

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums  
darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 628

2523-97

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

30/9.06

Stand vom 1. April 1943

Bericht Me 458 (Dr. Breywisch)

### Kontaktreduktion

Ein von Herrn Dr. Gross durchgeführter Kleinversuch hatte ergeben, daß sich ein in Me 458 reduzierter Ammoniakkontakt für die Methanisierung der letzten CO-Reste vor der Ammoniaksynthese gut eignet. In der Berichtszeit wurden 2 m<sup>3</sup> Ammoniakkontakt in 2 Chargen in 1 m<sup>3</sup> reduziert. Für das größere Korn (4 - 9 mm gegenüber 1 - 2 mm beim Synol-Kontakt) werden 110 Stunden gegenüber 60 Stunden bei normalem W.k. 17 benötigt. Außerdem wurden 2 Chargen zu je 600 l, Korngröße 0,3 - 1 mm für eine Füllung vom Ofen 2/458 und für Me 776 reduziert. Eine solche Korngröße ergibt auch bei einer Schichthöhe von nur 40 cm bei einer Belastung von 1 : 2000, auf Kaltgas berechnet, schon einen erheblichen Widerstand. Der Gesamtwiderstand der Apparatur betrug bei

1 - 2 mm Korn und 40 cm Schichthöhe	: 1,25 m Wasser
4 - 9 mm " " " "	: 1,00 " "
0,3-1 mm " " " "	: 1,60 " "

### Syntheseöfen

In der Berichtszeit wurde ein Plattenofen von 2,5cm<sup>3</sup> Kontaktinhalt angefahren. Die Skizze (1) gibt die Anordnung der Konstruktionselemente wieder. Das Frischgas tritt bei FG ein, wird in dem Wärmeaustauscher WA im Gegenstrom zum Abgas geführt und geht durch den Vorheizler V in den Ofen O. Der Weg des Abgases und der erzeugten Flüssigprodukte entspricht dem bisher bei den übrigen Syntheseöfen üblichem. HA und KA sind Heiß- und Kaltabscheider, WK und AK Wasser- und Ammoniakkühler, HT und KT sind Heiß- und Kalttrennbehälter. Bei AG geht das Abgas über ein Reduzierventil zur A-Kohle. Die nahezu isotherme Wärmeabführung wird durch einen in der Skizze rot eingezeichneten Druckwasserkreislauf erzielt. Regulierung der Temperatur erfolgt durch Zugabe von Hochdruckdampf bei D und Kühlung in dem Auedampffefäß AD.

Ein durch einen im Kreislauf angebrachten Thermo-Kühler gesteuertes Regulierventil von Siemens RV bewirkt die Regulierung der Kühlwassermenge. Der Ofen ließ sich 14 Tage lang einwandfrei fahren. Mit dem automatischen Regulierventil RV wurde eine Temperaturkonstanz von + 10°C erreicht. Nach dieser Zeit mußte der Versuch wegen einer Undichtigkeit im Kühlrohrsystem des Ofens abgebrochen werden. Der Ofen soll ausgebaut und für einen Kreislaufversuch umgebaut werden. Der Ofen 1 wurde ausgebaut. Mit dem ausgebauten Kontakt wurden Regenerationsversuche angestellt. Es stellte sich dabei heraus, daß der Kontakt beim Inaktivieren mit Stickstoff nicht über 300°C erhitzt werden darf. Außerdem ist es wichtig, die organischen Ablagerungen möglichst vollständig zu entfernen, da diese beim Versuch, den Kontakt im O<sub>2</sub>-Strom zu schmelzen, wahrscheinlich durch Abgabe von großen Gasmengen keinen homogenen Schmelzfluß zustande kommen lassen und die Temperatur nicht genügend hohe Werte erreicht. Es wird zweckmäßig sein, auf die Extraktion des Kontaktes noch eine Wasserstoffbehandlung bei 200 - 250° folgen zu lassen, damit die Reste organi-

scher Substanz möglichst weitgehend aushydriert und herausgetragen werden können. Erst nach dieser Behandlung müßte dann die Inertisierung durch technischen Stickstoff erfolgen. Diese Methode wird beim Ausbau des Ofens 3 (etwa Anfang Mai) ausgeprüft werden.

