

3452-30/5.01-4

Experimental Results  
from LURGI

D.4

Herstellung des Eisenkontaktes

der Zusammensetzung: 100 Fe - 5 Cu - 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 120 K-Gur.

Lösung 1:

330 Fe 14 Cu  
16 ltr. 2,4 kg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, 0,064 kg Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und  
0,22 kg Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O werden in Wasser gelöst und die Lösung  
auf 10 ltr. aufgefüllt. *Kontroll: ~ 100 Fe*

Lösung 2:

1,33 kg KOH werden in Wasser gelöst und ebenfalls auf  
10 ltr. aufgefüllt. *4 Cu*  
*5 ltr.*  
*120 Kgr.*

Fällung:

Nachdem Lösung 2 zum Sieden erhitzt ist, werden 0,4 kg  
Mieselgur hinzugegeben und die Lösung 1-2 Minuten in lebhaftem  
Sieden erhalten. Es ist dabei zu beachten, dass nicht länger als  
2 Minuten gekocht wird, da sich sonst der Kontaktbrei schlecht fil-  
trieren lässt. Nun wird Lösung 2 von der Flamme genommen und die  
ebenfalls zum Sieden gebrachte Lösung 1 in dickem Strahl in Lösung 2  
eingegossen, wobei darauf zu sehen ist, dass infolge der grossen  
Neutralisationswärme die Lösung nicht überkocht. Zweckmässig nimmt  
man zur Fällung ein Gefäss von 30 ltr. Inhalt. Lösung 1 wird bei der  
Fällung nicht vollständig zugegeben, sondern man bemisst die Menge  
so, dass am Ende der Fällung das p<sub>H</sub> der Lösung 9,2 ist. (Es bleiben  
etwa 100 cm<sup>3</sup> von Lösung 1 übrig). Nach beendeter Fällung wird sofort  
filtriert (Dauer höchstens 5 Min.) und zweimal mit je 6 ltr. heissem  
Wasser gewaschen. Jeder Guss wird auf einmal zugegeben. Der Filter-  
kuchen wird so trocken gesaugt, dass er gerade noch plastisch ist.  
Er wird dann durch eine 2 1/2 mm Strangpresse gedrückt und bei 120°  
im Luftstrom getrocknet. Nach dem Brechen des Kontaktes bekommt  
man etwa 0,9 kg Fadenkorn. Der Kontakt wird darauf bei 250° mit 2m<sup>3</sup>/h  
Wasserstoff je 100 cm<sup>3</sup> Kontakt 20 Min. lang reduziert. Die Reduktion  
erfolgt in einer Birne von 0,9 ltr. Inhalt (Ø 12 cm, Höhe 8 cm). Es  
können etwa 300-500 cm<sup>3</sup> Kontakt auf einmal reduziert werden. Der Re-  
duktionswert soll etwa 0,5 - 3% betragen und die Farbe des reduzierten  
Kontaktes soll tiefschwarz sein. Ist der Kontakt rotstichig, so muss  
weiterreduziert werden etw. bei 260 - 270°.

Fe-Normal 13.87 Fe  
Cu-Normal 21.67 Cu  
Al-Normal 7.2 Al

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik mbH. Frankfurt/Main, den 19.9.39.  
Laboratorium Mousonstrasse.

B e r i c h t Nr. 7.

1106

Betr. Herstellung von überwiegend Paraffin aus Wassergas.

Versuchsordnung:

Für den Versuch wurde ein vertikal stehender Aluminiumblockofen von 4 m Länge verwendet. Die Kontakt-schichtlänge betrug 3 m, Kontaktrohrdurchmesser 10 mm, Kontaktvolumen 235 ccm. Der verwendete Eisenkontakt enthielt 100 Fe-5Cu-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-120 Kieselgur. Der Kontakt wurde bei 243° unter 20 atü Druck mit Wassergas und normaler Belastung im Kreislauf gefahren. Das Verhältnis Frischgas: Kreislaufgas betrug 1:2,5. Der Kontakt arbeitete konstant über 36 Tage ohne irgendwelchen Aktivitätsabfall. (Anschliessend war eine Ausserbetriebnahme infolge einer mechanischen Störung notwendig. Der Versuch wurde daher - mit bisher gleichen Ergebnissen - wiederholt.)

*Ergebnisse des Wassergas aus Kohle*



Das Paraffin ist im Gegensatz zu den dunkelbraun gefärbten Produkten, welche mit Eisenkontakten gewöhnlich erhalten werden, hellbraun bis gelb gefärbt und kann durch Behandlung mit Granosil völlig gebleicht werden.

Aufarbeitung des Restgases mit Kobalt-Kontakt.

Wie aus den vorstehenden Analysen hervorgeht, enthält das Restgas des Versuches 19,3% CO und 41,2% H<sub>2</sub>. Es ist ohne weiteres möglich, das für Kobaltkontakte erwünschte Verhältnis CO:H<sub>2</sub> von 1:1,95 zu erreichen. Man kann dann dieses Restgas in einer 2. Stufe in bekannter Weise mit Kobalt-Kontakten umsetzen. Ein besonderer Versuch würde hierüber nicht in Gang gesetzt, da genügend Erfahrungen vorliegen, um das Ergebnis sicher berechnen zu können.

Wie oben erwähnt, betrug der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz in der Eisenkontaktstufe 69,2%. Bei Verwendung einer 2., mit Kobalt-Kontakt arbeitenden Stufe kann mit einem CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von insgesamt 95% gerechnet werden, eine Ziffer, die einem etwa 90%igen CO-Umsatz bei der heutigen Mitteldruck-Synthese entspricht.

In der 2. Stufe können in dieser Weise nochmals 40 g Flüssigprodukte/Nm<sup>3</sup> inertfreies Ausgangswassergas erhalten werden. Die Gesamtausbeute in beiden Stufen beträgt dann 170 g/Nm<sup>3</sup> inertfreies Wassergas.

Die Zusammensetzung der Produkte aus beiden Stufen proportional gemischt ist aus Anlage 2 ersichtlich. Es gehen über :

bis 200° :	27 Gew.-%	Benzin	oder	46 g/Nm <sup>3</sup>	inertfr. Wassergas
von 200-320° :	20 "	Öl	"	34 "	" "
über 320° :	53 "	Paraffin	"	90 "	" "

Hingegen liefert die heutige Mitteldrucksynthese bei 130 g Gesamtausbeute nur ca. 27 Gew.-% Paraffin oder 35 g/Nm<sup>3</sup> Idealgas.

Zusammenfassung :

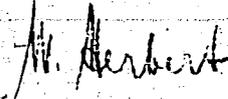
Beim Betrieb des von uns entwickelten Eisen-Kontaktes mit Wassergas im Kreislauf unter 20 Atm. Druck und Nachschaltung einer 2. Stufe mit Kobalt-Kontakt lässt sich Wassergas unter Wegfall der Konvertierungs-Anlage mit einer Ausbeute von  $170 \text{ g/Nm}^3$  inertfreies Ausgangsgas in Paraffin, Öl und Benzin verwandeln.

Die Paraffinausbeute ist  $2\frac{1}{2}$ mal so gross als bei Verwendung von lediglich Kobalt-Kontakten.

Es würde sich hiernach zwecks Steigerung der Paraffinerzeugung empfehlen, vorhandene Mitteldruckanlagen durch Vorschaltung einer mit Eisenkontakten arbeitenden Stufe zu erweitern. Diese Erweiterung kann bis zum Vierfachen der heutigen Kapazität vorgenommen werden, ohne dass zusätzlich Kobalt benötigt wird.

L U R G I

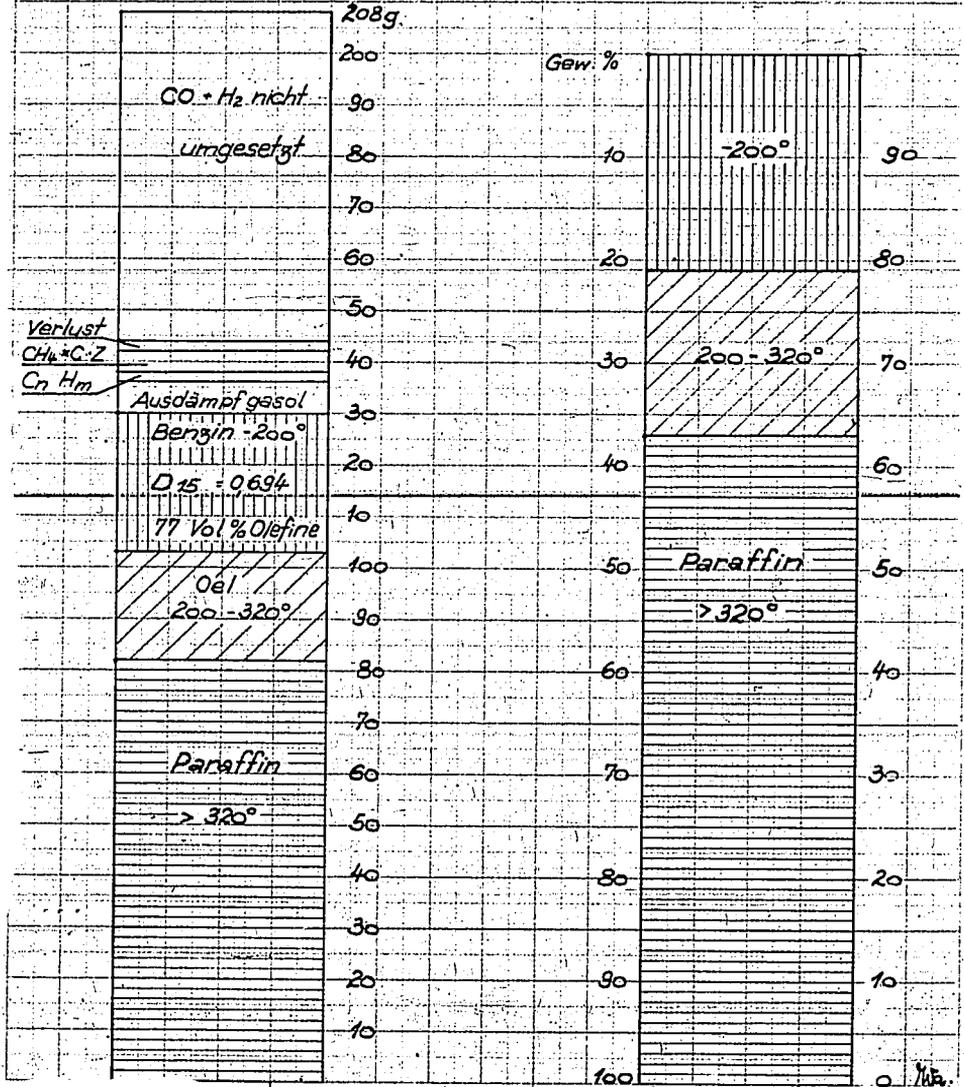
Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.  
Laboratorium Mousonstrasse.



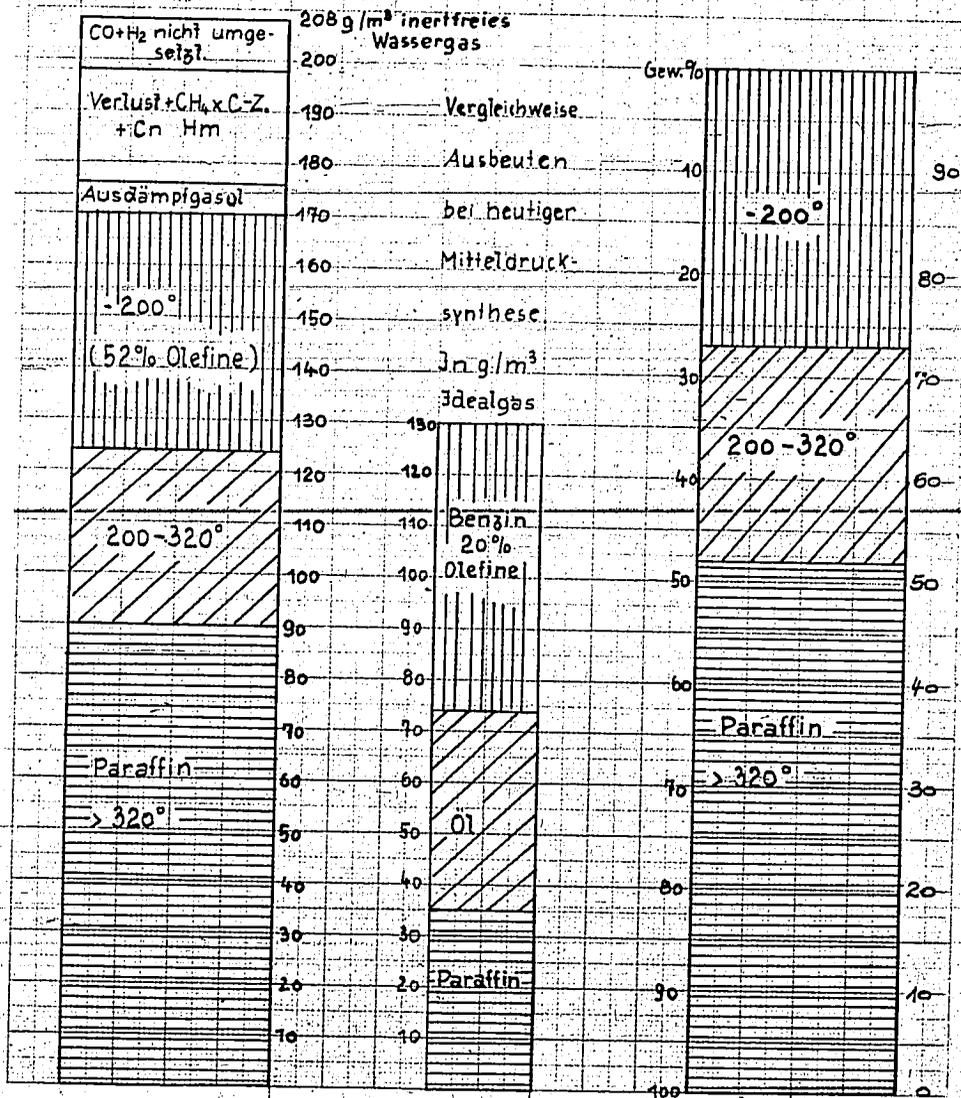
2 Anlagen.

Dr.Hr/Dr.E/Blr.

Bilanzen und Zusammensetzung der Produkte  
beim Betrieb von Eisenkontakt mit Wassergas  
im Kreislauf. (Kreislauf 1:25)



Hintereinanderschaltung von Eisen- und Kobaltkontakt zwecks völliger Aufarbeitung von Wassergas. Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte.



B e r i c h t N r. 6.

1105

Betr. Dauer-Versuch über 7½ Monate mit verdünnten Kobalt-Kontakten und Wassergas mit und ohne Kreislauf.

Aufgabe: Es war festzustellen, ob ein verdünnter Kobalt-Kontakt im Betrieb mit Wassergas eine ausreichende Lebensdauer erzielt.

Versuchs-anordnung:

Verwendet wurde ein Kontaktofen mit 2 Röhren in je 3-m hoher Schicht mit verdünntem Kobalt-Thorium-Magnesium-Feldspat-Korn (100 Co : 5 ThO<sub>2</sub> : 10 MgO : 600 K-Gur). Es handelt sich um den gleichen Kontakt, der im Sommer 1938 im Ofen II in Holten eingesetzt wurde. Beide Kontaktrohre konnten mit und ohne Kreislauf gefahren werden.

1. Betriebsperiode. (v. 9.9.38 - 6.11.38).

In dieser Periode sollte festgestellt werden, welche Unterschiede bei verdünntem Kontakt und Wassergasbetrieb mit und ohne Kreislauf bestehen.

