

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Lab.-Bericht Nr. 1620..
2. Januar 1939

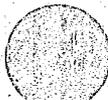
6752

Dr. Kotzschmar.

Entwicklung der Druckversuche zur Paraffingewinnung
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem F. Fischer-
Verfahren.

(Stand Ende 1938.)

Zurück an
Wissenschaftsbüro



S 40/17/1280

Entwicklung der Druckversuche zur Paraffingewinnung
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem F.Fischer-
Verfahren.

(Stand Ende 1938.)

gg Griesheim

Nachdem zur Zeit ein gewisses Abschlußergebnis der Paraffindruckversuche erreicht zu sein scheint, soll über die technische Entwicklung von den ersten Anfängen an bis zum heutigen Stand berichtet werden.

Der erste Versuch im Sommer 1937 (D l: 10.6.37.) kann nur als "Tastversuch" angesehen werden. Als Ofen diente ein leicht geneigtes Hochdruckrohr von 80 cm Länge und 45 mm lichter Weite, das von außen durch ein ^{an} darüber gestülpten/^{elektrischen} Heizmantel geheizt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelement im Kontakt. Das Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$) wurde einer Stahlflasche entnommen und mit einem Reduzierventil auf den gewünschten Druck entspannt (D l: 10 atü). Aus dem nach dem Verlassen des Ofens auf Atmosphärendruck entspannten Gas wurden die Reaktionsprodukte durch Wasser-, bzw. Tiefkühlung, wie bei dem drucklosen Verfahren abgetrennt. Die entspannte Abgasmenge wurde zuletzt mittels Strömungsmesser und Gasuhr gemessen.

Nachdem dieser erste Versuch gezeigt hatte, daß es prinzipiell möglich ist, bei erhöhtem Druck gegenüber dem drucklosen Verfahren gesteigerte Paraffinmengen zu erhalten, wurden 3 weitere Öfen aufgestellt (August 1937). Der dabei erstmals gewählte senkrechte Einbau der Reaktionsrohre zeigte keinen Nachteil. Allen 4 Öfen wurde das Synthesegas mittels einer Verteilerleitung zugeführt, die auf den höchsten, in einem Ofen jeweils gefahrenen Druck aufgepreßt wurde. Von dieser aus konnte, zunächst mit einfachen 3 mm-Durchgangsventilen, auf die für die einzelnen Öfen jeweils gewünschten Drucke entspannt werden. Anstatt dieser einfachen Durchgangsventile wurden bald Reduzierventile (Griesheim)

eingebaut, da es mit den einfachen Ventilen unmöglich war, den Druck in der für die empfindlichen Kontakte notwendigen Gleichmäßigkeit einzuhalten. Mit dem Schwanken des Druckes, schon in engen Grenzen, geht Hand in Hand eine Inkonstanz der Kontakttemperatur, sodaß bei plötzlichem Anspringen der Reaktion Überhitzungen bis zu 30° und mehr vorkamen. Die Reaktion verläuft dann nicht mehr gleichmäßig in der gewünschten Richtung, sondern es werden dann schon große Mengen Methan gebildet.

Nach Einbau der Reduzierventile in die Verteilerleitung (3.9.37.) blieb der Druck stets einwandfrei konstant, sodaß die durch die bisherigen Druckänderungen verursachten Temperaturschwankungen nicht mehr auftraten.

Eine Messung der über den Kontakt geleiteten Eingasmenge war bei den bisherigen Versuchen nicht möglich gewesen, da die Messung solch kleiner Gasmengen, wie sie hier in Frage kommen (12 Ltr. entspanntes Gas bei 12 atü = 1 Ltr./Stde. unter Druck), von den zuständigen Stellen als nicht möglich angesehen wurde. Bis zum Einbau der dann von uns selbst entwickelten Druckkapillaren wurden die Öfen deshalb in der Weise gefahren, daß unter Annahme einer etwa 50%igen Kontraktion mit Hilfe des Entspannungsventils auf eine bestimmte konstante Abgasmenge eingestellt wurde.

