

THE SYNTHESIS OF H.C.<sup>3</sup> AND CHEMICALS  
FROM CO AND H<sub>2</sub>

SECTION Ic

ATTACHMENT

I GERMAN DOCUMENT

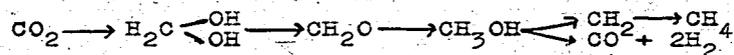
Ic. 1.

Über die Umsetzung von Kohlensäure-Wasserstoff-  
gemischen zu flüssigen und gasförmigen Kohlen-  
wasserstoffen an Eisenkatalysatoren.

I Schrifttum.

Es ist bekannt, dass Kohlensäure an Nickel oder auch an Kobalt als Katalysator leicht zu Methan hydriert werden kann<sup>1,2,3,4</sup>). Andere Katalysatoren, beispielsweise Eisen,<sup>1)</sup> sollen unwirksam sein.

Medsforth<sup>5)</sup> stellte die Umsetzung von Kohlensäure zu Methan durch folgendes Reaktionsschema dar:



Im Gegensatz hierzu nehmen neuere Arbeiten an<sup>6,7)</sup>, dass die Kohlensäure zunächst zu Kohlenoxyd reduziert wird, das dann weiter mit Wasserstoff reagiert.

F. Fischer und Zerbe<sup>8)</sup> zeigten, dass an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator Kohlensäure und Wasserstoff über eine intermediäre Bildung von Kohlenoxyd mit fallenden Drucken immer mehr Kohlenwasserstoffe an Stelle von sauerstoffhaltigen Verbindungen liefern. Sie arbeiteten in einem Zirkulierapparat bei einer Temperatur von 410° und bei von 100 - 150 at ab fallenden Drucken. Während bei höherem Druck nur wasserlösliche, flüssige Produkte erhalten wurden, wurde bei einem Druck von 7 at, bis zu welchem die Versuche herab fortgesetzt wurden, etwas Öl erhalten.

Die Reduktion von Kohlensäure-Wasserstoffgemischen bei niedrigen Temperaturen untersuchte auch H. Bahr<sup>9)</sup>. Er fand ebenfalls, dass an einem Eisen-Kupferkatalysator bei niedriger

Strömungsgeschwindigkeit nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch Methan gebildet wird. Franz Fischer und von Wangenheim<sup>10)</sup> untersuchten die Umsetzung eines Kohlensäure-Wasserstoffgemisches unter stationären Verhältnissen im kalt-warmen Rohr unter Druck mit einem Eisenband als Kontakt. Der verwendete Anfangsdruck betrug bei einer Temperatur von 700° 62 at., der Enddruck 20 at. Das Endgas enthielt 30% Methan. Hierbei schied sich auch eine beträchtliche Menge Kohlenstoff ab.

Dass auch unter Druck im leeren V2A-Rohr (wobei wohl eine katalytische Wirkung der Wand anzunehmen ist) zwischen Kohlensäure und Wasserstoff eine Reaktion eintritt, zeigten F. Fischer und H. Pichler<sup>11)</sup>. Es wurde Kohlensäure und Wasserstoff etwa im Verhältnis 1 : 4 verwendet. Bei 600° betrug der Anfangsdruck 300 at. Nach 16 Stunden war der Druck auf 85 at abgefallen. Das Endgas enthielt 60,2% Methan.

Auch H. Küster<sup>12)</sup> untersuchte die Reduktion von Kohlensäure an Eisenkontakten. Die Methanbildung setzte bei einer Temperatur von 300 - 350° ein. Als Höchstwert wurden bei 400° an einem mit Ammoniak gefällten Eisenkontakt 2,8% Methan im Endgas erhalten.

Es wurde auch versucht, aus Kohlensäure-Wasserstoffgemischen flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen. Arbeitet man so<sup>13)</sup>, dass die Kohlensäure zunächst zu Kohlenoxyd reduziert und das entstandene Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch über einem Benzinkatalysator umgesetzt wird, dann gelangt man ohne weiteres zu flüssigen Kohlenwasserstoffen.

H. Bahr<sup>9)</sup> berichtet über Versuche, bei denen ein Kohlensäure-Wasserstoffgemisch am Eisen-Kobaltkontakt bei 270° und einer Strömung von 15 - 20 Litern je Stunde geringe Mengen öligere Reaktionsprodukte lieferte. Dieses Ergebnis konnte später von H. Küster<sup>14)</sup> bestätigt werden.

