

Mitteldruck-Synthese.

(Kurze Zusammenfassung des Beobachtungsmaterials der DVA.)

1. Füllen: Gleichmäßige Füllung der Einzelrohre, annähernd gleicher Widerstand Voraussetzung für gleichmäßigen Gasdurchgang. Die Gefahr einer an der Oberfläche nicht erkennbaren Brückenbildung, damit unvollständige Füllung des Einzelrohres. Zur Vermeidung hat sich als unerlässlich herausgestellt, das Einzelrohr bzw. den Ofen selbst durch Schläge oder dergleichen vibrieren zu lassen. (Gefahr, daß hierbei Schweißstellen undicht werden). Am günstigsten wäre es, Rohr für Rohr von Hand zu füllen und dabei den Inhalt zu kontrollieren. Da sich dies arbeitsmäßig nicht durchführen läßt, muß man beim Füllen wenigstens folgendes beachten: Die auf das Ofenkopfblech in Chargen aufgeschüttete Kontaktmasse muß jedesmal möglichst klein sein, d.h. sie darf nur so wenig Rohre wie möglich gleichzeitig bedecken. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die an der Peripherie der geböschten Charge liegenden Rohre dazu neigen, unvollständig gefüllt zu werden. Ein vollständiges Leerlaufen der Rohre wurde anfangs häufig beobachtet, wenn das Bodensieb nicht genau anlag, sei es infolge schlechter Passung oder Durchbiegung. Durch leer-gelaufene oder stark abgesunkene Rohre wird der Eindruck erweckt, es liege ein Kontakt geringerer Aktivität vor. Man muß in einem solchen Falle die Temperatur bereits im Anfang unverhältnismäßig steigern um die gewünschte Aufarbeitung zu erzielen und beobachtet dementsprechend eine zu hohe Methanbildung.

2. Inbetriebnahme eines neuen Kontaktes.

Mehrfach ist es in der Druckversuchsanlage möglich gewesen, einen neuen Kontakt innerhalb 24 Stunden bis auf eine 75 %ige CO-Aufarbeitung in Betrieb zu nehmen. Eine allgemeine Regel über die einzuhaltende Anfahrgeschwindigkeit läßt sich nicht aufstellen. Das Tempo ist abhängig von der Kontaktaktivität und dem Wärmeabführungsvermögen des Ofens. Als maßgeblich für die Anfahrgeschwindigkeit wurde in der DVA stets die Anzeige des Mono-Kohlensäure-schreibers angesehen. Eine erneute Temperatursteigerung durfte nicht

durfte nicht eher vorgenommen werden, ehe nicht, an dem CO_2 - Schreiber kenntlich, die vorhergehende Temperatur-Aktivitätswelle abgeklungen war. Bei Öfen schlechterer Wärmeleistung wurde vielfach zunächst nur auf 50 - 60 %igen CO -Umsatz hin gefahren und dieser mindestens 58 Stunden eingehalten. Das Anfahren der Öfen wurde stets bei vollem Versuchsdruck und bei voller Belastung, beginnend mit einer Ausgangstemperatur von etwa 130° vorgenommen. Versuche, bei niedriger Druckstufe anzufahren und den Druck dann zu steigern, verliefen ungünstig. Ebenso unvorteilhaft war es, den Ofen mit stärkerer Unterlast in Betrieb zu nehmen. Eine Überlastung des Ofens beim Anfahren scheint nicht schädlich zu sein. Als äußerst wichtig ist anzunehmen, daß beim Anfahren die Beaufschlagung des Ofens so gleichmäßig wie möglich gehalten wird.

Man muß sich die Verhältnisse so vorstellen, daß bei einem schlecht angefahrenen Ofen die Aufarbeitung des Gases in einer zu kurzen Reaktionszone erfolgt. Der Ofen unserer normalen Bauart ist dann nicht mehr in der Lage, diese zu konzentriert auftretenden Wärmemengen abzuführen. Es kommt zu Überhitzungen, zu einer erhöhten Methanbildung und gegebenenfalls auch zu Kohlenstoffabscheidungen. Diese letzteren bedingen dann zu einem wesentlichen Teil eine Verstopfung des Rohres. In den Öfen der DVA sind Kohlenstoffabscheidungen nur in ganz seltenen Fällen zu beobachten gewesen.

