

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 20. März 1942.  
Abt.DVA. Hr./Wg.-

000222

18

Sekretariat	
Eingang:	21.3.42
Lfd. Nr.:	388
Geanty.:	

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n .

Beiliegend überreichen wir den Bericht über  
einen Versuch

„Wechselndes H<sub>2</sub>: CO-Verhältnis im Sygas der  
Mitteldruck-Synthese im geraden Durchgang“.

Wenn beim Versuch B (wechselndes H<sub>2</sub>: CO-Verhältnis  
im Sygas) gegenüber Versuch A (konstantes H<sub>2</sub>:CO-Verhält-  
nis im Sygas) unter gleichen Bedingungen höhere Umsätze  
erzielt wurden, so kann hieraus praktisch gefolgert  
werden, daß ein steter Wechsel des H<sub>2</sub>: CO-Verhältnisses  
im Sygas in den Grenzen von 1,75 - 2,25 nicht von  
schädigendem Einfluß ist.

Wir werden gleiche Versuche unter Normaldruck durch-  
führen um festzustellen, ob man gegebenenfalls durch  
die Fahrweise nach Versuch B zu einer höheren Lebens-  
dauer des Kontaktes kommt, da wahrscheinlich nach den  
mit diesem Bericht beschriebenen Versuchen gewisse  
Ermüdungserscheinungen des Kontaktes durch den dauernden  
Wechsel z.T. aufgehoben werden.

Ddr.: Ma.,  
A.,  
F.,  
Ne.,  
Schu.

Abt. Druckversuchsanlage  
Pf./Wg.-

Wechselndes H<sub>2</sub>: CO-Verhältnis im Sygas der MD-Synthese  
bei geradem Durchgang.

Aufgabe dieses Versuches war, festzustellen, ob durch einen, in bestimmten Zeitabständen sich regelmäßig wiederholenden Wechsel des H<sub>2</sub>: CO-Verhältnisses im Sygas bei der Mitteldrucksynthese andere Reaktionsverhältnisse aufkommen, als bei normalem Betrieb.

Als Versuchsofen diente Ofen 2 (34 mm-Röhrenofen mit sternförmig eingesetzten Wärmeleitblechen), dessen Normalbelastung bei einem Ofenvolumen von 206 Ltr. 20,6 Nm<sup>3</sup>/h betrug.

Der eingefüllte Kontakt war ein auf Röstgur gefällter 2 - 3 mm Normal-Kobalt-Mischkontakt der Katorfabrik.

Als Sygas diente für den Normalbetrieb das ND-Sygas der RB, für den Wechselbetrieb wurde diesem, zur Erreichung des H<sub>2</sub>: CO-Verhältnisses von 1,75 und 2,25 einmal Wassergas und dann H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zugesetzt.

Durchführung des Versuches:

Der gesamte Versuch umfaßt 2 Ofenfüllungen von gleicher Kontaktzusammensetzung, die beide unter den normalen Bedingungen, wie 7 atü Gasdruck, gerader Durchgang und Normalbelastung, jedoch mit Sygas verschiedener Zusammensetzung gefahren wurden. Das Anfahren geschah in beiden Fällen unter Verwendung von Restgas RB.

Der Versuch A (10. Füllg.) wurde mit Sygas betrieben, hier betrug das H<sub>2</sub>: CO-Verhältnis über die ganze Versuchsdauer von 48 Tagen 2,00. Er stellt daher den Vergleichsversuch unter normalem Sygaseinsatz dar, muß aber, aufgrund der Temperaturerhöhung von 180 auf 185°C, die nach rd. 800 Betr.-Stunden vorgenommen wurde, und zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit dem „Wechselbetrieb“ in die Abschnitte A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unterteilt werden.