Bei verschiedenen Kontakten der Benzinsynthese wurde festgestellt<sup>15)</sup>, dass im Allgemeinen die Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur hydriert wird als das Kohlenoxyd. Sind aber Kohlensäure und Kohlenoxyd gleichzeitig anwesend, dann wird zunächst das Kohlenoxyd hydriert und erst, nachdem dieses aufgebraucht ist, die Kohlensäure angegriffen.

#### II. Experimenteller Teil.

Die vorliegende Arbeit bringt Untersuchungen über die Umsetzung von Kohlensäure und Wasserstoff an Eisenkatalysatoren, die sich im Rahmen der Mitteldrucksynthese bereits bewährt hatten.

##### A. Herstellung der Eisenkatalysatoren.

Die verwandten Kontakte wurden durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine auf 60° erwärmte Ferrinitratlösung gefällt, kurz zum Sieden erhitzt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die alkalisierten Kontakte wurden mit Soda in der Siedehitze gefällt, alkalifrei gewaschen, mit Wasserangepastet und mit Kaliumcarbonat alkalisiert.

Vor der Inbetriebnahme wurde bei sämtlichen Versuchen die Kontakte bei 325° und 1/10 at mit reinem Kohlenoxyd (40 Liter/Stunde/10 g Fe) 2 1/2 Stunde formiert.

In allen Fällen wurde eine 10 g Eisen entsprechende Kontaktmenge in einem 15 cm langem Eisenschiffchen angewandt.

##### B. Versuche bei verschiedenen Drucken.

###### 1) Atmosphärendruck.

Tafel 1 gibt einen Überblick über die bei Atmosphärendruck erhaltenen Versuchsergebnisse am alkalifreien und am alkalisierten Kontakt. Am nichtalkalisierten Kontakt wurde bei 350° eine Kontraktion von 22% erhalten. Sie stieg auch bei höherer Temperatur nicht weiter an. Bei 350° wurde die

höchste Ausbeute an Methankohlenwasserstoffen erhalten. Umgerechnet auf stickstoffreies Endgas enthielt das Reaktionsgas 8,5% Methankohlenwasserstoffe. Bei 250° wurden 2,5%, bei 300° 6,3% Kohlenwasserstoffe erhalten. Oberhalb von 350° sank der Anteil der Kohlenwasserstoffe im Endgas. Er betrug bei 400° 7,6%, bei 450° 6,4%. Mit steigender Temperatur steigt der Kohlenoxydgehalt und zwar von 1,5% bei 250° auf 7,4% bei 450°. Die C-Zahl der Kohlenwasserstoffe lag in allen Fällen um 1.

Tafel 1.

Umsetzung von Kohlensäure-Wasserstoffgemisch (1 : 3)  
bei Atmosphärendruck am Eisenkontakt bei verschiedenen  
Temperaturen (Strömung 4 Liter/Stunde).

a) Nichtalkalisiert.

°C	Kontr.	CO <sub>2</sub>	sKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	CZ
250	8	21,4	0,1	1,5	74,5	2,5	1,1
300	11	20,8	0,2	1,2	71,5	6,3	1,0
350	22	18,6	0,0	2,2	70,7	8,5	1,0
400	21	15,6	0,0	5,2	71,6	7,6	1,0
450	20	14,2	0,0	7,4	72,0	6,4	1,0

b) Mit 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt.

°C	Kontr.	CO <sub>2</sub>	sKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	CZ
250	8	22,4	0,2	1,6	73,6	2,2	1,3
300	14	21,9	0,2	0,0	74,6	3,3	1,3
350	16	19,9	0,3	4,1	72,0	3,7	1,4
400	17	18,1	0,0	5,4	74,0	2,5	1,2
450	17	17,3	0,3	10,4	69,4	2,6	1,1

Bei Verwendung eines alkalisierten Kontaktes (1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Das Kohlenoxyd zeigt eine stetige Zunahme und zwar von 1,6% bei 250° auf 10,4% bei 450°. Das Maximum der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen lag ebenfalls bei 350° mit 3,7%. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur

lag der Gehalt des Endgases an Kohlenwasserstoffen niedriger und zwar betrug er bei 250° 2,2% und bei 450° 2,6%. Die C-Zahlen lagen beim alkalisierten Kontakt etwas höher als beim alkalifreien Kontakt.

