

Berichtsammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. 497

497

152

Bericht über Arbeiten

zur

Kohlenwasserstoff-Synthese.

Eingereicht am 10. 8. 88

	Seiten
<u>Eisenkontakte</u>	1 - 12
Aufgabenstellung	1
Kontaktöfen	1
Kontakte	1
Zur Synthese mit Fe-Kontakt verwandte Gase	1
Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Ausbeute	2
Einfluß des Katalysators auf das Syntheseprodukt	3
Einfluß der Belastung auf das Syntheseprodukt	3
Einfluß der Fahrtemperatur auf das Syntheseprodukt	4
Druckeinfluß auf den Sättigungsgrad des Syntheseproduktes	5
Sättigungsgrad verschiedener Fraktionen	6
<u>Verhalten verschiedener Eisenkontakte</u>	7 - 9
Verzweigung u. Klopffzahl	9
Röntgenuntersuchungen an Eisenkontakten	10
Ausbeuten im halbertechnischen Versuch	11 - 12
<u>Versuche zur Paraffinsynthese</u>	13 - 22
Kontakteinfluß	13
Druckeinfluß	13
Einfluß des CO-Gehaltes des Gases auf den Paraffinanteil	14
Entwicklung des Paraffinkontaktes	15 - 19
Krackwirkung des Aktivators	16
Mikroskopische Kontaktuntersuchungen	18
Paraffin und Kontakttemperatur	14
Einfluß von Kontakt und Gasdruck auf die Primärprodukte	20
Gasdruck u. Sättigungsgrad der Produkte	21
<u>Hartparaffin</u>	22 - 24
Kontakt u. Hartparaffinanteil	22
Isolierung des Hartparaffins	23
Zusammenfassung	24 - 25

Erklärung einiger im Text öfter gebrauchter Bezeichnungen.

1. Technisch reiner Wasserstoff

Analyse:

CO_2	O_2	H_2	CO	CH_4	N_2
0,5		95,2	1,0	1,0	2,

2. Wassergas

4,5		51,6	42,6	0,2	1,
-----	--	------	------	-----	----

2a. Ideales Wassergas

		50	50		
--	--	----	----	--	--

3. Synthesegas

1,6		71,0	26,6	0,4	0,
-----	--	------	------	-----	----

3a. Ideales Synthesegas

		66,7	33,3		
--	--	------	------	--	--

4. Spezifische Ausbeute = g Pr./m³ ideales $\begin{cases} \text{Wassergas} \\ \text{Synthesegas} \end{cases}$

5. Umsatzausbeute = g Pr./m³ umgesetztes ideales $\begin{cases} \text{Wassergas} \\ \text{Synthesegas} \end{cases}$

6. Raumausbeute = kg Pr./m³ Kontaktraum und Tag

7. Belastung = Liter Gas/Liter Kontakt und Stunde

8. Flüssigausbeute = Ausbeute an Produkt > C_5/m^3 Idealgas

9. Gasol = $\text{C}_5 = \text{C}_3 + \text{C}_4$

Dr. Wis./Kr.

00013
Leuna-Werke, am 3. April 1940
hm

Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche mit Eisenkontakten.

Bei den Versuchen zur Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkontakten wurden seriennäßige Kontaktversuche nicht angestellt, sondern mit zur Kohlenwasserstoff-Synthese von anderer Seite her entwickelten Kontakten und einem hier zur Verfügung stehenden Eisenschmelzkontakt wurde der Einfluß des Kontaktes, der Fahrttemperatur, der Gasszusammensetzung und der Fahrgeschwindigkeit auf die Art und Menge des anfallenden Syntheseprodukts festgestellt. Zur Verwendung kam ein für die Kohlenwasserstoff-Synthese aus $\text{CO} + \text{H}_2$ von Dr. Linckh entwickelter Eisenschmelzkontakt, ein für die Kohlenwasserstoff-Synthese in Gasphase nach Michael entwickelter Eisensinterkontakt und der in Leuna verwandte Ammoniak-Kontakt. Reduziert wurden die Kontakte bei verschiedenen Temperaturen von $450 - 850^\circ$ mit einem technischen Wasserstoff drucklos. Je nach Temperatur betrug die Reduktionszeit 5 - 15 Tage.

Qualitativ ist bemerkenswert, daß jeweils auf dem Kontakt an der Seite des Gas-eintritts eine gewisse Menge Ruß mit ca. 15 - 20% Fe_2O_3 vermischt zu finden war. Die Ursache der Rußbildung ist in dem CH_4 + CO-Gehalt des angewandten H_2 zu suchen.

Die Öfen, in denen die Synthese durchgeführt wurde, waren Röhrenöfen mit $d = 15$ mm des einzelnen Kontaktrohres, als Heizmedium diente ein mit einem Gemisch von Diphenyl und Diphenyloxyd gefüllter Mantel. Der Temperatenausgleich in diesen Öfen ist bei Ölfüllung nicht so gut wie bei Wasserfüllung. Temperaturunterschiede bis zu 5° über die Länge der Rohre sind unvermeidlich, während bei Wasserfüllung praktisch völliger Temperatenausgleich zu erreichen ist.

Als Gas wurde zunächst ein Synthesegas angewandt mit der Zusammensetzung $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2,6$; die von uns mit Fe-Kontakten bei 20 atü durchgeführte Synthese verlangt ein Gas der Zusammensetzung $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,2 : 1$. Wir sind daher, um der geforderten Gaszusammensetzung näher zu kommen, dazu übergegangen, Wassergas von genügender Reinheit für unsere Versuche zu verwenden, mit ca. 43 % CO, 53 % H_2 und 4 % CO_2 . Legt man bei der Berechnung der Ausbeuten ein Idealgas der Zusammensetzung $\text{CO} + \text{H}_2 = 1 : 1$ zu Grunde, so ergeben Synthesegas und Wassergas annähernd gleiche Ausbeuten, d. h. aber die Effektivausbeuten je m^3 Synthesegas und m^3 Wassergas

verhalten sich wie 2 : 5. Die bisher erreichten Ausbeuten bei den am genauesten untersuchten Kontakten W.K. 17 (NH₃-Kontakt) und 997 (Dartschmelz - Linok) bewegen sich zwischen 90 und 100 g/m³ unter optimalen Reduktions- und Fahrbedingungen.

Im einzelnen soll zunächst der Einfluß der Reduktion der Katalysatoren betrachtet werden. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über den Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Wirksamkeit des Kontaktes. Die Kontakte wurden unter vergleichbaren Bedingungen gefahren.

Tabelle 1.

<u>Drucklose Reduktion</u>		<u>W.K. 17</u>	
Ausbeute mit Wassergas	Belastung mit H ₂	Red.-Temperatur	Zeit
63 g/m ³ Idealgas	= 1 : 100	850°	16 Std.
79 " "		500°	10 Tage
102 " "		450°	11 Tage
105 " "		420°	4 Tage
> 105 " "		400°	10 Tage

Aus der Tabelle geht hervor, daß niedrige Reduktions-Temperaturen die aktivsten Kontakte ergeben. Besonders deutlich tritt bei 500° eine Grenze auf, unterhalb der die Unterschiede dann klein werden. Der Grad der Reduktion, der nach dem Wasseranfall beurteilt werden kann, ist offenbar für die Wirksamkeit des Katalysators für die Synthese unwesentlich. Von den in der Tabelle angeführten Kontakten waren nur die 10 Tage und über 10 Tage reduzierten durchreduziert, während die anderen noch teilweise in oxydischer Form vorlagen. Wird unter Druck reduziert, so gelingt es bei 300° und 200 atü in ca. 40 - 60 Stunden eine vollständige Reduktion zu erreichen. Es wurde aber auch ein Kontakt W.K. 17 unter 100 - 150 atü und 300° ca. 10 Stunden mit H₂ behandelt, ohne daß wägbare Wassermengen auftraten, der aber trotzdem mit einer Ausbeute von ca. 90 g/m³ Wassergas seine volle Wirksamkeit hatte. Wenn bei 200 atü und 300° 24 Stunden mit Belastung 1 : 100 reduziert wurde, so wurde ca. 50% Reduktion erreicht, die auch in den meisten Fällen für volle katalytische Wirksamkeit ausreichend war. Äußerlich erkennbar ist die Reduktion an dem veränderten Aussehen des Kontaktmaterials. Während unreduzierte oder schwach anreduzierte Eisenschmelzkontakte schwarz glänzend sind (Fe₃O₄), sehen die reduzierten, auch wenn sie bei 400° oder < 400° mit H₂ behandelt wurden, mattgrau metallisch aus.

Produkte der Eisenkontakte und Einflüsse verschiedener Bedingungen auf die Art der Produkte.

Qualitativ zeigen sich deutlich von Einfluß auf das Siedeverhalten des anfallenden Produkts bei der gleichen Reduktionstemperatur und Druck: 1.) die Synthesetemperatur, 2.) die Belastung, 3.) der Kontakt selbst.