Die Anlage zur Aufarbeitung der Produkte wurde nahezu fertiggestellt. Die Wasserdampfdestillation von hochsiedenden Paraffingemischen wird in der folgenden Berichtszeit in Betrieb genommen werden können. Ebenso wurde das Tanklager von 4 2,5 m<sup>3</sup>-Tanks fertiggestellt. Mit der Abtrennung der Alkohole durch Veresterung mit Borsäure kann etwa Ende Mai begonnen werden.

Kleintechnische Versuche in Me 776 (Dr. Geiseler).

1.) Kreislaufversuche

Die in der vergangenen Berichtszeit begonnenen Kreislaufversuche wurden fortgesetzt und erweitert. Vor allem sollte dargelegt werden, wie die Synthese verläuft, wenn die Eingangsgasbelastung geändert wird und wie weit der Kontakt unter den Umwälzbedingungen beansprucht werden kann. Da die ersten Bilanzergbnisse gezeigt haben, daß bei der Kreislauffahrweise der Wasserstoffverbrauch wesentlich höher liegt als bei der bisherigen Fahrweise im geraden Durchgang, wurden die Versuche unter Verwendung von O-Wassergas und Methanol-Frischgas ausgeführt. Die zusammengefaßten Versuchsergebnisse in Tabelle 1 und 2

Tab. 1

Zeit	Stromerzeugung	Stromverbrauch	Wärmeleistung	Eingangsgas	Ausgangsgas	Wasserstoffverbrauch	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Gehalt	CH <sub>4</sub> Gehalt	Wasser	Wasser-T.	Druck
20/25	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
25	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
30	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
35	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
40	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
45	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
50	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
55	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
60	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
65	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
70	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
75	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
80	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
85	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
90	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
95	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1
100	100	100	71.30	1.170	1.170	1.170	1.170	11.1	4.1	11.1	11.1	11.1

Tab. 2

Fraktion	O-Wassergas				Methanol-Frischgas			
	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol
- 200	5.3	42.7	60.2	41.8	7.3	51.0	72.2	43.0
- 250	5.3	42.7	60.2	41.8	7.3	51.0	72.2	43.0
- 350	5.3	42.7	60.2	41.8	7.3	51.0	72.2	43.0
- 400	5.3	42.7	60.2	41.8	7.3	51.0	72.2	43.0
> 400	5.3	42.7	60.2	41.8	7.3	51.0	72.2	43.0
Belastung	1: 350		1: 250		1: 350		1: 250	

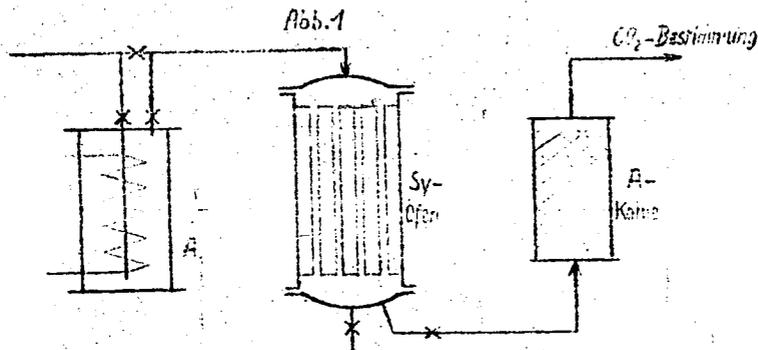
Me 412 30443 Post

lassen folgendes erkennen. Das Umsetzungsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff liegt bei etwa 1 : 2 gegenüber der bisherigen Fahrweise im geraden Durchgang, bei der das Verbrauchsverhältnis sich im Mittel um 1 : 1 bewegt. Das Verhältnis des bei der Reaktion entstehenden Wassers zum gebildeten Kohlendioxyd ist extrem stark zugunsten des Wassers verschoben. Verwendet man für die Synthese Methanol-Frischgas, so verschiebt sich das Siedespektrum zum niedrigsiedenden Anteil hin, und es kommt zu einer erhöhten Methan-Bildung, besonders bei kleiner Eingangsgasbelastung und gleichbleibendem Umsatz. Über das Siedeverhalten und die Produktzusammensetzung berichtet Herr Dr. Reisinger.