Von den beiden Kontaktrohren wurde das eine mit, das andere ohne Kreislauf unter 7 atü Druck bei 195° mit Wassergas in Betrieb genommen. Die Temperatur wurde nach 24 Stunden auf 205° gesteigert und blieb dann während der 8-wöchentlichen Versuchsperiode konstant. Die Gasbeaufschlagung beider Kontakte entsprach durchschnittlich einer 0,7-fachen Vol.-Belastung. Bei dem im Kreislauf arbeitenden Rohr I betrug das Kreislaufverhältnis 1 : 4.

11. 1) 3. Stück - Versuch mit dem D. V. P.

gleicher Kontakt

Wassergas

Vol. 1:4, Es 5

45% Gasdruck

1939

Gasanalysen: (Durchschnittswerte über 8 Wochen).

	Eintrittsgas	Kreislaufgas Rohr I	Restgas Rohr I m. Krslf.	Restgas Rohr II o. Krslf.
CO <sub>2</sub>	0,3	1,3	1,4	2,2
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>		0,1	0,1	0,6
O <sub>2</sub>	0,1	0,2	0,2	0,2
CO	39,0	44,6	44,3	45,2
H <sub>2</sub>	50,1	29,3	26,9	22,8
CH <sub>4</sub>	0,2	3,0	3,5	4,3
N <sub>2</sub>	10,3	21,5	23,6	24,7
C-Zahl		1,03	1,04	1,23
Kontrakt 124			56,6 %	58,3 %
H <sub>2</sub> -Umsatz :			75,6 %	81,7 %
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz :			64 %	68,2 %
<u>Analyt. Verflüssigungssatz</u> (ber. auf H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> /2)			90,3 %	83,3 %
<u>Ausbeuten:</u> Je Nm <sup>3</sup> Idealgas (H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> /2)			130,6 g	132,2 g
ergibt umgerechnet auf 95-%igen Umsatz			(164 g)	(153 g)
Je Nm <sup>3</sup> Nutzgas (inertfreies Gas)			110,0 g	111,6 g
<u>Zusammensetzung der Produkte</u>				
Benzin bis 200°			55 Vol. %	49 Vol. %
Öl 200-320°			30 "	28 "
Paraffin über 320°			15 "	23 "
			100 Vol. %	100 Vol. %
Olefine im Benzin bis 200°			63	38
" " Öl 200-320°			55	35
Dichte des Benzins bei 15°			0,705	0,703

Diese Ergebnisse sind in den Anlagen 1-4 graphisch dargestellt.

Zusammenfassung der 1. Versuchsperiode.

*J. W. W. W.*

1.) Die Lebensdauer des untersuchten verdünnten Kobaltkontaktes im Wassergasbetrieb ist beim Arbeiten mit Kreislauf nicht geringer als im geraden Durchgang.

2.) Der verdünnte Kontakt liefert bereits im geraden Durchgang mit Wassergas gleich hohe Ausbeuten wie ein konzentrierter Normalkontakt mit Synthesegas, bei qualitativ besseren Primärprodukten.

3.) Im Wassergaskreislauf gibt der verdünnte Kontakt eine geringere Methanbildung und damit übereinstimmend eine ca. 6-g-höhere Ausbeute (bezogen auf 75 %igen Umsatz) als ohne Kreislauf. Die Benzinsmenge und die Olefinzahl des Benzins sind im Kreislaufbetrieb höher.

2. Betriebsperiode. (12.11.38 - 15.11.38).

Um sicher zu gehen, dass die betrieblichen Unterschiede der beiden Kontaktrohre nicht zufälliger Natur sind, wurde nach 1475 Betriebsstunden (62 Tage) der Kontakt des Rohres 2 im Kreislauf weiter gefahren. Hierbei stellte sich genau derselbe Verflüssigungsgrad heraus wie beim Rohr 1.

(vergl. Anlage 5, in der zum Vergleich auch die erste Betriebsperiode des Rohres 2 mit aufgenommen ist. Um diese Zeit fiel das bisher mit Kreislauf betriebene Rohr 1 durch eine Betriebsstörung für die weiteren Versuche aus).

3. und 4. Betriebsperiode. (15.11.38 - 14.1.39).

In den vorhergehenden Perioden war die Reaktions-Temperatur nicht geändert worden, sodass der Wasserstoffumsatz von anfänglich 85 % auf 70 % abgefallen war. Es sollte nun versucht werden, wieder auf den ursprünglichen Umsatz zu kommen. Aus der Erfahrung heraus, dass eine Temperaturerhöhung im

4

Kreislaufbetrieb zum Ausgleich absinkender Aktivität nachteilig ist, wurde beim Rohr 2 zunächst der Kreislauf abgestellt. Um 85 % Wasserstoffumsatz zu erreichen, musste die Temperatur von 208 auf 223° gesteigert werden. Hierdurch fiel jedoch der analytische Verflüssigungsgrad von 90 auf 74 % ab. Man hätte also den Kontakt nach üblicher Auffassung als erschöpft betrachten müssen. Durch Wiedereinschaltung des Kreislaufes (4. Betriebsperiode) stieg jedoch der Verflüssigungsgrad wieder auf 86 %. Hätten wir die Temperatur im Kreislaufbetrieb erhöht, so hätte dieses Ergebnis nicht erzielt werden können. Vom Beginn der Wiedereinschaltung des Kreislaufes arbeitete der Kontakt weitere 55 Tage völlig konstant (ohne irgendeinen Aktivitätsabfall) weiter mit folgenden Ergebnissen :

Gasanalysen :- (Durchschnitt über 55 Tage ) .

	<u>Eintrittsgas:</u>	<u>Kreislaufgas:</u>	<u>Restgas:</u>
CO <sub>2</sub>	2,1	5,2	6,1
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,2	0,3
O <sub>2</sub>	0,1	0,2	0,1
CO	38,7	44,1	45,0
H <sub>2</sub>	51,0	26,3	21,3
CH <sub>4</sub>	0,3	4,7	5,8
N <sub>2</sub>	7,8	19,1	21,6
-C-Zahl	-	1,02	1,03
<u>Kontraktion:</u>			63,9 %
<u>H<sub>2</sub>-Umsatz:</u>			84,9 %
<u>CO+H<sub>2</sub>-Umsatz:</u>			73,3 %

Ausbeute :

g/Nm <sup>3</sup>	Idealgas (H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> /2 )	138,8	(bezogen auf 95%igen H <sub>2</sub> -Umsatz = 155)
g/Nm <sup>3</sup>	Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )	118	

Analyt. Verflüssigungsgrad: 86 %

Zusammensetzung der Produkte:

Benzin bis 200°	.....	57 Vol. %
Oel 200-320°	.....	29 "
Paraffin über 320°	.....	14 "
		100 Vol. %
Olefine im Benzin bis 200°	.....	60 Vol. %
" im Oel 200 - 320°	.....	45 "
Dichte des Benzins bei 15°	.....	0,702
" des Oels	.....	0,770.

5. Betriebsperiode.

Gegen Ende der 4. Betriebsperiode (vgl. Anlage 5) wurde versucht, die 0,7-fache Belastung auf Normallast zu erhöhen. Um den gleichen Umsatz zu halten, musste die Temperatur um 10° auf 233° gesteigert werden. Gleichzeitig fiel der Verflüssigungsgrad von 87 auf 79 %.

Es wurde nun wiederum der Kreislauf abgestellt, worauf der Verflüssigungsgrad bis auf 72 % absank. Das Wiedereinschalten des Kreislaufes schaffte noch keine befriedigenden Verhältnisse, sodass der Kreislauf erneut abgestellt (~~3020te - 3100te Betriebsstunde~~) und die Temperatur weiterhin auf 237° gesteigert wurde. Hierdurch fiel der Verflüssigungsgrad auf 67 % und besserte sich auch nicht mehr wesentlich nach Wiedereinschalten des Kreislaufes. Die Durchschnittsausbeute der nächsten 12 Tage (3130te - 3400te Betriebsstunde) betrug nur 115 g/Nm<sup>3</sup> Idealgas trotz 87%igem H<sub>2</sub>-Umsatz.

Zusammensetzung der Flüssigprodukte :

Benzin bis 200°	76 Vol. %	Oiefinzahl	72
Oel 200-320°	19 "	"	44
Paraffin üb. 320°	5 "	"	

Ergebnis der 5. Betriebsperiode:

Nach längerem Betrieb eines Kontaktes lässt sich die Gasbelastung wirtschaftlich nicht mehr steigern.

6. Betriebsperiode.

Der nunmehr bereits 3400 Stunden (  $4\frac{1}{2}$  Monate) alte Kontakt, der nicht durch natürliches Altern sondern lediglich durch die Versuche der 5. Periode gelitten hatte, wurde nunmehr allmählich auf 10, dann auf 12 und schliesslich auf 20 atü Betriebsdruck gebracht (Gasbelastung normal, Kreislauf 1 : 4).

In der 20 atü-Periode wurden folgende Ergebnisse erhalten :

Gasanalyse : (angenäherter Durchschnitt über 9 Wochen).

	<u>Eintrittsgas:</u>	<u>Kreislaufgas:</u>	<u>Restgas:</u>
CO	7,1	15,8	18,3
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	0,6	0,4
O <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1
CO	35,4	46,4	36,4
H <sub>2</sub>	47,2	18,3	13,3
CH <sub>4</sub>	0,5	6,3	7,0
N <sub>2</sub>	9,6	12,5	24,5
C-Zahl :	-	1,15	1,12

Kontraktion: 60,8 %

H<sub>2</sub>-Umsatz: 89 %

CO+H<sub>2</sub>-Umsatz: 76,4 %

anal. Verfl. Grad: 85 %

Ausbeute:

140 g/Nm<sup>3</sup> Idealgas (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>/2) (bez. auf 95%igen H<sub>2</sub>-Umsatz = 148 g/cbm)

119 " Nutzgas (inertfreies Gas).

Zusammensetzung der Produkte:

Es sieden Benzin bis 200°	64 Vol.%	(Olefinzahl 62%)
Öl 200-320°	24 "	" 46%
Paraffin üb. 320°	12 "	"

Mit diesen Ergebnissen arbeitete der Kontakt 2-Monate konstant weiter bis zu einem Betriebsalter von 7½ Monaten, ohne dass eine Abfallstendenz zu beobachten war. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da nicht abzusehen war, wann der Kontakt erschöpft sein würde.

Zusammenfassung:

1.) Ein Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Kieselgur-Kontakt (100:5:15:800) wurde 7½ Monate unter stark wechselnden Bedingungen im Betrieb gehalten. Die Durchschnittsausbeute über die gesamte Betriebszeit betrug 139 g/Nm<sup>3</sup> Idealgas (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>/2) bei 87%igem Wasserstoffumsatz. Dies entspricht einer Dauerausbeute von 150 g/Nm<sup>3</sup> Idealgas für 95 %igen Umsatz. Die Produktion an flüssigen Primärprodukten betrug in der bisherigen Versuchszeit mehr als 1210 g/g Kobalt. Damit ist bewiesen, dass die Lebensdauer verdünnter Kontakte - sogar mit Wassergas betrieben - die Lebensdauer der Normkontakte übertrifft, wodurch sich eine Kobalt-Ersparnis von mindestens 60 % ergibt.

2.) Es gibt im Kreislauf Betriebsbedingungen, bei denen der normale - wahrscheinlich mit der Paraffinbildung zusammenhängende - Aktivitätsabfall praktisch zu verschwinden scheint. Welche Bedingungen im Einzelfall gewählt werden müssen, kann noch nicht genau gesagt werden. In der Periode 4) scheinen zufällig solche günstigen Betriebsumstände erreicht worden zu sein.

Es sind inzwischen bei zahlreichen anderen Versuchen ähnliche Beobachtungen gemacht worden, sodass von Zufallergebnissen nicht gesprochen werden kann.

3.) Die Drucksteigerung ist ein weit wirksameres Mittel zur Verbesserung der Ausbeute und des Umsatzes bei schlecht reagierenden und erschöpften Kontakten als Temperatursteigerung.

4.) Der Kreislaufbetrieb verbessert bei CO-reichen Gasen eindeutig die Verflüssigung und die Ausbeute. (Aufschaukelung des Kohlenoxydüberschusses). Gleichzeitig erhöht sich die Menge an Primärbenzin und seine Olefinzahl.

5.) Für den praktischen Betrieb folgt aus diesen Versuchen, dass für die Mitteldrucksynthese, wo Kohlenoxyd-reiche Gase zur Verfügung stehen, in einer ersten Stufe mit diesen Gasen direkt gearbeitet werden sollte, gleichgültig ob Kreislauf verwendet wird oder nicht. Die Konvertierung des CO-Überschusses würde dann hinter der 1. Stufe erfolgen, wodurch die Gasbelastung der Konvertier-Anlage um fast 60 % zurückgeht. Sobald der Betrieb mit Eisenkontakten weiter entwickelt ist, empfiehlt es sich, unter Fortfall der Konvertierungs-Anlage das Restgas der 1. Stufe mit diesen Kontakten völlig aufzuarbeiten.

---

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.  
Laboratorium Mousonstrasse.

*M. Herberich*

5 Anlagen.

Dr. Hr./Dr. E./Ma.

Kobalt-Fadenkorn (100 Co, 5 ThO<sub>2</sub>, 10 MgO, 600 Kguhr)

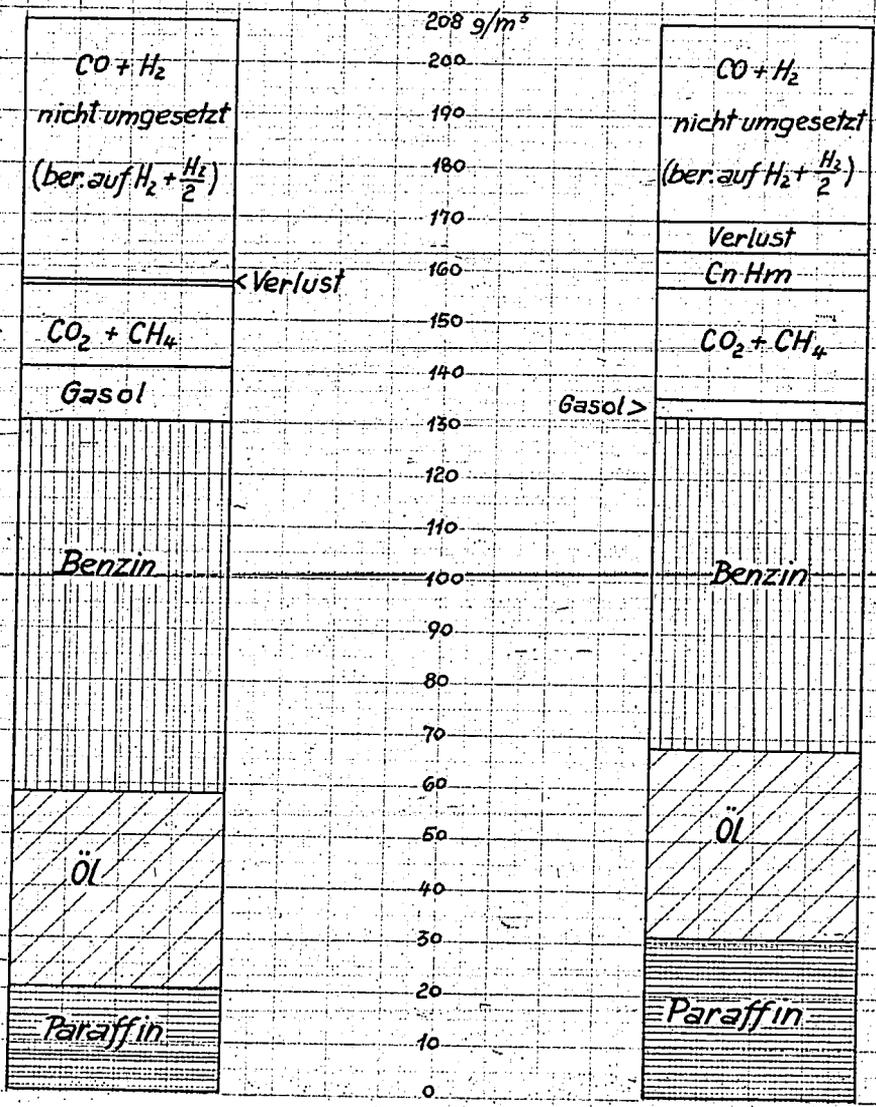
im Wassergasbetrieb mit und ohne Kreislauf