In Versuch B (11. Füllg.) wurde zunächst dem Sygas im jeweiligen Abstand von 6 Stunden einmal Wassergas, dann  $H_2N_2$  u. s. w. zugegeben, sodaß ein steter, periodenweiser Wechsel im  $H_2$ : CO-Verhältnis des Sygases von 1,75 auf 2,25 aufkam. Nachdem nun unter diesen Verhältnissen bei einer Temperatur von  $180^\circ C$  etwa die gleiche CO +  $H_2$ -Menge umgesetzt war, wie bei dem Versuchsabschnitt A<sub>1</sub> (Sygas bei  $180^\circ C$ ), wurde auch hier eine Temperaturerhöhung auf  $185^\circ C$  vorgenommen und der Ofen von jetzt ab ebenfalls mit Sygas bei einem konstanten  $H_2$ : CO-Verhältnis von 2,00 gefahren. Somit ist der Versuch B, gleichfalls wie der Versuch A, in die entsprechenden Versuchsabschnitte B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> zu unterteilen.

Versuchsergebnis:

Die beilieg. Tabelle DVA Nr. 89 zeigt, daß zwischen den Versuchen A und B in allen Abschnitten keine Unterschiede im Verflüss.-Grad, wohl aber im Umsatz aufkamen. So lag der Umsetzungsgrad bei dem Versuch B, trotz jeweils gleicher Betriebstemperatur, gegenüber dem in den Versuchsabschnitten von A erreichten Umsetzungsgrad, in jedem Falle um einige Punkte höher, was aus der graphischen Darstellung (DVA Nr. 90) des Vergleiches zwischen A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> und (DVA Nr. 94) des CO +  $H_2$ -Umsatzes in dem Ges.-Betrieb beider Versuche A und B deutlich hervorgeht. Die folgende Gegenüberstellung der wichtigsten Daten der Versuche A und B läßt das gleiche Bild erkennen:

	A	B
Betr.-Stunden	- 1156	- 1255
Temperatur $^\circ C$	180-185	180-185
Gasdruck atü	7	7
Belastung $Nm^3$ Sygas/Nvol., h	0,99	0,96
CO + $H_2$ -Umsatz Vol.% <sup>+</sup>	79,1	82,8
CO + $H_2$ -Verfl.-Grad analyt.	56,3	55,8
" " " prakt.	48,4	47,6
<u>Ausbeute:</u>		
g fl. Prod./ $Nm^3$ CO + $H_2$	110,8	118,0
g Gasol. / $Nm^3$ CO + $H_2$	10,0	6,4
g Ges.-Pr./ $Nm^3$ CO + $H_2$	120,8	124,4

<sup>+</sup>Aus dem Durchschn. der Gasanalysen errechnet.

Die Versuchsabschnitte  $A_2$  und  $B_2$  wurden so gefahren, daß sie in jeder Richtung identisch waren. Sie erst lassen daher den tatsächlichen Einfluß des wechselnden Synthesegases auf den Kontakt B eindeutig erkennen. Aber auch hier zeigt der Vergleich die Richtigkeit der oben beschriebenen Feststellungen. (Siehe in beilieg. Darstellung DVA Nr.94 den  $CO + H_2$ -Umsatz nach der Temperaturerhöhung auf  $185^\circ C$ ). Besonders erwähnenswert erscheint im Hinblick auf den in beiden Abschnitten erzielten, fast gleichen Verflüssigungsgrad die Tatsache, daß die Gegenüberstellung der  $CO + H_2$ -Umsätze, ausgedrückt in  $Nm^3$ , und der Produktion in kg flüss. Prod. für beide Abschnitte eine sehr genaue Übereinstimmung ergibt:

	$A_2$	$B_2$
Betr.-Stunden	804 - 1156	886 - 1255
Temperatur $^\circ C$	185	185
Gasdruck atü	7	7
Belastung $Nm^3$ Sygas/Nvol., h	0,94	0,94
Umsatz: % d. einges. $CO + H_2$ + $Nm^3 CO + H_2$	82,2 4711	86,8 4717
Produktion: Ges.-kg fl. Prod.	680,6	674,4
$CO + H_2$ -Verfl.-Grad analyt.	56,6	55,4
" " " " prakt.	45,7	46,7
Ausbeute g fl. Prod./ $Nm^3 (CO+H_2)$	118,6	127,9

+ Aus dem Durchschn. der Gasanalysen errechnet.