2) Versuche bei 15 at.

a) Einfluss der Temperatur.

Tafel 2 zeigt die an einem alkalifreien Kontakt bei 15 at erhaltenen stickstofffreien Reaktionsgase.

Tafel 2.

Umsetzung von Kohlensäure-Wasserstoffgemisch (1 : 3)  
am Eisenkontakt bei verschiedenen Temperaturen.  
(15 at, Strömung 2 l E.G./Std.; Kontakt nicht alkalisiert).

°C	Kontr.	CO <sub>2</sub>	sKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	CZ	H <sub>o</sub>
200	22	26,2	0,0	0,3	68,7	4,8	1,6	2768
250	27	25,9	0,1	0,4	67,5	6,1	1,6	2933
300	41	26,0	0,2	0,8	62,2	10,8	1,6	3448
350	44	24,7	0,4	1,6	57,5	15,8	1,4	3833
400	44	24,3	0,0	0,9	55,8	19,0	1,3	3939
450	44	23,2	0,0	2,7	54,5	19,3	1,2	3856

Man sieht, dass bei 200° die Kontraktion bereits 22% betrug, wobei 4,8% Methankohlenwasserstoffe erhalten wurden. Bei Steigerung der Temperatur wurde bei 350° eine Kontraktion von 44% erreicht. Das Endgas enthielt 15,8% Methankohlenwasserstoffe. Steigert man die Temperatur weiter, so kommt man zu keinem höheren Umsatz. Der Gehalt des Endgases an Kohlenwasserstoffen steigt zwar noch an, doch fällt die C-Zahl bereits von 300° an aufwärts. Qualitativ kann man aus den C-Zahlen erkennen, dass höhere Kohlenwasserstoffe entstehen. Die oberen Heizwerte der

b) Einfluss der Versuchsdauer.

Die unter a) beschriebene Versuchsreihe liess als günstigste Reaktionstemperatur 350° erkennen. Die weiteren Versuche wurden deshalb bei dieser Temperatur durchgeführt. Die am nicht

*CO<sub>2</sub>-enthaltenen  
aber N<sub>2</sub>-freien  
Reaktionsgase  
lagen zwischen  
2768 und 3939  
kcal je Ncm.*

alkalisierten Kontakt erhaltenen Kontraktionswerte fielen im Gegensatz zu denen an einem mit Alkali versetzten Katalysator erhaltenen schnell ab (Abb.1). Die Anfangskontraktion fiel von 44% fiel innerhalb von 14 Betriebstagen auf 20 %. Ein mit 1%  $K_2CO_3$  versetzter Eisenkontakt hatte dagegen eine Anfangskontraktion von rd. 40% und zeigte am 10. Betriebstage noch den gleichen Umsatz.

c) Veruche mit verschiedenen Kohlensäure-Wasserstoffgemischen.

Tafel 3 bringt 3 Versuche, die bei 15 at und 350° mit einem nicht alkalisierten Eisenkontakt ausgeführt wurden. Die Synthesegase enthielten Wasserstoff und Kohlensäure im Verhältnis 4 : 1 bzw. 3 : 1 bzw 2 : 1. Im Übrigen wurden die 3 Versuche unter analogen Versuchsbedingungen durchgeführt. Bezogen auf stickstoffreies Endgas stieg der Gehalt an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei den 3 Versuchen von 6,6% mit einer C-Zahl von 1,2 auf 7,5% mit einer C-Zahl von 1,4. Die Heizwerte der 3 Endgase liegen um 3000 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Tafel 3.

Umsetzung verschiedener Kohlensäure-Wasserstoffgemische.  
(Nicht alkal. Eisenkontakt, 15 atü, 350°, 2 L E.G./Std)

Nr.	$\frac{H_2}{CO_2}$	Kontr.	CO <sub>2</sub>	sKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	CZ	Ho	je m <sup>3</sup> Gemisch		
										gH <sub>2</sub> O	gfl.KW	Gasol
1	4	27	14,7	0,0	2,5	76,2	6,6	1,2	3153	123		1,6
2	3	30	24,2	0,0	2,8	66,1	6,9	1,4	3023	117	3-5	1,5
3	2	30	34,7	0,1	3,6	54,1	7,5	1,4	2972	108		2,4

Umgerechnet auf kohlenstofffreies Gas würde man nach Versuch 1 ein Endgas mit einem Heizwert von 3695 kcal je Ncbm, nach Versuch 2 mit einem Heizwert von 3990 kcal je Ncbm und nach Versuch 3 mit einem Heizwert von 4550 kcal je Ncbm erhalten. Neben den gasförmigen Kohlenwasserstoffen wurden bei allen 3 Versu-

chen auch geringe Mengen an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten.

d) Einfluss der Alkalisierung.