Zur Berechnung des Eingases wurde auf Grund der während der Reaktion gebildeten Wassermenge und der Analyse des Ein- und Abgases eine "Sauerstoff-Bilanz" aufgestellt, woraus man auf die Eingasmenge zurückschließen konnte. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß sämtliche Fehler in den Messungen der Ausgangsprodukte (Wassermenge, Gasanalyse) das Resultat verfälschen. So ist es zu verstehen, daß die in Bezug auf die so ermittelte Eingasmenge errechneten Ausbeuten nur unsichere Zahlenwerte darstellen, die vor allem starken Schwankungen unterworfen sind. Außerdem ist es bei einer so komplizierten Reaktion nicht möglich, ohne die wahre Kontraktion zu kennen, allein durch Einhalten einer konstanten Abgasmenge, den Kontakt in der für die Reaktion günstigsten Weise zu fahren.

Die wichtigste und entscheidende Neuerung war deshalb bei den schon genannten Versuchen (D 6 - D 11; 3.9.37.) der erstmalige Einbau von Druckströmungsmessern.^{x)} Diese Druckkapillaren und die angeschmolzenen Manometerschenkel sind aus weitgehend drucksicherem Jenaer Glas gefertigt. Die Verbindung mit der Druckleitung geschieht durch Stopfbüchse mit weicher Gummipackung. Für die geringen strömenden Gasmengen werden sehr enge Kapillaren (0,1 - 0,15 mm lichte Weite) benötigt, die aus den vorrätigen Kapillaren ausgezogen werden. Vor dem endgültigen Einbau werden sie einer vorläufigen Prüfung auf ihre Brauchbarkeit (genügende Ausschlagshöhe der Flüssigkeitssäule) für die gewünschte Gasmenge unterworfen; an die exakte Eichung, die in einer besonderen Druckeichapparatur erfolgt, schließt sich eine nochmalige Kontrolle nach Einbau in die Syntheseapparatur an.

Rückblickend kann man sagen, daß erst mit dieser Verbesserung der Apparatur die Möglichkeit zur exakten Durchführung der Versuche gegeben war.

Einen weiteren großen Schritt nach vorwärts bedeutete dann später der Übergang von Rohren mit 45 mm lichter Weite (Vgl.S.1!) zu solchen mit geringerer lichter Weite. Die Kontaktschicht beträgt in den weiten Rohren ~ 10-15 cm. Den Anstoß zur Verwendung engerer Rohre gab ein Versuch mit einem Kontakt, der sich im drucklosen Versuch als besonders aktiv erwiesen hatte. Dieser bereitete im Druckversuch größte Schwierigkeiten. Wegen seiner Temperaturempfindlichkeit mußte er mit größter Vorsicht angefahren werden, da die Reaktion sonst in Richtung auf Methanbildung umschlug. Dieses Verhalten wurde auf mangelhafte Wärmeabfuhr in der verhältnismäßig dicken Kontaktschicht zurückgeführt, wenn auch mit dem Thermoelement keine Temperaturspitze festgestellt werden konnte.

Der Übergang zu engeren Rohren wurde schrittweise vollzogen.

x) Vgl. Journal-Auszug Nr.150.

Zuerst wurden 24 mm Rohre, zuletzt 16 mm Rohre verwendet. Die Ofenlänge beträgt jetzt 120 cm und die Kontaktschicht ~ 40 cm. In den 16 cm Rohren wird der Kontakt in gepresster Form eingebaut. Die dadurch erzielte größere Härte ist günstig für den Einbau und vor allem bringt das größere Schüttgewicht den Vorteil einer Verdoppelung der Raumzeitausbeute mit sich. Das Schüttgewicht wird durch das Pressen (300 atü, trocken) ungefähr verdoppelt: Vor dem Pressen $\sim 0,3$, nach dem Pressen $\sim 0,6$. Eine Verschlechterung des Kontaktes war bei dem größeren Schüttgewicht nicht erkennbar.

Im Sommer 38 (Juli 38) wurde eine völlig neue Laboratoriumsapparatur mit 8 Öfen erstellt, an denen weitere kleine Verbesserungen angebracht wurden, die sich auf die Ausbeute und Fahrweise bei der Synthese günstig auswirkten.