Man erkennt also deutlich, daß der vorausgegangene ständige Wechsel des  $H_2 : CO$ -Verhältnisses bei  $B_2$  keine schädigende Wirkung auf die Kontaktaktivität ausübte. Das unter den gleichen Synthesebedingungen im Abschnitt  $B_2$  erzielte Ergebnis liegt etwas günstiger als im Abschnitt  $A_2$ .

Die in der Wechselperiode  $B_1$  unter Einsatz der beiden Sygase mit  $H_2 : CO = 1,75$  bzw.  $2,25$  erzielten Umsetzungen zeigen die graphische Darstellung (DVA Nr.90) und die Tabelle (DVA Nr.89). Hier tritt die schon früher erkannte Tatsache wieder deutlich in Erscheinung, daß durch Erhöhung des  $H_2$ -Gehaltes eine

Steigerung

Steigerung des Umsatzes unter gleichzeitiger Abnahme des Verflüssigungsgrades erreicht wird, bzw. die Verwendung des  $H_2$ -ärmeren Gases die entsprechend umgekehrten Erscheinungen bringt.

Produkte:

Hinsichtlich der S i e d e l a g e der Produkte konnte festgestellt werden, daß in beiden Versuchen kein nennenswerter Unterschied aufkam. (Vergl. beilieg. Tabelle DVA Nr. 89).

Im O l e f i n g e h a l t war jedoch bei Versuch B ein schwacher Rückgang um 3 - 4 Punkte im Benzin, sowie im Mittelöl zu verzeichnen. Als Ursache hierfür kann wohl eine Hydrierung der unter Einsatz des  $H_2$ -ärmeren Gases gebildeten und am Kontakt verbliebenen Produkte durch das  $H_2$ -reichere Gas angenommen werden. Ebenso bedingte das  $H_2 : CO = 2,25$  in den jeweiligen Perioden eine Bildung von sehr stark abgesättigtem Produkt.

Ofenentleerung und Aufsättigung des Kontaktes:

An beiden Ofenfüllungen wurde nach der Beendigung des Versuches keine Hydrierung vorgenommen. Die Kontakte ließen sich nach einer mehrtägigen Trocknung mit  $N_2$  unter Beibehaltung der zuletzt gefahrenen Betriebstemperatur ohne jede Schwierigkeit entleeren und zeigten auch hier kein unterschiedliches Verhalten. Ebenso kann die durch Ein- und Auswaage ermittelte Kontaktauf sättigung, die für A 109, für B 125 % bezog. auf den eingefüllten Frischkontakt betrug, als hinreichend übereinstimmend gewertet werden. Es ist daher nicht anzunehmen, daß durch den wechselnden Betrieb unter B andere Aufsättigungsverhältnisse am Kontakt eintraten als bei normalem Betrieb mit Sygas.

Zusammenfassung:

Im vorliegenden Versuch konnte erkannt werden, daß ein in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen von 6 Stunden sich regelmäßig wiederholender Wechsel des  $H_2 : CO$ -Verhältnisses im Sygas von 1,75 auf 2,25, hinsichtlich der Vergasung und somit des Verflüssigungsgrades, keine nachteiligen Auswirkungen gegenüber der Anwendung von normalem Synthesegas brachte. Der Umsatz erfuhr durch diesen Wechsel eine schwache

Steigerung

Steigerung gegenüber Normalbetrieb wodurch, da der Verflüssigungsgrad in beiden Fällen der gleiche war, in entsprechendem Maße die Ausbeute anstieg.