Wie bereits erwähnt, zeigte der mit 1% <sup>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sup>alkalisierte Eisenkontakt gegenüber dem nicht alkalisierten eine grössere Beständigkeit. Analog der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wirkt ein Alkalizusatz auch bei der Hydrierung von Kohlensäure im Sinne einer Bildung höherer Kohlenwasserstoffe (Tafel 4).

Tafel 4.

Einfluss des Alkalis auf die Umsetzung von Kohlensäure-Wasserstoffgemisch (1 : 3). (15 atü, 350°, 2 L B.G./Std).

%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kontr.	CO <sub>2</sub>	sKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	CZ	je m <sup>3</sup> Gemisch g fl. KW	g Gasol.
0	30	24,2	0,0	2,8	66,1	6,9	1,4	3-5	1,5
1	40	24,0	0,3	2,4	68,7	4,6	1,8	16	11

Während am nichtalkalisierten Eisenkatalysator nur 3 - 5 g flüssige Kohlenwasserstoffe <sup>je Liter</sup> entstanden, lieferte der alkalisierte Kontakt 16 g je cbm. Gleichzeitig entstanden 11 g C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe gegenüber 1,5 g. Die stickstofffreien Reaktionsgase enthielten im Falle des alkalifreien Kontaktes keine sKW und 6,9% KW mit der C-Zahl 1,4, im Falle des mit 1% Kaliumcarbonat alkalisierten Katalysators 0,3% sKW und 4,6% KW mit der C-Zahl 1,8.

3) Versuch bei 30 at.

Die Versuchsergebnisse zeigt Tafel 5 (in welcher eine Reihe von bei verschiedenen Drucken ausgeführten Versuchen einander gegenüber gestellt sind. Die Temperatur betrug 350° und der Eisenkatalysator enthielt 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.) Bei 30 at betrug die Kontraktion 47%. Entsprechend der gegenüber dem 15 at-Versuch höheren Kontraktion entstanden 24 g flüssige und 15 g C<sub>3</sub>- und

<sup>je cbm</sup> Das Reaktionsgas enthielt 0,8% SKW und 6,8% Kohlenwasserstoffe der C-Zahl 1,7.

Tafel 5.

Einfluss des Druckes auf die Umsetzung von Kohlen-  
säure-Wasserstoffgemisch (1:3). (Mit 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal.Kon-  
takt, 350°, 2 L E.G./Std.).

Druck	Kontr.	CO <sub>2</sub>	SKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	C-Z	g fl. KW	g Gasol
15	40	24,0	0,3	2,4	68,7	4,6	1,8	16	11
30	47	23,9	0,8	1,6	66,9	6,8	1,7	24	15
60	58	21,1	2,5	1,7	62,1	11,7	1,5	39	23
100	49	26,6	1,6	2,4	60,2	9,2	1,6	--	--

4) Versuch bei 60 at.

Die Kontraktion betrug in diesem Fall bei 350° 58%. Das Reaktionsgas enthielt 2,5% SKW und 11,7% KW mit der C-Zahl 1,5. Es entstanden 39 g flüssige, sowie 23 g C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas.

5) Versuch bei 100 at.

Bei 100 at und 350° wurde eine Kontraktion von 49% und ein Endgas mit 1,6% SKW und 9,2% KW (C-Zahl 1,6) erhalten. Kohlenwasserstoffbildung war somit wieder etwas geringer als bei dem 60 at-Versuch.