Um Einblick zu gewinnen, inwieweit Wasser und Kohlendioxyd den Verlauf der Synthese und die Aktivität des Kontaktes beeinflussen, wurden dem Synthesegas Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd zugesetzt.

1.) Einfluß des Wasserdampfes auf die Synthese und auf die Aktivität des Kontaktes

Die Versuchsanordnung veranschaulicht die Abb. 1. Durch die Tauchung des beheizbaren Druckgefäßes A, in dem sich Wasser befindet und das



Me 456 39443-horn

auf eine gewünschte Temperatur gebracht ist, geht das Gas mit einem entsprechenden Wasserdampfpartialdruck in den Ofen und wird hinter der A-Kohle laufend auf seinen Kohlendioxyd-Gehalt untersucht. Die Versuche haben gezeigt, daß eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes im Synthesegas ein Ansteigen des CO<sub>2</sub>-Spiegels im Ausgangsgas hervorruft, was so zu deuten ist, daß der Wasserdampf am Kontakt auf das Kohlenoxyd im Sinne einer Konvertierung wirkt. Nimmt man den Wasserdampf wieder weg, so geht die Kohlendioxyd-Konzentration auf den alten Wert zurück. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der Synthese die Kohlendioxyd-Bildung gar nicht der Primärreaktion, d.h. der Ursynthese zuzuordnen ist, sondern daß sie erst sekundär durch Einwirkung des bei der Reaktion entstehenden Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd gebildet wird. Man hätte demnach die Möglichkeit, den CO<sub>2</sub>-Spiegel im Endgas, d.h. die Neubildung von Kohlendioxyd im Ofen beliebig herabzudrücken, wenn man den entstehenden Wasserdampf sofort aus dem Reaktionsraum entfernt. Den Beweis erbringen die Kreislaufversuche. Bei einer 10- bis 20-fachen Umwälzung des Synthesegases

das nach dem Austritt aus dem Ofen unter den Kondensationspunkt des Wasserdampfes abgekühlt und vor der Wiedereinführung in den Ofen durch einen Vorheizer auf Synthese-Temperatur gebracht wird, fällt hauptsächlich Wasser an, während nur sehr wenig Kohlendioxyd gebildet wird. Übersteigt der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum einen bestimmten Schwellenwert, so läßt der Kontakt an Aktivität ein und wird allmählich unwirksam. Bei extrem hoher Wasserdampfkonzentration verliert er seine Wirksamkeit sofort.

## 2.) Einfluß des Kohlendioxyds auf die Aktivität des Kontaktes

Abgase, in denen Kohlendioxyd bis zu 25 % angereichert war, übten keine schädigende Wirkung auf den Kontakt aus, auch nach einer mehr-tägigen Behandlung mit reinem Kohlendioxyd aus der Bombe bei einer Temperatur von 195° nahm die Aktivität nicht ab.

3.) Der 200 Ltr. Außenkontaktsilberofen wurde über längere Zeit ohne Finsteckrohre im Heiz- bzw. Schlagsregat gefahren. Es konnte bestätigt werden, daß durch die Neigung des Ofens gegen die Horizontale (10°) der Kühl- bzw. Heizkreislauf aufrecht erhalten bleibt.

4.) Ein 2,5 Ltr. Kontaktofen führt seit Februar unter Bensenbedingungen. Bei einem Gasumsatz von 1 : 275, einer Eingangsgasbelastung von 1 : 500 arbeitet der Kontakt bei einer Temperatur von 216°. 60,4 % des ungesetzten Gases werden in CO<sub>2</sub> und etwa 3,7 % in Methan übergeführt. Die Umsatzausbeute an Flüssigprodukt beträgt im Mittel 105 g/m<sup>3</sup> ungesetztes Gas. Das Siedeverhalten und die Zusammensetzung des als einschließliche A-Kohle-Produkt geht aus nachfolgender Übersicht hervor.