Durch den Einbau von Druckabscheidern für das anfallende Wasser und Öl gelang es eine vollkommen konstante, gleichmäßige Eingaszufuhr zu erreichen. Das Abgasentspannventil, mit dem ja gleichzeitig die Eingasmenge eingestellt wird, liegt jetzt hinter dem Wasser- und Ölabscheider, so daß es nur noch von Gas durchströmt wird, während bei der früheren Anordnung -Abscheidung von Wasser und Öl nach Entspannung des Gases- auch sämtliche flüssigen Produkte dieses Ventil passierten. Bei deren Anfall wurde der Gasdurchgang jeweils verschlossen, so daß deshalb die Gaszufuhr über den Kontakt während des Durchtritts dieser Produkte gesperrt war.

Die Anbringung einer Umwegleitung an den Eingaskapillaren ermöglicht durch Ausschaltung des engen Kapillarweges ein gefahrloses Abdrücken des Produktes aus dem Druckabscheider und ein leichtes Auswechseln der Kapillare ohne Unterbrechung der Eingaszufuhr, was z.B. bei Nacheichung der Druckkapillare während des Betriebes sehr wertvoll ist.

Nachdem mit all diesen beschriebenen Verbesserungen die Apparatur auf den heutigen guten Stand gebracht ist, soll noch an Hand einer Skizze die gesamte Apparatur und ihre derzeitige Anordnung kurz beschrieben werden.

Apparaturbeschreibung (Stand Ende 38).

Das Synthesegas wird im gewünschten Verhältnis $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$ fertig gemischt aus Stahlflaschen entnommen, deren Anordnung so getroffen ist, daß eine Auswechslung der leeren Bomben ohne Unterbrechung erfolgen kann. Dann gelangt das Gas zunächst in die Feinreinigung. Als solche dienen 2 mit Cu-spänen gefüllte Hochdruckrohre (45 mm lichte Weite, 80 cm lang), welche abwechselnd in Betrieb genommen werden. Die Füllung reicht bei einem täglichen Gasdurchsatz von $\sim 3 \text{ m}^3$ Gas 4-8 Wochen. Nach Verbrauch der Cu-Füllung (S-Gehalt im Eingas $> 1 \text{ mg/m}^3$) können die Voröfen ohne Ausbau aus der Apparatur regeneriert werden. Zur Prüfung des gereinigten Gases wird im Zeitraum von 2-3 Wochen eine Analyse aus dem nach den Voröfen angebrachten "S-Analysenventil" abgenommen. Zur völligen Trocknung und Entfernung letzter Verunreinigungen dienen KOH und A-Kohle-Türmchen, ebenfalls in doppelter Zahl, so daß eine Umstellung nach Verbrauch auf den 2.Weg ohne weiteres möglich ist. Das so gereinigte und getrocknete Gas wird dann von der Verteilerleitung über die Reduzierventile den einzelnen Öfen zugeführt. Jeder der Öfen kann noch für sich von der Verteilerleitung durch ein Ventil getrennt werden; dies ist notwendig um irgendwelche Reparaturen z.B. Ventilwechsel oder dergl. ausführen zu können, ohne die anderen Versuchsöfen in Mitleidenschaft zu ziehen. Bis zu den Reduzierventilen ist die Apparatur auf Hochdruck eingerichtet, da bei vollen Stahlflaschen bis zu 150 atü auf diesen Apparaturteile stehen. Die folgende Apparatur ist für 50 atü Betriebsdruck gebaut, die Reaktionsrohre selbst sind jedoch -da diese vorrätig waren - Hochdruckrohre bis zu 200 atü Betriebsdruck.

Mit den Reduzierventilen wird das unter dem Bombendruck stehende Gas auf den jeweils gewünschten Druck - Manometer mit Teilung bis 20 atü am Ofen - entspannt und passiert dann zur Messung der Eingasmenge die Druckkapillare. Über die Umwegleitung wurde schon im letzten Absatze des allgemeinen Berichtes gesprochen. Der Tropfenfänger verhindert bei einem etwaigen "Durchschlagen" der Manometerflüssigkeit deren Übersteigen in den Reaktionsöfen.