Der in den kurzen, 6-stündigen Zeiträumen vorgenommene Wechsel des  $H_2$  : CO-Verhältnisses scheint die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, der sich bei vollkommen gleichmäßiger Betriebsweise nach einiger Zeit durch eine ganz bestimmte Reaktionsrichtung bemerkbar macht, nicht in vollem Maße aufkommen zu lassen, wodurch die Aktivität des Kontaktes über eine längere Betriebszeit erhalten bleibt. Die Frage, wie sich ein über einem längeren Zeitraum (z.B. eine Woche) vorgenommener Wechsel auf Umsatz und Verflüssigung auswirkt, ist damit noch nicht geklärt. Ebenso gelten die vorliegenden Ergebnisse nur für den Wechsel von 1,75 auf 2,25, also für ein Gebiet, das in der Nähe des Verbrauchs-Verhältnisses liegt.



000228

D.V.A.

Nr. 90

Ofen 2 10 u. 11. Füllung. Gegenüberstellung der  $CO+H_2$ -Umsätze.

11. Füllung 1 Periode (6-stündiger Wechsel des  $H_2:CO$ -Verh., Temp. 180°)

10. Füllung 1 Periode (Normalbetrieb, Temp.: 180°)

%  $CO+H_2$  Umsatz bei vorliegendem  $H_2:CO$  im Sygas

85

2,25

80

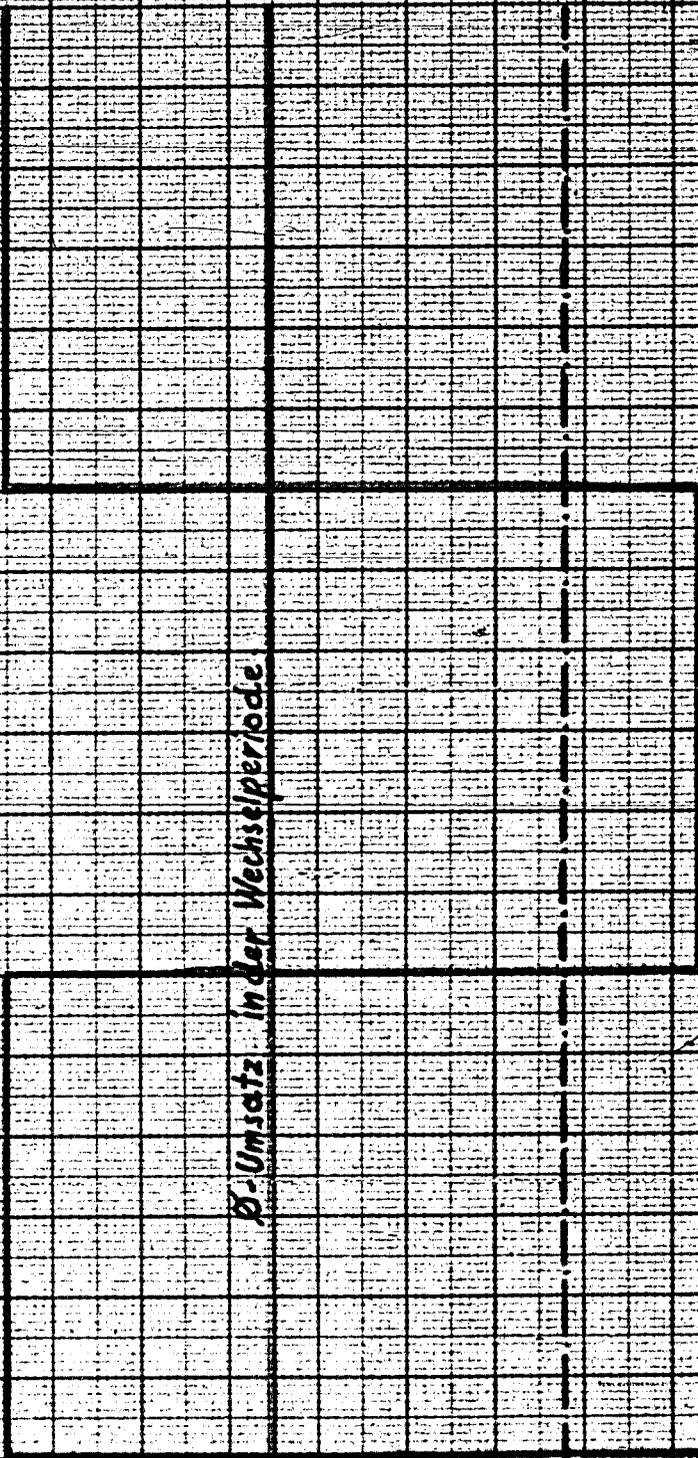
197

199

194

75

$\beta$ -Umsatz in der Wechsellperiode



25/2/42

29. 11. 42

17

9

0

000229

Ofen 2, 10. u. 11. Füllung

D.V.A.

CO + H<sub>2</sub> - Umsatz und Temperaturverlauf

Nr. 94

— 10. Füllung (Normalversuch)

--- 11. Füllung (6-stündiger Wechsel des H<sub>2</sub>:CO-Verh.)