Tabelle 3

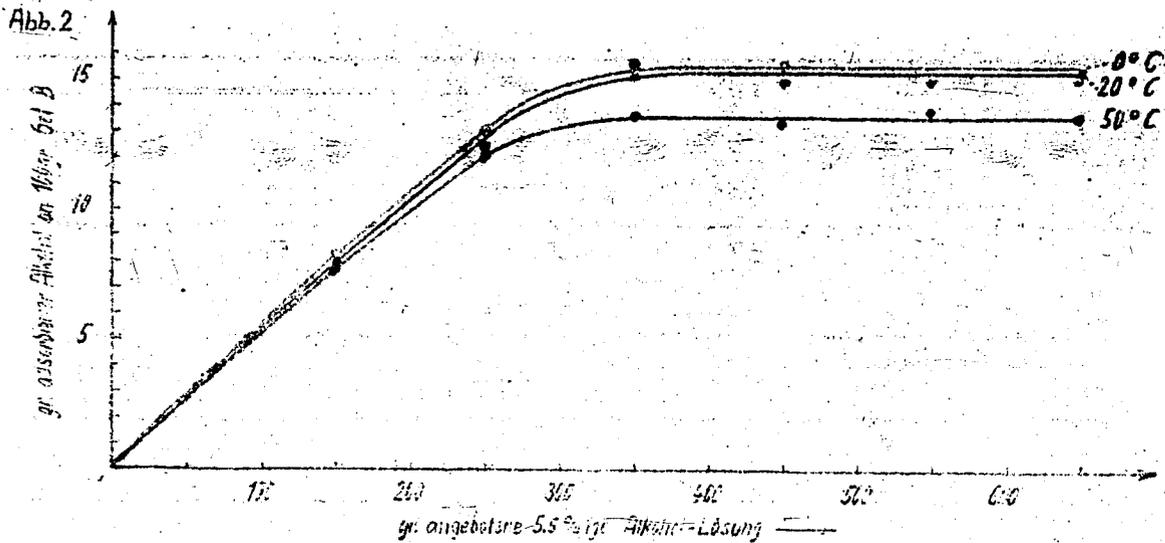
Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
32-200	57,0	38,7	33,3
-250	2,1	37,7	23,8
-350	14,7	34,1	32,3
-450	4,4	31,0	25,3
400	11,8		

## Laboratoriumsarbeiten in Me 245 (Dr. Geiseler)

1.) Die Beladbarkeit des Kieselgels in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Adsorption vorgenommen wird.

Benutzt man größere Mengen Gel mit Alkoholen, so können infolge der freiwerdenden Benetzungswärme lokale Temperaturerhöhungen auftreten, die bis 50°, 60° und noch höher reichen und die Beladbarkeit, d.h. die Adsorptionsfähigkeit ungünstig beeinflussen. Aus diesem Grunde wurde die Beladbarkeit in Abhängigkeit von der angebotenen Flüssigkeitsmenge mit festgelegtem Alkoholgehalt bei drei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Abb. 2 zeigt, daß die Beladbarkeit zwischen 0° und Raumtemperatur kaum differiert, aber bei 50° schon deutlich abfällt.

Abb. 2 siehe nächste Seite



## 2.) Messung von Benetzungswärmen

Die in der vergangenen Berichtszeit begonnenen Messungen zur Bestimmung von Benetzungswärmen flüssiger organischer Substanzen von Kieselgel wurden fortgesetzt und abgeschlossen. Die Versuchsergebnisse lassen nunmehr deutlich erkennen, daß die einzelnen Substanzen offenbar in drei Hauptklassen eingeteilt werden können, die wie folgt abzugrenzen wären.