Steigende Belastung und steigende Synthesetemperatur erhöhen den Prozentsatz des Leicht siedenden. Niedrige Synthesetemperatur und kleine Belastung bringt bei ein und demselben Kontakt mehr schwer siedende bzw. feste Produkte. Bei Anwendung des gleichen Kontakts, der bei verschiedenen Temperaturen reduziert wurde, gibt der tief reduzierte im allgemeinen mehr Leicht siedendes als der bei hoher Temperatur reduzierte. Von den von uns angewandten Kontakten ergab sich bei einer Reduktionstemperatur bzw. einer Nachreduktion bei 450° (Michael-Kontakt wurde reduziert aber praktisch inaktiv geliefert und mußte nachbehandelt werden) folgende Reihenfolge der Aktivität, die sich im prozentualen Anfall des bei 200° siedenden ausdrückt.

Tabelle 2.

Einfluß des Katalysators.

<u>Reduktionstemperatur:</u>	<u>Kontakt:</u>	<u>Unter 200° $\approx$ Benzin:</u>
450°	W. 17	55 %
450°	997	60 %
450°	Michael	73 %

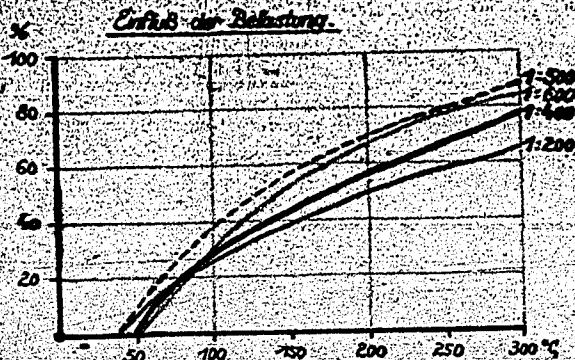
Der Einfluß der Belastung auf das Siedeverhalten der Syntheseprodukte geht aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3.

<u>Kontakt</u>	<u>Red.-Temp.</u>	<u>Belastung bei der Synthese</u>	<u>Synthesedruck</u>	<u>Benzinfabrikation < 200°</u>	
997	450°	1 : 200	20 atü	51 %	Synthesegas
997	450°	1 : 300	20 "	55 %	
997	450°	1 : 400	20 "	57 %	
997	450°	1 : 500	20 "	71 %	Wassergas
997	450°	1 : 600	20 "	69 %	

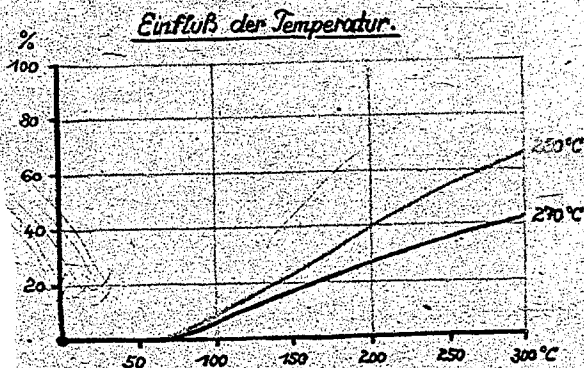
Zur Verdeutlichung der Verhältnisse sind in Abb. 1 die zu Tabelle 3 zugehörigen Siedekurven aufgezeichnet.

Abbildung 1:



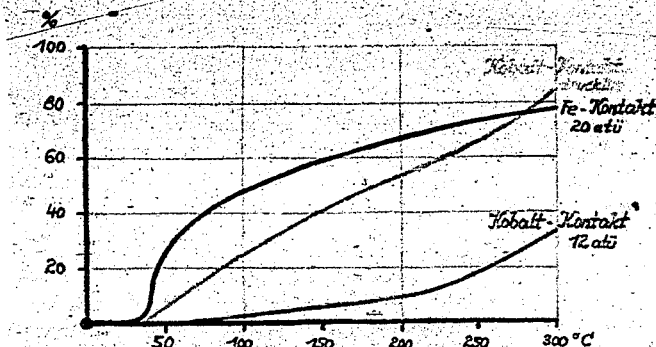
Daraus ist zu ersehen, daß mit steigender Belastung das Produkt leichtsiedender wird. Besonders auffällig ist der Anstieg der Bensinfraction von Belastungen > 400 an. Im 15 mm Röhrenofen stellt aber diese Belastung, wenn keine besonderen Maßnahmen getroffen werden, die praktische Höchstgrenze dar, über die hinaus der Synthesenofen nicht über längere Zeit mit Sicherheit gefahren werden kann. Bei Durchsätzen von $> 1 : 400$ tritt bei verhältnismäßig geringen Unregelmäßigkeiten in der Temperaturführung oder in der Gasströmung Verstopfung durch Zerfall des Kontakts und Verrußen auf. Wird jedoch mit sorgfältiger Beobachtung von Temperatur und Gas, besonders auch unter laufender Überwachung des Endgases, gearbeitet, so gelingt es, evtl. wochenlang bei Belastungen von $1 : 500$ und $1 : 600$ die Synthese durchzuführen. Es ist aber anzunehmen, daß hierbei eine gewisse, bei sorgfältigem Fahren des Ofens gerade noch zu beherrschende Überhitzung des Kontakts stattfindet. Diese Überhitzung bei hohen Belastungen, die sich in der Größenordnung von $20 - 40^\circ$ bewegt, ist primär die Ursache für die bei Belastungen $> 400^\circ$ stark auftretende Verschiebung nach dem Leichtsiedenden hin. Zum Beleg für diese Auffassung können die in Abb. 2 aufgezeichneten Siedekurven dienen:

Abbildung 2:



Zur allgemeinen Charakterisierung des Produkts in seinem Siedeverhalten, das sich deutlich von den Produkten der drucklosen und Mitteldruck-Synthese mit Hilfe von Co. enthaltenden Kontakten unterscheidet, sind in Abbildung 3 die Siedekurven des Produkts (von Kontakten Michael, gefahren bei 20 atü - Belastung 1 : 200, denen von 17 A 862 (Ko 30) drucklos und unter 12 atü bei 1 : 100 gefahrenen) gegenübergestellt. Auffallend ist der verhältnismäßig steile Anstieg der Kurve des Produkts von Kontakt Michael zwischen 80 und 200°, d. h. aber, der im Vergleich zu den Produkten des Kobaltkontakts starke Benzinanteil.

Abbildung 3.



Im Benzinanteil selbst ist als wesentliches Merkmal der Synthese-Produkte, die mit Co-Kontakt erzeugt wurden, der starke Gehalt an Paraffinen (86% Paraffin, 14% Olefin), bei den Synthese-Produkten, die mit Hilfe von Eisenkontakt erzeugt wurden, der überwiegende Gehalt an Ungesättigten (ca. 55% Olefin und 45% Paraffin) auffallend.

Die Zahlen in Tabelle 4 weisen darauf hin, daß ebenso bei den Syntheseprodukten, die mit Hilfe von Co-Kontakt erzeugt wurden, wie bei den mit Eisenkontakt synthetisierten, der Olefingehalt für das motorische Verhalten, wie es sich in der Oktanzahl ausdrückt, ausschlaggebend ist.

Tabelle 4.

% Olefine	Katalysator	Oktanzahl der Benzinfraktion
15	R.CH. +)	25
48	W.K. 17	57
57	997	56,5
71	997	63,5

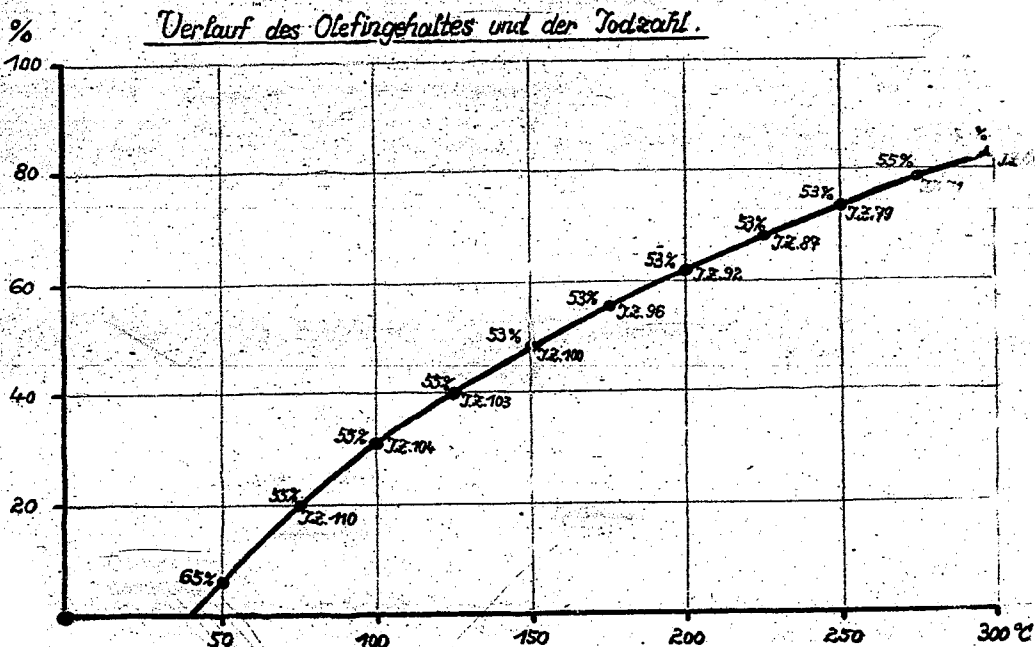
+) = Kobaltkontakt

Jedoch ist damit keineswegs gesagt, daß allein der Gehalt an Ungesättigten für die Oktanzahl des Produkts bestimmend ist. (vgl. auch Seite 9).