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die Versuche zur Umsetzung von Kohlen säure-Wasserstoffgemischen am nichtalkalisierten Eisenkontakt wurden ursprünglich zu dem Zweck durchgeführt, um zu einem normgerechten Stadtgas zu gelangen<sup>17)</sup>. Ein derartiges Gas soll einen oberen Heizwert von 4200 - 4600 kcal je Ncbm und ein Dichteverhältnis von 0,4 - 0,5 haben (Ottzahl 60 - 100). Geht man von einem Ausgangsgas aus, das Kohlen säure und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3

enthält und arbeitet man bei einer Temperatur von  $350^{\circ}$  und einem Druck von 15 at (vgl. Tafel 2), so kann man zu einem den gestellten Forderungen entsprechenden Stadtgas gelangen. Nimmt man ein Endgas mit einem Stickstoffgehalt von 7% an und wäscht 16% Kohlensäure aus, so gelangt man zu einem Gas folgender Zusammensetzung:  $\text{CO}_2$  8,3; sKW 0,5; CO 1,8;  $\text{H}_2$  63,6; KW 17,5; C-Zahl 1,4;  $\text{N}_2$  8,3. Die Dichte beträgt 0,41, der Heizwert 4245 kcal/Nm<sup>3</sup>. Bei dem raschen Abklingen der Aktivität des Kontaktes ist es erforderlich, die Temperatur während des Betriebes schon nach kurzer Zeit zu steigern.

Der schnelle Rückgang des Umsatzes könnte die Vermutung nahelegen, dass zu Anfang der bei der Formierung <sup>gebildet</sup> ~~gefunden~~ Kohlenstoff vom Wasserstoff des Synthesegases herausgelöst wird. Dies ist jedoch nicht anzunehmen, da man durch Steigerung der Temperatur den Umsatz aufrecht erhalten kann. So lieferte beispielsweise ein Kontakt bei  $350^{\circ}$  und 15 at am ersten Betriebstage ein Endgas mit 11% Kohlenwasserstoffen (C-Zahl 1,3). Nach 8 Betriebstagen wurden nur noch 5,7% Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl 1,2 erhalten. *Steigert man die Temperatur auf  $375^{\circ}$ , so werden wieder 11,4% Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl 1,2 erhalten.*

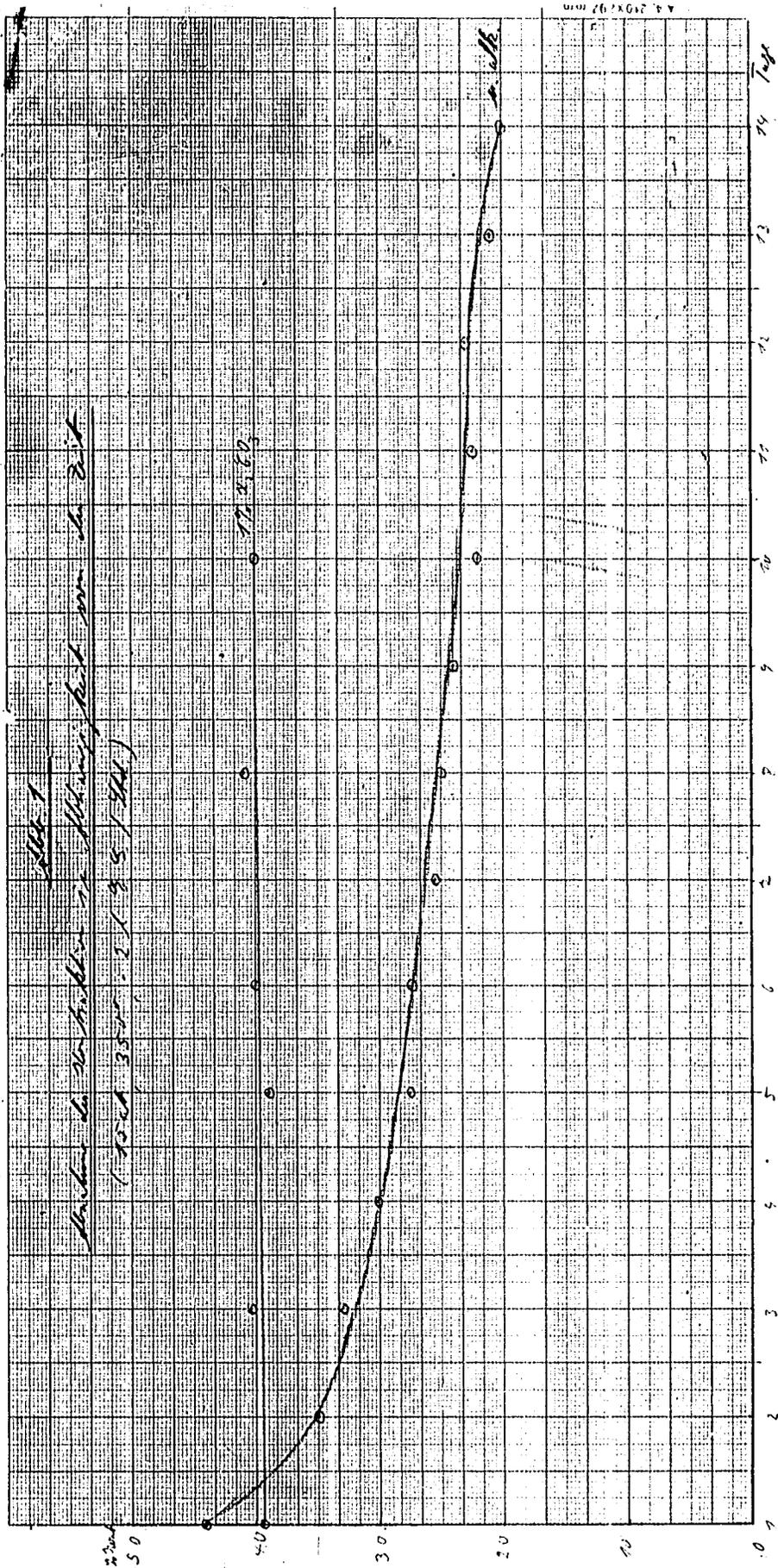
Im Gegensatz zu bisherigen Angaben der Literatur ist es an reinen, nur mit 1%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzten Eisenkatalysatoren gelungen, höhere Kohlenwasserstoffe aus Kohlensäure und Wasserstoff herzustellen. Ihre Bildung wird durch erhöhten Druck begünstigt. Das Maximum des Umsatzes lag bei dem verwandten alkalisierten Eisenkontakt bei der Temperatur von  $350^{\circ}$  bei 60 at. Unter diesen Bedingungen hatten sich 62 g <sup>(Fein)</sup> Gasolkohlenwasserstoff je Ncbm Kohlensäure-Wasserstoffgemisch gebildet. Nebenher entstanden auch sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Bildung ebenfalls durch erhöhten Druck begünstigt wird.

