähigkeit des Öles ist von gleicher Größenordnung wie die des wasserstoffreichen Gasgemisches.

IV. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeabfuhr

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit in den Synthesöfen ist außerordentlich gering (vgl. nebenstehende Kurve). Sie beträgt z.B. für drucklosen Betrieb und Raumgeschwindigkeit 100 bei einer Ofenhöhe von 2 m und 200°C Temperatur nur etwa 10 cm/sec, bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt. Bei grosser Ofenhöhe von 5 m und sehr hoher Raumgeschwindigkeit von 400 erreicht sie den Wert von 96 cm/sec. Die Aufenthaltszeiten des Synthesegas in den Öfen sind entsprechend diesen kleinen Geschwindigkeiten sehr lange. Unter der Voraussetzung, daß 62 % des Kontaktraumes durch den Kontakt eingenommen werden, und 38 % freier Raum sind - die Kontaktkörner also von dem Gas umströmt werden - , ergeben sich die auf der Rückseite von Seite 71 dargestellten Aufenthaltszeiten. Bei Raumgeschwindigkeit 200 bleibt das Synthesegas z.B. 4 Sekunden über dem Kontakt. Nimmt man an, daß das Synthesegas die Kontaktkörner durchströmt, so muss man mit 90 % Porenvolumen rechnen und die Aufenthaltszeiten werden durch die glatte Kurve auf Seite 73 wiedergegeben. Bei Raumgeschwindigkeit 200 hält sich das Gas 9,4 Sekunden über dem Kontakt auf. Bei Druckbetrieb erhöhen sich die Aufenthaltszeiten entsprechend.

Die Reynold'sche Zahl für verschiedene Oberflächen als Funktion der Raumgeschwindigkeit bei $t = 20^{\circ}$ und 2 cm Kontaktthermometer.



Raumgeschwindigkeit in $\frac{m^3}{h}$ Synthesgas ($0^{\circ}-20^{\circ}$) / m^2 Kontakttraum

Die geringe Strömungsgeschwindigkeit verbunden mit dem kleinen Kontaktdurchmesser d_k bewirkt, daß sich die Strömung in der Kontaktschicht im laminaren Gebiet abspielt. Auf nebenstehender Kurve sind die Reynold'schen Zahlen

$$Re = \frac{v \cdot d_k}{\nu}$$

für verschiedene Ofenhöhen als Funktion der Raumgeschwindigkeit aufgetragen. Als Kontaktkorndurchmesser d_k wurde im Mittel 2 mm angenommen. Die Zähigkeit des Gasgemisches ν wurde nach dem Bericht von Rammler u. Breitling *) errechnet. Als Geschwindigkeit v wurde die Geschwindigkeit bei Synthesetemperatur (200°C), bezogen auf den kontaktfrei gedachten Rohrquerschnitt, eingesetzt. Der Umschlag des Druckabfallgesetzes erfolgt dann bei dem verwendeten Schüttgut etwa bei

$$Re_{krit.} = 40 - 70.$$

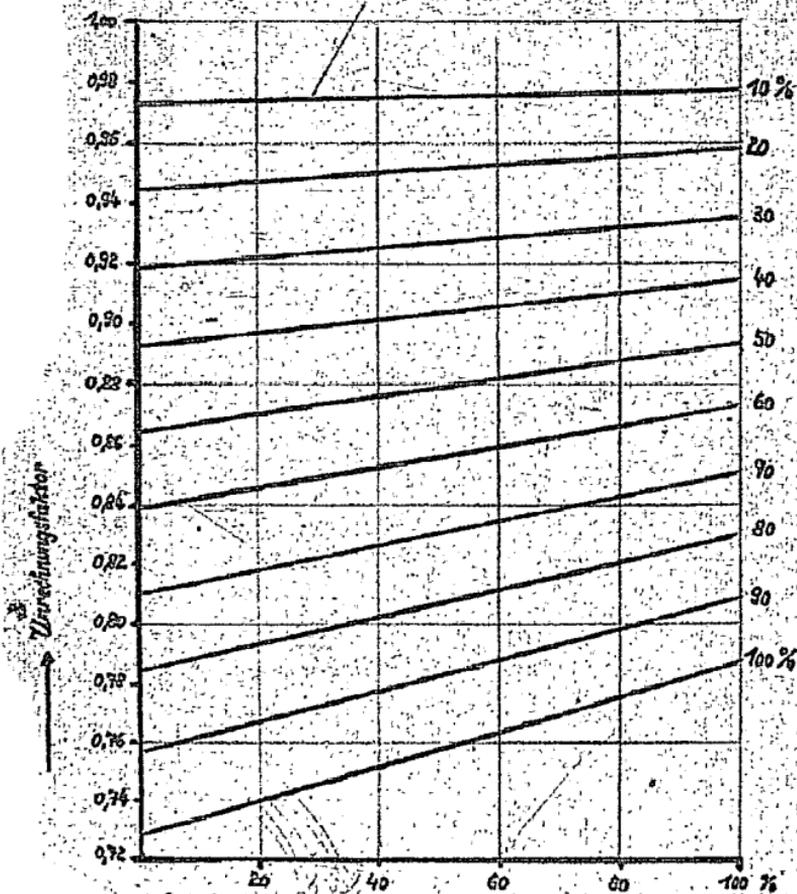
Man sieht aus nebenstehender Kurve, daß selbst bei sehr grossen Ofenhöhen und den heute üblichen Raumgeschwindigkeiten sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt. So ergibt die Ofenhöhe 5 m bei Raumgeschwindigkeit 400 nur eine Reynold'sche Zahl $Re = 34$, die Ofenhöhe 10 m bei der gleichen Raumgeschwindigkeit $Re = 68$.

Da die heute üblichen Raumgeschwindigkeiten bei 100 bis 200 liegen und die Raumgeschwindigkeit, wie später dargelegt wird, über 400 gesteigert werden kann, ist eine Verbesserung der Wärmeleitung im Kontakt durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht zu erwarten; es sei denn, daß man zum Hilfsmittel der Gasumwälzung greift und durch diese Maßnahme die Strömung in das turbulente Gebiet rücken kann.

*) E. Rammler und K. Breitling. "Über die Zähigkeit von Gasen und Gasgemischen, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur". Bericht E 6 des Reichskohlenrates, Berlin, Oktober 1937.

Rechnungsfaktor zur Ermittlung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit in Syntheseeofen, aus der Gasabfuhrzeit des Synthesegases im Ofen in Abhängigkeit von der Methanbildung für verschieden hohen Umsatz.

Frishgasanteil ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) der umgesetzt wird



Frishgasanteil ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) der in Methan umgesetzt wird

Auch bei Verwendung höherer Drücke werden die Wärmeleitverhältnisse durch die Gassetzung nicht günstiger. Die Gasdurchlässigkeit w nimmt proportional dem Druck ab. Die dynamische Zähigkeit η ist unabhängig von Druck und die kinematische Zähigkeit $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ wird mit steigendem Druck proportional dem Druck entsprechend der Zunahme von ρ kleiner. Die Reynold'sche Zahl ist also unter der Voraussetzung, daß der Kontaktraum stündlich ein bestimmtes Synthesegemisch verarbeiten soll, unabhängig von dem für die Synthese angewandten Druck. Die Kurve auf der Rückseite der Seite 74 gilt also auch für die Drucksynthese unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auf druckloses Gas bezogen ist.