Auch die Fahrtemperatur, die Belastung und die Eigenheiten des jeweils verwandten Katalysators sind von Einfluß. Dabei läßt sich qualitativ sagen, daß bei annähernd gleichem Olefingehalt hohe Fahrtemperatur, hohe Belastung und aktiver Katalysator, also alle Faktoren, die auch verhältnismäßig viel Leicht-siedendes erzeugen, Produkte mit den höchsten Oktanzahlen liefern.

In Abbildung 4 wird der Verlauf des Olefingehaltes in Abhängigkeit von der Siedetemperatur des Produktes angegeben. Der direkt mit der Phosphorschwefelsäure Methode gefundene Olefingehalt fällt schwach, die Jodzahl stark mit steigender Siedetemperatur, d. h. aber die gemessene Löslichkeit mit Phosphorschwefelsäure entspricht mit großer Annäherung dem tatsächlichen Olefingehalt.

Abbildung 4.



00013

Tabelle da.Beständigkeit der Benzine an Hand des Bombentestes.

Probe Nr.:	Induktionszeit Min.	Druckabfall atm.	Abdampfschale mg/100 ccm
245/39072	240	0,0	80,0
" 73	240	0,0	353,0
" 74	240	0,0	41,6
" 75	240	0,0	103,4
" 76	240	0,0	157,0
" 78	240	0,0	307,0
" 80	240	0,0	86,0
" 81	240	0,0	33,3

Bei dem hohen Olefingehalt der Produkte sollte man annehmen, daß sie schnell altern und zur Gumbildung neigen. Zieht man den break down-Test zur Prüfung der Haltbarkeit heran, so ergibt sich zwar in allen Fällen ein relativ hoher Abdampfdruckstand, aber in keinem Falle Sauerstoffverbrauch, sodaß durchaus die Möglichkeit einer Lagerung unter normalen Bedingungen, evtl. unter Zusatz von Inhibitoren, gegeben erscheint. (siehe nebenstehende Tabell).

Ob der Olefingehalt der Produkte allein für das motorische Verhalten maßgebend ist, inwieweit sich die Synthese-Produkte durch einfache Maßnahmen verbessern lassen, soll noch genauer untersucht werden. Außerdem werden z.Zt. noch weitere Eisensinter-Kontakte auf ihre Eignung zur Kohlenwasserstoff-Synthese unter Druck geprüft.

Als vorläufiges Ergebnis liegt fest: Bei Raumgeschwindigkeit 1 : 300 und 20 atü können über längere Zeit (sehr wahrscheinlich einige Monate) in einer Stufe ca. 80 g/m³ und mit einer Umsatzausbeute von 130 g/m³ erzielt werden, davon sind ~ 60% Benzin von Oktanzahl ~ 60. Nach den bisherigen Erfahrungen im Labormaßstab steht zu erwarten, wenn mit Hilfe von Wälgas zusätzlich für Temperatúrausgleich gesorgt wird, daß sich bei praktisch gleichen Ausbeuten auch der Kontakt mit Gasbelastung 1 : 600 über längere Zeit sicher fahren läßt.

Verhalten verschiedener Eisenkontakte.

Nach diesen ersten systematischen Versuchen, die den Einfluß der Versuchsbedingungen, vor allen den Einfluß von Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Belastung feststellen sollten, wurden unter einheitlichen Bedingungen verschiedenen ähnliche Eisenschmelzkontakte, die uns als zur K.W.-Synthese unter Druck geeignet von Herrn Dr. Linckh empfohlen wurden, gefahren. Dabei sollte der geeignetste Katalysator für die Standardbedingungen 19 atü, Belastung 200 und Wassergas gesucht werden. Die Belastung wurde so niedrig gewählt, um jedenfalls sicher zu sein, daß die Kontakttemperatur im Ofen beherrscht werden sollte. Die Reduktionstemperatur betrug einheitlich 450°, um möglichst aktive Katalysatoren zu erhalten, die bei relativ niedrigen Temperaturen bereits arbeiten. Da uns im Zusammenhang mit der K.W.-Synthese nach Fischer mit Co-Kontakten lediglich die festen und flüssigen K.W. interessierten, war auch die Produkterfassung darauf abgestellt. Die Hauptmenge der Produkte wurde alle 24 Stunden aus einem unmittel-

Der am Ofen angebrachten Abscheider abgelaufen unter Umständen nach vorheriges Erwärmen. Dem Abscheider war ein drucklos arbeitender A-Kohlenturm nachgeschaltet. Aus der A-Kohle wurde je nach Bedarf alle 3 bis 6 Tage das Leichtsiedende und Benzin ausgetrieben. Von dem ansgeläufig mit anfallenden Wasser wurden nur gelegentlich Stichproben auf Alkohole und Ketone untersucht.

Der Berechnung der spezifischen Ausbeuten ist ideales Wassergas von 0° 760 mm zu Grunde gelegt. In Tabelle 5 sind einige wichtige Daten der Produkte festgelegt. Deutliche Zusammenhänge zwischen den einzelnen Zahlenwerten sind nicht ohne weiteres ersichtlich. Die Kontakte wurden auf optimale Ausbeute gefahren.

Tabelle 5.

Spezifische Ausbeuten und Produktzusammensetzung an einzelnen Eisenkontakten.

Datum 1939	Kt. Nr.	Gas	Druck atü	Belastung	Ausbeute m ³ /h	Umsatz- Ausbeute	Flüssig 300°	Benzin	Olefin im Benzin	Öl : Wasser
1.8.-30.8.	1388	Wassergas	19	1 : 200	55,5 g	62 g	90 %	65 %	42	1 : 1,4
5.11.-4.12.	1200	"	19	1 : 200	43,3 g	62 g	87 %	72 %	40	1 : 1,2
22.9.-2.11.	1353	"	19	1 : 200	56,4 g	59 g	85 %	64 %	46	1 : 0,77
28.9.-14.11.	1350	"	19	1 : 200	80,7 g	83 g	50 %	37 %	60	1 : 0,5
22.9.-14.11.	1244	"	19	1 : 200	90,9 g	108 g	63 %	45 %	53	1 : 0,55
1.8.-4.11.	319	"	19	1 : 200	97,5 g	115 g	61 %	48 %	45	1 : 0,4
4.-25.5.	W.K. 17	"	19	1 : 200	102 g	116 g	80 %	55 %	48	1 : 0,4

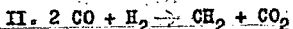
Produkt : Wasserverhältnis.

Lediglich Kontakt Nr. 1388 und 1200 heben sich von den anderen ab durch den hohen Anteil an Leichtsiedenden, der gleichzeitig von einem besonders niedrigen Anteil an Olefinen begleitet ist. Beide Kontakte geben ein Primärprodukt von ca. 90% unter 300° siedendem mit ca. 40% Olefinen. Der Siederückstand von Primärprodukt von Kt. 1200 ist fast weiß und den entsprechenden Produkten der K.W.-Synthese mit Co-Kontakt sehr ähnlich. Ferner ist auffällig, daß gerade bei diesen Kontakten das Verhältnis Öl zu Wasser > 1 : 1 ist, also sich dem Öl-Wasser Verhältnis, wie es den Co-Kontakten eigen ist, nähert. Während bei den Co-Kontakten ein Öl-Wasser-Verhältnis 1 : 1,7 und > 1 : 1,7 normal ist, zeigen die Eisenkontakte beim Fahren mit Wassergas im allgemeinen ein Öl-Wasser-Verhältnis - 1 : 1 oder < 1 : 1.

Dem entspricht bei den Co-Kontakten eine Reaktion im wesentlichen nach



während bei den Fe-Kontakten hauptsächlich die Reaktion



hervortritt. Dabei verläuft die K.W.-Bildung bei den Co-Kontakten recht genau nach der Gleichung I, während bei Fe-Kontakten offensichtlich in jedem Falle Gleichung I und II nebeneinander laufen. Im Falle von Kt. 1388 und 1200 tritt dabei aber die an sich für Co-Kontakte charakteristische Gleichung I besonders stark hervor. Das zeigt sich in dem Öl-Wasser-Verhältnis und ebenfalls in dem vorhandenen niedrigen Olefingehalt. Das Aussehen des Primärproduktes von Kt. 1200 weist auch auf eine Ähnlichkeit des Kontaktes mit Co-Kontakten hin.

Verzweigung und Klopfzahl.

Daß die Produkte der Fe-Kontakte im Benzinbereich sich im chemischen Aufbau nicht wesentlich von den mit Hilfe von Co-Kontakten erzeugten unterscheiden, geht aus der Tatsache hervor, daß die voll aufhydrierten Produkte, gleichgültig, ob sie über Fe-oder Co-Kontakt erzeugt wurden, etwa das gleiche Verhalten im Motor zeigen. So z. B.