Der Eintritt des Synthesegases in das Hochdruckrohr erfolgt im oberen seitlich durchbohrten Deckelflansch. Durch die Mitte des Ofens geht das Thermoschutzrohr, das bis zum Boden reicht. Um dieses herum liegt der Kontakt. Dieser wird im Ofen durch ein am Thermoschutzrohr angelötetes durchlochstes Plättchen auf der einen Seite und einem nach Einfüllen des Kontaktes über das Thermoschutzrohr zu schiebenden Plättchen auf der anderen Seite gehalten. Das bewegliche Plättchen wird durch ein Porzellan- oder Quarzrohr von entsprechender Länge, das auf dem unteren Deckelflansch aufsitzt, fixiert.

Der Deckelflansch am unteren Ende hat eine Bohrung von 6 mm lichter Weite um den ungehinderten Austritt der Reaktionsprodukte zu ermöglichen. Dann folgt der Druckabscheider. Dieser wird teilweise mit Niederdruckdampf (Dampfmantel) oder elektrisch geheizt. Ebenso werden die unteren Flanschen des Ofens und das Abstreifventil des Druckabscheiders elektrisch geheizt (Asbestheizschnur) um Verstopfung durch erstarrendes Paraffin zu vermeiden. An den Druckabscheider schließt sich ein Druckkühler an. Die Kondensation des Wassers unter Druck ist nahezu vollständig, sodaß das CaCl_2 im nachfolgenden Trockenturm (drucklos) nur ganz selten erneuert werden muß. Auf den Druckkühler folgt das Entspannungsventil. Damit ihm sowohl das Abgas als auch das Eingas geregelt wird, findet hierzu ein fein-einstellbares Analysenventil Verwendung.

Nach Entspannung des Abgases erfolgt die Abscheidung des noch im Abgas verbleibenden Benzins und Gasols in gleicher Weise, wie bei den drucklosen Versuchen; CaCl_2 -Trockenturm, -70° -Tiefkühlung. Hieran schließen sich schließlich Abgaskapillare, Probeflasche zu Abgasanalyse, Gasuhr und Abzug an.

Alle kleineren Einzelheiten, z.B. Anordnung der Ventile können leicht aus der Apparaturskizze entnommen werden.

Die beifolgende Tabelle (S.11) soll zeigen, in welcher Weise sich die technischen Verbesserungen neben der allgemein gewonnenen Erfahrung in Behandlung und Fahrweise der Kontakte hinsichtlich Steigerung der Ausbeuten auswirkten.

Daraus ersieht man, daß es ohne Variation der Kontakte, alle durch diese besprochenen technischen Verbesserungen der Apparatur, gelang, die Paraffinausbeute von etwa 20 g/Nm³ auf ~100 g/Nm³ zu steigern.

Ausbeute und Zusammensetzung der Endprodukte.

Derzeit (Ende 1938) werden in 1 Stufe als Gesamtausbeute an flüssigen und festen Produkten 135 - 140 g/Nm³ Synthesegas CO:H₂ = 1:2 erhalten, davon sind 70 - 75 % Paraffin vom Siedepunkt > 300° 1), das sind ~100 g/Nm³ 2) Erstarrungspunkt ca. 90°C.

Gasol fällt bei den Druckversuchen nur in sehr geringen Mengen (stets 1 % des Gesamtumsatzes des CO) an. Dessen Zusammensetzung zeigt die folgende Analyse (Werte aus zahlreichen Versuchen):

CO₂: 1,5 % Olefine: 25-30 % C-Zahl: ~ 3,5.

Die Versuche werden so gefahren, daß die Methanmenge im Abgas 10 % nicht übersteigt. Vorübergehende höhere Methangehalte, die in der ersten Zeit nach dem Anfahren auftreten, klingen allmählich ab.

Siedeanalyse der flüssigen und festen Produkte.

Durchschnittswerte der Versuche mit Normal-Kontaktbelastung und bei 12 atm. Angaben in %.

-125°	-200°	-260°	-300°	> 300°
2,1	7,3	8,7	9,4	72,0
<hr/>		<hr/>		
Benzin: ~ 10 %		Mittelöl: 18 %		

- 1) Bei Abtrennung des Paraffins bei 320° verringert sich die angegebene Paraffinausbeute um etwa 3 %.
- 2) Die angegebenen Ausbeuten sind aus einer Laufzeit der Kontakte von 10 Wochen errechnet.