CO - Bilanz über 8 Wochen

Kreislauf 1:4,2  
0,7 x N. Last

205 °  
7atü

Gerader Durchgang  
0,71 x N. Last

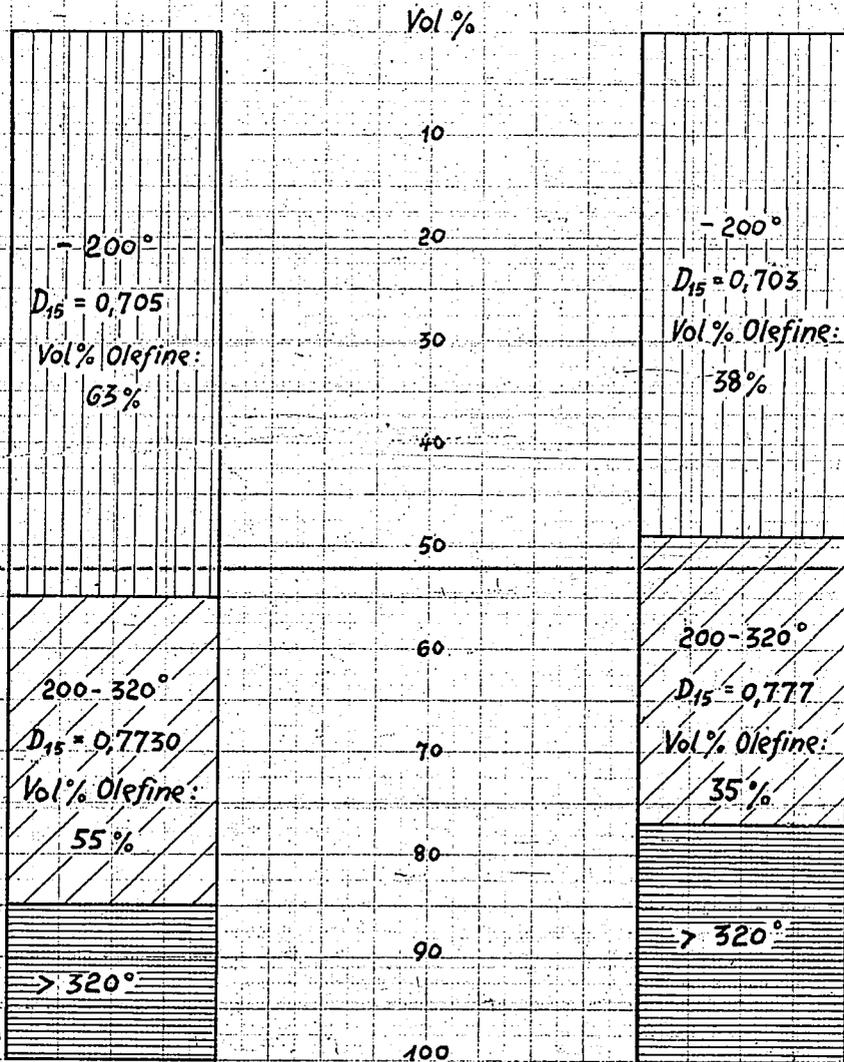


Kobalt-Fadenkorn (100 CO, 5 ThO<sub>2</sub>, 10 MgO 600 Kguhr)  
im Wassergasbetrieb mit und ohne Kreislauf

Siedeanalysen der Produkte

Kreislauf 1:4,2  
 0,7 × N-Last

Gerader Durchgang  
 0,71 × N-Last



Kobalt-Thorium-Magnesium-Fadenkorn 100:5:10:600 mit Wassergas und Kreislauf

Bericht 6 Anlage 3

Betriebsperiode I

C°  
210°  
205°  
200°

N-Last  
0,8  
0,7  
0,6

Kreislauf:  
5  
4  
3

Umsatz

H<sub>2</sub>

CO

CO+H<sub>2</sub>

Analyt.

Verflüssigungsgrad

g/m<sup>3</sup>

Idealgas

Siedeanalyse

Vol. %

Olefine

Vol. %

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

90

80

70

60

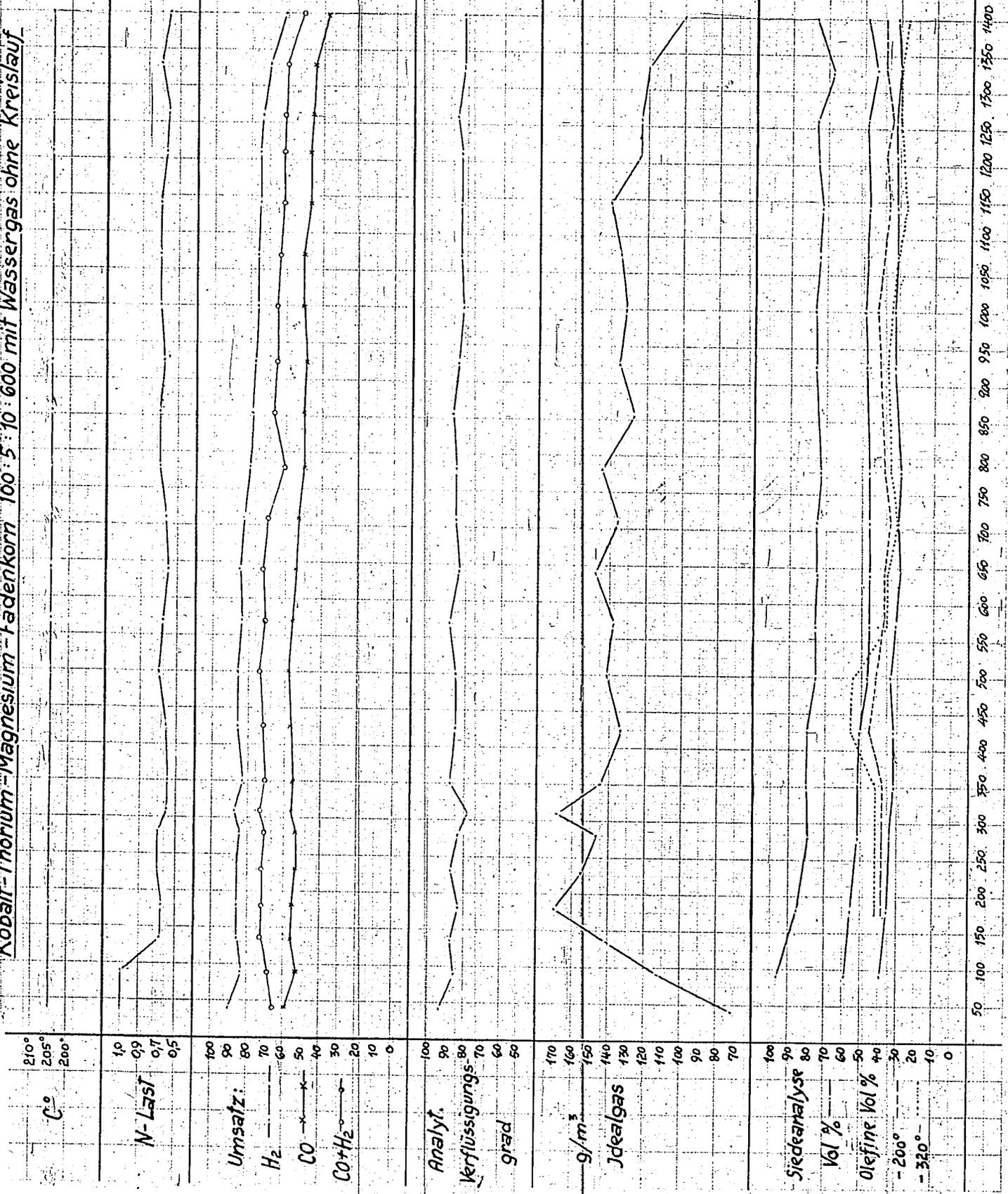
50

40

Kobalt-Thorium-Magnesium-Fadenkorn 100:5:10:600 mit Wassergas ohne Kreislauf

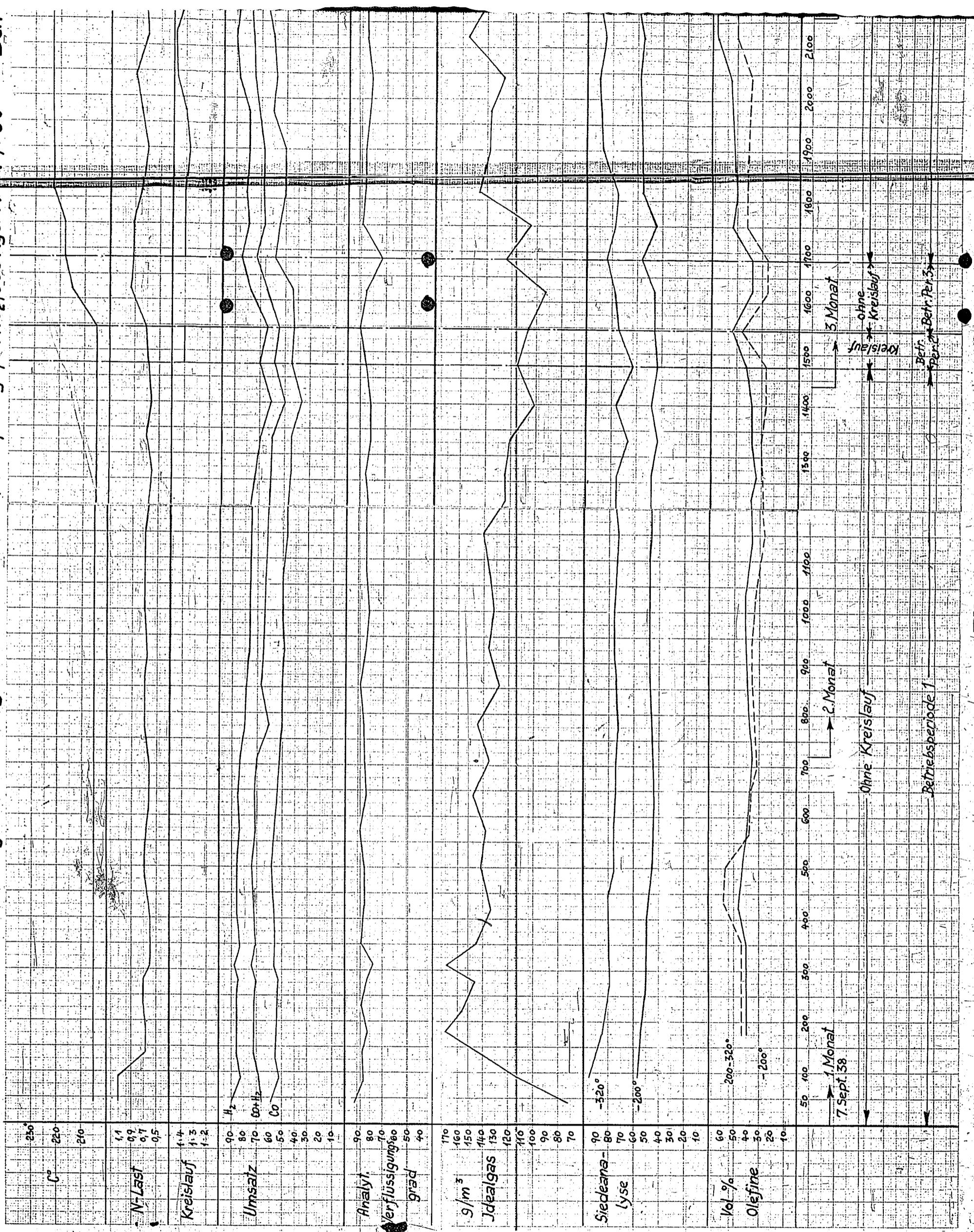
Bericht 6 Anlage 4

Betriebsperiode I



50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 1350 1400 Betriebsstunden

Verd. Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselguhrkontakt (100 Co, 10 MgO, 5 ThO<sub>2</sub>, 600 Kguhr) 14% Co Betr



Anlage 5 zu Bericht № 6

Betrieb mit Wassergas mit und ohne Kreislauf

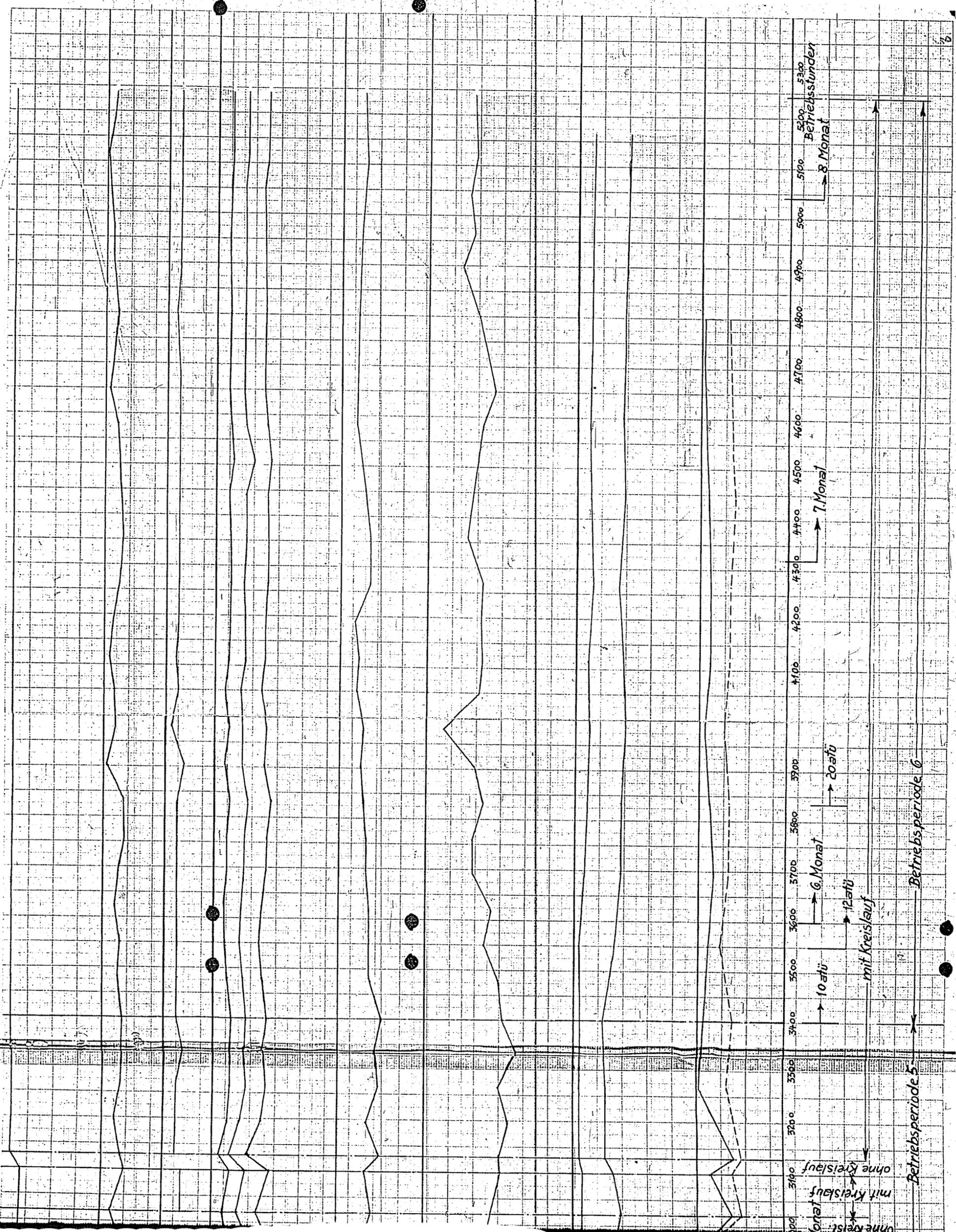
MgO, 5ThO<sub>2</sub>, 60% Kguhr) 14% Co



Betriebsperiode 1  
Betriebsperiode 2  
Betriebsperiode 3  
Betriebsperiode 4  
Betriebsperiode 5  
Betriebsperiode 6

lauf

Anlage 5 zu Bericht № 6



3100 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4100 4200 4300 4400 4500 4600 4700 4800 4900 5000 5100 5200 5300  
Betriebsstunden

ohne Kreislauf  
mit Kreislauf  
monat

10 stü

12 stü

20 stü

6. Monat

7. Monat

8. Monat

Betriebsperiode 5

Betriebsperiode 6

Frankfurt a/M., den 15. Febr. 1938.