Temperatur  
°C

185

180

% CO + H<sub>2</sub> - Umsatz

90

85

80

75

10

20

30

40

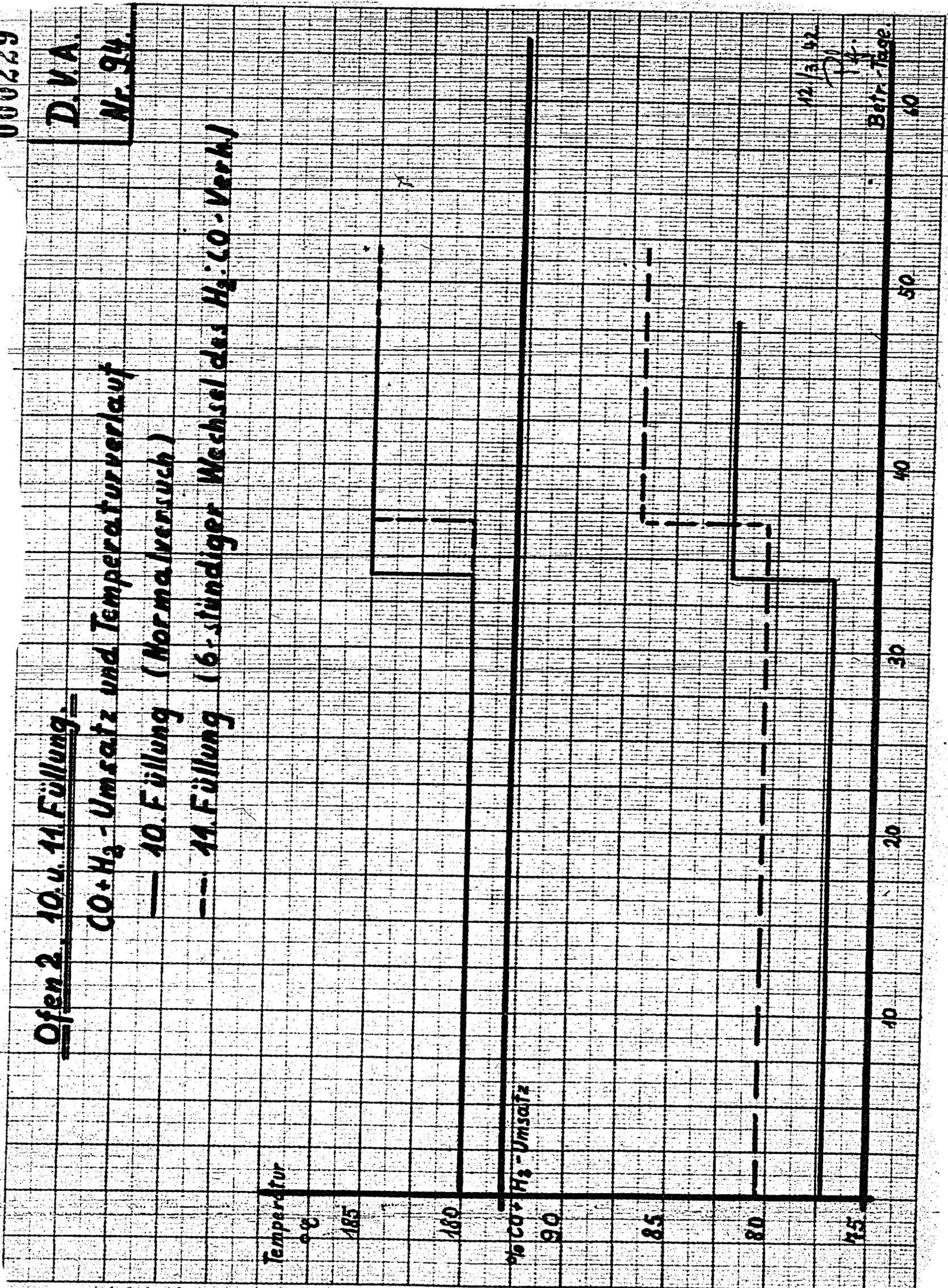
50

60

12/3.52

DK

Betr.-Zeige



large

document

2 sections

000230a

# Wechselndes H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis im Sygas

(Ofen 2. 10 u. 11. Füllung) ——— Normal-Kobalt-Mischkontakt 2-3 m

Versuchsabschnitt:	A		A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		B		B <sub>1</sub>		
	Σ-Normalbetrieb		Normalbetrieb bei 180°		Normalbetrieb bei 185°		Σ-Wechselbetrieb		Wechselbetrieb bei 180°		
Betr. Std.	1156		234 + 804		804 + 1156		1255		181 + 886		
Gasdruck atü	7		7		7		7		7		
Temperatur °C	180+185		180		185		180-185		180		
Belastung Nm <sup>3</sup> /Mval. h	0,99		0,97		0,94		0,96		0,97		
Gasanalysen	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	
	CO <sub>2</sub>	14,6	36,0	14,6	34,9	14,6	37,8	13,8	36,3	13,1	33,3
	CO	-	0,1	-	0,1	-	0,2	-	0,1	-	0,1
	O <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	H <sub>2</sub>	26,1	16,1	26,3	16,7	26,1	15,4	26,1	14,7	26,5	16,0
	CH <sub>4</sub>	32,6	25,3	32,4	26,8	32,6	22,4	32,0	21,1	32,2	23,5
	N <sub>2</sub>	0,3	6,9	0,3	6,4	0,4	7,2	0,4	8,1	0,4	7,6