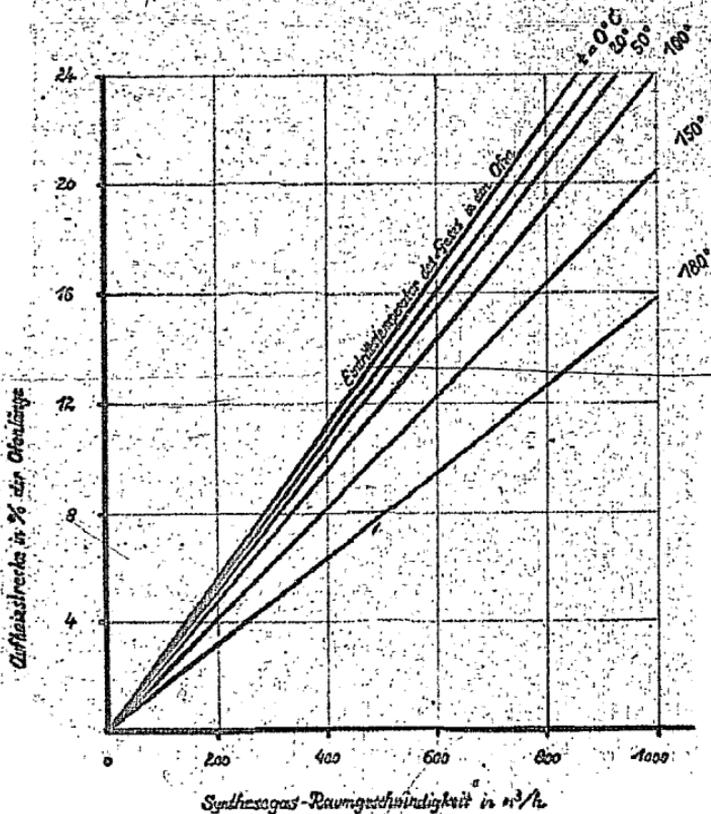
Die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit (Kurve auf Rückseite von Seite 73) ebenso wie die Aufenthaltsdauer (Kurve auf Seite 73) und die Reynold'sche Zahl (Kurve auf Rückseite von Seite 74) gelten unter der Voraussetzung, daß sich das Synthesegas in seinem Volumen während der Reaktion nicht verändert. Da jedoch die Umsetzungsprodukte, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure, Methan, Wasserdampf zusammen mit dem Restwasserstoff und Restkohlenoxyd ein anderes Volumen haben als das Frischgas, müssen die Geschwindigkeit (vgl. Kurve auf der Rückseite der Seite 73) mit einem Faktor multipliziert und die Aufenthaltsdauer (vgl. Kurve auf Seite 73) mit einem Faktor dividiert werden, der verschieden ist je nach dem Grad der Umsetzung und aus der nebenstehenden Kurve für beliebige Umsetzung entnommen werden kann.

V. Aufheizung des Gases im Synthesofen

Die Aufheizung des Synthesegases kann entweder außerhalb des Synthesofens erfolgen oder man legt die Aufheizung in den Ofen hinein. Zur Beurteilung der Frage, welchen Anteil des Ofenraumes man für die Aufheizung des Synthesegases benötigt, wenn

Anfahrsweite des Synthesegasen auf 10 unter
Synthesetemperatur in % der Ofenlänge als Funk-
tion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene
Gesamtsynthesetemperaturen in dem Syntheseeofen.

Synthesetemperatur = 200° C.



diese im Ofen erfolgt, wurde die nebenstehende Kurve entworfen. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß bei einer Synthesetemperatur von 200°C die Aufheizung bis auf 199°C erfolgt, bevor das Gas den Kontakt erreicht. Außerdem wurde angenommen, daß ein Erhitzofen mit 15 mm Rohren verwendet wird, und daß sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt.

Die Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand ergibt sich dann nach Merkel⁺⁾ zu

$$\alpha = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d} \quad (30)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ des Synthesegases ist, wie bereits früher angegeben, 0,096 Kcal/cm °C. Die Wärmeleitung durch die Metallschicht des Rohres und der Wärmeübergang an das verdampfende Wasser sind so gut, daß man die Wärmedurchgangszahl k gleich der Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand setzen kann. Dann wird

$$k = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d}$$

Bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten sind die Aufheizstrecken gering. So werden bei Raumgeschwindigkeit 100 und 20°C Eintrittstemperatur des Frischgases in den Ofen 2,8 % der Ofenlänge für die Aufheizung benötigt. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit steigt dieser Anteil proportional der Raumgeschwindigkeit. Die Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens ist also um so mehr notwendig, je höhere Raumgeschwindigkeiten man anwendet, da sonst ein zu großer Prozentsatz des Ofenraumes für die Synthese verloren geht. Eine teilweise Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens und die restliche Erwärmung auf Synthesetemperatur im Ofen ist nicht zweckmäßig, da, wie nebenstehende Kurve zeigt, gerade die letzten paar Grad der Aufheizung infolge des immer kleiner werdenden Temperatur-

+) Merkel: "Die Grundlagen der Wärmeübertragung". Dresden und Leipzig, 1927. Verlag Steinkopff.

gefüllten zwischen Synthesegas und Kontaktrohrwand relativ viel Heizfläche benötigen. So braucht man für die Aufheizung von 0° bis 199°C nur doppelt so viel Heizfläche als von 180° auf 199°C. Zusammenfassend kann man sagen, daß man bei Raumgeschwindigkeiten über 100 besser eine Aufheizung außerhalb des Synthesefens vornimmt.

VI. Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung

- 1) Röhrenöfen und Plattenöfen sind wärmetechnisch grundsätzlich gleichwertig unter der Voraussetzung, daß sich Rohrdurchmesser zu Plattenabstand wie $1,4 : 1$ verhält und der Wärmetransport von der Kühlwand an die verdampfende Flüssigkeit in beiden Fällen gleich gut ist.
- 2) Die Öfen sind wärmetechnisch um so günstiger, je kleiner der Kontaktrohrdurchmesser bzw. der Plattenabstand ist. Die untere Grenze ist durch die Möglichkeit des Füllens und durch konstruktionswirtschaftliche Gesichtspunkte bestimmt. Für Kontaktröhre ist 15 mm Durchmesser, für Plattenöfen 8 mm Plattenabstand bei 2 mm Kontaktkorn der kleinste ausführbare Wert.
- 3) Günstig für den Wärmetransport aus der Kontaktschicht und den Temperaturausgleich in der Kontaktschicht ist hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit. Man soll deshalb hohe Öfen bauen und hohe Raumgeschwindigkeiten anwenden. Die Ofenhöhe 10 m und die Raumgeschwindigkeit 300 sind die z.Zt. vertretbaren Höchstwerte.
- 4) Verdampfung von Flüssigkeit innerhalb der Kontaktschicht ist wärmetechnisch günstig.

- 5) Die Synthesen unter Druck bietet wirtschaftlich keine Vorteile.
- 6) Die Aufklärung des Syntheseganges auf Synthesetemperatur wird bei den empfohlenen hohen Öfen und den hohen Raumgeschwindigkeiten erschwerlich aus dem Ofen herausgelegt.

Produkte die bei der vollständigen Zersetzung von
 $0,319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0,681 \text{ m}^3 \text{ H}_2 = 1 \text{ m}^3 (\text{CO} + \text{H}_2)$ zu C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 und H_2O entstehen.

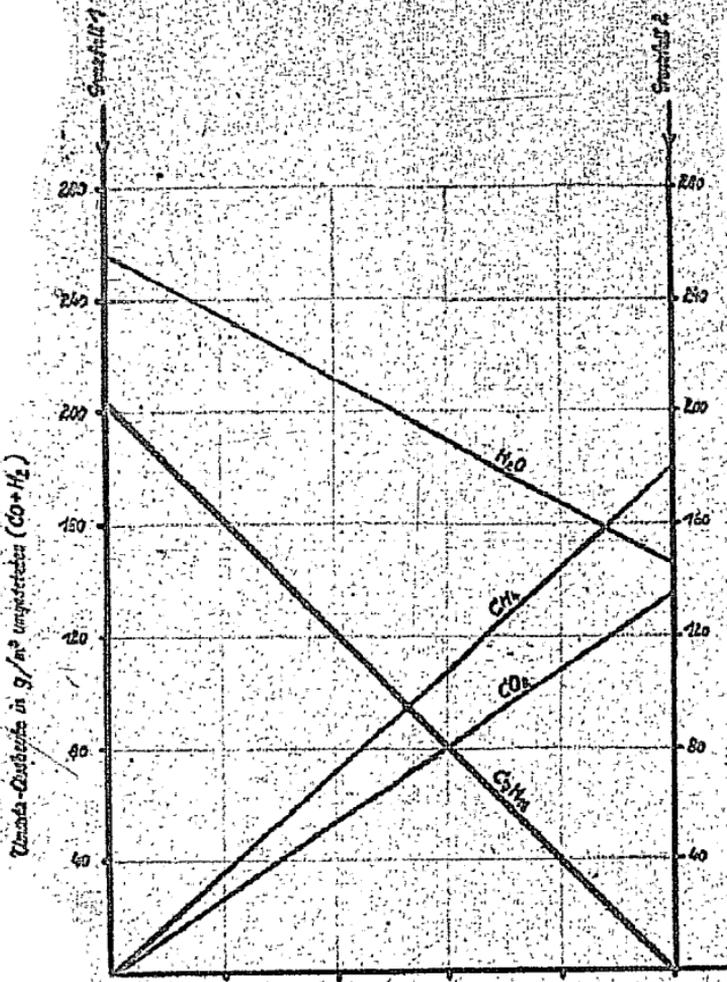


Diagramme zur Betriebsüberwachung

Für die Überwachung des Betriebes der Versuchssynthesäulen war es wünschenswert, Zahlentafeln oder Schaubilder zu besitzen, welche den Zusammenhang zwischen Ausbeute, Kontraktion, Methan- und Wasserbildung zeigen. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Diagramme entworfen:

1) Gegenseitige Abhängigkeit der Bensen - CO_2 - CH_4 - Bildung

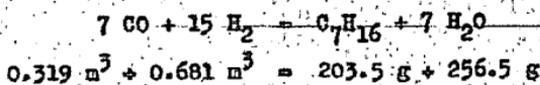
Um eine mathematische Behandlung des Problems zu ermöglichen, mussten allerdings einige vereinfachte Annahmen gemacht werden. Diese sind:

- Die Kohlenwasserstoffe, die neben Methan entstehen, haben integriert eine mittlere Formel C_7H_{16} .
- Unabhängig davon, nach welcher Richtung die Reaktion verläuft, werden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 7 : 15 verbraucht.