Tabelle 4  
Benetzungswärmen in cal/g (weitporiges Gel, 1 - 2 mm)

Vers. Nr.	Substanz	Kieselgel g	Kalorimeter Kapazität cal	$\Delta T^{\circ}$	Benetzungswärme cal/g
43/30	Diäthyl- äther	18,651	573	0,4067	12,5
43/37		18,485	579	0,4005	12,5
43/42		18,062	589	0,3901	12,7
					12,6 $\pm$ 0,10
43/34	Dipropyl- äther	17,999	584	0,3713	12,0
43/35		18,406	584	0,3905	12,4
43/43		18,268	577	0,3716	11,8
					12,1 $\pm$ 0,23
43/67	Essig- säure	15,588	598	0,3484	13,3
43/68		18,741	585	0,4184	13,0
43/98		15,584	590	0,3628	13,7
43/99		18,528	596	0,4125	13,3
					13,3 $\pm$ 0,18
43/69	Propion- säure	18,165	586	0,4120	13,3
43/97		18,172	605	0,3576	13,0
					13,2 $\pm$ 0,15

43/2	Methyl- acetat	17,457	595	0,4390	15,0	15,0±0,20
43/3		17,650	589	0,4558	15,4	
43/4		17,048	595	0,4330	15,1	
43/88		17,280	596	0,4215	14,5	
43/93		15,219	593	0,3855	15,0	
41	Äthyl- acetat	17,903	578	0,4490	14,4	14,4±0,03
43/90		15,672	600	0,3801	14,5	
43/91		15,926	594	0,3860	14,4	
43/10	Hexyl- acetat	18,141	584	0,4059	13,0	13,2±0,15
43/11		17,638	588	0,3986	13,3	
43/8	Benzyl- acetat	17,482	585	0,4076	13,6	13,7±0,05
43/9		15,699	598	0,3582	13,7	
43/23	techn. Hexan	19,168	574	0,1790	5,3	
43/49	Syn. Neutr. C1 C11	18,034	581	0,1905	6,13	6,14±0,01
43/50		19,059	570	0,2063	6,15	
43/53	Xylol	18,362	572	0,2683	8,35	8,40±0,05
43/54		18,146	576	0,2668	8,45	
43/51	Benzol	18,732	582	0,2492	7,8	7,85±0,05
43/52		17,361	585	0,2364	7,9	
43/61	Thiophen	15,755	564	0,2214	7,9	7,93±0,03
43/70		18,361	591	0,2472	7,95	
43/60	Nitro- methan	19,392	592	0,3521	10,8	10,9±0,17
43/102		15,685	608	0,2762	10,7	
43/103		17,055	600	0,3148	11,1	
43/61	Nitro- ethan	19,762	584	0,3946	10,6	10,55±0,05
43/62		19,252	587	0,3440	10,5	

- 1.) Alle Körper, die ein aktives H-Atom besitzen und vorwiegend Assoziationseigenschaften aufweisen (Säuren, Alkohole, Mercaptane, Amine, Hydroxylamine usw.).
  - 2.) Solche Substanzen, die zwar auch noch polare Eigenschaften aufweisen, aber viel weniger reaktionsfähig sind (Ketone, Äther, Ester und dgl.)
  - 3.) und schließlich alle die, welche nur wenig reaktionsfähig sind und vorwiegend Eigenschaften zeigen, die für Kohlenwasserstoffe charakteristisch sind (Paraffine, Olefine, Benzol, Toluol, Xylol, Furan, Thiophen usw.).
- 3.) Einfluß der Trocknung auf die Aktivität des Kieselgels

Um die Abhängigkeit der Aktivität des Kieselgels von der Art der Trocknung darzulegen, wurden verschiedene Versuche mit variierter Trockentemperatur und variierter Trockendauer ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß das Gel bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und in recht kurzer Zeitdauer getrocknet werden kann, wenn man die

Trocknung mit heißen Gasen vornimmt. In allen Fällen wurde im Stickstoffstrom bei einer immer gleichbleibenden Belastung von 1 : 100 gearbeitet; die Schichthöhe betrug 400 mm entsprechend einer Gelmenge von  $400 \text{ cm}^3 = 203 \text{ g}$ . Die während der Trocknung anfallende Wassermenge wurde in einer tiefgekühlten Vorlage aufgefangen, nach jedem Versuch der Gewichtsverlust des Gels bestimmt und anschließend die Benetzungswärme gemessen.