Bericht Nr. 5

1104

Betr.: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.  
Versuche mit Presskontakt.

Auf Vorschlag der Ruhrchemie wurde ein Presskontakt auf seine Brauchbarkeit für die Drucksynthese, besonders im Hinblick auf eine vermutete verstärkte Paraffinbildung untersucht.

Das Ausgangsgrünkorn war ein scharfkantiges, gebrochenes Produkt von 2 - 5 mm Korngrösse und einem Schüttgewicht von 0,54. Dieses Material wurde in 1 cm starker Schicht bei 350° 20 Minuten lang mit 75 ltr. Wasserstoff je g Kobalt und Stunde reduziert und im CO<sub>2</sub>-Strom erkalten lassen. Der fertige Kontakt hatte, da es sich chemisch um den Normalkontakt der Ruhrchemie handelte, die Zusammensetzung  
Co : ThO<sub>2</sub> : K'guhr = 100 : 15 : 200.

105 g Fertigkontakt, enthaltend 34,7 g Kobalt, wurden in ein 4 m langes Rohr von 10 mm l.W. (über den Kontaktofen-vgl. Bericht-Nr. 1) eingefüllt. Die Kontaktschichtlänge betrug 2,25 m. Die Gasbelastung wurde zu 0,48 ltr./g Co/h bemessen, entsprechend gleicher Raumzeitausbeute wie bei nichtgepresstem Normalkontakt. Dieser Durchsatz wurde aus der Ueberlegung heraus gewählt, dass in Grossanlagen bei etwaigem Uebergang auf Presskontakt das gleiche Kontaktofenvolumen zur Verfügung steht und dass zweifellos die Ausbeute besser und die Paraffinbildung grösser werden, wenn der Gasdurchsatz je Ofeneinheit nicht erhöht wird.

Das gefüllte Kontaktrohr wurde in strömendem Synthesegas rasch auf 160° erhitzt. Dann wurde die Temperatur unter ständiger analytischer Beobachtung der Reaktion auf 180° gesteigert. Hierbei betrug die Kontraktion 74 %. Bei der genannten Temperatur arbeitete der Kontakt 22 Stunden unter Normaldruck. Nun wurde die Temperatur auf 150° gesenkt und der Druck im Verlauf von 34 Stunden auf 7 atü

erhöht. In den nächsten 24 Stunden musste die Temperatur auf 166°, nach weiteren 21 Stunden auf 168° und nach nochmals 48 Stunden auf 170° erhöht werden. Mit dieser Temperatur arbeitete der Kontakt während weiterer 33 Tage ohne erkennbares Nachlassen der Aktivität. Die Durchschnittskontraktion über die gesamte Betriebszeit (einschl. Anfahrperiode) betrug 64 %, der durchschnittliche CO-Umsatz 73%. Die durchschnittliche Ausbeute 130 g/m<sup>3</sup> Idealgas (einschl. 12,5 g Kontaktparaffin). Das Eintrittsgas besass durchschnittlich folgende Zusammensetzung :

CO <sub>2</sub>	=	0,2 %
O <sub>2</sub>	=	0,2 %
CO	=	29,6 %
H <sub>2</sub>	=	58,2 %
CH <sub>4</sub>	=	0,0 %
N <sub>2</sub>	=	11,8 %

Eine typische Endgasanalyse lautet :

CO <sub>2</sub>	=	1,0 %
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	=	0,4 %
O <sub>2</sub>	=	0,1 %
CO	=	23,7 %
H <sub>2</sub>	=	37,8 %
CH <sub>4</sub>	=	4,0 %
N <sub>2</sub>	=	33,0 %
C-zahl	=	1,25

Wie die Endgasanalyse zeigt, ist die Methanbildung gering. Bei Normalkontakt würden bei gleicher Raumzeitausbeute 1-2 Vol% Methan mehr im Endgas enthalten sein.

In der Anlage sind 2 Kohlenoxydbilanzen des Presskontaktes (bezogen auf eingesetztes und auf umgesetztes CO) und die Zusammensetzung der Produkte (beides als Durchschnitt über die

gesamte 40tägige Versuchsperiode, also einschliesslich Anfahrzeit) graphisch aufgetragen. In der Darstellung kommt deutlich die günstige Verflüssigung und die erwartete höhere Paraffinbildung zum Ausdruck; während bei normalem Kontakt 40 - 45 Gew% Paraffin gebildet werden, waren es beim Presskontakt 51%.

Da innerhalb der Versuchszeit keine Anhaltspunkte für eine geringere Lebensdauer des Presskontaktes, verglichen mit Normalkontakt, gefunden wurden - wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur scheint die Lebensdauer eher grösser zu sein - ist der Presskontakt in den Fällen interessant, bei denen auf möglichst hohe Paraffinausbeute Wert gelegt wird.

Die Versuche geben einen Hinweis darauf, dass bei weiterer Steigerung der Kobaltdichte unter Beibehaltung der bisherigen Raumzeitausbeute die Paraffinbildung noch erhöht werden kann.

Die Versuche werden zurzeit bei höheren Drücken fortgesetzt.

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.  
Laboratorium Mousonstrasse.

*Herbert*

1 Anlage.

Dr.Hr./Dr.E/Wa.

Verteilung:

4 x Ruhrchemie

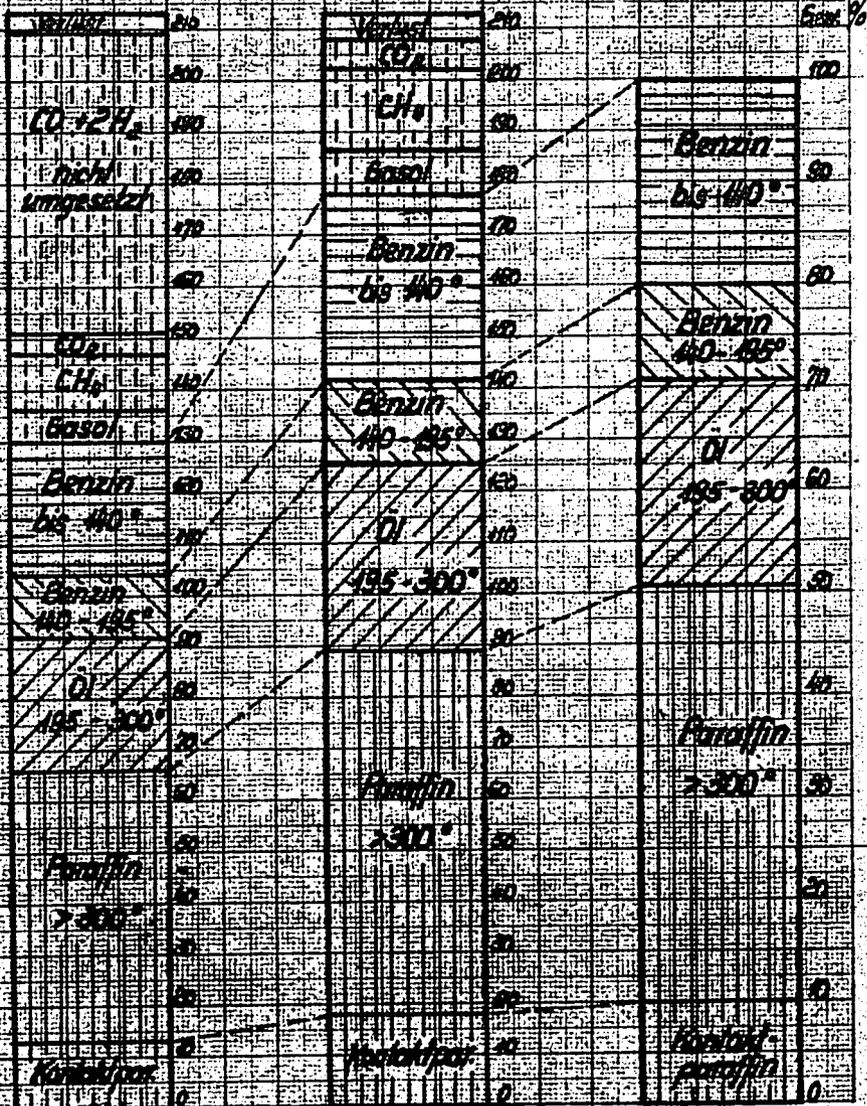
6 x I. Wärme.

Anlage: Kohlenoxydbilanzen und Zusammensetzung der Produkte bei Freiluftkontakt 100:15:200

Durchsatz  $0,8 \text{ l/gCo/h}$  (entspricht  $1,2 \text{ l/gCo}$  bei Normalkontakt)  
 Temperatur  $170^\circ$  , Druck  $7 \text{ atm}$

CO - Bilanzen

Produkt-Zusammensetzung



*Handwritten signature*

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.  
Laboratorium Mousonstrasse

Frankfurt a/M., den 8. Febr. 1938.

B e r i c h t N r . 4 .

1103

Betr. Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.  
Hochtemperatur-Kreislauf.

Wie aus Bericht Nr. 1 hervorgeht, erreicht man mit normalem Industriekontakt im Kreislauf bei sonst unveränderten Bedingungen keine besonders grosse Verschiebung in der Zusammensetzung der Produkte, während verdünnte Kontakte unter gleichen Umständen (Bericht Nr. 3) beträchtliche Veränderungen im Siedeverlauf der Produkte ergeben. Ziel der vorstehenden Arbeit war, Bedingungen zu finden, die auch mit normalem Industriekontakt die Paraffinbildung zu unterdrücken gestatten.

~~Steigert man schrittweise die Betriebstemperatur eines normalen Druck-Synthesofens, so entstehen immer leichtere Produkte bei gleichzeitigem Rückgang der Verflüssigung infolge zunehmender Methanbildung. Mit steigender Temperatur erreicht man bei etwa 190 - 200° - je nach dem Zustand des Kontaktes - bei neuen Kontakten auch schon tiefer, einen Punkt, bei dem die Reaktion auf vorwiegende Methanbildung umschlägt und fast keine Flüssigprodukte mehr entstehen. Zwischen der normalen Drucksynthese, bei der hauptsächlich Paraffin entsteht und dieser Methansynthese muss eine Synthese niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe liegen. Sie wurde bisher deshalb nicht beachtet, weil die Reaktionsfähigkeit des Kontaktes mit steigender Temperatur so stark zunimmt, dass in den ersten Schichten eine Zündung eintritt, die die Temperatur plötzlich in unkontrollierbarer Weise verschiebt.~~

Wenn diese Ansicht richtig ist, so muss eine Synthese leichter Kohlenwasserstoffe dann möglich sein, wenn man innerhalb des kritischen Temperaturbereiches für verbesserte Wärmeabfuhr oder

für Lokalisierung der Reaktionswärme Sorge trägt. Die Wärmeabfuhr kann bei den heute schon sehr geringen Abständen der Kühlflächen grosstechnischer Öfen nicht mehr wesentlich verbessert werden. Es ist auch nicht möglich, die Reaktionswärme mit den Reaktionsgasen verstärkt abzuführen. Wollte man etwa die gesamte Reaktionswärme durch einen Gaskreislauf entfernen, so wäre bei 5° zulässiger Temperaturerhöhung ein 200facher Gaskreislauf erforderlich.

Wir versuchten daher, die Wärmeentwicklung zu lokalisieren und zwar in der Weise, dass der Wasserstoffpartialdruck innerhalb des Ofens niedrig gehalten wurde, was durch passende Einstellung eines Kreislaufes in noch zu beschreibender Weise leicht möglich ist. Es wurde also dafür gesorgt, dass jedes reagierende Wasserstoffatom von möglichst vielen CO-, CO<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub> u.s.w.-Molekülen umgeben ist. Tritt dann an irgendeiner Stelle eine scharfe Reaktion ein, so verarmt das Gas sofort sehr stark an Wasserstoff, der Reaktionsherd umgibt sich mit Inerten und die Zündstelle erlischt. Da die Synthese mit abnehmendem Wasserstoffpartialdruck auch in höheren Temperaturbereichen nicht auf Methan umschlägt, kann eine höhere Ubertemperatur der Kontaktschicht gegenüber den Kühlwänden, d.h. also ein grösserer Abstand der Kühlwände voneinander, zugelassen werden.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Industriekontakt bei 200° - also bei einer Temperatur, bei der er mit normalem Synthesegas fast nur Methan bildet - aus einem Stickstoffkreislauf heraus unter Druck angefahren wurde. Die Ausbeute betrug bereits über den Durchschnitt der ersten 33 Stunden 108 g/cbm und lag in der Folgezeit während der gesamten Versuchsperiode von 18 Tagen bei durchschnittlich 142 g/cbm. Der Gasdurchsatz betrug 1 bis 1,2 Ltr. je g Kobalt und Stunde, die Kohlenoxydaufarbeitung 96 - 97%. Wäre der Kontakt mit einer Beaufschlagung von 0,7 Ltr. je g Kobalt und Stunde (entsprechend dem Gas-Kobaltverhältnis im Zweistufenbetrieb) gefahren worden, so hätte sich die Ausbeute wahrscheinlich noch erhöht. Das Kreislaufverhältnis war zu Beginn des Versuches 1 : 6 und wurde später - ohne dass sich an Ausbeute oder Produkten etwas geändert hätte - auf 1 : 3 herabgesetzt. Durch die

fast restlose Aufarbeitung des Gases besteht das dem Frischgas im Kreislauf zugemischte Endgas fast nur aus Inerten, wodurch eine wirksame Herabsetzung des Wasserstoffpartialdruckes vor Eintritt in den Kontaktofen erreicht wird. Zum besseren Vergleich seien einige typischen Gasanalysen zusammengestellt :

	<u>Frischgas:</u>	<u>Mischgas:</u>	<u>Endgas:</u>
CO <sub>2</sub>	0,5	2,8	3,1
C <sub>n</sub> H <sub>2m</sub>	-	0,2	0,2
O <sub>2</sub>	0,2	0,3	0,3
CO	28	10,6	5,9
H <sub>2</sub>	54,4	16,8	7,3
N <sub>2</sub>	16,4	58,9	70,0
CH <sub>4</sub>	0,5	10,4	13,2
C-Zahl	1,0	-	1,17
Kontraktion			76,6 %

In der Anlage ist die durchschnittliche Kohlenoxydbilanz über eine Versuchsperiode von 18 Tagen graphisch dargestellt. Beim Vergleich mit den in Bericht Nr. 1 - 3 enthaltenen Bilanzen für die normale Arbeitsweise bei gleichem Kontakt ergibt sich, dass die Bildung an Methan und Kohlensäure nicht höher liegt, als man es bei den sonst üblichen niederen Temperaturen gewöhnt ist. Lediglich die Gasolbildung ist grösser, was aber wahrscheinlich mit der höheren Belastung des Kontaktes ( 96 - 97%ige statt 75%ige Aufarbeitung des Kohlenoxyds) zusammenhängt. - Die Säurebildung im Reaktionswasser liegt mit 1,5 g/h gleich hoch wie bei der bisherigen Arbeitsweise.