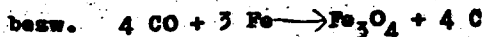
Produkt über Fe-Kontakt unbehandelt	Olefin = 53 %, Oktanzahl = 56,5	35° - 200°
nach der Hydrierung	Olefin = 2 %, " = 3,0	35° - 200°
Produkt über Co-Kontakt unbehandelt	Olefin = 25 %, " = 42	35° - 200°
Nach der Hydrierung	Olefin = 2 %, " = 2,0	35° - 200°

Das heißt also, daß Verzweigungen, die die Klopfzahl beeinflussen, nicht vorhanden sind, was allerdings geringe Verzweigungen, wie sie noch bei der Isomerenbestimmung nach Dr. Leithe erfaßt werden, nicht ausschließt. So wurden z. B. bei einem Produkt, das aus Methanolgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2,5$) über Co-Kontakt drucklos hergestellt worden war, ca. 8 - 9% Isomere gefunden, während in einem Syntheseprodukt, das über Fe-Kontakt aus Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) hergestellt worden war, ca. 50% Isomere gefunden wurden. (Vgl. Mitteilung des Ammoniaklaboratoriums Oppau v. 28.12.1939).

00023

Untersuchungen von aktivem und durch Verrußung inaktiv
gewordenen Kontakt.

Um dem Vorgang des Verrußens von der Seite des Kontaktes her näher zu kommen, wurden Proben gebraucht, aber noch voll aktiven Kontaktes und verrußte inaktive Proben desselben Kontaktes röntgenographisch untersucht. (Dr. Brill/Dr. Roeber). Dabei ergab sich, daß beide Proben Fe und Fe_3O_4 nebeneinander enthielten. Der Ruß machte sich im Röntgenbild nicht bemerkbar, war also amorph abgeschieden. Außerdem hatte sich das Verhältnis von Fe zu Fe_3O_4 in dem verrußten Kontakt zu Gunsten des letzteren verschoben, sodaß die Annahme, daß die erste Ursache der Verrußung in der am Kontakt auftretenden CO-Spaltung in dem



wie sie mit reinem CO- und Fe-Kontakten schon bei den Arbeitstemperaturen auftritt, auch hierdurch gestützt wird. Das neu entstandene Fe_3O_4 ist feinkristallin, während das von Anfang an im reduzierten Kontakt noch vorhandene grobkristallin ist. Nach dem Verrußen ist der Kontakt auch mechanisch vollkommen zerfallen, was sich auch durch die Neubildung von Fe_3O_4 auf Kosten von Fe unter Einlagerung von Rußteilchen erklären läßt.

Erreichter Stand im Versuchsbetrieb.

als mittlere spezifische Ausbeute für Eisenkontakte unter Versuchsbedingungen, die eine Verrufung des Kontaktes durch Überlasten sicher ausschließen, z. B. 19 atü, Raumbelastung 300, wurde unter Anwendung von Null-Wassergas in einem ca. 3 Liter Kontakt fassenden Ofen etwa 80 - 85 g Produkt/m³ Wassergas in einer Stufe erreicht. Das Wasser enthält zwischen 4 und 10 % Äthylalkohol und Aceton, sodaß unter Einrechnung dieser Produkte die Ausbeute ca. 90 g/m³ Wassergas beträgt. Wird auch das Gasöl in der Berechnung der Ausbeute berücksichtigt, so sind unter den vorgenannten Bedingungen leicht 105 g verwertbare Produkte in einer Stufe zu erreichen. Die Umsatzausbeute beträgt durchschnittlich 160 g/m³ umgesetztes Wassergas.

Da das Ofenendgas bei dieser Fahrweise teilweise konvertiert ist, sodaß ein CO : H₂ Verhältnis = 1 : 2 oder 1 : > 2 vorliegt, wurde, um eine Höchstaussbeute an nutzbaren Produkten zu erzielen, eine zweite Stufe mit Kobaltkontakt drucklos nachgeschaltet. Der Kobaltkontakt verarbeitet den Kohlenoxyd + Wasserstoff-Gehalt des Restgases zu ca. 80%. Da die erste Stufe ca. 50% des CO + H₂ verbraucht, heißt das, daß bei zwei Stufen, erste Stufe Eisenkontakt, zweite Stufe Kobaltkontakt insgesamt ca. 90% des CO + H₂ verbraucht werden.

Folgender Versuch wurde durchgeführt:

Erste Stufe: 3 Liter Röhrenofen, Durchmesser der Rohre 15 mm
 Kontakt 997: Eisenschmelzkontakt
 Gas: Null-Wassergas
 Druck: 19 atü
 Temperatur: ≈ 270

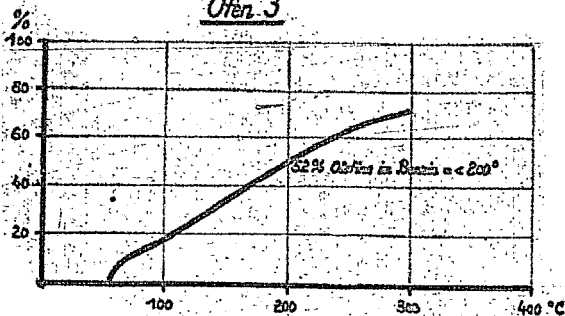
Insgesamt wurden 86% des CO + H₂ umgesetzt.

Die Analyse des Eingangsgases:

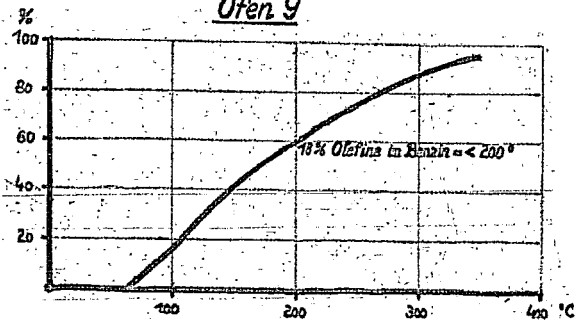
CO ₂	=	4,92	
O ₂	=	0,00	
H ₂	=	51,8	
CO	=	42,95	F 53 m ³ Gesamtgas
Zunahme	=	0,00	
C ₂ H ₄ + 2H ₂	=	0,19	
H ₂	=	0,86	

00025

Ofen 3



Ofen 9



00026

Nach dem Passieren der ersten Stufe des mit Eisenschmelzkontakt gefüllten 3 Liter-Ofen verläßt ein Gas folgender Zusammensetzung den Ofen:

CO_2	=	19,60	
O_2	=	0,00	
H_2	=	50,80	
fCO	=	26,80	$\text{f } 34 \text{ m}^3$ Gesamtgas
Zunahme	=	0,20	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	=	2,40	
N_2	=	0,20	

Die Kontraktion beträgt dabei etwa 40% und es sind in dieser Stufe ca. 90 - 100 g Produkt/ m^3 Wassergas erzeugt worden. Das Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis hat jetzt die richtige Einstellung für einen mit kobalthaltigen Kontakt arbeitenden Ofen. Nach der Entspannung und Produktabscheidung bei ca. 10° wurde das Gas der zweiten Stufe, einem 9 Liter Kontaktfassenden mit Kobaltkontakt gefüllten Röhrenofen zugeleitet. Dort wurden weitere 40 - 60 g Produkt/ m^3 Gas erzeugt. Das Endgas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	=	41,20	
O_2	=	0,00	
H_2	=	24,60	
fCO	=	18,00	$\text{f } 16,5 \text{ m}^3$ Gesamtgas
Zunahme	=	3,00	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	=	12,20	
N_2	=	4,00	

Insgesamt wurden 86% des $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt.

Die erreichte Gesamtausbeute aus beiden Stufen betrug zwischen 135 und 150 g/ m^3 Wassergas. Der Hauptgrund für diese Verhältnismäßig gute Gasausnutzung liegt in der Anpassung des Kontaktes an das jeweils vorliegende $\text{CO} : \text{H}_2$ Verhältnis begründet. Die beiden Kurven in Abbildung 5 geben das Siedeverhalten der Produkte wieder.

- Ofen 3 = Produkt über Eisenkontakt erzeugt
- Ofen 9 = Produkt über Kobaltkontakt erzeugt

Vorversuche zur Paraffinsynthese aus CO und H₂.

Geht man bei der K.W.-Synthese von drucklosen Arbeiten zur sogenannten Mitteldrucksynthese über, so erhält man, wie aus der Literatur über die K.W.-Synthese bekannt ist, höhermolekulare Kohlenwasserstoffe. Bei dem allgemein gesättigten Charakter der Kohlenwasserstoffe, die man aus der Synthese aus CO und H₂ mit Co und Ni - Katalysatoren erhält, handelt es sich auch bei den Syntheseprodukten der Mitteldrucksynthese fast ausschließlich um Paraffine. Im Folgenden ist alles > 300° siedende als Paraffin bezeichnet.

Um den besonderen Einfluß des Kontaktes zu kennzeichnen, werden ein typischer Benskinkontakt und Paraffinkontakte, das sind Kontakte, die bereits beim drucklosen Arbeiten schon weit über die Norm von 5 - 10% Paraffin erzeugen, unter sonst gleichen Bedingungen gegenübergestellt.