Tabelle 5

Vers. Nr.	Versuchsbedingungen			Kieselgelverl. in g	Wasseranf. in g	Benetzungswärme cal/g
	Temp.	Trockenz. Std.	N <sub>2</sub> -Belast.			
8	250	1/2	1 : 100	21,0	21,5	15,8
11 u. 12	250	1	1 : 100	22,4	22,5	16,5
4,7 u. 8	250	1 1/2	1 : 100	22,6	22,5	16,7
9	250	2	1 : 100	22,9	23,2	16,9
10	250	5	1 : 100	22,6	22,8	16,8
13	150	1/2	1 : 100	21,0	21,1	15,1
17	150	1	1 : 100	22,6	22,5	15,8
15	150	1 1/2	1 : 100	22,5	22,7	16,2
16	150	2	1 : 100	22,6	22,7	16,7
18	150	5	1 : 100	23,2	23,3	16,6

Aus den Daten ersieht man, daß die Trocknung bei einer Stickstoffbelastung von 1 : 100 und einer Temperatur von 150° nur etwa 2 Stunden erfordert.

entsprechend verläuft die Trocknung von gebrauchtem Gel.

Tabelle 6

Vers. Nr.	Versuchsbedingungen			Kieselgelverl. in g	Fl. Anf. in g	Benetzungswärme cal/g
	Temp.	Trockenz. Std.	N <sub>2</sub> -Belast.			
24	150	1/2	1 : 100	15,3	15,2	14,1
22	150	1	1 : 100	15,3	15,2	14,3
23	150	1 1/2	1 : 100	15,9	15,5	14,3
25	150	2	1 : 100	16,4	15,8	14,6
25	150	5	1 : 100	16,0	15,5	14,5

#### 4.) Über die Verdrängung der Alkohole vom Kieselgel

Im Verlauf der Untersuchungen über die Adsorption an Gel konnte immer wieder beobachtet werden, daß die Alkohole von Fall zu Fall verschieden festhaften und oft nur unvollständig abzulösen sind. Es wurden deshalb Versuche ausgeführt, die eine Klärung dieser Erscheinungen bringen sollten und zu folgendem Ergebnis führten. Nimmt man die Verdrängung unmittelbar nach der Beladung vor, so lassen sich die Alkohole leicht und mühelos vom Gel ablösen; läßt man aber zwischen Beladung und Verdrängung längere Zeit beispielsweise 2 oder 3 Tage vergehen, so gelingt es nicht oder nur sehr schwer, durch eine einfache Extraktion den gesamten Alkohol zu isolieren. Diesen Effekt kann man auch sofort erringen, wenn man das frisch mit Alkohol beladene Gel etwa