Ueberraschend ist das fast völlige Verschwinden der Paraffinbildung. Wie aus dem rechten Schaubild der Anlage hervorgeht befinden sich nur 3 Vol% Paraffin in dem Flüssigprodukt, welches im übrigen zu 67 Vol% aus Benzin und 30 Vol% aus Oel besteht. Ueberraschend ist ferner der bei keiner anderen Betriebsweise (abgesehen von Wassergasbetrieb mit Kreislauf) erzielte hohe Olefingehalt des Benzins von durchschnittlich 50%. Auch die Oelfraktion ist mit einer Olefanzahl von 25 ziemlich reich an Ungesättigten. Die Dichte des

Benzins liegt mit 0,68 bei 15° bereits fühlbar höher als die Dichte des gewöhnlichen Drucksynthesebenzins; bei der Siedeanalyse gehen bis 100° 60 - 65% über.

In den letzten Tagen wurde die Betriebstemperatur bei obigem Versuch auf 220° gesteigert unter gleichzeitiger Verwendung eines kohlenoxydreichereren Frischgases ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1.6$ ). Hierdurch stieg der Olefingehalt des Benzins auf 60 - 70%, der des Oeles auf 50 - 60% bei etwa gleicher Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Kohlenoxyd. - Die Säurebildung von 3 g/h Reaktionswasser war noch erträglich.

Nach den vorstehenden wie auch nach den in Bericht Nr. 3 beschriebenen Versuchen mit verdünnten Kontakten ist die Theorie, wonach sich die niedrigmolekularen Produkte durch Krackung primär gebildeten Paraffins innerhalb der Kontaktmasse bilden, nicht mehr haltbar. Wäre die Kracktheorie richtig, so müsste eine Verschiebung der Produkte nach der niedrigmolekularen Seite von einer verstärkten Methanbildung begleitet sein, was jedoch nicht der Fall ist.

I U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m.B.H.  
Laboratorium Mousonstrasse.

Herbert

1 Anlage.

Dr.Hr./Dr.Gr./Wa.

Verteilung:

4 x Ruhrchemie  
6 x L'Wärme.

# Hochtemperaturkreislauf, Kohlenoxydbilanzen und Zusammensetzung der Produkte.

Druck: 7 atü

7 atü

Temp: 180°

200°

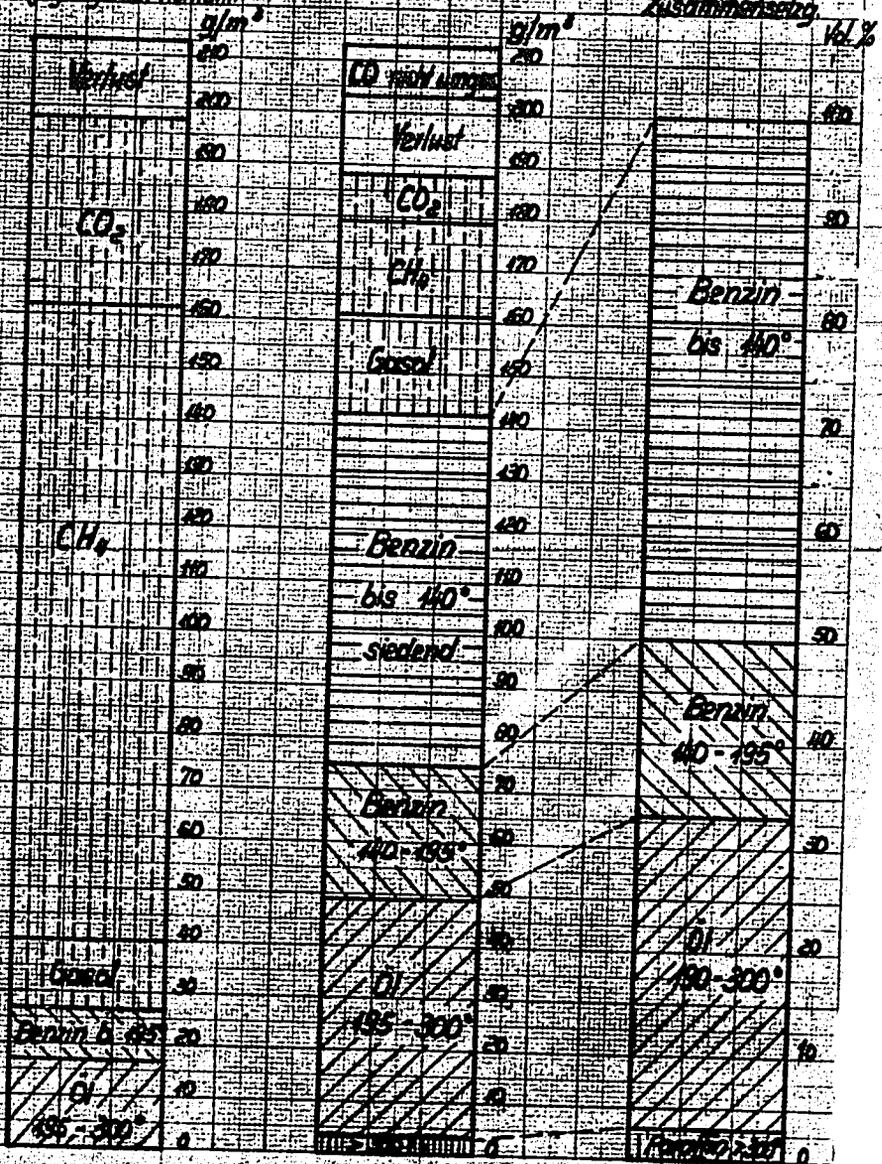
Wasserdampf: 0

1,3

Beispiel für durch-  
gegangenen Kontakt

CO Bilanz

Flüssigprodukte  
Zusammensetzung



1102 / 4  
B e r i c h t N r. 3.

Betrifft: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.  
Kreislaufversuche mit verdünnten Kontakten.

In Bericht Nr. 1 war dargelegt worden, dass bei Anwendung verdünnter Kontakte ( $\text{Ge/ThO}_2/\text{Aguhr} = 100 : 15 : 615$ ) im Gaskreislauf die Reaktionslage nach der Benzinsseite verschoben wird. Beispielsweise wurde bei  $210^\circ$ , 4 l Gasdurchsatz/g Kobalt/h und dreifachem Kreislauf ein Flüssigprodukt erhalten, welches zu 86 Volumenprozent aus Benzin und Oelen und nur zu 14 Volumenprozent aus Paraffin besteht. Wegen der hohen Betriebstemperatur, die die damaligen Kontaktmassen erforderten, betrug die Gesamtausbeute nur  $120 \text{ g/Nm}^3$  Idealgas trotz weitgehender Gasanfarbeitung (vgl. Bericht Nr. 1, Anlage 4 und 5). Die Verflüssigung war schlechter als beim Normalbetrieb mit Ruhrohämie-Kontakt ohne Kreislauf.

Die Versuche wurden daher mit neueren hochaktiven verdünnten Kontakten gleicher analytischer Zusammensetzung fortgesetzt. Der Gasdurchsatz war, bezogen auf Kontaktofenvolumen, gleich hoch, wie es bei Industriekontakten üblich ist. Die Belastung betrug daher bei dem verdünnten Kontakt 5 l je g Kobalt und Stunde. Das Synthesegas hatte die Zusammensetzung: 29%  $\text{CO}$ , 59%  $\text{H}_2$  und 12%  $\text{N}_2$ .

Der Kontakt wurde zunächst aus einem Stickstoffkreislauf heraus bei Normaldruck unter Beibehaltung des Kreislaufes 16 Stunden angefahren, worauf sofort der Druck auf 7 atü erhöht werden konnte, ohne dass eine unzulässige Steigerung der Methanbildung aufgetreten wäre.

In letzter Zeit haben wir bei anderen Kontaktmassen festgestellt, dass man Kontakte in weniger als 24 Stunden anfahren kann, wenn man bei der zu erwartenden Betriebstemperatur und dem normalen Betriebsdruck aus einem Inertgaskreislauf heraus die Inbe-

triebnahme beginnt. Nach wenigen Stunden arbeitet der Kontakt mit Vollast im Kreislauf und nach 1 bis 2 Tagen kann der Kreislauf, falls später in geradem Durchgang gefahren werden soll, allmählich auf 0 reduziert werden. Wir sehen in dieser Anfahrweise eine sehr schonende und rasche Methode zur Inbetriebnahme von Kontaktmassen, die wegen ihrer absoluten Sicherheit gegen Zündungen zweifellos auch der Lebensdauer der Kontaktmassen zustatten kommen wird. x)

Der obenerwähnte verdünnte Kontakt ergab bei der Aktivitätsprüfung im Normaldruckofen bei  $185^{\circ}$  und 1 Ltr/g Kobalt/h eine Anfangskontraktion von 66%. Der gleiche Kontakt benötigte im Gaskreislauf bei 7 atü und einem Gasdurchsatz von 3 Ltr/g Kobalt eine Reaktionstemperatur von nur  $170-172^{\circ}$ . (Normaler Industriekontakt benötigt bei gleicher Gasbeaufschlagung, bezogen auf Kontaktvolumen im Kreislauf eine Temperatur von  $180^{\circ}$ ). Diese merkwürdige bessere Reaktionsfähigkeit der verdünnten Kontakte unter Druck wurde mehrfach festgestellt.

Bei der Temperatur von  $170-172^{\circ}$  und einem Kreislaufverhältnis 1 : 6 arbeitete der Kontakt nahezu 4 Wochen mit einer konstanten Kontraktion von 63%. Der mittlere Kohlenoxydumsatz betrug 73,7%, die mittlere Ausbeute 132 g/cbm Idealgas. Das Kreislaufverhältnis lag bei diesem Versuch mit 1 : 6 ziemlich hoch. Es wurde aber inzwischen durch Parallelversuche festgestellt, dass man auch mit kleineren Kreislaufverhältnissen identische Resultate erhält.

In der Anlage 1 sind die Gasaufarbeitung bzw. die Kohlenoxydbilanz als Durchschnitt der gesamten Versuchszeit graphisch aufgetragen. Zum Vergleich wurde neben das mittlere Bild eine Abbildung aus Bericht Nr. 1 gestellt, welche die Kohlenoxydbilanz für

x)  
Verschiedene Beobachtungen anlässlich unserer Versuche deuten darauf hin, dass bei Inbetriebnahme von Kontaktmassen in der bisher üblichen Art, d.h. Anfahren unter Druck mit möglichst niedriger Temperatur, sehr hochmolekulare Paraffine gebildet werden, die schon nach beendeter Anfahrzeit, d.h. also bei Erreichung der normalen Betriebstemperatur nicht mehr beständig sind und daher gekrackt werden, wobei die Kontaktmasse von vornherein einen gewissen Aktivitätsschwund erleidet.

normalen Industriekontakt beim Arbeiten ohne Gaskreislauf angibt. Der Vergleich zeigt, dass der verdünnte Kontakt trotz der dreifachen Gasbeaufschlagung, bezogen auf Kobalt, hinsichtlich Ausbeute und Verflüssigung nicht hinter dem normalen hochprozentigen Kontakt zurücksteht. Wir haben dieses günstige Ergebnis bei verdünnten Kontakten mit Gaskreisläufen mehrfach reproduziert, dagegen gelang es bisher nicht, ohne Gaskreislauf bei verdünnten Kontakten ähnlich günstige Verflüssigungsziffern zu erreichen.

Von erheblichem Interesse ist auch die Verteilung der Flüssigprodukte. In Anlage 2 sind die Volumenprocente der einzelnen Fraktionen aufgeführt und zwar zwecks besseren Vergleichs auf der linken Seite für den normalen Industriekontakt ohne Gaskreislauf, in der Mitte für Industriekontakt mit Gaskreislauf und rechts für den verdünnten Kontakt im Gaskreislauf. Die Paraffinbildung beträgt also bei dem verdünnten Kontakt noch nicht  $1/4$  von der beim normalen Industriekontakt ohne Kreislauf und noch nicht die Hälfte der beim Industriekontakt mit Kreislauf, wobei im Hinblick auf eine Verschiebung der Produkte bei dem verdünnten Kontakt die niedrigere Betriebstemperatur erschwerend zu berücksichtigen ist.

Für das verschwundene Paraffin tritt eine äquivalente Erhöhung der Benzin- und der Oel- ausbeute auf. Die Verschiebung der Produkte wird in ihrer praktischen Bedeutung noch grösser, wenn man die höhere Klopfestigkeit des Kreislaufbenzins mitberücksichtigt.

Es darf aufgrund dieser Versuche der Schluss gezogen werden, dass beim Kreislaufbetrieb verdünnte Kontakte vorteilhafter arbeiten als der bisherige Normalkontakt, falls auf die Gewinnung leichtsiedender Produkte Wert gelegt wird.

L U R G I

Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

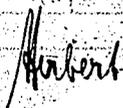
Laboratorium Mousonstrasse

Dr. Hr./Dr. E./Wa.

Anlagen: 1 u. 2.

Vert.:

4 x Ruhrchemie  
4 x L'Wärme



Anl. 1

**Kohlenoxydbilanzen verdünnter und konzentrierter Kontakte bei gleicher Raumzeitausbeute**

**Kontakt: verdünnter Kontakt**

100 Lo / 45 ThO<sub>2</sub> / 615 Rgubr

**Gasdurchsatz 3 NR/gLo/h**

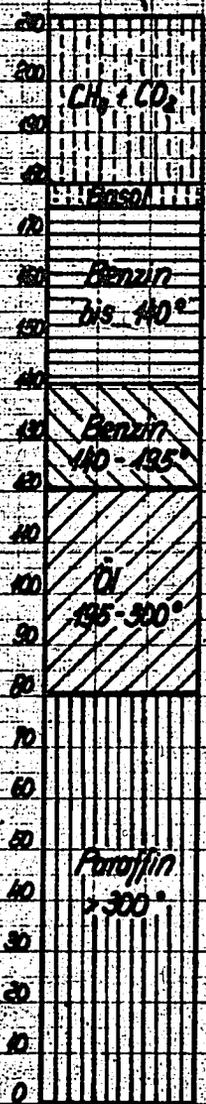
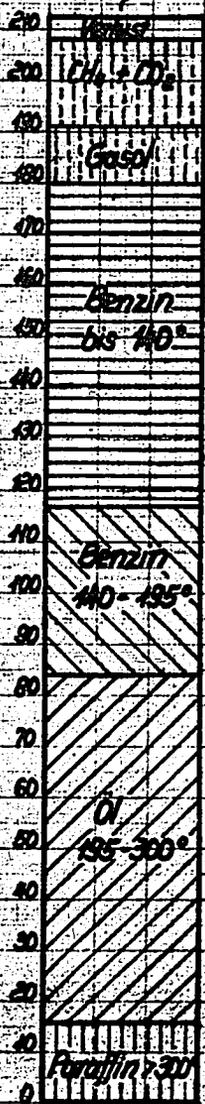
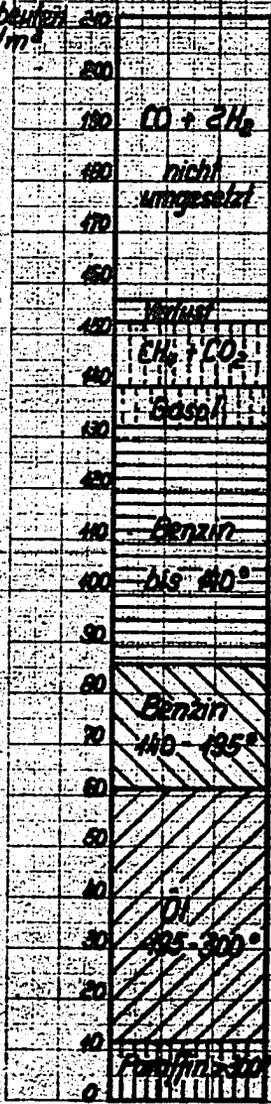
**Industriekontakt**

100 Lo / 15 ThO<sub>2</sub> / Kockgubr

**1 NR/gLo/h**

Bilanz auf 100% CO Umsatz berechnet

Ausbeuten g/m<sup>3</sup>



Anl. 2:

Zusammensetzung der Flüssigprodukte nach Vol. %  
bei verschiedenen Kontakten u. gleicher Raumzeitausbeute.