Unter diesen Voraussetzungen kann man 2 Grenzfälle konstruieren:

1. Grenzfall

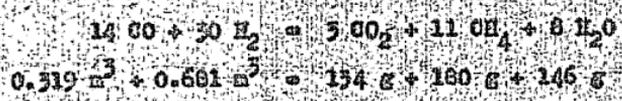
Aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2 = 0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht nur C_7H_{16} und Wasser nach folgender Gleichung:



Im günstigsten Falle können aus 1 m^3 Idealgas also 203.5 g Bensen und 256.5 g Wasser entstehen. Dieser Fall wird im nebenstehenden Schaubild durch die beiden Punkte 203.5 bzw. 256.5 auf der linken Ordinatenachse dargestellt. Die CO_2 - bzw. CH_4 -Bildung ist in diesem Falle gleich Null.

2. Grenzfall

Aus 1 m³ Idealgas = 0.319 m³ CO + 0.681 m³ H₂ entsteht CH₄, CO₂, H₂O aber kein C₇H₁₆ nach folgender Gleichung:



Im ungünstigsten Fall entstehen also aus 1 m³ CO + H₂ 154 g CO₂, 180 g CH₄ und 146 g H₂O. Der zweite Grenzfall wird in dem Schaubild auf Rückseite 79 durch die Punkte auf der rechten Ordinate festgelegt.

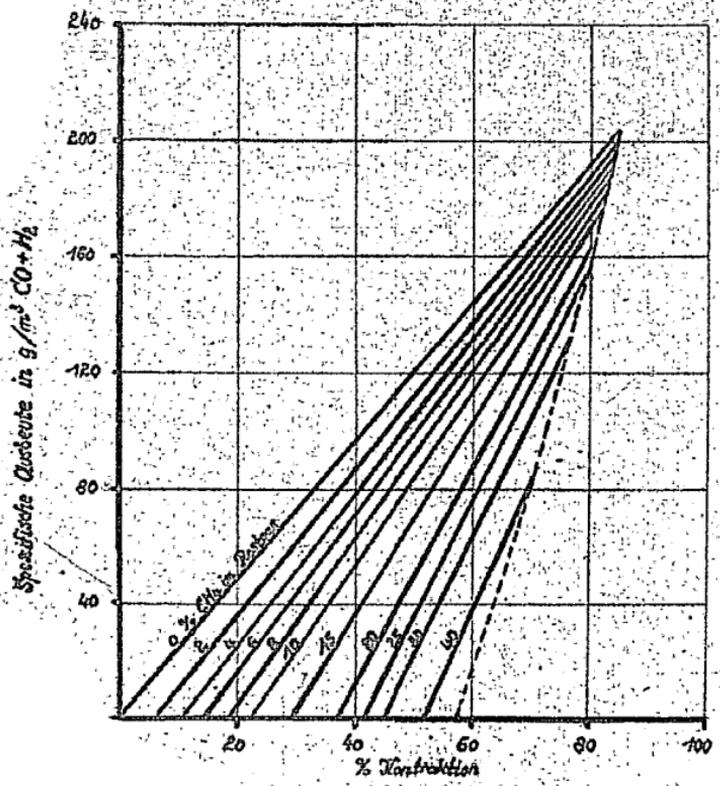
Verbindet man die Punkte auf der linken Ordinate mit den entsprechenden auf der rechten Ordinate des Schaubildes durch gerade Linien, so kann man aus ihm die beim vollständigen Umsatz von 1 m³ Idealgas entstehenden Gewichtsmengen H₂O, C₇H₁₆, CH₄ und CO₂ für beliebigen Umsatz entnehmen. Die zusammengehörenden Werte der 4 Komponenten liegen immer senkrecht übereinander. So können z.B. entstehen: 201 g H₂O, 101.8 g C₇H₁₆, 90 g CH₄ und 67 g CO₂.

Abzissenmaßstab wurde keiner in dem Schaubild angegeben, da es von sehr vielen Einflüssen, wie z.B. Temperatur, Kontakt, Ofenbauart, Kontaktbelastung usw. abhängt, in welcher Richtung der Umsatz erfolgt. Ist eine der 4 Komponenten durch Messung und Rechnung bestimmt worden, so können die anderen 3 aus dem Schaubild entnommen werden, oder, wenn alle 4 Komponenten bekannt sind, kann an Hand des Schaubildes kontrolliert werden, ob diese 4 Werte der Bilanz nach zusammenstimmen.

2) Ausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

Da in dem Schaubild jedoch die Ausbeuten in g auf den umgesetzten m³ CO + 2 H₂ bezogen sind (Umsatzausbeute) und in der Praxis meist mit den Ausbeuten g/m³ in den Ofen eintretendes

Die spezifische Ansaugung an Kohlenwasserstoffen
als Funktion der Kontraktion für verschiedene
Moethangehalte im Restgas.
(Synthesefrischgas 19 % Inerte)



78 - 24. (Spezifische Anbeute) gemacht wird, wenn man sich das
 Substratum aus Gleichung 79 der nebenstehenden Tabelle anschaut.
 Dieses Diagramm liegt die Annahme zu Grunde, daß in dem Synthesegas
 fruchtbares 15 % Methan enthalten sind. In anderer die Kontraktion
 bei der Synthese durch Messung der Eingangs- und Ausgangsmenge
 leicht zu bestimmen ist, wurde als Abszissenabscisse die Kontraktion
 gewählt, als Parameter der Methangehalt im Restgas unter der Voraus-
 setzung, daß im Frischgas kein Methan enthalten ist, denn auch Me-
 than ist aus der gut auszuführenden Restgasanalyse zu entnehmen.
 Nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas kann mit
 dem Diagramm die spezifische Anbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ ermittelt wer-
 den. Bei 69 % Kontraktion und 10 % Methan im Restgas hat man z.B.
 eine spezifische Anbeute von $118 \text{ g/m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ erreicht.

3) Umsatzausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

In Betrieb interessiert ferner noch die Frage, wieviel Ben-
 zin man aus $1 \text{ m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ gewinnen kann, wenn man das Synthesegas in
 mehreren Stufen restlos umsetzt, und zwar unter der Voraussetzung
 gleich hoher Methanbildung oder gleichen Wirkungsgrades der Synthe-
 se, wie z.B. in der einen Stufe oder den 2 Stufen, die man betreibt.

Zu diesem Zweck wurde die Umsatzausbeute als Kenngröße ein-
 geführt. Sie bezeichnet die Menge Benzol in g, die aus 1 m^3 umgesetz-
 tem $\text{CO} + 2\text{H}_2$ entstanden ist. Die Umsatzausbeute kann im besten Fall
 den Wert 203,5 g annehmen und ist Maßstab für die Güte des Umsatzes
 oder den Wirkungsgrad der Synthese. Als Wirkungsgrad η der Synthese
 würde man zweckmäßig den Wert

$$\eta = \frac{\text{Umsatzausbeute}}{203,5} \cdot 100 \text{ in } \%$$

einführen.

In dem nebenstehenden Schaubild wurde unter Verwendung des Schaubildes auf Rückseite 79 die Umsatzausbeute als Funktion der Kontraktion und der Methangehalt des Restgases als Parameter aufgetragen. Man kann aus dem Diagramm nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas entnehmen, wieviel g Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ des Frischgases gewinnen könnte, wenn man das Restgas mit dem gleichen Wirkungsgrad noch weiter und zwar restlos umsetzen würde. Bei 60% Kontraktion und 10% Methangehalt im Restgas hat man z.B. eine Umsatzausbeute von 145 g oder einen Wirkungsgrad von 71.5% erreicht.