	C-Z	6,3	15,5	6,3	16,0	6,2	16,4	7,6	14,6	7,7	13,4
		-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00
	H <sub>2</sub> /CO	2,01	1,53	1,99	1,61	2,02	1,46	1,99	1,44	1,97	1,48
Kontraktion φ Menge u. h	60,4		58,9		63,2		62,5		61,4		
Verbrauchs-Verhältnis	2,16		2,14		2,18		2,14		2,12		
Umsatz i. Vol. %	CO	75,5	73,7	73,7	78,0	78,0	79,0	76,6	76,6	76,6	
	H <sub>2</sub>	81,0	78,0	78,0	84,3	84,3	84,7	82,6	82,6	82,6	
	CO+H <sub>2</sub>	79,1	77,2	77,2	82,2	82,2	82,8	80,6	80,6	80,6	
Verfl.-Grad	CO	86,8	87,1	87,1	86,8	86,8	86,9	84,2	84,2	84,2	
	anal. H <sub>2</sub>	42,3	41,7	41,7	42,8	42,8	41,2	41,0	41,0	41,0	
	prakt. CO+H <sub>2</sub>	56,3	56,2	56,2	56,6	56,6	55,8	55,9	55,9	55,9	
Glt. bez. auf CO-Ums.	CO <sub>2</sub>	13,2	12,9	12,9	13,2	13,2	13,1	12,8	12,8	12,8	
	CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ausbeute: g/l. Pr./Mval. CO+H <sub>2</sub>	g Gasal	110,8	-	-	112,6	112,6	112,0	-	-	-	
	g S-Pr	10,0	-	-	-	-	6,4	-	-	-	
	g S-Pr	120,8	-	-	-	-	124,4	-	-	-	
Siedelage:	-200° C	38	-	-	-	-	35	-	-	-	
	(n. Engler) 200-320° C	29	-	-	-	-	29	-	-	-	
	>320° C	32	-	-	-	-	36	-	-	-	
Wefingeh.:	-200° V.2%	15	-	-	-	-	12	-	-	-	
	(S. P. L.) 100-320° V.2%	5	-	-	-	-	-	-	-	-	