Kontakt:

Industriekontakt

Verdünnter Kontakt

400 Co / 15 ThO<sub>2</sub> / 200 Kguhr

100 Co / 12 ThO<sub>2</sub> / 615 Kguhr

Temp.: 485°

485°

170 / 172°

Druck: Totü

Totü

Totü

Kreislauf: ohne

1:2

1:6

Vol. % 100

100

100

90 Benzin  
bis 40°

90 Benzin  
bis 40°

90 Benzin  
bis 40°

80 Benzin  
40 - 135°

80 Benzin  
40 - 135°

80 Benzin  
40 - 135°

70 Öl  
135 - 300°

70 Öl  
135 - 300°

70 Öl  
135 - 300°

60 Paraffin  
> 300°

60 Paraffin  
> 300°

60 Paraffin  
> 300°

50 Paraffin  
> 300°

50 Paraffin  
> 300°

50 Paraffin  
> 300°

40 Paraffin  
> 300°

40 Paraffin  
> 300°

40 Paraffin  
> 300°

30 Paraffin  
> 300°

30 Paraffin  
> 300°

30 Paraffin  
> 300°

20 Paraffin  
> 300°

20 Paraffin  
> 300°

20 Paraffin  
> 300°

10 Paraffin  
> 300°

10 Paraffin  
> 300°

10 Paraffin  
> 300°

1101

B e r i c h t Nr. 2

Betr.: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.  
xx

I.) Versuche mit kupferhaltigen Katalysatoren und mit Legierungs-  
skelett-Katalysatoren.

Kupferhaltige Kontakte neigen bei der Drucksynthese zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte. Die erste Beobachtung dieser Art wurde bei einem Kobalt/Thorium/Kieselguhrkontakt (Co: Tho<sub>2</sub>: Kguhr = 100 : 18 : 335) gemacht, welcher innerhalb des Kontaktofens (vgl. hierüber Bericht I) in der Richtung von unten nach oben reduziert worden war. Bei der Abkühlung des oben austretenden - Reduktionswasser enthaltenden - Wasserstoffs wurde ein blaues Kondensat, bestehend aus einem Kupfer-Ammoniakkomplex, beobachtet. Offenbar hatte sich bei der Reduktion des noch Nitratreste enthaltenden Grünkorns Ammoniak gebildet, welches bei der Abkühlung in dem oben aus dem Kontaktofen herausragenden Kupferrohr mit dem Wasser kondensierte, etwas Kupfer löste und so die oberste Kontaktschicht mit einer Spur Kupfer imprägnierte.

Dieser Kontakt lieferte bei 220° und 23 atü Druck eine Alkoholmenge, die halb so gross war wie die AK-Benzinmenge. Beim Ausdämpfen der A-Kohle bildeten sich 3 Schichten, eine Wasserschicht, eine Alkoholschicht und darüber eine Benzinschicht. Der aus der wässrig-alkoholischen Schicht gewonnene Alkohol siedete hauptsächlich im Bereich zwischen 70 und 85°; es müssen also erhebliche Mengen Äthylalkohol vorhanden gewesen sein. Der Geruch der Mittelfraktion war rein alkoholisch.

Zur Reproduktion der Alkoholbildung wurden kupferhaltige Kontakte in der Weise hergestellt, dass der Kobalt-Thoriumnitratlösung vor der Fällung mit Pottasche verschiedene Mengen Kupfernitrat zugegeben wurden, sodass die fertige Kontaktmasse 2 bis 12%

Kupfer, bezogen auf Kobalt, enthielt. Die Alkoholbildung war bei diesen Kontakten jedoch sehr gering.

Erheblich bessere Resultate wurden mit einem Kontakt erzielt, der in Anlehnung an die ersten Beobachtungen wie folgt hergestellt war: ein Kobalt-Thorium-Kieselgührgrüschlamm (100:18:615), dessen Herstellung aus Bericht I hervorgeht, wurde mit einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak (10,7 g Cu/l) getränkt, nach dem Absaugen des Ueberschusses bei 110° getrocknet, gekörnt und mit Wasserstoff 4 Stunden bei 210° reduziert. Die fertige Kontaktmasse enthielt 12,7% Kupfer, bezogen auf Kobalt. Dieser Kontakt lieferte bei 220° und 50 atü ein Flüssigprodukt, welches 40% wasserlösliche Alkohole enthielt. Die Säurebildung (ber. auf Essigsäure) war bei den beschriebenen Versuchen mit 2 g je Liter Reaktionswasser überraschend gering. Die Gesamtausbeute lag unter 100 g/cbm, was aber lediglich mit der mangelhaften Allgemeinaktivität der damaligen Kontaktmassen zusammenhängt.

Auch Legierungsskelette (Kobalt und Silizium 1 : 1 im Tammanofen zusammengeschmolzen, das Silizium durch 24stündiges Kochen mit NaOH entfernt) gaben mehr Alkohole als normale Fällungskontakte. Bei 185° und 20-40 atü enthielten die Flüssigprodukte 13% wasserlösliche Alkohole bei ebenfalls geringer Säurebildung (1,5 g/l Reaktionswasser).

Allgemein zeigte sich bei den Versuchen zur Förderung der Alkoholbildung, dass umsomehr sauerstoffhaltige Produkte entstehen, je höher Druck, Temperatur, CO-Gehalt im Synthesegas und Kupfergehalt im Kontakt sind.

Zweifellos sind diese Versuche noch nicht soweit vorge-schritten, dass ihre Uebertragung in den halbtechnischen Masstab in Frage käme. Ihre Fortführung ist jedoch von höchstem Interesse, da ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von höheren Alkoholen bisher fehlt. Eine mehr oder weniger starke Alkoholbildung würde nicht nur die Klopffestigkeit der Produkte erheblich steigern, sondern auch die Idealausbeute wesentlich erhöhen. So beträgt die Idealausbeute für die Synthese von Aethylalkohol  $343 \text{ g/nm}^3$  Idealgas und für die Synthese von Butylalkohol immer noch  $276 \text{ g/nm}^3$  gegen-über  $213 \text{ g/m}^3$  für Kohlenwasserstoffe. Hierdurch rechtfertigt sich auch die Anwendung höherer Drücke von z.B. 50 atü und mehr.

## II.) Versuche mit Eisenkontakten.

Aus zahlreichen bei Normaldruck durchgeführten Züchtungsversuchen kristallisierten sich 2 Kontakttypen heraus, die unter Druck eingesetzt wurden. Kontakt Nr. 1, ein Eisen-Kupfer-Kobalt-Thorium-Kieselguhrfällungs-Kontakt, versagte unter Druck völlig, während Kontakt Nr. 2, ein Eisen-Kupfer-Thorium-Kieselguhrzerstanzungs-Kontakt, mit Pottasche aktiviert, ausgezeichnete Resultate gab.

### Herstellung von Kontakt Nr. 1:

Zusammensetzung: Fe/Cu/Co/Tho<sub>2</sub>/Kguhr = 100 : 26 : 22 : 18 : 200. Die Nitrate wurden gemeinsam heiss mit Pottaschelösung auf die mit Säure vorgereinigte Kieselguhr gefällt, heiss ausgewaschen, bei 110° getrocknet, bei 260° reduziert. Der Kontakt ist mechanisch fester als normaler Kobalt-Kontakt.

### Herstellung von Kontakt Nr. 2:

Zusammensetzung: Fe/Cu/Tho<sub>2</sub>/Kguhr + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 100 : 25 : 18 : 160 : 8. Die Nitrate wurden mit der Pottasche und wenig Wasser zusammengeschmolzen; darauf wurde die Kieselguhr eingerührt und der entstehende Brei über freier Flamme eingedampft. Die Zersetzung der Nitrate geschah nicht vollständig, sondern nur bis zur Braunfärbung der Masse. Anschliessend wurde das noch nitrat-haltige Gemisch bei 270° mit Wasserstoff reduziert. Dieser Kontakt ist unvergleichlich härter als Kobaltfällungs-Kontakte.

Die Versuche wurden mit einem Synthesegas, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 2 : 1 enthielt, durchgeführt. Der Gasdurchsatz betrug 1,5 l/g Fe/h; der Druck betrug 10 atü bei 265° bzw. 35 atü bei 250°.

Der Kontakt Nr. 1 gab bei 35 atü 33,8 g Flüssigprodukte pro nm<sup>3</sup>.

Es bildete sich auch Reaktionswasser neben der Kohlen-säure, bedingt durch den Kobaltgehalt dieses Kontaktes. Offenbar liegen die Reaktionsbedingungen für Fe und Co zu sehr voneinander ab, als dass eine solche Kombination Vorteile bringen könnte. Auf die Wiedergabe der Einzelergebnisse wird daher verzichtet.

Der Kontakt Nr. 2 (Fe/Cu/ThO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Kguhr) reagierte im Gegensatz zu dem vorstehenden fast ausschliesslich nach der Gleichung  $2\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_2$ . Es bildete sich also praktisch kein Wasser, sondern nur Kohlensäure. Die Methanbildung ist sehr gering.

Durchschnittsanalyse:

	des Eintrittsgases:	des Austrittsgases:	
		bei 10 atü u. 265°	bei 35 atü u. 250°
CO <sub>2</sub>	0,2%	34,5 %	55,8 %
C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +		0,2 %	0,6 %
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>		1,2 %	1,0 %
O <sub>2</sub>	0,2%	0,6 %	0,3 %
CO	57,2 %	31,8 %	6,2 %
H <sub>2</sub>	30,0 %	11,8 %	9,0 %
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1,4 %	2,3 %
N <sub>2</sub>	13,4 %	18,5 %	23,4 %
CO-Umsatz:		76,5 %	86,2 %
Durchschnittsausbeute:			
<del>über 8 Tage g/nm<sup>3</sup></del>			
Idealgas		86,5 g	151,0 g
Zusammensetzung der Produkte in Vol. %			
Benzin: 20-195°		53,0 %	43,0 %
Oel: 195-300°		21,0 %	16,5 %
Paraffin: 300°		26,0 %	42,5 %
Olefingehalt: Benzin =		82,0 %	70,0 %
: Oel =		68,0 %	-
: Paraffin =		-	-
Bromzahl: Benzin =		89,6	65,6
Säuregehalt im Flüssigprodukt, ber. auf Essigsäure:			
		5,7 g/kg Oel	2,4 g/kg Benzin 7,5 g/kg Paraff.

Die Kohlenoxydbilanzen und die Verteilung der Produkte sind in den Anlagen 1 und 2 graphisch dargestellt. Die Zusammensetzung der Produkte lässt sich noch erheblich verändern. Versuche hierzu sind im Gange. Der hohe Olefingehalt der Produkte (auch des Oels) und der geringere Umfang der Nebenreaktionen geben dem Eisenkontakt grosse Aussichten für die Synthese. Die zunächst hoch erscheinende Säurebildung wird geringer, wenn man berücksichtigt, dass die sonst ins Reaktionswasser gehenden Säuremengen in den Primärprodukten verbleiben, weil praktisch kein Reaktionswasser entsteht. Die Säurebildung wird sich überdies durch eine geringe Verschiebung des  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses in Richtung nach Wasserstoff oder besser durch einen Gaskreislauf noch herabsetzen lassen.

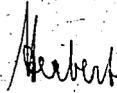
Die praktische Anwendung von Eisenkatalysatoren erfordert, wie schon erwähnt, eine Umkehrung des  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses im Synthesegas von bisher 1 : 2 auf 2 : 1. Die Erzeugung eines solchen Gases im normalen Wassergasgenerator ist auch bei  $\text{CO}_2$ -Einblasung noch etwas problematisch, da ein stark  $\text{CO}_2$ -haltiges Synthesegas erhalten würde. Bei der Sauerstoffvergasung unter Druck ist die Herstellung des gewünschten Gases leichter, weil die Kohlensäure aus dem Rohgas ohnehin ausgewaschen wird. Ausserdem steht durch die Wasserwäsche kostenlos Kohlensäure zum Einblasen in den Generator zur Verfügung.

Man kann aber auch so arbeiten, dass zunächst Wassergas über Kobaltkontakte (unter Bildung hocholefinhaltiger Produkte) geleitet wird, wobei im Endgas leicht ein  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von 2 : 1 erzielbar ist, und dass dann das Gas weiter komprimiert und an Eisenkontakten völlig aufgearbeitet wird. Auch die umgekehrte Schaltung ist denkbar; hierbei entstehen aber mehr gesättigte Produkte.

Bei den oben besprochenen Eisenkontakten wurde eine sehr geringe Temperaturempfindlichkeit beobachtet; z.B. schädete vorübergehendes Erhitzen auf  $300^\circ$  der Aktivität nicht. Es ist daher anzunehmen, dass auch höhere Durchsätze als  $1,5 \text{ l/g Fe/h}$  möglich sind. Da bei Eisenkontakten ferner die Störungen durch Wasserkondensation auf der Masse bei höheren Drücken, wie sie Kobaltkontakte zeigen, wegfallen, ist hier das Gebiet höherer Drücke von ganz besonderem Interesse.

In etwa 2 bis 3 Monaten werden unsere Laboratoriums-  
arbeiten voraussichtlich soweit vorangeschritten sein, dass Versuche  
in halbtechnischem Masstab begonnen werden können.

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.  
Laboratorium Mousonstrasse



Anlagen: 1 u. 2.

~~DrHr/DrScha/Wa~~

Verteilung:

4 x LW.  
4 x Ruhrchemie  
Reserve.

15.

1100

B e r i c h t N r. 1

Betr.: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen. +)  
XX

I.) Allgemeines.

a.) Herstellung von Kontaktmassen.

Die in den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendeten Kontaktmassen wurden teils durch kalte, teils durch heisse Fällung wie folgt hergestellt:

In die Lösung des Kobalt- und Thoriumnitrates wurde mit Salz- und Salpetersäure vorgereinigte Kieselgur eingetragen, wonach die Fällung mit Hilfe von Pottaschelösung innerhalb von 10 Sekunden unter starkem Rühren erzeugt wurden (alle Chemikalien stammen von ~~Merck, die Kieselgur von Hannover~~). Nach kurzem Aufkochen wurde der Kontaktschlamm abgenutscht, mit heissem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und bei 350° reduziert (eine genaue Vorschrift über die Herstellungsweise der Kontakte wurde bereits an Ruhrchemie gegeben).

Die Erfahrungen mit verschiedenen Kieselgursorten waren sehr unterschiedlich, am besten hat sich die Sorte Hannover 120 bewährt.

b.) Kontaktöfen.

Für Tastversuche wurde eine Kleinapparatur entwickelt, die es erlaubt, Kontaktmassen im Verlauf einer Stunde zu reduzieren und auf die Kontraktion zu prüfen. Etwa 1 g des zu untersuchenden Kontaktes wurde in ein U-förmig gebogenes Glasrohr von 5 mm L.W.

+) )

Der vorstehende Bericht ist der erste der von der Ruhrchemie gewünschten Berichte, in denen im Zusammenhang über den Stand der in Frankfurt durchgeführten Versuche berichtet wird. Er enthält im wesentlichen die Versuche über den Einfluss des Druckes, der Gaszusammensetzung und von Gaskreisläufen auf den Gang der Synthese. Weitere Berichte folgen.

gegeben. Das Glasrohr tauchte in eine Schmelze von Woodmetall. In dem kalten Teil des Schenkels hinter der Kontaktmasse befinden sich 0,5 g Carbotodkohle zur Adsorption der Flüssigprodukte. Nach der etwa 10 Minuten dauernden Reduktion wurden mit Hilfe zweier Aspiratoren 100 cm<sup>3</sup> Synthesegas mit einer Geschwindigkeit von 1 Ltr./g Co/h durchgeleitet. Schon die Kontraktion ergab ein Mass für die Qualität des Kontaktes. Die Analyse der Restgasmenge ergab bereits ein ziemlich klares Bild von der Brauchbarkeit der Kontaktmasse.