T a b e l l e 6.

Kontakt ^{*)}	Gas	Druck	Belastung	g Ausbeute/m ³	% Paraffin
R. Ch. Synthese-		4 atü	1 : 100	105 g	32 %
1640	Gas	4 atü	1 : 100	73 g	41 %
1198		4 atü	1 : 100	75 g	52 %

Die Gegenüberstellung zeigt, daß ein Einfluß des Kontaktes deutlich vorhanden ist, die Paraffinausbeute läßt sich durch die Auswahl geeigneter Kontakte leicht von ~ 30% auf ~ 50% steigern. Dabei zeigt sich aber gleichzeitig ein Zurückgehen der Gesamtausbeute von 105/m³ auf 75 g/m³ Synthesegas, sodaß die wirkliche Ausbeute an Paraffin nur von ~ 32 g auf ~ 38 g pro m³ Gas steigt.

Die nächste Zusammenstellung zeigt an den schon in der sechsten Tabelle angeführten Kontakten den Einfluß des Druckes unter sonst gleichen Bedingungen.

^{*)} Die Kontakte R.Ch., 1640 und 1198 sind sämtlich Co enthaltende Kontakte.

00028

Tabelle 7.

	Kontakt	Gas	Druck	Belastung	Ø Ausbeute/m ³	% Paraffin
I	R. Ch. Synthese-		4 atü	1 : 100	105 g	32 %
	R. Ch.	gas	9 atü	1 : 100	98 g	30 %
II	1640	"	5-9 atü	1 : 100	73 g	41 %
	1640	"	14 atü	1 : 100	73 g	38 %
III	1198	"	4 atü	1 : 100	75 g	52 %
	1198	"	9 atü	1 : 100	83 g	60 %

Zu den obigen Angaben ist noch zu sagen, daß von I nach III die Aktivität der Kontakte fällt, wenn man sie beim drucklosen Fahren miteinander vergleicht.

Es ergibt aus der Tabelle 7, daß bei aktiven Kontakten, wie es die unter I und II angeführten sind, eine Drucksteigerung über 4 atü keine vermehrte Paraffinbildung herbeiführt, wenn man die Unterschiede von je 3 % nicht vernachlässigen will, heißt es sogar, daß diese Drucksteigerung ein Absinken der Paraffinausbeute bewirkt.

Bei Kontakt 1198 ist dagegen mit einer Erhöhung des Druckes von 4 auf 9 atü, eine Steigerung des Paraffinanteils von 52 auf 60% verbunden. Daraus ist zu schließen, daß nur die relativ inaktiven Kontakte druckempfindlich sind in dem Sinne, daß Drucksteigerung eine Vergrößerung des Paraffinanteils im Gesamtprodukt hervorruft.

In Tabelle 8 wird der Einfluß des CO-Gehalts des Synthesegases auf die Zusammensetzung des Produkts gezeigt.

Tabelle 8.

Kontakt	Gas	Druck	Belastung	Ø Ausbeute/m ³	% Paraffin	% CO im Gas
1640	Synthese-	14	1 : 100	73 g	38 %	25 %
1640	gas					
1640	Wassergas	14	1 : 100	84 g	68 %	43 %

Das heißt also, daß eine Erhöhung des CO-Gehalts des Gases eine starke Erhöhung des hochmolekularen Anteils bewirkt.

In Tabelle 9 wird an einem Eisenkontakt die Änderung der Produktausammensetzung in Abhängigkeit von der Laufzeit dargestellt.

Tabelle 9.

	Kontakt	Temperatur	Zeit	Gas	% Paraffin	Druck
1.	W.K. 17	240° - 267°	20.7.-9.8.	O.W.G.	43 %	19 atü
2.	W.K. 17	267° - 319°	9.8.-30.8.	O.W.G.	44 %	19 atü
3.	W.K. 17	319° - 320°	31.8.-27.9.	O.W.G.	60 %	19 atü

Aus den Zahlen ist zu entnehmen, daß weder die Abnahme der Aktivität, die mit zunehmender Laufzeit des Katalysators zwangsläufig auftritt noch die Änderung der Temperatur allein von Einfluß auf die Zusammensetzung des Produkts sind. Wird dagegen, wie in dem in der letzten Reihe 3 angeführten Beispiel die Temperatur konstant gehalten, so bewirkt die abnehmende Aktivität des Katalysators im Endeffekt Molekülvergrößerung, d. h. Paraffinbildung. In 1. und 2. wird die absinkende Aktivität durch die laufend durchgeführte Temperaturerhöhung ausgeglichen.

Aus den in Tabelle 6 - 9 angeführten Zahlen ergibt sich, daß es möglich sein muß, durch geeignete Kontaktauswahl und Fahren mit Co-reichem Gas bei mittleren Drucken und möglichst tiefen Temperaturen den Anteil an Hochsiedendem weiter zu steigern.

Systematische Versuche zur Paraffinsynthese aus CO + H₂.

Nachdem durch die vorherbeschriebenen Tastversuche der Einfluß von Kontakt, Druck und Gaszusammensetzung qualitativ festgelegt war, wurde nun versucht, innerhalb der gegebenen Grenzen die beiden am stärksten zu beeinflussenden Komponenten, den Kontakt und den Arbeitsdruck systematisch zu verändern.

Nach den Vorversuchen, die mit verschiedenen Kontakten aber sonst gleichen Arbeitsbedingungen durchgeführt wurden, schien ein Zusammenhang zwischen Paraffinanteil des Primärproduktes und spezifischer Ausbeute zu bestehen, in dem Sinne, daß

steigender Paraffinanteil sinkende spezifische Ausbeute bedingt. Als einzige bekannte Ausnahme lag ein in Ludwigshafen entwickelter Paraffinkontakt vor, *) der drucklos und unter Druck hohe spezifische Ausbeuten und unter Druck gleichseitig einen Anteil von ca. 70% Paraffin im Primärprodukt brachte.

Bei der Entwicklung des Katalysators gingen wir aus von den Kontakt W.K. 5b, **) der bei 4 atü und Synthesegas eine spez. Ausbeute von 75 g und einen Paraffinanteil von 52% lieferte. Der Kontakt W.K. 5b hatte folgende Zusammensetzung:

46 % Co, 8 % ZnO, 46 % Al_2O_3 + ca. 0,01 K

Der Kontakt wurde kalt mit 30%iger K_2CO_3 -Lösung gefüllt. Die Reproduzierbarkeit war sehr schwierig, da die verwendeten käuflichen Al_2O_3 -Sorten nicht gleichmäßig waren. Es wurde deshalb ein gleichmäßig anfallendes Aluminiumoxyd gewählt und bei 1000° nachbehandelt, so daß bei dieser Komponente des Kontaktes gleichmäßiges Ausfallen sicher war. Die auf der Basis dieses Al_2O_3 hergestellten Kontakte ergaben reproduzierbar 65 - 75 g Primärprodukt/n³ Gas mit ca. 50 % Paraffin in einer Stufe.

Weiterentwicklung des Kontaktes W.K. 5b.

Aus früheren Versuchen mit Kobaltkontakten war der schädigende Einfluß von Alkali bekannt. Besonders längeres Verweilen der bei diesen Kontakten als Träger angewandten Kieselgur in der alkalischen Mutterlauge hatte sich als schädlich erwiesen. Bei Anwendung von Al_2O_3 als Träger war die Gefahr des Anhörens des Al_2O_3 durch die Kaliurkarbonatlösung noch größer als bei Kieselgur. Der ursprüngliche Kontakt W.K. 5b war nach dem Auswaschen mit einer Alkalilösung, die einer Menge von 0,01 % Kalium entsprach, nachträglich vermahlen worden. Eine Neuherstellung des Kontaktes in derselben Zusammensetzung lediglich unter Weglassen des Vermahlens mit K_2CO_3 ergab:

Kontakt 2130 spez. Ausbeute 125 g/m³ Synthesegas - 61 % Paraffin
in einer Stufe bei Belastung 100.

Vermeiden der Krackwirkung durch den Aktivator.

Hydrierversuche, die mit Kontakten zur K.W.-Synthese an Olefinen bei 200° durchgeführt wurden, führten noch auf einen anderen Weg. Es zeigte sich nämlich, wenn man Olefine mit den reinen Hydrierkontakten, die auf der Basis Ni, Al_2O_3 aufgebaut sind, hydriert, daß man dabei weit weniger niedrigsiedende Anteile

*) Ein Paraffinkontakt wurde von Herrn Dr. Scheuermann, Lu zur Verfügung gestellt.

**) Die Kontaktfüllungen wurden von Herrn Dr. Markus hergestellt.

also "Crackprodukte" erhält, als wenn man die Hydrierung unter sonst gleichen Bedingungen mit z. B. einem $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -Kontakt durchführt. Es liegt daher nahe, in dem nicht unmittelbar an der Hydrierung beteiligten Aktivator die Ursache für die "Crackung" zu suchen.