Zusammenfassung.

Es wurde die Möglichkeit der Umsetzung von Kohlensäure-Wasserstoffgemischen an Eisenkatalysatoren einerseits zu normgerechtem Stadtgas und andererseits zu flüssigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die optimalen Bedingungen für beide Umsetzungen wurden ermittelt.

Literaturverzeichnis.

- 1) P. Sabatier, die Katalyse, 2. Aufl. 1927, 115, 145, 146, 151, 169.
- 2) Mayer, Henseling, Altmayer und Jakoby, Journ. f. Gasbel. 52 (1909) 166, 194, 238, 282, 305, 326.
- 3) V. Ipatiew, Journ. prakt. Chem. 87 (1913), 479
- 4) D.R.P. 190 201
- 5) S. Medsforth, Trans. Chem. Soc. 123 (1923) 1452
- 6) H. Küster, Brennstoff-Chem. 17 (1936) 221
- 7) F. Fischer, Th. Bahr und A. Meusel, Brennstoff-Chem. 16 (1935) 466
- 8) Die Umwandlung der Kohle in Öle, Borntraeger, Berlin 1924, 320
- 9) H. Bahr, Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 8 (1924-27) 219
- 10) F. Fischer und von Wangenheim, Brennstoff-Chem. 9 (1928) 94
- 11) F. Fischer und H. Pichler, Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 11 (1931-33) 388
- 12) H. Koch und H. Küster, Brennstoff-Chem. 14 (1933) 245
- 13) F. Fischer und H. Koch, Brennstoff-Chem. 13 (1932) 428
- 14) H. Küster, Brennstoff-Chem. 17 (1936) 203
- 15) F. Fischer und H. Pichler, Brennstoff-Chem. 14 (1933) 306
- 16) F. Fischer und H. Pichler, unveröffentlichte Arbeiten aus dem Institut.
- 17) Gas- und Wasserfach, 82 (1939) 745  
K. Bunte, Gas- und Wasserfach, 83 (1940) 425  
F. Schuster, Gas- und Wasserfach, 84 (1941) 19.



A 4. 240x197 mm