Bei der Untersuchung unseres Paraffins im Analytischen Laboratorium Oppau wurden folgende Ergebnisse erhalten:

C-H-Bestimmung: Durchschnittswerte von zahlreichen Analysen.

C: 84,8 % H: 14,8 % Sa.: 99,6 %.

Da man aus der Differenz von 0,4 % auf das Vorhandensein geringer Menge sauerstoffhaltiger Produkte schließen mußte, wurden bei einigen Proben außer der C-, H-Bestimmung noch direkte Bestimmung^{x)} von Sauerstoff ausgeführt.

D 48	C: 85,24 %	H: 14,56 %	O: 0,6 %	Sa.: 100,4 %
D 49	85,09	14,28	0,7	100,07
D 50	85,09	14,35	0,4	99,84.

Bei Umrechnung dieser Analysen auf einen Alkohol bzw. Keton oder Aldehyd z.B. der Reihe C₁₅ ergäbe sich ein Gehalt von etwa 7 % dieser sauerstoffhaltigen Verbindung in dem untersuchten Paraffin.

Zur Charakterisierung der Funktion des Sauerstoffs wurde eine Reihe von Kennzahlen bestimmt.

Kennzahlen des Paraffins.

(Durchschnittswerte mehrerer Proben.)

Jodzahl	Säurezahl	Verseifigszahl	Hydroxylzahl (Verley- Bölsing)	Hydroxylaminzahl
1,4	< 0,1	1	3	~ 10 (starke Schwankungen).

Die bei der Bestimmung des "aktiven Wasserstoffs" nach Zercwitinoff erhaltenen Zahlen sind wegen der im Vergleich zum Blindwert nur kleinen Menge des entwickelten Methans so unsicher, daß sie nicht wiedergegeben werden.

x) N. Dr. Schütze, Hauptlabor. Lu.

Die angegebenen Kennzahlen sind folgendermaßen definiert.

Jodzahl: Menge Jod in Gramm (g) die 100 g Substanz verbrauchen.

Säurezahl: mg KOH, die 1 g Substanz verbraucht.

Verscifungszahl: mg KOH, die 1 g Substanz verbraucht.

Hydroxylzahl: Die Substanz wird mit Essigsäure in den Essigester (Verlezesäure) verwandelt. Die Kennzahl gibt die Menge KOH in mg an, die der zur Esterbildung von 1 g Substanz verbrauchten Menge Essigsäure entspricht.

Hydroxylaminzahl: mg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, die 1 g Substanz verbraucht.

Eine eingehende Untersuchung einer größeren Menge des Produktes hinsichtlich Oxydierbarkeit zu Fettsäuren ist noch nicht beendet.

Einfluß von Kontaktbelastung und Druck:

Wie die Besprechung der technischen Entwicklung der Apparatur (S.1-7) zeigt, war bisher unser Hauptziel, durch Entwicklung und dauernde Verbesserungen der Druckapparatur das Verfahren auf einen möglichst hohen Stand zu bringen.

Nachdem diese Aufgabe mit der jetzigen Apparatur als gelöst betrachtet werden darf, ist es möglich sich auch Fragen rein chemischer Art zuzuwenden.

Bis jetzt schalteten Kontaktvariationen bei den Versuchen fast ganz aus. In den letzten Versuchsreihen wurde fast ausschließlich der Zusatz-freie Co-Kieselgur-Kontakt verwendet, da sich der ThO_2 -haltige Kobaltkontakt im Gegensatz zu den drucklosen Versuchen im Druckverfahren als nicht so geeignet erwies.

In der letzten Zeit und bei zur Zeit noch laufenden Versuchen (Laufzeit bereits > 10 Wochen: D 48; 49; D 51; 52) wurde der Einfluß der Kontaktbelastung untersucht. Dabei zeigte es sich, daß sowohl die Gesamtausbeute als vor allem die Paraffinausbeute eine eindeutige Funktion der Verweilzeit des Gases am Kontakt darstellt. Man kann die Belastung vielleicht auf das Doppelte der Normalbelastung (1 Ltr/Std./ 1 g Co-Metall) steigern und erhält dabei Ausbeuten, die gegenüber der Normalbelastung zwar geringer aber noch tragbar sind; darüber hinauszu-gehen verbietet sich wegen der damit verbundenen zu schlechten Ausnützung des Synthesegases. Die Ofen- bzw. Raumzeitausbeute jedoch steigt bei der 4fachen Kontaktbelastung auf etwa das Doppelte.