Wahl der Stufenzahl bei Synthesen Anlagen

In fast allen Veröffentlichungen über die Benzinsynthese nach Fischer ist als charakteristische Größe für die Güte der Synthese die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ angegeben. Es wird dadurch der Eindruck erweckt, als ob es nur nötig sei, hohe spezifische Ausbeuten zu erzielen, damit eine Anlage gut und wirtschaftlich arbeitet. Durch diese Ansicht ist der Bau von Synthesen Anlagen in Bahnen gelenkt worden, die, wie die nachfolgenden Betrachtungen über die Stufenzahl zeigen sollen, nicht unbedingt richtig sind, denn hohe spezifische Ausbeute allein braucht keineswegs ein Zeichen für besondere Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage zu sein.

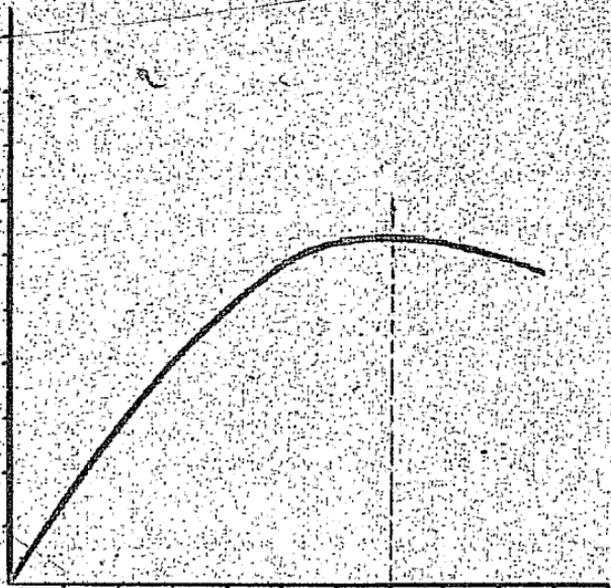
Wenn man die Benzinsynthese als wirtschaftliches Problem betrachtet, muß man 3 grundsätzliche Faktoren aufstellen, und zwar:

- 1) Möglichst hohe Umsatzausbeute, also möglichst hohen Wirkungsgrad der Synthese.
- 2) Möglichst rostlose Umsetzung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen, also möglichst wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff im Restgas.
- 3) Möglichst hohe Leistung an festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen (ohne Methan) auf den m^3 Kontaktraum.

Zu 1: Aus dem Bericht über die halbtchnischen Versuche ist zu entnehmen, daß die Benzinsynthese ohne Methanbildung nicht möglich ist, daß man also den Synthesewirkungsgrad 100% nicht erreichen kann. Die Methanbildung ist u.a. abhängig von der Kontaktart, der Kontaktachädigung, der Wärmeabfuhr und der Synthesetemperatur und beeinflusst in entscheidendem Maße die Lebensdauer des Kontaktes.

Kontaktstromleistung in Abhängigkeit von der
Raumgeschwindigkeit

Kontaktstromleistung $\text{kg}/\text{m}^3 \text{ Kontaktzeit}/\text{Tag}$



Raumgeschwindigkeit $\text{m}^3/\text{m}^3 \text{ Kontaktstrom}$

legungen bewiesen werden, daß es am zweckmäßigsten ist, im Scheitelpunkt der Kurve zu arbeiten, und daß die Zahl der erforderlichen Stufen einer Anlage sich dann swankhaft ergibt und nur noch beeinflusst wird durch die zugelassene Restgasmenge.

- a) Die Raumschwindigkeit, bezogen auf die $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Menge im Eingangsgas jeder Stufe, ist konstant. Bezeichnet man mit
- Q = die Menge $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ in m^3/h im Eingangsgas der 1. Stufe,
 - x = die spezifische Ausbeute jeder Stufe in $\text{g}/\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$,
 - y = die Umsatzausbeute jeder Stufe in g/m^3 umgesetztes $\text{CO} + 2 \text{H}_2$,
 - r = die Raumschwindigkeit in $\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2/\text{m}^3 \text{Kontakt}/\text{h}$
- für alle Stufen gleich angenommen, so ist:

Der Kontaktraum der 1. Stufe $R = \frac{Q}{r}$,

die verbrauchte $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Menge der 1. Stufe $= \frac{x}{y} \cdot Q$,

der Kontaktraum der 2. Stufe $= \frac{Q}{r} \cdot (1 - \frac{x}{y})$,

$\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Eingangsgas der n. Stufe $= Q (1 - \frac{x}{y})^{n-1}$,

der Kontaktraum der n. Stufe $R_n = \frac{Q}{r} \cdot (1 - \frac{x}{y})^{n-1}$,

der gesamte Kontaktraum der n-Stufen ist dann:

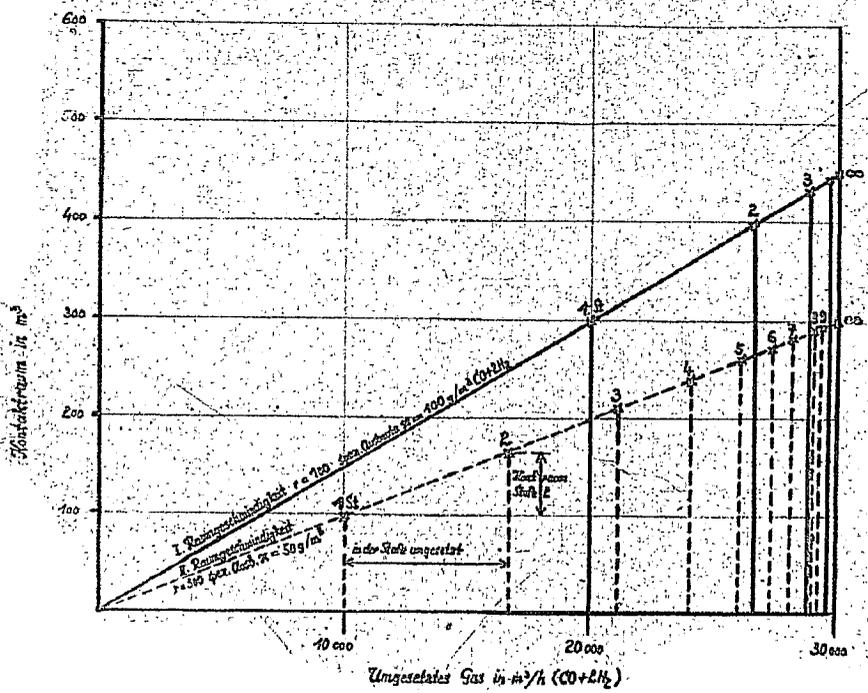
$$R = \frac{Q}{r} \left[1 + (1 - \frac{x}{y}) + (1 - \frac{x}{y})^2 + (1 - \frac{x}{y})^3 + \dots + (1 - \frac{x}{y})^{n-1} \right]$$

Den Kontaktraum bei restlosem Umsatz der $Q \text{ m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ erhält man bei einer Stufenzahl $n = \infty$ zu

$$R = \frac{Q \cdot y}{r \cdot x} \tag{31}$$

Unter den vereinfachten Annahmen, daß die Raumschwindigkeit in allen Stufen, bezogen auf den $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Anteil, konstant, die spezifische Ausbeute, bezogen auf $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Eingangsgas jeder Stufe, ebenfalls konstant ist, und die sämtlichen Stufen mit gleichem Wirkungsgrad arbeiten, ist der erforderliche Kontaktraum für den Umsatz einer bestimmten Gasmenge indirekt proportional dem Produkt aus Raumschwindigkeit mal spezifischer Ausbeute. Je größer also das Produkt aus Raumschwindigkeit

Ermittlung des Kontaktbereiches und der Stufenzahl einer Syntheseanlage für verschiedene Raumgeschwindigkeit und verschiedene spezifische Ausbeute. Umsatzkoeffizient $\gamma = 150 \text{ g/oha CO} + 2\text{H}_2$
 (Raumgeschwindigkeit bezogen auf $\text{CO} + 2\text{H}_2$)



und spezifischer Ausbeute und damit die von 1 m^3 Kontaktraum gelieferte Kohlenwasserstoffmenge ist, umso kleiner wird der Kontaktraum. D.h. aber mit anderen Worten, man arbeitet im Scheitelpunkt der auf der Rückseite von Seite 85 gezeichneten Kurve.

Nicht die spezifische Ausbeute allein ist demnach maßgebend für die Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage, denn diese kann durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. geringe Belastung des Kontaktraumes - die Versuche zeigen dies - künstlich hochgeschraubt werden.

Daß die Stufenzahl dann automatisch festgelegt ist, wenn man die oben beschriebene Fahrweise ausführt, soll das folgende Beispiel zeigen.