Daß man in einem Ofen mit besonders günstiger Wärmeableitung die Ansprüche hinsichtlich Anfahrgeschwindigkeit und Aufarbeitungsgrad heraufschrauben kann, haben die Versuche in der DVA mit dem Engrohröfen 4 (\varnothing des Einzelrohres 10 mm) bewiesen.

3. Betrieb.

Auf die Wichtigkeit einer gleichmäßigen Beaufschlagung und ständigen Überwachung der Gasbelastung des Ofens sei nochmals hingewiesen.

Aufsättigung: Wie bekannt, sättigt sich der Ofen zunächst mit den höher siedenden Bestandteilen auf und liefert anfänglich ein verhältnismäßig leichtes und eigentümlicherweise olefinreiches Produkt. Gelegentlich wird etwa nach Erreichen des Absättigungspunktes des Kontaktes beobachtet, daß mit dem Paraffin zugleich Kontakt (Staub) aus dem Ofen ausgetragen wird. Diese Erscheinung geht nach einer gewissen Zeit zurück. Es handelt sich um aus dem Kontakt gespülten Kontaktstaub. Wird beobachtet, daß fortlaufend

Kontakt

1. Beobachtung
Frik.

Kontakt ausgetragen wird, so liegt offenbar ein schlecht geformtes zerfallendes Kontaktkorn vor. In der DVA ist eine solche Beobachtung bisher einmal gemacht worden mit einem Kobalt-Thorium-Kontakt.

Methanbildung: Eine andere bekannte Erscheinung ist, daß der Mitteldruckofen zunächst eine niedrige Vergasung zeigt, die CH_4 - Bildung liegt anfänglich oft unter 10 % des umgesetzten CO. Später steigt sie dann auf einen Wert an, der bei dem Normalofen der DVA (Ofen 3u.8) bei 75 %iger CO-Aufarbeitung etwa bei 15 - 18 % des umgesetzten CO liegt. Werden höhere Werte beobachtet, so kann entweder auf schlechte Wärmeableitung im Ofen geschlossen werden oder auf einen nicht ausreichend aktiven Kontakt, dessen Temperatur unverhältnismäßig hochgetrieben werden mußte.

Die CO_2 -Bildung liegt bei 75 % CO-Aufarbeitung normalerweise bei 3 - 5 % bezogen auf das umgesetzte CO. Gelegentlich sind auch Werte zwischen 10 und 15 % des umgesetzten CO erhalten worden. Eine derartige Erscheinung ist auf schlechte Kontaktqualität zurückzuführen, möglicherweise auf einen zu hohen Eisengehalt der eingesetzten Kieselgur. Eine direkte Beziehung zwischen CH_4 - und CO_2 -Bildung besteht nicht. Das $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verbrauchsverhältnis beträgt bei 75 % CO-Aufarbeitung etwa 1 : 2,10. Liegt das Verbrauchsverhältnis merklich unter diesem Wert, so deutet dies auf einen unverhältnismäßigen CO-Verbrauch hin. Dieser kann verursacht sein durch eine erhöhte CO_2 -Bildung, sei es ohne (Konvertierung) oder mit gleichzeitiger Kohlenstoffabscheidung. Die genaue analytische Erfassung der CO_2 ist bekanntlich nicht einfach und setzt bei der Probenahme und Analyse besondere Vorsichtsmaßnahmen voraus. Dies ist die Ursache, weswegen eine erhöhte CO_2 - Bildung und Kohlenstoffabscheidung gasanalytisch bisweilen ^{nicht} erkannt wird.

Einen deutlichen Einfluß auf die Höhe der Vergasung hat das $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnis im Synthesegas. Liegt es über 1 : 2, so wird die Vergasung dadurch schon nicht unbeträchtlich gesteigert. Umgekehrt drängt ein höherer CO-Gehalt im Synthesegas die Vergasung außerordentlich zurück. Mit Wassergas wurden z.B. CH_4 - Werte erzielt, die 11 % des umgesetzten nutzbaren CO ausmachten. Nach den früheren Erfahrungen wird durch Wassergas allerdings die CO_2 -Bildung begünstigt. Neuerdings wurde bei Verwendung eines auf gereinigter Kieselgur gefällten Kontaktes festgestellt, daß auch mit Wassergas die CO_2 -Bildung niedrig gehalten werden kann.