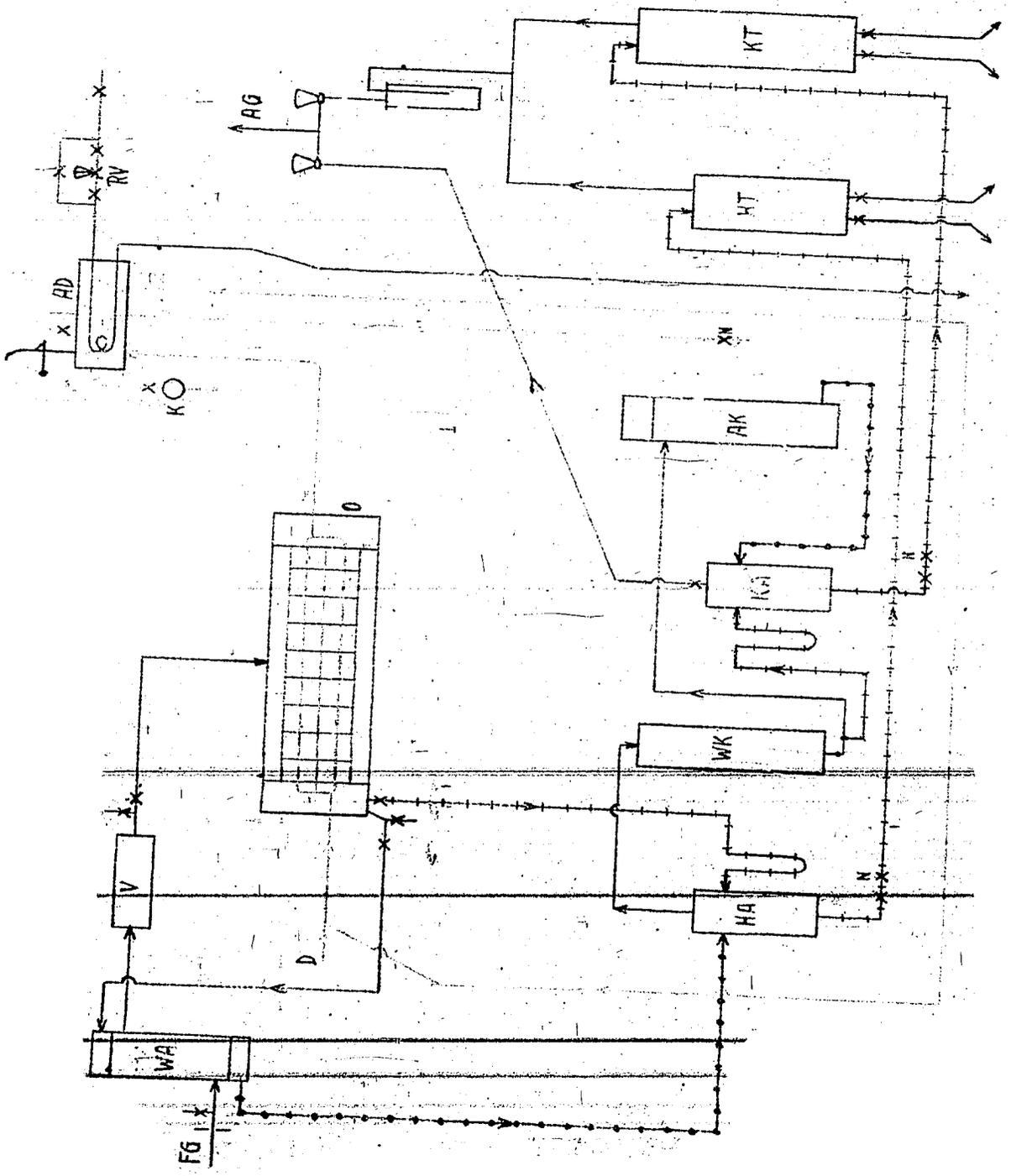
12 Stunde auf 100° erwartet. Diese Erscheinungen wären so zu deuten, daß die adsorptive Bindung während und unmittelbar nach der Beladung eine Art intermediären Zustand darstellt, der dann langsam und bei höherer Temperatur schneller in einen stabilen übergeht. Ferner kann man dieses Verhalten durch die Annahme erklären, daß die Alkoholmoleküle, die anfänglich nur an der Oberfläche haften, langsam in die Poren eindringen, wozu sie entsprechend ihrer Molekülgröße ver-

Tabella 7

Sauer Stk.	Pentolätherextraktion		acetoneextraktion		alk. Extr.	alk. Extr.	Bemerkungen
	Extrakt	Alkohol	Extrakt	Alkohol			
3	16,0	25,3	17,0	25,7	44,0	2,0	sofort extr.
3	75,0	22,6	17,0	16,8	39,4	5,6	0,3 E.g. extr.
3	75,5	22,7	16,7	12,1	37,4	3,9	40 auf 100° erh.
3	75,5	20,3	15,0	10,9	31,2	13,8	40 auf 100° erh. 0,4 Extrakt

Wiederholung viel Zeit zu beanspruchen. Die Kapillaren werden somit verstopft und das Verteilungsmittel ist nicht in der Lage, die Alkoholmoleküle zu durchdringen. Man kann das beinahe gel mit speziellem Lösungsmittel homogenisiert wird, um es möglich, den adsorbierten Alkohol völlig zu lösen. Nur die Versuche, deren Ergebnisse in der Tabelle zusammengefaßt sind, wurden stets 200 g gel mit 100 g einer von 70 - 100° C. mit einem Dampfdruck von 100 mm Hg bei 100° C. durchgeführt, die 100 g Alkohol enthält.

*Handwritten signature*



Me 458 5.5.63 Spindel