In der nebenstehend dargestellten Kurve ist nach Gleichung 31 der Kontaktraum für 2 Fälle für restlosen Umsatz berechnet, und die Stufenzahl bzw. das Volumen der einzelnen Stufen eingetragen.

I. Spezifische Ausbeute	$x = 100 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
Raumgeschwindigkeit	$r = 100 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 / \text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$

II. Spezifische Ausbeute	$x = 50 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
Raumgeschwindigkeit	$r = 300 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 / \text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$

und für I. und II:

Menge $\text{CO} + 2 \text{ H}_2$ im Eingangsgas	$Q = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$
--	-------------------------------------

Umsatzausbeute	$y = 150 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
----------------	---

Für restlosen Umsatz benötigt man im Fall I 450 m^3 Kontakt, im Fall II jedoch nur 300 m^3 Kontakt oder ein Drittel weniger. Im zweiten Fall ist die Kontaktraumleistung um 50% höher wie im ersten Fall.

Die Stufen ergeben sich dann im Fall II wie folgt:

	<u>Umgesetztes CO + 2 H₂</u>	<u>Kontaktraum der Stufe</u>
1. Stufe	10 000 m ³ /h	100.0 m ³
2. "	6 670 "	66.7 "
3. "	4 450 "	44.5 "
4. "	2 960 "	29.6 "
5. "	1 920 "	19.2 "
6. "	1 330 "	13.3 "
7. "	890 "	8.9 "

Durch die Bedingung, wie weit das Synthesegas umgesetzt werden soll, ist die Zahl der Stufen gegeben. Z.B. benötigt man, wenn man genau so viel Synthesegas wie im Fall I in 2 Stufen umsetzen will, im Fall II 6 Stufen.

b) Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf das Eingangsgas (CO + 2 H₂ + Inerte) jeder Stufe ist konstant.

Die Annahme, daß die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf die CO + 2 H₂-Menge, in jeder Stufe gleich sei, wird sich voraussichtlich um so weniger durchführen lassen, je weitgehender das Gas ausgenutzt wird. Es wurde deshalb unter der Bedingung, daß die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtgasmenge (CO + 2 H₂ + Inerte) in jeder Stufe gleich ist, eine weitere Gleichung für den benötigten Kontaktraum aufgestellt. Diese Formel läßt sich aber nicht so weit vereinfachen, daß eine ähnliche Diskussion wie von Gleichung 31 möglich wäre. Um aber einen Überblick zu gewinnen, ob die grundsätzlichen Ergebnisse, die aus der Gleichung abgeleitet wurden, auch für die neue Annahme unter b) gelten, wurde das obige Beispiel dafür ebenfalls durchgerechnet. Der Vorteil grösserer Leistung des Kontaktraumes im Fall II bleibt grundsätzlich bestehen, wenn er sich auch etwas verringert. Bei gleicher zu leistender Produktmenge benötigt man

in Fall II einen gegenüber Fall I etwa 2% geringeren Kontaktraum. Das Verhältnis der Stufenzahl bleibt jedoch das gleiche wie unter a). Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Fahrweise einer Anlage zwischen den Fällen a) und b) liegen wird, daß die Kontaktersparnis nicht ganz so hoch sein wird wie bei a), jedoch höher wie im Fall b). Die abgeleitete Formel 3 ist also grundsätzlich geeignet, um einen guten Einblick in die verwickelten Beziehungen zwischen spezifischer Ausbeute und Raumbelastung zu geben.

Man baut also zweckmäßig Anlagen mit hoher Raumgeschwindigkeit, etwa $v = 300$, und erhält dann je nach der dabei zugelassenen Restgasmenge 4 - 6 hintereinandergeschaltete Synthesestufen.

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Während der Versuchsarbeiten ist eine Reihe von Projektentwürfen für den Bau von Kohlenwasserstoff-Synthesefabriken entworfen worden. Eine Durcharbeitung der Details wäre über den Rahmen der Versuchsarbeiten gegangen. Bei den Projektentwürfen handelte es sich mehr darum, die Möglichkeiten der Gasfabrikation und der Syntheseanlagen zu Orientierungszwecken zusammenzustellen. Für die Entwürfe wurden hauptsächlich verschiedene Braunkohlen-Synthesegasverfahren zu Grunde gelegt, es wurden aber auch Projekte entworfen für Kokswassergas und Spaltgas.

2 Projektentwürfe sind in folgenden aufgeführt: Eine Fabrik für 180 000 Tonne Primärprodukt Kogasin auf Koksbasis und eine gleiche Fabrik auf Basis Erdgas. Als Ausbeute für gutgereinigtes Synthesegas sind 125 g Primärprodukt (ohne Gasol) bei druckloser Fahrweise angenommen. Wir glauben, auf Grund unserer Versuche diese Zahl erreichen zu können. Voraussetzung ist dabei, daß die Synthese in mindestens 4 Stufen gefahren wird, daß der Kontakt die nötige mechanische Festigkeit hat (weil Synthesen mit 8 m Kontaktschichthöhe gewählt wurden) und daß die Vorreinigung des Gases unter 1 mg Schwefelverunreinigungen und 0 mg Harzbildnerverunreinigungen durchgeführt ist. Mit den in den Projekten eingesetzten Gasreinigungsstufen müßte letztere Voraussetzung erreichbar sein. Alle Schätzungen sind ohne Geländeaufschluß, Straßen, Kanal oder Geländehauf; die Fundamente sind angenommen bis 1 m Tiefe.

I. 180 000 Tonne Kogasin auf Basis Koks.

Das Schema auf Seite 93 zeigt die Gemengen. Für die Gasfabrik ist eine normale vollautomatische Kokswassergasfabrik mit 34 Generatoren mit 3,5 m i.W. gerechnet. Für die Basenseparierung

anlage wird angenommen, daß das Gas laufend unter 20 mg Sulfid-schwefel gereinigt wird. Für den Kontaktwasserstoff besteht die Möglichkeit, das Verhältnis 1 : 2 dadurch zu erzielen, daß man einen Teilstrom des Gases vollständig konvertiert und mit dem Restwasserstoffgas mischt, oder daß man alles Wassergas teilweise konvertiert. Ersterer Anordnung ist in den Investierungskosten und im Betrieb billiger als die zweite Möglichkeit. Trotzdem müßte bei einem durchzuführenden Bauvorhaben ernstlich geprüft werden, ob nicht die zweite Fahrweise Vorteile bietet, weil der organische Schwefel, falls alles Wassergas teilweise konvertiert wird, bereits in der Konvertierung zu 10 - 15 mg organischen Schwefel abgebaut wird. Es könnte sein, daß es Vorteile böte, die nachfolgende organische Entschwefelung von der Konvertierungsarbeit zu entlasten (obgleich die insgesamt von letzterer aufzunehmende Schwefelmenge die gleiche bleibt). Außerdem müßte geprüft werden, ob nicht der Zusammenbau der Gesamtkonvertierung mit der nachfolgenden organischen Entschwefelung insofern Vorteile bringt, als letztere unmittelbar zwischen Konvertierung, Kontaktöfen und der Wärmeregeneration eingeschaltet werden könnte. Für das vorliegende Projekt ist mit einer Teilstromkonvertierung gerechnet. Die organische Entschwefelung ist nach dem Ruhrchemie-Verfahren angegeben. Das Projekt läßt sich auch mit einer Zinkoxyd-Entschwefelung durchführen, bei der je 2 Fürne hintereinandergeschaltet werden und bei welcher eine Aufladung von 10 % Schwefel erreicht wird. Viermal im Jahre müßte jeder Furn regeneriert werden. Frühestens alle 7 Jahre müßte das Zinkoxyd erneuert werden. In den Betriebskosten dürfte die Entschwefelung mit Zinkoxyd nicht wesentlich teurer sein als das Verfahren der Ruhrchemie; dagegen würden die Anlagekosten voraussichtlich etwas höher liegen. Die Zinkoxyd-Entschwefelung reinigt auf unter 1 mg Schwefel, während das Ruhrchemie-Verfahren auf 2 - 4 mg reinigt.

Für das Projekt ist eine nachmalige Schlussreinigung vor den Synthesöfen angenommen, weil alle unsere Versuche ergeben haben, daß äußerste Gasreinheit die Voraussetzung für die Höchstleistung der Synthesöfen ist. Bei den Versuchen wurde H-Kohle vor die Synthesöfen geschaltet. Es bestehen noch weitere Möglichkeiten für die Schlussreinigung, die n.Zt. in unseren Versuchen erprobt werden. Sicher ist, daß die Schlussreinigung im Verhältnis zu der damit erreichten Leistungssteigerung der Synthese nicht teuer sein wird. Für die Synthese ist eine Vierstufenanordnung vorgesehen. Als Öfen sind Röhrenöfen mit 15 mm Röhrendurchmesser, 8 m Kontaktschichthöhe und 4 480 m² Kühlfläche bei 15,5 m³ Kontaktkinhalt vorgesehen. Als Aktivkohle-Anlage ist die üblich käufliche Anlage der Lurgi oder der Bamag gewählt, für die Katalysatorfabrik sind etwa die Angaben der Ruhrchemie im Erfahrungsaustausch November 1938 gewählt.