Hydrogen
auf
bleibend
fest
an
Anfang

4. Verhalten des Kontaktes bei Betriebsstillständen.

Das Verhalten des Kontaktes bei vorübergehender Abschaltung der Gaszufuhr war nicht ganz einheitlich. In den meisten Fällen wurde beobachtet, daß der Kontakt durch eine vorübergehende (auch viestündige) Stilllegung des Ofens (bei Aufrechterhaltung der Versuchstemperatur und Belassung des Gasdruckes) keine Aktivitätseinbuße erlitt, sondern im Gegenteil sich noch etwas verbesserte, sodaß z.B. eine Temperatursenkung vorgenommen werden mußte. In zwei Fällen trat indessen durch einen Betriebsstillstand auch eine deutliche Kontaktverschlechterung ein. Mit einer Verschlechterung des Kontaktes durch Stillstand ist offenbar dann zu rechnen, wenn ein staubhaltiger oder nicht formbeständiger Kontakt vorliegt. Bei diesem kann der mit dem abtropfenden Paraffin hervor^{aus-}gespülte Staub offenbar am Bodensieb Verstopfungen hervorrufen. Liegt dagegen ein normaler staubarmer Kontakt vor, so scheint durch das Abtropfen des Paraffins die aktive Oberfläche des Kontaktes wieder vergrößert zu werden. Besondere Maßnahmen wurden bei der planmäßigen oder unfreiwilligen vorübergehenden Stilllegung von Versuchsöfen in der DVA nicht getroffen. Wird ein derart vorübergehend abgesetzter Ofen wieder angefahren, so ist es allerdings zweckmäßig, seine Temperatur zuvor zu senken, und zwar um so mehr, je jünger der Kontakt ist. Ein erst wenige Tage in Betrieb stehender Kontakt wird sicherheitshalber so behandelt, wie ein neuer Kontakt.

5. Beobachtungen über die Paraffinbeladung des Kontaktes und das Verhalten des Kontaktparaffins bei der Hydrierung.

Über diesen Punkt ist bisher noch kein einheitliches Beobachtungsmaterial gewonnen worden. Der Kontakt belädt sich bei ausreichender Versuchszeit zu 100 bis etwa 150 % seines Einsatzgewichtes mit Paraffin. Das Paraffin wird von dem Korn derart aufgenommen, daß das Aussehen des Kontaktes (im kalten Zustande) sich dadurch nicht verändert. Das spezifische Gewicht des Kontaktes steigt dagegen beträchtlich an. Bei der Behandlung mit H_2N_2 zeigt das Kontaktparaffin ein sehr unterschiedliches Verhalten. In einigen Fällen wurde es überhaupt nicht angegriffen. In anderen Fällen wurde es vorwiegend zu öligen Produkten abgebaut. In weiteren Fällen entstanden neben den öligen Produkten auch beträchtlich Methankohlenwasserstoffe.

5. Entleerung des Kontaktofens.

Allgemein wurde festgestellt, daß der Kontakt umso besser entleert werden konnte, je günstiger er geformt war. Die besten Entleerungsergebnisse wurden mit dem Fadenkorn des Forschungs-labors und dem Eirichkorn gewonnen. Der Ofen wurde bei der Entleerung bei möglichst hoher Temperatur gehalten (150 - 160°) und der zuvor hydrierte Kontakt durch Anschlagen des Ofens zum Ausrieseln gebracht. Ob eine vorherige Entparaffinierung des Kontaktes zwecks besserer Entleerung unbedingt erfolgen muß, steht noch nicht fest. Tatsache ist, daß auch Kontaktmassen mit Paraffingehalten bis zu 50 % ohne Schwierigkeiten entleert werden konnten. Der entscheidende Punkt für die Entleerung ist, ob bereits ein größerer oder kleinerer Teil der Rohre sich in verstopftem, gasundurchlässigem Zustande befinden. Ist dies der Fall, so nützt die Hydrierung nichts, da der Wasserstoff durch diese Rohre kein Abgang findet. Man wird dann nur noch mit Hilfe der Extraktion die Möglichkeit haben, derartige Rohre gängig zu machen. Andererseits wird durch die Extraktion der Kontakt im Rohr zusammenschlemmt. Im Idealfall, d.h. bei Vorliegen eines gut geformten, staubfreien und ohne Kohlenstoffabscheidung betriebenen Kontaktes, müßte eine Entleerung unabhängig von der Höhe der Paraffinbildung ohne vorhergehende Entparaffinierung möglich sein. .

Jhr. A

Bak