Versuch	Druck atü	Belastung n = 1 Ltr/ Std./lg Co	Gesamtausbeute g/ Nm ³	Paraffin g/Nm ³	Laufzeit in Wochen
D 48	12	n	138,6	100	10) laufen
D 49	12	2 n	114,4	60	10) noch
D 50	12	4 n	71	21	5) weiter

Versuche über den Druckeinfluß sowohl auf Gesamt- und Paraffinausbeute, als auch auf Art des anfallenden Produktes wurden früher am Anfang der Versuche in einer Reihe durchgeführt. Wenn auch die Ergebnisse ein nicht ganz klares und einwandfreies Bild zeigten, so veranlaßten sie uns doch bei den nachfolgenden Versuchen immer einen Druck von 12 atm einzuhalten. Eine Wiederholung einer derartigen Reihe ist beabsichtigt. Bei exakten Versuchen zwischen 12 und 20 atü konnte neuerdings sowohl in der Gesamt- als auch in der Paraffinausbeute kein Unterschied gefunden werden.

Auch die Untersuchung der erhaltenen Produkte (C-, H-Bestimmung, Säurezahl, Hydroxylzahl, Jodzähl etc.) ließ keinen Unterschied im Reaktionsmechanismus erkennen.

Zusammenfassung.

Es gelang durch verschiedene apparative Verbesserungen bei der Kohlenoxyd-Hydrierung unter Druck (12 atü) an einem ThO₂-freien Co-Kgur-Kontakt die Ausbeute an Paraffin von 20 Gramm auf etwa 100 g/Nm³ Synthesegas zu steigern, bei einer gleichzeitigen Gesamtausbeute an festen und flüssigen Produkten von 130-140 g/Nm³.

Die Raumzeitausbeute beträgt pro 1 Ltr. Kontaktraum/Tag etwa 0,52 kg flüssige und feste Produkte, wovon 0,38 kg Paraffin mit einem Siedepunkt von > 300° sind.

G. Scheuermann

AME.

Die Arbeiten wurden in der Zeit von Juni 1937 bis Dezember 1938 in der Gruppe von Dr. A. Scheuermann ausgeführt.

Anlagen: 1 Tabelle und 1 Skizze.

Tabelle.

6763

Apparaturverbesserungen und Ausbeute.

Versuch	Datum	Techn. Verbesserung	Ausbeute oder sonstige Bemerkungen
D 1	10.6. 37	<u>Keine</u> Eingasmssg.	Tastversuch, exakt Ausbeuteangabe nicht möglich
D 6 -11	5.9. 37	(Eingaskapillare,	10 - 15 g Paraffin/Nm ³
D 15	12.10.37	(Reduzierventile in d. Verteilerleitg.	22 g Paraffin/Nm ³
D 24-27	März-April 38	24 mm Rohre	30 - 35 g Paraffin/Nm ³
D 28-30	April-Juli 38 Laufzeit 10 Woch.	24 mm Rohre	Gesamtausbeute das erste Mal > 100 g/Nm ³ " 100-110 g/Nm ³ Paraffin: 55 g/Nm ³ über 10 Wochen
D 32-35	Juli-Sept. 38	16 mm Rohre Druckabscheider	Gesamtausb. 130-140g/Nm ³ Paraffin: 90 g/Nm ³
D 48	Okt. 38	Druckabscheider	Gesamtausb. 138,6g/Nm ³ Paraffin: 100 g/Nm ³ } über 10 Wochen
D 54	Okt. 38	Druckabscheider 2 m Ofen, 4fache Kontaktmenge	Gesamtausb. 136 g/Nm ³ Paraffin: 96 g/Nm ³ .

Skizze der Paraffindruckapparatur in 057