Es ist besonders wahrscheinlich, daß eine meßbare Aufspaltung von höheren Kohlenwasserstoffen in niedere an Synthesekontakten für Kohlenwasserstoffe aus $\text{CO} + \text{H}_2$ schon merklich bei den Arbeitstemperaturen, also bei $170 - 220^\circ$ stattfindet. Nun kann man ohne weiteres annehmen, daß diese Aufspaltung nicht mehr in Gegenwart von reinem Wasserstoff, sondern auch in Gegenwart von Synthesegas, das ja 66-70 % H_2 enthält, stattfindet, sodaß normalerweise der Kohlenwasserstoffe aufbauenden Reaktion in der Fischer-Synthese eine die fertigen höheren Kohlenwasserstoffe abbauende Reaktion überlagert ist. (Literatur dazu: Brennstoff-Chemie, Jg. 39, S. 371) Bei der Mitteldrucksynthese, die ja als Hauptreaktionsprodukt langkettige Kohlenwasserstoffe erzeugt, mußte sich die Einwirkung der Crack-Komponente doppelt ungünstig auswirken.

- 1.) Die erzielbare mögliche Ausbeute je m^3 Gas wird herabgesetzt durch erhöhte Methanbildung.
- 2.) Der prozentuale Anteil an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen wird herabgesetzt

Die in Tabelle 6 angeführten Kontaktversuche zeigen ein Ansteigen des Anteils an Paraffin vom Magnesiumoxyd enthaltenden Kontakt R.Ch., der als Träger Kieselgur enthält, über den Uranoxyd enthaltenden Kontakt 1640, der ebenfalls auf Kieselgur gefüllt ist, zum Kontakt 1198, der als Aktivator Zinkoxyd und als Träger Al_2O_3 enthält.

Das Herabsetzen der ZnO -Menge, die in Kontakt 2130 9,8 % betrug, auf 6,3 % führte zu Kontakt 2150a.

Kontakt 2150c: spez. Ausbeute 135 g/m^3 Gas - 57% Paraffin in einer Stufe bei Kolontemp. 160.

D. h. allein durch Verminderung der ZnO -Menge war ein Ansteigen der spezifischen Ausbeute um ca. 30 g/m^3 Synthesegas erreicht worden, der Paraffinanteil war praktisch in gleicher Höhe geblieben.

Mikroskopische Kontaktuntersuchungen im polarisierten Licht.

Die bisherigen Kontaktuntersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf den Einfluss des Aktivators und der Trägersubstanz. Es liegt auf der Hand, daß für die Leistungsfähigkeit des Kontaktes die Fällungsart der Hauptkomponente von großem Einfluß ist. Besonders ist auch ein leistungsfähiger Co-Kontakt existiert, der nur Co auf Kieselgur enthält. Es wurden deshalb Modellversuche angestellt, um die verschiedenen Fällungsarten für Co mikroskopisch zu untersuchen. Variiert wurden bei der Co-Fällung die Konzentration der Lösungen, die Fällungszeit, und die Fällungstemperatur. Insgesamt wurden 17 verschiedene CoCO_3 -Fällungen hergestellt und mikroskopisch untersucht (Dr. Rieber). Tabelle 10 enthält nähere Angaben.

Tabelle 10.

8a	100 cem $\frac{n}{10}$	Kobaltnitrat	+ 100 cem $\frac{n}{10}$	K-carbonat	kalt langsam
8b	100 cem $\frac{n}{10}$	"	+ 100 "	"	kalt schnell
8c	100 "	"	+ 100 "	"	heiß langsam
8d	100 "	"	+ 100 "	"	heiß schnell
9a	100 "	"	+ 10 "	"	kalt langsam
9b	100 "	"	+ 10 "	"	kalt schnell
9c	100 "	"	+ 10 "	"	heiß langsam
9d	100 "	"	+ 10 "	"	heiß schnell
10a	100 "	"	+ 100 "	"	kalt langsam
10b	100 "	"	+ 100 "	"	kalt schnell
10c	100 "	"	+ 100 "	"	heiß langsam
10d	100 "	"	+ 100 "	"	heiß schnell
11a	10 "	"	+ 100 "	"	kalt langsam
11b	10 "	"	+ 100 "	"	kalt schnell
11c	10 "	"	+ 100 "	"	heiß langsam
11d	10 "	"	+ 100 "	"	heiß schnell
12	$\frac{n}{10}$	"	+ $\frac{n}{10}$	"	kalt strömend

Die Fällungen 9c - 9d sind ohne Rühren, alle anderen unter Rühren hergestellt.

In Voruntersuchungen an anderen Präparaten ergaben hatten, daß ein ¹⁵⁰⁰⁰ in Wasser suspendierter Fällung eine Beobachtung schwer durchführbar ist, wurden sämtliche Fällungen zerlegt getrocknet, dann als Streupräparate auf Kaliumquarzschmelzglas beobachtet.

Die Beobachtung bei parallelen Nicols ergab:

Sämtliche Proben mit Ausnahme von Probe 12 sind kristallin. Kristallographisch charakteristische Formen sind nicht erkennbar. Die aus verdünnten Lösungen ($\frac{n}{10}$) erhaltenen Präparate sind ebenfalls bis zum 125-fachen konzentrierten Lösungen gefallen sind violett gefärbt. Probe 12 ist auffallend dunkelbraun.

Die Beobachtung unter gekreuzten Nicols ergab:

Lediglich Probe 12 ist optisch isotrop. Alle übrigen Proben zeigen anisotropes Verhalten, das sie nur graduell voneinander unterscheidet. Das heißt aber, daß von allen untersuchten Proben nur Probe 12 sich deutlich von den anderen unterscheidet. Die Untersuchung unter gekreuzten Nicols deutet an, daß ein amorphes Fällungsprodukt vorliegt. Die Röntgenaufnahme der Fällung bestätigt diese Vermutung. Die Röntgenaufnahme wurde in diesem Falle im strömenden System vorgenommen, d. h. Co- und Zn-nitratlösung fließen so mit der Kaliumcarbonatlösung zusammen, daß unmittelbar nach der Fällung die Suspension von basischem Co- und Zinkcarbonat von einem großen Wasserüberschuß mitgenommen wird, sodaß die sonst in der Mutterlauge stattfindende Alterung der Fällung und die damit verbundene Vergrößerung der Kristalle weitgehend unterbunden wird. Die Wahrscheinlichkeit, eine äußerst feinkristalline, evtl. amorphe Fällung zu erhalten, ist somit auch von dieser Seite gegeben.

Im strömenden System als Paraffinkontakt wurde gefüllt Kontakt 2307.

Kontakt 2307: spez. Ausbeute 120-g-Produkt/m³ Gas = ca. 70% Paraffin.
d. h., es ergab sich der höchste Paraffinanteil.

Bei gleichbleibender Gesamtausbeute läßt der Paraffinanteil während längerer Laufzeit nach.

An der Weiterentwicklung des Kontaktes wird noch gearbeitet.

Paraffin und Kontakttemperatur.

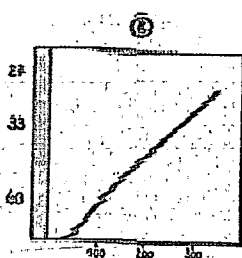
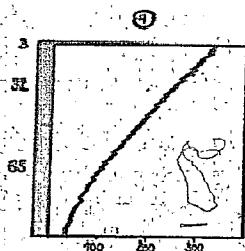
Bei gleichbleibender Kontaktaktivität zeigt sich, daß mit steigender Arbeitstemperatur sich das Siedeintervall des Gesamtproduktes nach Richtung des Niedrigsiedenden verschiebt. D. h. für die Paraffinsynthese, der Paraffinanteil wird mit steigender Temperatur kleiner. Es zeigt sich daher regelmäßig, daß bei längerer Fahrperiode der Paraffingehalt des Primärproduktes sinkt. Der Hauptgrund dafür ist

I

PCF

1 trucks

2 4 ad

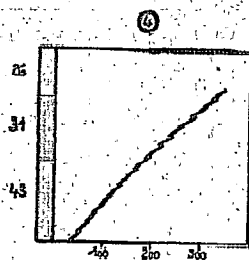
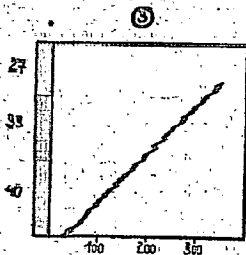


II

PCF

3 4 ad

4 5 ad



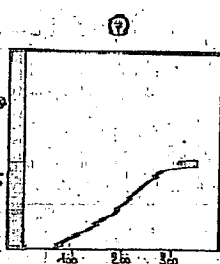
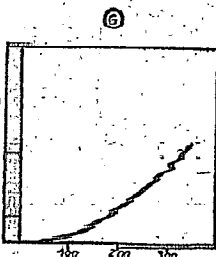
III

755 Oppau

5 9 ad

6 12 "

7 14 "



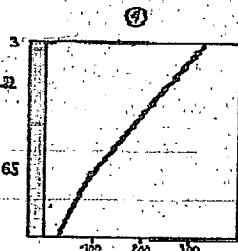
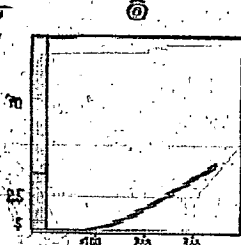
IV

2123

8 9 ad

PCF

1 trucks


☐ Hogasin I < 180°

☐ Hogasin II < 320°

☐ Hogasin III > 320°

in der Temperatursteigerung, die bei längerer Fahrperiode nötig ist, um den Umsatz aufrecht zu erhalten, zu suchen. Ob darüber hinaus noch ein weiterer Effekt beim Kontakt selbst zu suchen ist, war bisher nicht möglich festzustellen wegen der geringen täglich anfallenden Mengen. In einem halbtrockenem Versuch werden z. Zt. bei gleichbleibender Temperatur täglich Siedeanalysen genommen, um so evtl. eine Verschiebung der Produktausammensetzung in Abhängigkeit von der Laufzeit festzustellen. Die Temperaturabhängigkeit der Produktausammensetzung erfordert zur Erzielung einer hohen Paraffinausbeute hoch aktive Kontakte, damit bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden kann. Daneben ist ein sehr reines Synthesegas erforderlich, um die Kontaktaktivität möglichst lange Zeit zu erhalten.