Ein Schema des Projektes für Gaszonen zeigt die Seite 93, für Dampf und Kraftverteilung die Seite 94, während der Synthesöfen auf Seite 95 dargestellt ist. Eine überschlägige Zusammenstellung der Investierungskosten und der Verbräuche und Energien befindet sich auf den Seiten 96 - 98.

Stahlwerk

Gasometer 50 000 m ³	700 000,--
Leitungen, Rohrstrücker	1 000 000,--
Eisenwerk-Anlage mit Leese	3 000 000,--
Teilkonvertierung, Inden- u. Ausse- leitungen, Kran usw.	4 200 000,--
Gablüchhaus	900 000,--
Organ.-Entschwefelung	2 400 000,--
Masse-Einsatz	150 000,--
Betriebskontrolle	1 000 000,--
Elektr. Installation	1 400 000,--
12% Unvorhergesehenes	4 250 000,--
	<hr/>
	30 000 000,--

Syntheseanlage:

Schlussreinigung	3 000 000,--
118 + 7 Syntheseöfen	15 600 000,--
125 Vorwärmer	750 000,--
Direktkühlung, Rückkühlwerk, Leitungen usw.	2 300 000,--
Gasleitungen	500 000,--
Gebäude mit Laufkran	3 000 000,--
Aktiv-Kohle-Anlage mit Füllung	4 500 000,--
Tanks, kleine Leitungen u. Gasometer	2 500 000,--
Kontaktfüllung	6 000 000,--
Betriebskontrolle	1 000 000,--
Elektr. Installation usw.	1 300 000,--
Regenerationsanlage	500 000,--
Kontaktfabrik	4 000 000,--
Unvorhergesehenes	7 050 000,--
	<hr/>
	52 000 000,--

Allgemeine Anlage:

Kesselanlage u. Kraftwerk	9 000 000,--
Speisewasseraufbereitung	
Kondenswasseranlage	500 000,--
Wasserwerk für 1 000 m ³ /h	800 000,--
Bürogebäude und Kantinen	500 000,--
Labor	600 000,--
Reparaturwerkstätten	1 800 000,--
Unvorhergesehenes	1 300 000,--
	<hr/>
	14 500 000,--

00156

Projekt 180'000 tate Kopalit, Basts Koks

Verfahren, Elektrolyt. System.

		Wasser- gas- fabrik	Gebäude f. Was- sergas	Rasen- eisen- ers	Kontakt- wasser- stoff	Org. Ent- schwefelung Ruhrchemie
Synthesegas:						
Koksverbrauch	t/h	98,4	-	-	-	-
Asche nach Halde	t/h	12,0	-	-	-	-
Räuseneisenerzmasse- ersatz	t/h	-	-	1,6	-	0,5
Kontaktwasserstoff- Kontaktersatz	t/h	-	-	-	0,02	-
Hochdr. Dampf, 16 atü	t/h	70,0	-	-	-	-
Hochdr. Dampf, 9 atü, 300° n.	"	-	(45)	-	-	-
Niederdruckdampf	"	128,0	-	4,0	20,0	-
Hochspannung	kWh	755	-	-	-	-
Niederspannung	kWh	-	-	100	-	2,0
Kondensat	m ³ /h	-	-	-	4,0	-
Frischwasser	m ³ /h	210,0	10	-	-	-
Speisewasser	"	91,0	-	-	-	-
Schutzgasverbrauch	km ³ /h	-	-	-	-	-
Heizgasverbrauch	1000 WE	-	2700	-	-	-
Hochdr. Dampf, 16 atü	t/h	90	-	-	-	-
Entschwefelungsmasse Gutschrift				1,6		
Lohnstunden/1000 m ³ Gas eff.		0,6	0,02	0,10	0,08	0,15

00167

Projekt 100 000 Jato Kogalin auf Basis Koks oder Erdgas.

Verfahren, Energien, Spesen.

		Synthese- Anlage	A-Kohle	Kontakt- fabrik
<u>Synthese:</u>				
Kontakteratz	t/h	0,29	0,016	-
Hochdr. Dampf, 16 atü	t/h	-	-	-
Niederdr. Dampf, 2 atü	t/h	10	28	0,4
Hochspannung	kWh	1000	-	-
Niederspannung	kWh	200	10	300
Kondensat	m ³ /h	5	-	15
Frischwasser	m ³ /h	200	100	50
Speisewasser	"	-	-	-
Heizgasverbr.	1000 WE	1000	-	1000
Reinwasserstoffverbr.	Nm ³ /h	1000	-	-
Abhitzedampf	t/h	95 ¹⁾	-	-
Lohnstunden /1000 Nm ³ Gas-eff.		0,08	0,15	0,9

1) Wird für Gebläse und Gasvorwärmung gebraucht, Kondensat daraus zurück zu den Syntheseöfen.

II. 180 000 Jato Kogasin aus Basis Erdgas.

Es wird angenommen, daß das Erdgas von der auf dem Schema auf Seite 101 angegebenen Zusammensetzung aufschwefelfrei der Zuführungsleitung entnommen wird. Es muß eine organische Entschwefelung sowohl für das Heizgas als auch für das Synthesegas errichtet werden, falls, wie anzunehmen ist, organischer Schwefel im Erdgas vorhanden ist. Das Heizgas muß auch entschwefelt werden, falls ein Cowper für die Methancrackung angewandt wird, damit während des Hochoerhitzens des Cowpers kein Schwefel über die Steine in das Synthesegas übergeht. Für den Cowperbau müssen selbstverständlich schwefelfreie Steine Verwendung finden, bezw. der Cowper muß solange über Dach gefahren werden, bis die Steine entschwefelt sind.

Organische Entschwefelung ist nach dem Verfahren der Ruhrchemie angenommen. Aus dem angenommenen Erdgas kann nur ein Gas im Verhältnis $CO : H_2$ wie 1 : 2,8 hergestellt werden, weil im Gas Kohlenstoff für einen höheren Kohlenoxydgehalt fehlt. Selbstverständlich kann durch Zugabe von Fremdkohlensäure das Verhältnis auf die wünschenswerte Zahl 1 : 2 gebracht werden. Dafür ist notwendig, daß gereinigte, entschwefelte Fremdkohlensäure mit in den Cowper gegeben wird. Weiter könnte aus anderen Quellen Kohlenoxyd zum Gas zugesetzt werden.

Es scheint aber das billigste und praktischste zu sein, das natürliche Verhältnis des Gases bestehen zu lassen und damit durch die Synthese zu fahren und das Restgas für die Cowper-Verheizung zu benutzen. Das bedingt zwar, daß Cowper- und Synthesegas-Anlage im Volumen um etwa 3 - 5% größer sind, als wenn das Verhältnis 1 : 2 gewahrt wäre. Für den Cowper bedeutet das keine erhebliche Mehrausgabe an Investierung, weil Boden, Deckel, automatische Steuerung usw. in beiden Fällen dasselbe bleiben. Lediglich die Füllung des Cowpers muß etwas größer sein. Aber auch für die Syntheseeöfen ist die Mehrausgabe vor-

ausdrücklich nach der ersten Stellung, weil eine stark ausge-
prägte Sauerstoffgabe im Vorfeld mit einem als Ver-
sauerungsgas Luftgas die Gefahr der Verkohlung des im
Reaktorbereich in der Kohlenstruktur und die Bildung der Kohlen-
kohlenstruktur besser werden, falls es sich um eine Sauerstoff-
gabe und der Kontakt ausbleiben könnten.