Für Kontrollmessungen in kleinerem Massstab wurden die bekannten Aluminiumblocköfen (1 m Länge) benutzt. Zur Erzeugung einer Kontraktion von 60% waren bei den älteren Kontakten Temperaturen von 200 - 220° erforderlich; bei den neueren genügen 170-180°.

Die Druckversuche wurden ausschliesslich in vertikal stehenden Aluminiumblocköfen von 3 bzw. 4 m Höhe durchgeführt. Die Kontaktrohre bestehen aus Kupfer bzw. Aluminium (i. W. 10 mm). Der Raum zwischen den Kontaktrohren und dem Block ist durch Eisenfeilspäne ausgefüllt.

Die Heizung der Öfen geschieht elektrisch in 3 bzw. 4 unabhängig regulierten Stufen. Die Kondensation der Produkte geschieht unter Druck, anschliessend erfolgt Entspannung in einen Aktivkohle-Adsorber. Lediglich bei Kreislaufversuchen arbeitete auch die Aktivkohle unter Druck.

#### c.) Synthesegas.

Das Synthesegas wurde aus käuflichem Kohlenoxyd und Elektrolytwasserstoffe gemischt. Als Inerte wurden gewöhnlich 14-16% Stickstoff zugesetzt. Bei neueren Versuchen arbeiten wir, in Annäherung an die zukünftig zu erwartenden Synthesegase, mit 8-10% Inerten.

Das Synthesegas wird in Mannesmann-Leichtstahlf Flaschen von 150 Ltr. Füllinhalt gemischt. Vor Eintritt in die Kontaktapparate wird es nochmals unter Druck mit Aktivkohle gereinigt.

Frühere Versuche, Synthesegas in Wasserstoff- *(Carbonyl)* flaschen zusammenzuschicken, schlugen fehl. Die Wände derartiger Flaschen scheinen etwas Eisen zu enthalten, sodass sich grosse Mengen Carbonyl bilden, welches die Kontakte vergiftet.

d) Ausbeute-Berechnung.

15  
Grundsätzlich wurde die Eintrittsgasmenge aus der Endgasmenge und der Stickstoffkontraktion errechnet. Zur Kontrolle der so ermittelten Eintrittsgasmenge wurde der Druckabfall in den Gasflaschen herangezogen. Bei völliger Dichtheit der Apparatur, die durch täglich zweimaliges Abseifen kontrolliert wird, ging die Kohlenoxydbilanz recht gut auf. Grössere Unstimmigkeiten in der Bilanz fanden sich nur bei den Versuchen unter Normaldruck und bei Druckversuchen dann, wenn sog. schlechte Kontakte vorlagen. Verschiedene Versuche deuten darauf hin, dass der Fehler in solchen Fällen an der nicht erfassten grösseren Gasmenge, die diese Kontakte bilden, liegt.

Die bei den Versuchen gefundenen Benzinnengen waren anfangs durchweg zu niedrig. Man findet die richtige Menge nur dann, wenn die beim Ausdämpfen eines Versuchsadsorbers auftretenden benzin- und gashaltigen unkondensierbaren Gase durch einen 2. Adsorber geschickt werden, welcher anschliessend an den Versuchsofen gehängt wird. Es müssen also immer 3 Versuchsadsorber im Betrieb sein: einer, welcher in Beladung ist, einer, welcher ausgedämpt wird und einer, welcher mit dem Benzin, das in den unkondensierbaren Gasen enthalten ist, vorbeladen wird. Bei Nichtbeachtung dieser Vorschrift können bis 50% Benzin zu wenig gefunden werden.

In den graphischen Darstellungen der Anlage sind die Bilanzen im Interesse eines besseren Vergleiches sämtlich auf umgesetztes Kohlenoxyd bezogen. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf  $Nm^3$  Idealgas.

e) Zusammensetzung der Produkte.

Die Zusammensetzung der Produkte wurde durch Engler-Destillation der vereinigten Flüssigprodukte ermittelt und ist in den Anlagen in Vol. % angegeben. Derartige Messungen wurden grundsätzlich erst nach 8 - 10 Tagen Einlaufzeit des Kontaktes vorgenommen und stellen Durchschnitte über mehrere Tage dar. Die nach beendetem Versuch ermittelten Kontaktgasmengen wurden anteilig mitberücksichtigt.

## II. Einfluss des Druckes auf die Ausbeute.

Bei einem Gasdurchsatz von  $1 \text{ Nl/g Co/h}$  steigt die Ausbeute bei entsprechender Senkung der Betriebstemperatur nach einer ungefähr logarithmischen Kurve an. Im Druckgebiet bis zu 80 Atm. konnte noch kein Maximum festgestellt werden. Von 10 - 15 Atm. aufwärts nimmt die Ausbeute nur noch langsam zu, wahrscheinlich deshalb, weil von diesem Druck an das Reaktionswasser auf dem Kontakt kondensiert. Wenn diese Ansicht richtig ist, müssen die Kontakte bei höherem Druck durch Kreislaufführung der Gase zu höherer Leistung angeregt werden. Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung, desgleichen Dauerversuche bei einfacher Hochdrucksynthese. Die Ausbeutekurve mit steigendem Druck ist in Anlage I) graphisch dargestellt.

~~Erniedrigt man mit steigendem Druck die Reaktions-~~  
~~temperatur nicht bzw. steigert man sie entsprechend der jeweils zu-~~  
~~lässigen Methanbildung, so kann der Durchsatz in ziemlich weitem~~  
~~Bereich bis etwa proportional der Wurzel aus dem Druck gesteigert~~  
~~werden, wobei die Ausbeuten und auch die Zusammensetzung der Produk-~~  
~~te sich denen der Normaldrucksynthese wieder nähern. Es wurden mit~~  
~~einem Kontakt, bestehend aus: 100 Kobalt, 18 Thoriumoxyd und 200~~  
~~Kieselgur, Gasdurchsätze bis 8 Ltr./g Co/h erreicht.~~

Verdünnte Kontakte (100 Kobalt, 18 Thoriumoxyd und 615 Kieselgur) gaben bei 1 Ltr. Gasdurchsatz/ g Co/h 3 - 5% höhere Ausbeuten als hochprozentige Kontakte. Diese höhere Ausbeute ist wegen des beschränkten Kontaktovolumens jedoch nicht auswertbar. Verdünnte Kontakte sind aber besonders hoch belastbar. Es wurden Versuche mit einem Gasdurchsatz bis  $16 \text{ Ltr./g Co/h}$  durchgeführt. Über die Ergebnisse mit verdünnten Kontakten folgt noch ein gesonderter Bericht.

## III. Einfluss des Druckes auf die Zusammensetzung der Produkte.

In Anlage II sind Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte für das Druckniveau 7 - 9 und 13 - 80 Atm. aufgetragen. Da bei den Hochdruckversuchen die Druckerhöhung nur langsam vor sich gehen konnte, beträgt der durchschnittliche Druck über die Gesamtversuchszeit etwa 50 Atm.

In der Anlage III ist die Zusammensetzung der Flüssig-Produkte der einzelnen Druckperioden nochmals für sich gegenüber- gestellt. Es ergibt sich daraus, dass in der Druckperiode 13 - 80 Atm. 56% Paraffin, über 300° siedend, gefunden wurden.

Mit zunehmender Druckerhöhung geht die Bildung gasför- miger Produkte immer weiter zurück. Die Alkoholbildung und auch die Säurebildung nimmt nicht nennenswert zu. Gewöhnlich wurden 1 - 2%, max. 3% sauerstoffhaltige Verbindungen im Kondensat und im Ausdämpf- wasser der Aktivkohle gefunden. Die Säurebildung entsprach bei einer Reaktionstemperatur von 175° und 7 Atm. etwa 1 - 1,5 g Essigsäure im wässrigen Kondensat. Dieser Wert erhöhte sich bei 80 Atm. nur unwesentlich auf etwa 2 g. Bei einer Betriebstemperatur von 210°, wie sie bei den weiter unten noch behandelten, nicht sehr aktiven Kontakten auftrat, wurde ein Säuregehalt <sup>des</sup> wässrigen Kondensates von 2 - 4 g beobachtet. Diese Säuremenge fiel bei den Kreislaufversuchen auf 1 - 1,5 g. Durch Gaskreisläufe wird die Säurebildung ganz allge- mein erheblich verringert.

Verdünnte Kontakte neigen zur Bildung niedrigeremolekularer Flüssigprodukte. Der beobachtete Unterschied ist allerdings ohne Kreislaufführung der Gase noch nicht sehr bedeutend.

#### IV. Einfluss eines Gaskreislaufes.

##### a.) Versuche mit verdünnten Kontakten.

Die Ergebnisse der Kreislaufversuche mit verdünnten Kontakten sind in den Anlagen 4) und 5) graphisch dargestellt. Es wurde bei 12 - 14 atm mit einem Gasdurchsatz von 4 Ltr./g Co gear- beitet. Die Temperatur wurde so lange gesteigert, bis trotz des höheren Durchsatzes die gewünschte Kontraktion aufgetreten war.

Die Kohlensäure- und Methanbildung war bei diesen Ver- suchen naturgemäss höher als bei den schon behandelten Kontakten neuerer Herstellung, welche bei niedriger Temperatur arbeiteten. Immerhin konnten als Durchschnitt über 5 Wochen 120 g Flüssigpro- dukte/cbm Idealgas erzielt werden und zwar unabhängig davon, ob Gaskreislauf verwendet wurde oder nicht. (Unsere Versuche mit neue- ren verdünnten Kontakten, bei denen die Gasbildung entsprechend der niedrigeren Reaktionstemperatur normal ist, sind noch nicht abge-

geschlossen. Es wird sobald als möglich darüber berichtet).

100  
200  
300  
400  
500  
600  
700  
800  
900  
1000

Wie aus Anlage 4) hervorgeht, war die Kohlensäure- und Methanbildung bei der Betriebsperiode ohne Kreislauf höher als mit Kreislauf. Die Verflüssigung bei dem Kreislaufversuch war also besser.

Bei der Betriebsperiode mit Kreislauf musste zwecks Einhaltung gleicher Kontraktion die Ofentemperatur etwa 5° höher gehalten werden. Da der Gaskreislauf, wie sich leicht errechnen lässt, die durchschnittliche Konzentration an Synthesegas innerhalb des Kontaktofens nicht nennenswert verändert, wird angenommen, dass die notwendige Temperaturerhöhung nur scheinbar ist, da durch den Kreislauf wahrscheinlich die Übertemperatur des Kontaktes gegenüber der Rohrwand herabgesetzt wird. Durch Einführung eines dreifachen Kreislaufes, in bezug auf die Frischgasmenge, stieg bei gleicher Gesamtausbeute der Anteil des bis 140° siedenden Benzins in den Reaktionsprodukten von 15 auf nahezu 50% an. Die Oel- und Paraffin-Anteile gingen entsprechend zurück. Die Bromzahl des Kreislaufbenzins lag mit 35 erheblich höher als die des Vergleichsbenzins mit 20. Sie kommt schon nahe an die Bromzahl der entsprechenden Benzinfraktion bei der Normaldrucksynthese, die gleich 45 ist, heran.

Durch Anwendung eines kohlenoxydreichen Gases (44% CO, 40% H<sub>2</sub>, 16% N<sub>2</sub>) hat sich die Bromzahl der bis 140° siedenden Kohlenwasserstoffe bis auf 50, also höher als es für Normaldruckbenzin der Fall ist, steigern lassen. Die Bromzahl des eigentlichen AK-Benzins betrug ca. 70. Es ist anzunehmen, dass dieses Benzin auch in der Klopfestigkeit günstiger liegt als Normaldruckbenzin. Bei diesem Versuch wurde eine besonders günstige Verflüssigung beobachtet. Ausserdem zeigte der 7wöchentliche gleichmässige Betrieb des Kontaktes, dass die Kontaktlebensdauer nicht allzu verschieden sein kann von der Lebensdauer normal betriebener Kontakte. Ganz allgemein wurde bei Kreislaufbetrieb eine grössere Konstanz der Aktivität des Kontaktes beobachtet als ohne Kreislauf.

100  
200  
300  
400  
500  
600  
700  
800  
900  
1000

Beim Arbeiten mit kohlenoxydreichem Gas müssen die Temperaturen höher als sonst gehalten werden. Bei Kohlenoxydreichen Gasen ist die Paraffinbildung grundsätzlich höher, besonders wenn anstelle der verdünnten mit hochkonzentrierten Kontakten gearbeitet

wird. Über Versuche, diese Tatsache für die vorwiegende Bildung von Paraffin auszunützen, wird demnächst noch berichtet.

b.) Versuche mit Kontakten der Ruhrchemie.

Mit dem Normalkontakt der Ruhrchemie (100 Co, 15 Thoriumoxyd, 200 Kieselgur) wurden im gleichen Ofen Kontaktrohre mit und ohne Gaskreislauf in Betrieb genommen. Die Resultate sind in Anlage 6) enthalten ( 1. und 3. Kolonne ). Die Ausbeute ist mit 114 bzw. 118,5 g/cbm Idealgas in beiden Fällen als innerhalb der Fehlergrenzen gleich anzusehen. Die Verschiebung der Produkte ist erheblich geringer als es bei den verdünnten Kontakten der Fall war. Der Benzinanteil bis  $140^{\circ}$  siedend, ging durch Anwendung eines Kreislaufverhältnisses 1 : 2 von 21 auf 34%, der Anteil an Benzin bis  $195^{\circ}$  siedend von 35 auf 53% hinauf, während der Paraffinanteil von 39 auf 21% herabging, auf welche Ursachen die geringere Verschiebung der Produkte bei Anwendung des konzentrierten Kontaktes zurückzuführen ist, kann zurzeit noch nicht gesagt werden.

Übrigens scheint die Verschiebung der Produktionszusammensetzung von der Paraffinbeladung der Kontaktmasse abhängig zu sein, wie sich aus folgendem Versuch ergibt:

~~Das~~ Das ohne Kreislauf arbeitende Rohr des oben beschriebenen Versuchs wurde nach 3wöchentlichem Betrieb ebenfalls auf Kreislauf umgestellt. Überraschenderweise trat über die Versuchsperiode von 7 Tagen bei wiederum gleichbleibender Gesamtausbeute nur eine ganz geringfügige Verschiebung der Produkte auf ( Anlage 6, mittlere Kolonne ). Es hat daher den Anschein, als ob zwecks Erzielung einer wirksamen Verschiebung der Produkte die Kontaktmasse noch nicht zu stark mit Paraffin beladen sein darf. Diese Beobachtung wird im Rahmen der Holtener Versuche in der Weise nachgeprüft werden, dass der Ofen II demnächst hydriert und anschliessend im Kreislauf wieder angefahren wird. Ausserdem muss baldmöglichst ein Versuch in Holten mit verdünnten Kontakten ausgeführt werden, umsomehr, als es jetzt in Frankfurt gelungen ist, einen verdünnten Kontakt herzustellen, der bei gleicher Raumzeitausbeute keine höhere Betriebstemperatur benötigt als der Normalkontakt der Ruhrchemie.

L U R G I  
Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.  
Laboratorium Mousonstrasse.