Einfluß von Kontakt und Gasdruck auf die Zusammensetzung der Primärprodukte.

Arbeitet man, wie es im Rahmen der in Leuna angestellten Versuche zur K.W.-Synthese geschehen ist, mit Kontakten, die ausschließlich auf Co-Basis hergestellt worden sind, so ändern sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen fast ausschließlich Siedegrenzen und Siedegrenzen der Produkte. Zunächst die Verschiebung der Siedegrenzen unter der üblichen Einteilung in $< 180^{\circ}$ = Kogasin I $180 - 320^{\circ}$ = Kogasin II $> 320^{\circ}$ = Paraffin, so zeigt die Gegenüberstellung unter I:

Der Paraffinanteil verschiebt sich beim Übergang vom drucklosen Fahren zum Druck (4 atü) in dem Sinne, daß beim Fahren unter Druck der Paraffinanteil von ca. 5 % auf 27 % steigt im wesentlichen auf Kosten von Kogasin I, dessen Anteil dabei gleichseitig von 65 % auf 40 % sinkt. Die Gegenüberstellung unter I zeigt das Verhalten eines typischen Bunsinkontaktes beim Übergang von 0 auf 4 atü. Unter II ist Produktveränderung, die bei Anwendung desselben Kontaktes beim Übergang von 4 auf 9 atü eintritt, dargestellt. Es zeigt sich, daß dabei kaum ein Einfluß der Druckveränderung zu bemerken ist. Unter III ist der Einfluß auf die Siedegrenzen eines Produktes gezeigt, das über einen in Oppau entwickelten Paraffinsonderkontakt bei 9, 12 und 14 atü erzeugt wurde. Auch hier zeigt sich besonders im Paraffinanteil keine systematische Änderung in Abhängigkeit vom Druck.

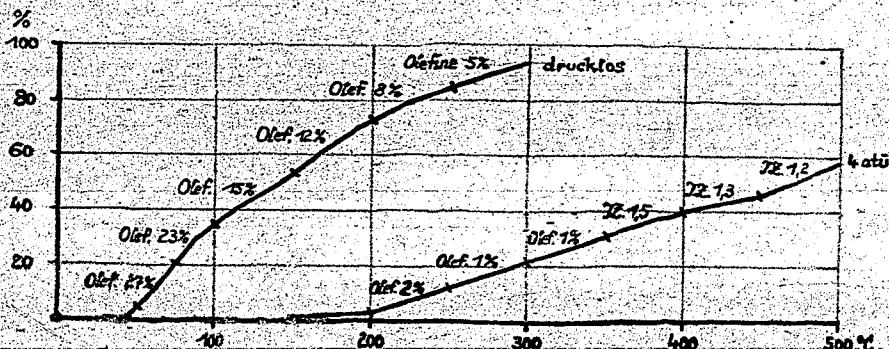
Das Schaubild IV bringt schließlich die Siedegrenzen eines Produktes, das bei 9 atü über einem in Leuna entwickelten Paraffinspezialkontakt erhalten wurde. Das Produkt enthält einen hohen Anteil von über 320° siedenden, das offenbar auf

Kosten des Benzins gebildet worden ist, wie durch die Gegenüberstellung der Produkte beim Fahren über Benzinkontakt deutlich wird.

Die Zusammenstellung zeigt, daß jedenfalls eine starke Produktveränderung eintritt beim Übergang von drucklos auf Mitteldruck, daß aber darüber hinaus Druckerhöhungen von z. B. 4 auf 9 atü oder 9 auf 14 atü praktisch ohne Einwirkung sind. Das gilt allerdings zunächst nur für die willkürlich festgelegte Einteilung mit den Siedegrenzen bis 180° , $180 - 320^{\circ}$ und $> 320^{\circ}$. Die letzte Festsetzung, alles was über 320° siedet, als Paraffin zu bezeichnen, bringt es mit sich, daß über die Hochmolekularen, deren Anteil sich sehr wohl unter dem Einfluß des Druckes verschieben kann, unberücksichtigt bleiben. Da die Siedekurve auch unter Zuhilfenahme des Hochvakuum nur bis ca. 550° verfolgt werden kann, soll z.Zt. der Anteil der Hochmolekularen durch fraktionierte Fällung festgestellt werden.

Der Einfluß des Gasdruckes auf den Sättigungsgrad der Produkte.

Die beiden folgenden Kurven zeigen den Sättigungsgrad der Primärprodukte beim drucklosen Betrieb und beim Fahren unter Druck.



Die erste Kurve zeigt den bekannten Verlauf des Olefingehaltes beim drucklosen Fahren. Die zweite Kurve gibt den Verlauf der Jodzahlen in Abhängigkeit von der Siedetemperatur wieder. Die Jodzahlen liegen bei 1, d. h., es liegt nur ein sehr geringer Olefingehalt vor. Es muß hinzugefügt werden, daß die Produkte mit einem Synthesegas erzeugt worden sind, das ein $\text{CO} : \text{H}_2$ Verhältnis = $\frac{1}{2} : 2,6$ hat. Mit dem für die Reaktion richtigen Gasverhältnis $\frac{1}{2} : 2$ würden sich die Olefingehalte bei beiden Kurven etwas nach größeren Werten zu verschieben.

Hartparaffin

Neben der Paraffinsynthese allgemein interessierten besonders die hochmolekularen Anteile mit Schmelzpunkten zwischen 65° und 130° . Es wurden Kontaktversuche und Fahrversuche angestellt.

Zunächst wurde der in der Literatur beschriebene Ru.-Kontakt nach den Angaben von Fickler (Brennstoff-Chemie 19, Nr. 22, S. 226) hergestellt und gefahren. Dabei wurden unter den angegebenen Bedingungen nur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe erhalten, mit einem Gehalt von 40% Paraffin, aus dem sich höchstschmelzendes Produkt ein bräunliches Paraffin vom Schmelzpunkt ≈ 100 isolieren lies. Die Synthese mit Ruthenium-Kontakten lief aber nur einige Tage gut und ließ sehr schnell nach, sodaß keine größeren Mengen Hartparaffin so gewonnen werden konnten. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Paraffinen der Mitteldrucksynthese, die über Co-Kontakt erzeugt wurden, gewisse Mengen hochschmelzender Anteile vorhanden sind. Die einfache Methode der fraktionierten Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln lieferte uns dabei die ersten Ergebnisse, deren Auswertung eine Steigerung des Anteils an hochmolekularen Paraffin brachte. Dabei zeigte sich, daß Kontakte, die an sich nur Synthese von mittleren Paraffinen geeignet sind, also bei guten spezifischen Ausbeuten einen großen Anteil an über 300° siedenden Produkte haben, gleichzeitig proportional einen höheren Anteil an hochschmelzendem Paraffin liefern als Kontakte, die nur einen kleinen Umsatz aufweisen oder verhältnismäßig wenig Paraffin liefern, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt.

Tabelle 11.

Vorg.Nr.	Kontakt-Nr.	Gas	Druck atm	Belastung g	Ausbeute	% Hart- paraffin Paraf- fin	F.P. des Paraf.
IV 14	R. Ch. Synthese-	Gas	14	1 : 100	74,8	0,6	115° 38
I 13	R. Ch.	"	14	1 : 100	83,7	1,4	116° 36
VIII 3	17 A. 862	"	12	1 : 100	116,0	4,8	114° 68
VI 13	2150	"	14	1 : 100	115,0	4,5	116° 66.