Der Geyser ist als Regel-Geiger gebaut. Die vorgesehene
Sauerstoffgabe ist erwünscht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß
es sehr schwierig ist, die großen Geysers im Innerbetrieb mit
Sylttemperaturen an den höchsten Stellen von $1400 - 1500^{\circ}$
zu betreiben. Der Geyser wird durch den ständigen Temperatur-
wechsel und vor allem bei immer wieder vorkommenden Überhitzungs-
spitzen zu sehr beansprucht. Wir haben deshalb eine Maximaltem-
peratur von 1350° für die heißeste Stelle und eine Höchsttem-
peratur von 1400° für die höchste Aufheizung des Steines während
der Periode als Grenze angesetzt, um einen wirklichen jahrelan-
gen Dauerbetrieb des Geysereinsatzes gewährleisten zu können.
Bei diesen Temperaturen kann aber eine Sauerstoffgabe noch
nicht mit der von uns angegebenen Gasanalyse gerechnet werden.
Außerdem wäre bei diesen niedrigeren Temperaturen der Kohlenstoff-
verlust an Ruß noch erheblich. Kohlenstoff muß aber möglichst
ausgenutzt werden, um möglichst viel Kohlenoxyd im Gas zu haben.
Aus diesen Gründen haben wir Sauerstoffgabe vorgesehen, die
außerdem den Vorteil bringt, den Methan Gehalt im Wassergas auf
höchstens 1 % heruntersetzen. Die Unterlagen für die Rechnung
stammen aus Versuchsung; es ist mit $0,2 - 1$ g Ruß im Wassergas
zu rechnen. Eingesetzt in die Investierungskosten ist eine Ruß-
reinigung mit Warmwasserwäsche und dahintergeschalteten zwei-
maliger Desintegratorreinigung. Hinter der Warmwasserwäsche
kann auch Cottrell vorgesehen werden. Die Synthesanlage ist
die gleiche wie im Projekt auf Basis Kokswassergas, nur daß die
Kontaktzonen und Volumina den größeren Gasengen angepaßt sind.

Auf Seite 101 sind die Leistungen, auf Seite 102 die Dampf-,
Heiz- und Kraftverhältnisse für dieses Projekt angegeben. Die
Investierungskosten und Energien sind auf den Seiten 103 und
104 geschildert.

Projekt 180.000 Jato Kogasin auf Basis Erdgas

Verbräuche, Energien, Spesen

	Ge- bläse	Organ. Entschwefl.	Lind- anlage, 11000m ³	Cowper	Ruß- wäsche
<u>Synthesegas</u>					
Raseneisenerzmasse- Ersatz	t/h	-	-	-	-
Hochdruckdampf 16 atü	t/h	-	-	-	-
" " " 9 "	t/h	-	-	-	-
300°C	t/h	15	-	-	-
Niederdruckdampf	t/h	-	0.55	60	-
Hochspannung	kWh	-	6 600	2 000	2 400
Niederspannung	kWh	-	-	-	260
Kondensat	m ³ /h	-	-	-	-
Frischwasser	m ³ /h	4	220	-	100
Speisewasser	"	-	-	-	-
Schutzgasverbrauch	Nm ³ /h	-	-	-	-
Heizgasverbrauch in 1 000 WE		1 000	-	140000	-
NaOH-Verbrauch 10%ig	kg/h	-	9	-	-
NH ₃ - Verbrauch	kg/h	-	0.45	-	-
Schmutzwasser nach Halde	m ³ /h	-	-	-	70
<u>Verbräuche usw. für Synthese-</u>					
<u>Anlage wie beim ersten Pro-</u>					
<u>jekt</u>					

Ofenkonstruktionen

1. Niederdruckplattenofen

Als erster Ofen wurde ein Niederdruckplattenofen von 0.5 m^3 Kontaktraum (Seite 106) erprobt, bei dem die Platten im Abstand von 10 mm voneinander angebracht sind und auf beiden Seiten der Platten Kontakt angeordnet ist. Zur Wärmeabfuhr sind die Platten auf senkrecht zu ihnen verlaufende Kühlrohre von 25 mm äußerem Durchmesser aufgebracht. Die Befestigung der Platten auf den Rohren erfolgt durch hydraulisches Aufweiten der Rohre bei 700 atü.

Die Befestigung der Platten auf den Rohren sieht äußerlich sehr gut aus. Die Beherrschung der Wärmeabfuhr war möglich, es zeigten sich aber in der Kontaktschicht mit normalen Betriebsthermoelementen messbare Temperaturunterschiede bis zu 12°C . Auf diese Erscheinung wird bei Besprechung des nächsten Ofens näher eingegangen.

Die Kühlung erfolgt durch verdampfendes Wasser, welches die Kühlrohre durchströmt und nach der Trennung von Dampf und Wasser in einer Obertrommel wieder dem Ofen zufließt. Die Thermosyphonwirkung des Wasserkreislaufes wird unterstützt durch eine Dampfblase, welche in die Leitung vom Synthesofen zum Dampfsammler eingebaut ist und die Funktion einer Umwälzpumpe erfüllt. Im Dampfsammler wird der überschüssige Dampf durch eine Kühltülle, welche gleichzeitig die Konstanthaltung des Dampfdruckes und damit die Ofentemperatur übernimmt, kondensiert und über einen Kondensstoff aus dem Kreislauf abgeführt.

Die Kühlung des Syntheserestgases mit dem Umsetzungsprodukt erfolgt ebenso wie bei allen anderen Versuchsofen durch indirekte Kühlung mit Wasser. Zur Abscheidung des Leichtflüchtigen ist der Plattenofen ebenso wie die anderen Versuchsofen mit einer A-Kohlenanlage ausgerüstet.

Die Entleerung des Ofens erfolgt durch Öffnen von Jalousien, auf denen der Kontakt ruht, und die durch eine Zugstange aufgeklappt werden. Die Schaltung des Syntheseofens im Rahmen der gesamten Anlage einschliesslich Gaserzeugung und Gasreinigung ist aus Seite 108 zu ersehen.

2. Druckplattenofen

Um Versuche unter erhöhtem Druck bis 20 atü durchführen zu können, wurde ein Plattenofen von 190 ltr. Kontaktraum in grundsätzlich gleicher Ausführung wie der Niederdruckplattenofen in ein druckfestes Gehäuse eingebaut (Seite 109). Die Wasserkühlung mit Thermosyphonwirkung unterstützt durch Einblesedampf und die Anordnung eines Dampfsammlers ist ganz ähnlich wie bei dem Niederdruckofen. Ebenso die Abfuhr des überschüssigen Kondensates aus dem Dampfsammler über einen Kondensstopf, wodurch der Wasserspiegel im Dampfsammler auf gleicher Höhe gehalten wird. Diese Anordnung zur Einregulierung des Wasserpiegels wurde bei allen anderen Versuchsöfen mit Ausnahme der elektrisch beheizten beibehalten.

Der Druckofen hat im drucklosen Betrieb ebenso gut wie der Niederdruckplattenofen gearbeitet. Beim Übergehen auf Druckbetrieb hat der Ofen schon bei geringen Überdrücken von 2 - 3 atü versagt und ist durchgegangen, d.h. überwiegende Methanbildung. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß die Befestigung der Platten auf den Kühlrohren doch nicht ausreicht, um einen einwandfreien Wärmetransport von der Platte zum Kühlrohr zu gewährleisten. Die Temperaturdifferenz in der Platte zwischen der am weitesten vom Rohr entfernten Stelle und dem Rohr dürfte nach einer durchgeführten Berechnung nur 1°C betragen. Durch die schlechten Wärmeleitverhältnisse zwischen Platte und Rohr entsteht an dieser Stelle ein Temperatursprung, und die Übertemperaturen in der Kontaktschicht werden so hoch, daß der Ofen durchgeht.

Durch Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen Platten und Rohr, evtl. durch ein Tauchverfahren oder durch Schweißung, könnte dieser Fehler beseitigt werden, und der Ofen wäre dann auch für Druckbetrieb geeignet.

Die Anordnung des Ofens in der Gesamtanlage ist ebenfalls aus Seite 108 zu entnehmen.

3. Einrohr-Kontaktöfen

Da die Plattenöfen der unter 1 und 2 beschriebenen Konstruktion für Druckbetrieb nicht geeignet sind, wurden insbesondere zur Durchführung von Druckversuchen Röhrenöfen gebaut.

a) Einrohröfen bis 25 atü

Um den Einfluss des Rohrdurchmessers studieren zu können, wurden für einen Betriebsdruck bis 25 atü Röhre von 25, 20, 15, 10 und 6 mm verwendet (Seite 111). Um die Röhre herum befindet sich ein druckfestes Gehäuse, ebenfalls für 25 atü geeignet, das über den Kontaktraum hinaus mit Wasser gefüllt und durch elektrische Beheizung auf Synthesetemperatur gebracht wird. Über dem Wasserraum befindet sich ein Dampfpolster von 300 mm Höhe. Da das Kontaktrohr ebenfalls durch diesen Dampfraum hindurchführt, findet dort die Aufheizung des Synthesegases auf Reaktionstemperatur statt. Diese Anordnung hat sich gut bewährt und wurde für alle stehenden Versuchsöfen beibehalten. Die Abstrahlung des Ofens ist so gross und die durch die Reaktion erzeugte Wärme ist so gering, daß ständig geheizt werden muss. Ein Wasserstand gestattet die Beobachtung des Wasserspiegels im Ofen. Wasserverluste werden durch eine Speisevorrichtung ausgeglichen.