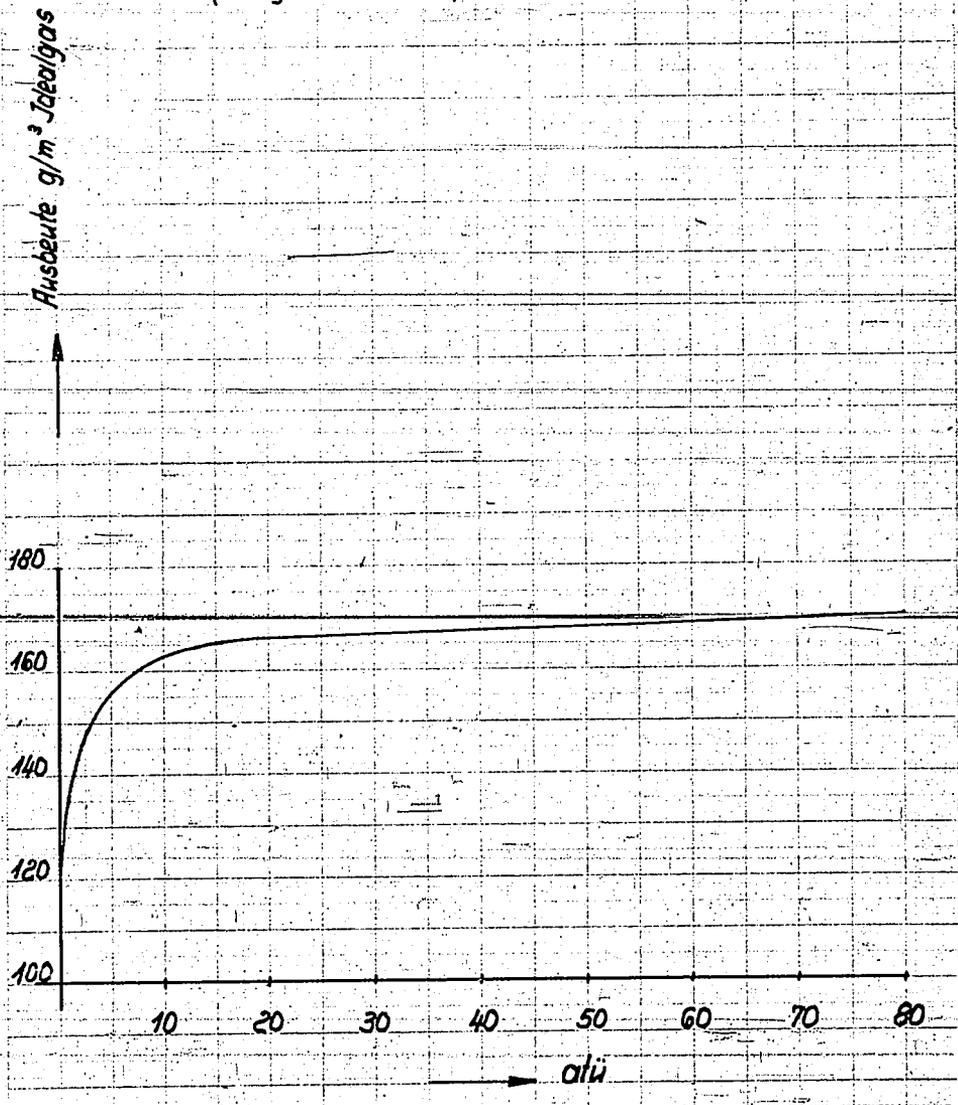
Anlagen 1-6.

Vert: 2 x LW.,  
4 x Ruhrchem.  
Res.

DrHr/DrScha/Wa.

Anl. 1

Einfluß des Druckes auf die Ausbeute bei  
konstantem Gasdurchsatz von  $1 \text{ Nr./g Co/h}$   
(umgerechnet auf 90% CO-Umsatz)





**Titel 3**

**Zusammensetzung der Flüssigprodukte bei verschiedenen Synthesebedingungen**

**Druck:**

0-7 atü

13-80 atü

**Temperatur:**

170-175°

170-175°

**Gasdurchsatz:**

1 ME/gCo/h

1 ME/gCo/h

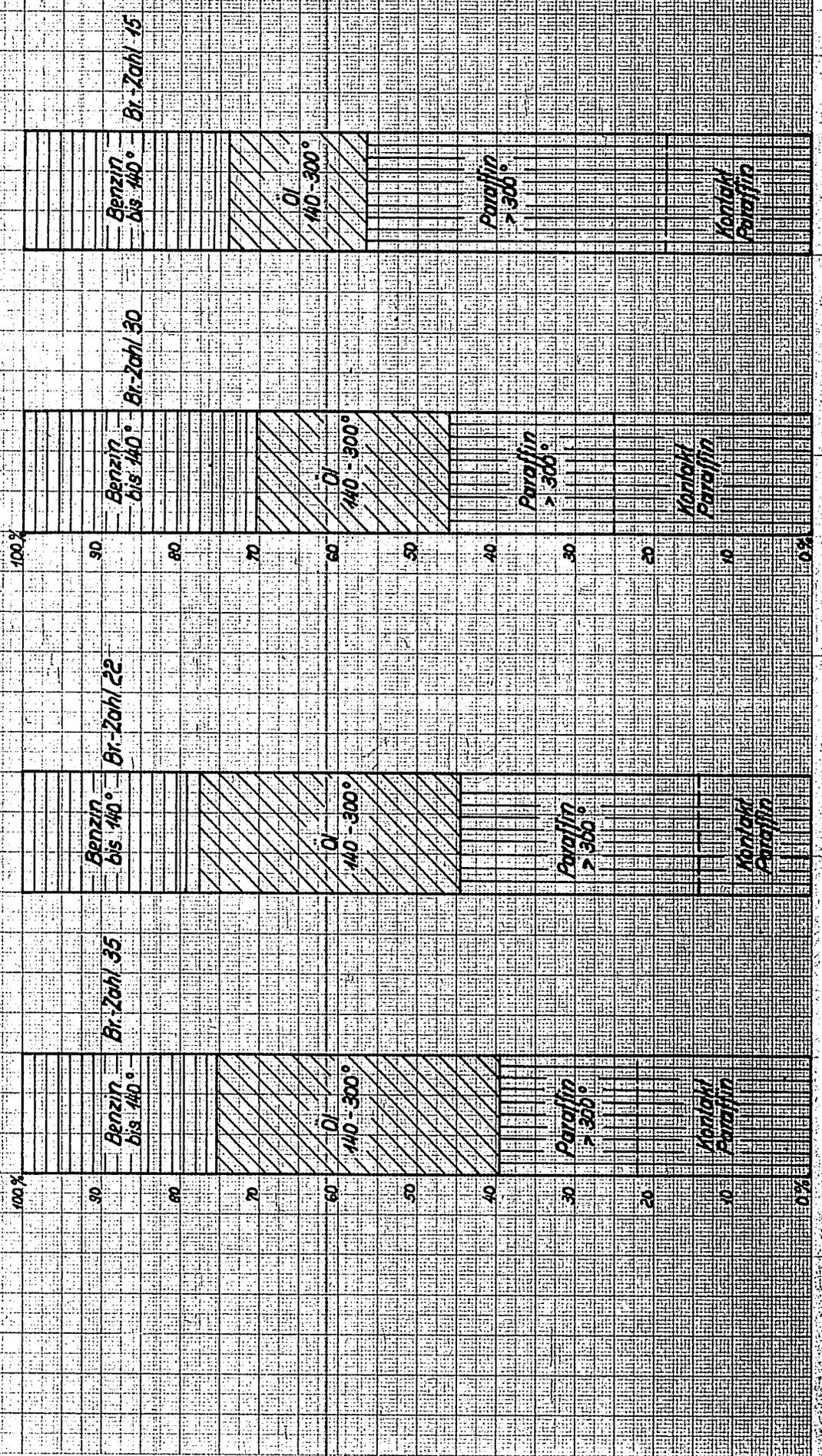
**Kohl-Zus.-Setzung**

(Co: ThO<sub>2</sub>: Kieselgur): 100:18:615

100:18:200

100:18:615

100:18:200



**Anl. 4**

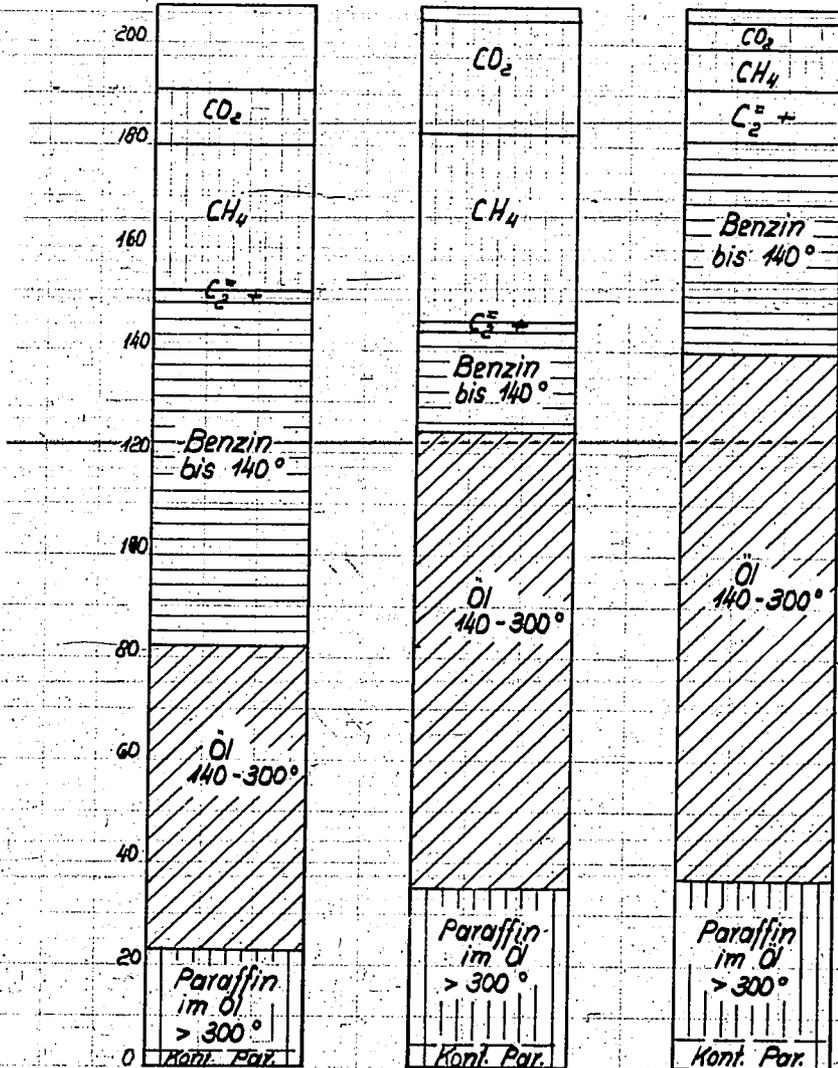
Ausbeuten bei wechselnden Synthesebeding. bezogen auf umgesetztes Gas.

Druck atü :	11 m. Kreislauf (1:3)	11-13 ohne Kreisl.	13 teilweise m. Kreisl. (1:1) CO reich. Gas (44% CO, 40% H <sub>2</sub> ) 16% N <sub>2</sub> )
Temperatur:	210°	205°	215°
Durchs. N <sub>2</sub> /gCo/h:	4	4	4
Kont.-Zus.-Setzg.			

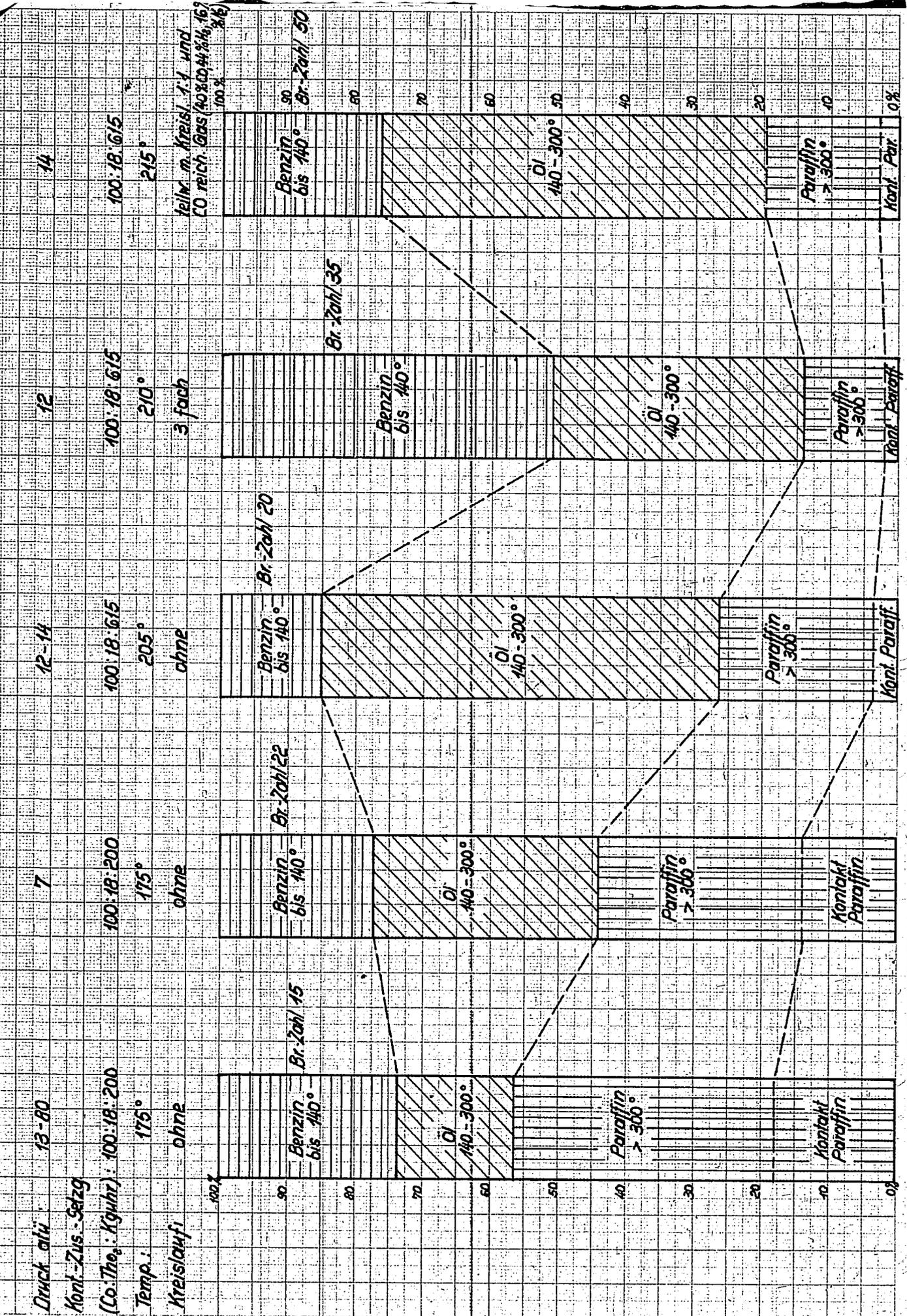
(Co:Tho<sub>2</sub>:Kieselgühr) : 100:18:615

100:18:615

100:18:615



**Tab. 5 Zusammensetzung der Produkte bei verschiedenen Syntheseebedingungen (insbes. Gaskreislauf)**



Abh. 6.

Verschiebung der Produkte m. Ruhrchemie-Kontakt durch  
 Gasdurchsatz 1,2-1,5  $\text{NE/gCo/h}$ , Inert ( $\text{N}_2$ )-Gehalt des Syngases 8,5%  
 Temp. 185°

Ausbeute:	114 $\text{g/m}^3$	113 $\text{g/m}^3$	113,5 $\text{g/m}^3$ Ideal-Gas
Kontraktion:	60,3% ohne Kreislauf in Betrieb	64,3% anschließend mit Kreisl. 1:4,8	63% sofort m. Kreislauf 1:2 in Betrieb
Inbetriebnahme:	6.10.37	11.11.37	6.10.37
Meßperiode:	100% 13.-28.10.37	18.-20.11.37	20.-22.10.37