Aus der Tabelle geht zweierlei hervor:

1. Bei allgemein geringem Umsatz, also Ausbeuten von 70 - 80 g in einer Stufe ist der Anteil an Hartparaffin gering. Er beträgt etwa 1% an Hartparaffin von

Pharmazeutische Technologie

Pharmazeutische Technologie

```

graph TD
    A["< 300°  
62.2%  
> 300°  
37.8%"] -- "Destillation > 300°" --> B["Fp = 79°"]
    A -- "Destillation > 300°" --> C["45.2%  
55.2%"]
    A -- "Destillation > 300°" --> D["Fp = 73°"]
    B -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> E["99.0%  
Fp = 60°"]
    B -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> F["67.7%  
Fp = 70°"]
    C -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> E
    C -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> F
    C -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> G["41%  
Fp = 70°"]
    E -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> H["0.2%  
Fp = 70.2°"]
    E -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> I["0.8%  
Fp = 71.3°"]
    F -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> G
    F -- "Bei Extraktion mit Benzol löst sich" --> J["8.2%  
Fp = 71.5°"]
    D -- "Beim Abkühlen auf 70° fällt aus" --> K["95%  
Fp = 107°"]
    K -- "Beim Abkühlen auf 60° fällt aus" --> L["5%  
Fp = 39°"]
    L -- "in Lösung bleiben" --> M["83%  
Fp = 66°"]
    
```

The diagram illustrates the purification of paraffin through a series of distillation and extraction steps. It begins with a mixture of paraffin fractions. The first step involves distillation at temperatures above 300°C, which separates the mixture into three main components: a low-boiling fraction (62.2% below 300°C, 37.8% above 300°C), a middle fraction (45.2% below 300°C, 55.2% above 300°C), and a high-boiling fraction (Fp = 73°C). The low-boiling fraction is further processed by extraction with benzene, yielding a 99.0% residue (Fp = 60°C) and a 67.7% extract (Fp = 70°C). The middle fraction also undergoes benzene extraction, producing a 41% extract (Fp = 70°C). The high-boiling fraction is cooled to 70°C, where 95% of it precipitates (Fp = 107°C), and the remaining 5% is cooled to 60°C, where 83% of that portion precipitates (Fp = 39°C), leaving 17% in solution (Fp = 66°C). Further extraction of the 99.0% residue with benzene yields 0.2% (Fp = 70.2°C) and 0.8% (Fp = 71.3°C). Extraction of the 67.7% extract with benzene yields 8.2% (Fp = 71.5°C).

Schmelzpunkt $> 170^{\circ}$, dabei ist der Paraffinanteil allgemein $< 40\%$, d. h. vom Gesamtanfall sind weniger als 40% über 300° . Bei verhältnismäßig großen Quantitäten, d. h. Ausbeuten von $\geq 110 \text{ g/m}^3$ Synthesegas ist der Anteil an Hartparaffin wesentlich größer, er beträgt dann z. B. $\approx 5\%$, während gleichzeitig der Anteil an über 300° siedenden Produkten (definitionsgemäß Paraffin) groß ist, in den angeführten Beispielen $> 65\%$.

Isolierung des Hartparaffins.

Aus dem unmittelbar anfallenden Kohlenwasserstoffgemisch, das jedenfalls noch niedrigsiedende flüssige Bestandteile enthält, wurden zunächst alle bis 300° siedenden Bestandteile abgetrennt und danach einer selektiven Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen. (s. Ber. 72/2, S. 330).

Um Vergleichswerte zu bekommen, wurde in allgemeinen die Extraktion nach einem bestimmten Schema vorgenommen.

Das Produkt wurde dabei je 24 Stunden mit Benzol, Benzol und Xylol behandelt. Die Hauptmenge geht meist schon bei der Benzolextraktion in Lösung, ein verhältnismäßig geringer Anteil löst sich im Benzol, der Rest im Xylol. Verbleibt ein Rückstand, so enthält dieser die höchstmolekularen Produkte, sonst sind sie im Xylol gelöst worden.

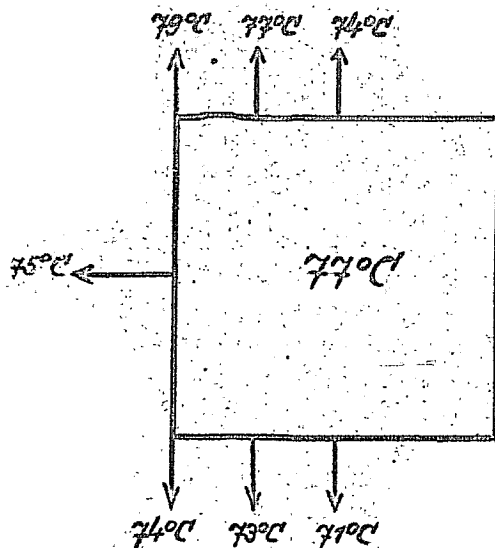
Eine Übersicht über die Aufteilung der verschiedenen Anteile mit den vorgenannten 3 Lösungsmitteln gibt das nebenstehende Bild.

In I wird die Aufteilung eines Produktes wiedergegeben, das durch einen auf Paraffin gefahrenen Benzolkontakt synthetisiert wurde.

II zeigt die Aufspaltung ^{eines Produktes} des zur Paraffinsynthese entwickelten Kontaktes

Neben der Anreicherung an Hartparaffin durch Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde auch die Aufteilung des Frischproduktes der Mitteldrucke synthese durch fraktionierte Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen aus einem Lösungsmittel (es wurde meist Xylol verwandt) versucht. Unter III ist graphisch eine typische Aufteilung dargestellt.

Qualitativ zeigen die Methoden der fraktionierten Fällung und der fraktionierten Lösung keine Unterschiede. Es gelingt mit beiden, hochschmelzende Produkte zu



isolieren. Quantitative Versuche in dieser Richtung werden s. Bt. angestellt.
Als Möglichkeit zur Anreicherung von Paraffin aus einem Gemisch, wie es bei der Mitteldruckphase anfällt, wurde noch Trennung durch fraktionierte Kristallisation versucht.

Als Modellversuch wurden zu diesem Zweck in einem Becherglas ca. 300 g Paraffin aufgeschmolzen, das Glas in einen genau passenden Aluminiumblock gesetzt und mit einem starkwandigen Aluminiumdeckel bedeckt. Durch den Deckel war luftdicht ein Rohrohr eingeführt. Der Aluminiumblock wurde in ein großes Ölbad gesetzt, dessen Temperatur sich ständig um 2° senkte. Nach völligen Abkühlen bis auf Zimmertemperatur wurde der Paraffinblock aus dem Glase genommen. An verschiedenen Stellen entnommene Proben zeigen, daß eine teilweise Trennung eingetreten ist.

Aus der nebenstehenden Abbildung geht hervor, daß am Deckel außen die schnellste Abkühlung stattgefunden hat. Dementsprechend ist dort das Produkt mit dem höchsten Schmelzpunkt von 79° abgeschieden, während innen unten sich das niedrigstschmelzende Paraffin befindet. Der größte Unterschied, der auftritt, beträgt 9° Schmelzpunkterhöhung gegenüber dem Ausgangsmaterial 2° . D. h. also, daß die Methode an sich brauchbar ist, jedoch praktisch wahrscheinlich nur in Kombination mit den vorgenannten Methoden der fraktionierten Fällung bzw. Lösung Anwendung finden kann.

Zusammenfassung.

I. Arbeiten über Eisenkontakte.

1. Als vorteilhafteste Fahrweise nur mit Eisenkontakt ergab sich die Verwendung von leaner Ammoniakkontakt und Wassergas bei 20 atü.

In einer Stufe ergaben sich:

93 g flüssig + feste Produkte

23 g $C_2 + C_4$ K.W.

5 g Alkohol.

Die Kohlenwasserstoffe enthalten 65 % Olefine, das Benzin hat eine Klopfzahl von 63.

2. Es wurde erkannt, daß sich eine wesentliche Steigerung der Ausbeute/m³ Wassergas ergibt, wenn man in der ersten Stufe mit Eisenkontakt beim Mitteldruck, und in einer zweiten Stufe mit Kobaltkontakt drucklos oder unter Druck arbeitet. Als praktisches Ergebnis aus einem 9 Liter Kontaktversuch über die Dauer von 4 Wochen wurde dabei erzielt:

156 g/m³ ideales Wassergas Gesamtprodukt, davon

53,9 g Benzin,

43,6 g Gasöl.

II: Arbeiten über Kobaltkontakte.

1. Es wurden in Leuna Kontakte entwickelt, die bei Ausbeuten von 130 g/m³ idealen Synthesogas ca. 70 % Paraffin von Sp > 300° in einer Stufe erzeugen.
2. Die gleichen Kontakte sind auch zur Hartparaffinherstellung geeignet, ca. 3 - 5 % des anfallenden Primärproduktes schmelzen bei 110° oder höher.
3. Es wurde der Einfluß der Fahrbedingungen auf die Zusammensetzung des Produktes anfallend bei der drucklosen und den verschiedenen Mitteldrucksynthesen festgelegt sowie der Einfluß des Druckes auf den Olefingehalt. Zur Isolierung der Hartparaffine wurden die verschiedenen möglichen Arbeitsmethoden geprüft und weiter entwickelt. Von der selektiven Extraktion, fraktionierten Erstarrung und fraktionierten Fällung eignet sich für die Arbeitsweise im Laboratorium die letztere am besten.
4. Es konnte in erheblichen Mengen Hartparaffin mit dem Schmelzpunkt 116° gewonnen werden.

Die Darstellung gibt den Stand
der Arbeiten bis Ende März 1940 wieder.

Wintzer
W

Dr. Herran

Dir. Dr. Büttfisch

Dir. Dr. v. Staden

Dr. Herold

Obering. Sebel

Dr. Brauns

Dr. Wanzel

Dr. Wirth

Dr. Wintzer.