Die Abscheidung des Produktes durch indirekte Kühlung erfolgt in bekannter Weise.

Die Höhe der Kontaktschicht in den Versuchsöfen ist 1.500 mm. Durch Verwendung eines anderen Mediums als Wasser im Heizmantel können Synthesetemperaturen bis 400°C in diesen Öfen erreicht werden.

b) Einrohröfen bis 200 atü

Für höhere Drucke bis 200 atü auf der Gasseite und 100 atü im Heizmantelraum wurden Öfen nach Seite 113 gebaut, grundsätzlich den gleichen Aufbau wie die 25-atü-Öfen haben und auch genau so betrieben werden. Der Heizmantel von 100 atü soll die Synthese bei 310°C unter Verwendung von Wasser im Mantelraum gestatten. Die Öfen wurden mit 16 mm lichten Durchmesser ausgeführt.

c) Einrohröfen für 100 atü mit Öleinspritzung

Zum Studium der Öleinspritzung in die Kontaktschicht unter Anwendung hoher Drucke bis 100 atü und bei grösserem Kontaktröhrendurchmesser wurde der Ofen nach Seite 114 gebaut. Der lichte Durchmesser des Kontaktröhres wurde mit 46 mm ausgeführt, der Heizmantel, der genau wie bei den bisher beschriebenen Öfen ausgebildet wurde, kann durch elektrische Beheizung bis 100 atü beansprucht werden, gestattet also bei Verwendung von Wasser Synthesetemperaturen bis 310°C .

Die Aufheizung des eingespritzten Öles erfolgt im Syntheseofen in einer Schlange, welche durch die heisse Wand des Dampfraumes erwärmt wird.

4. Versuchsöfen

Diese Öfen stellen eine Weiterentwicklung der Einrohröfen dar, denn sie sind durch Parallelschaltung einer grösseren Anzahl Rohre (meist 19) von 15 mm lichter Weite in einem gemeinsamen Mantelrohr entstanden. Die Rohre sind stehend angeordnet und von einer verdampfenden Flüssigkeit umgeben. Die Öfen sind auf Gas- und Flüssigkeitseite für 25 atü geeignet, können also bei Verwendung von Wasser im Mantelraum bis zu Synthesetemperaturen von 225°C betrieben werden. Auch bei diesen Öfen reicht die Wärmeentwicklung der Reaktion noch nicht zur Deckung der Wärmeverluste aus. Die Beheizung erfolgt aber nicht elektrisch, wie bei den Einrohröfen, sondern durch Einblasen von Dampf in den Wasserraum. Der im Ofenraum kondensierte Einblasedampf wird über einen Kondensstopf aus dem Wasserraum entfernt. Der Kondensstopf hält gleichzeitig den Wasserstand im Ofen auf gleicher Höhe. Der Kondensatstutzen befindet sich ungefähr 1/2 mm unter dem oberen Boden des Ofens. Dadurch entsteht ein Dampfpolster von 1/2 m Höhe. Ein Flüssigkeitsstand erlaubt die Kontrolle des Wasserpiegels. Öfen dieser Bauart sind mit 1 m (3 ltr. Kontakt), 4.5 m (13.5 ltr. Kontakt) und 10 m (30 ltr. Kontakt) Kontaktschichthöhe ausgeführt worden (Seite 116).

Ein Ofen der gleichen Bauart mit 15 Rohren, 15 mm lichten Durchmesser, 1.540 mm Länge wurde als liegender Ofen gefahren (Seite 117). Der Einblasedampf wurde durch ein Verteilerrohr über die ganze Ofenlänge zugegeben. Die Kondensatabfuhr erfolgte ebenfalls über einen Kondensstopf. Auch bei diesem Ofen wurde kein besonderer Dampfsammler angeordnet, sondern der Dampfraum in den Synthescofen gelegt. Es mussten deshalb die 3 im Ofen oben liegenden Rohre abgeblendet werden, da sie, im Dampfraum liegend, zu geringe Kühlung gehabt hätten.

5. Grenaschichtofen

Der in den wärmetechnischen Berechnungen bereits beschriebene Ofen wurde entworfen, um gute Wärmeabfuhr auch bei sehr hohen Ofenleistungen, die aber im Betrieb nicht erreicht werden sind, zu ermöglichen. Er gleicht in allen Einzelheiten den unter 4 beschriebenen Röhrenöfen und unterscheidet sich von ihnen nur durch den geringen Kontaktrohrdurchmesser von 6 mm Lichtweite. Bei 1.6 m Höhe der Kontaktschicht kann der Ofen in 153 Rohren 6.9 ltr. Kontakt in Pillen von 5 mm Durchmesser aufnehmen (Seite 119).

Das Füllen des Ofens erfolgt so, daß man die Pillen zuerst in Glasrohre von 6 mm Durchmesser einbringt, diese Glasrohre von 1.5 m Länge auf die zu füllenden Kontaktrohre aufsetzt und die Pillen einlaufen läßt.

Die Regeneration des Kontaktes geschieht zweckmässig im Ofen selbst und wird dadurch vorgenommen, daß man an Stelle von Wasser eine Mischung von Diphenyl und Diphenyloxid in den Mantelraum einfüllt und durch eine elektrische, um den Kontakt herum befindliche Heizung den Ofen samt Diphenylbad auf die gewünschte Temperatur von 300 - 400°C bringt. Auch einige von den unter 4 beschriebenen Öfen sind mit solchen Zusatzheizungen ausgerüstet.

6. Stufenofen (Seite 120)

Eine Unterteilung des Kontaktes in 5 hintereinander geschaltete kurze Schichten von 30 cm Länge wurde in Stufenofen vorgenommen. Die Kontaktrohre des Ofens haben 8 mm Lichtweite und sind wie bei den anderen Öfen von verdampfendem Wasser umgeben, das hintereinander durch die 5 Stufen strömt. Dampf und Wasser trennen sich in einer Obertrommel, in welcher der Dampf an einer Kühlschlange kondensiert wird und in den Kreislauf zurückfließt.

Zur Unterstützung der Zirkulation wird auch hier an Stelle einer Umlaufpumpe Dampf durch eine Düse in die Leitung vom Ofen zur Obertrommel eingeblasen. Dieser Dampf wird ebenfalls durch Kühlung in der Obertrommel kondensiert und über einen Kondensopf aus ihr abgeführt.

Der ganze Aussenmantel des Ofens ist ausserdem elektrisch beheizt, damit in den Zwischenstücken zwischen den einzelnen Stufen keine Abkühlung des Gases unter die Synthesetemperatur eintritt. Zwischen den Stufen kann entweder Synthesegas und Produkt zur Untersuchung abgezogen und auch Gas zudosiert werden.

Die Abdichtung der einzelnen Synthesestufen gegen den Ofenmantel erfolgt durch je 4 Kolbenringe.

Vor dem Einsetzen des Stufenkörpers in den Ofenmantel müssen die Stufen mit Kontakt gefüllt werden. Zum Entleeren wird der Stufenkörper ebenfalls aus dem Mantelrohr herausgenommen.

7. Vierstufen-Röhrenöfen

Für einen Versuch mit 4 hintereinander geschalteten Stufen wurden Öfen mit 150, 40 und 12 ltr. Kontaktinhalt gebaut und einer der bereits unter 4. beschriebenen Öfen von 3 ltr. Inhalt als 4. Stufe gewählt. Die Öfen, die auf Seite 122, 123 u. 124 zu sehen sind, weisen keine grundsätzlichen Unterschiede gegenüber den bereits besprochenen Röhrenöfen auf.

8. Gasdosierung in Röhrenöfen

Der verschieden hohe Widerstand in den Röhren eines Röhrenofens bedingt bei den geringen Gasgeschwindigkeiten eine dem Widerstand proportionale Verschiedenheit in der Beanspruchung der einzelnen Röhre. Um bei Versuchen diesen Unterschied im Widerstand weitgehend auszugleichen, wurde bei 2 der unter 4 beschriebenen Röhrenöfen vor jedes der 19 Röhre ein zusätzlicher Widerstand in Form einer Drosselvorrichtung geschaltet, deren Widerstand gross war gegenüber demjenigen der Kontaktschicht.

Die konstruktive Ausführung der Drosselvorrichtungen, die in eine gemeinsame Abdichtungsplatte über den Kontaktrohren eingebaut wurden, zeigt Seite 126.