A3 297x420 mm

Die mit gleicher Farbe eingerahmten Zahlen sind jeweils zu vergleichen.

000230a

Wechselndes H<sub>2</sub>:CO-Verhältnis im Sygas

230 b  
D.V.A. Nr. 89

(Ofen 2, 10 u. 11. Füllung. ——— Normal-Kohalt-Mischkontakt 2-3 m.)

A <sub>1</sub> Normalbetrieb bei 180°		A <sub>2</sub> Normalbetrieb bei 185°		B Σ-Wechselbetrieb		B <sub>1</sub> Wechselbetrieb bei 180°		B <sub>1a</sub> Wechselbetrieb Periode m. CO-Zus.		B <sub>1β</sub> Wechselbetrieb Periode m. H <sub>2</sub> -Zus.		B <sub>2</sub> Vergl.-Norm-Betrie bei 185°	
234 + 804		804 + 1156		1255		181 + 886		181 + 886		181 + 886		886 + 1255	
%		%		%		%		%		%		%	
180		185		180-185		180		180		180		185	
0,9%		0,9%		0,9%		0,9%		0,9%		0,9%		0,9%	
Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas	Sygas	Restgas
146	34,9	146	37,8	13,8	36,3	131	33,3	126	31,8	135	34,8	144	42,0
-	0,1	-	0,2	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
263	16,7	261	15,4	261	14,7	243	16,0	251	21,6	239	10,5	241	12,3
524	26,8	526	22,4	520	27,1	522	23,5	506	23,9	539	22,1	516	16,4
0,3	6,4	0,4	7,2	0,4	8,1	0,4	7,6	0,4	5,6	0,4	9,9	0,4	9,2
4,3	15,0	6,2	16,4	3,6	19,6	7,8	19,4	2,2	12,0	3,3	21,8	3,4	19,9
-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	1,00
199	1,61	2,02	1,46	1,99	1,44	1,97	1,48	1,84	1,11	2,25	2,20	1,88	1,33
589		632		625		614		586*		619*		605	
214		218		214		212		204		226		211	
737		782		780		766		684		832		831	
33,0		843		847		826		800		837		857	
37,2		832		82,8		805		787		835		848	
871		868		869		872		850		829		839	
41,7		428		41,2		41,0		45,2		41,0		41,9	
56,2		566		558		559		582		538		559	
-		454		446		-		-		-		467	
12,9		132		12,1		12,8		10,5		11,1		13,8	
-		-		-		-		4,6		-		2,3	
-		112,6		112,0		-		-		-		121,9	
-		-		6,4		-		-		-		-	
-		-		124,4		-		-		-		-	
-		-		35		-		-		-		-	
-		-		29		-		-		-		-	
-		-		36		-		-		-		-	
-		-		12		-		-		-		-	

\* Farbe eingerahmten Zahlen sind jeweils zu vergleichen.

\* Kontr. n. N<sub>2</sub>

Herrn Dr. K a l k .

Eingang: 21.3.42  
Lfd. Nr.: 387  
Beantw.:

Betr.: CO-Hydrierung bei stetem Wechsel von H<sub>2</sub>: CO im Synthesegas.

Bei unseren Olefinsyntheseversuchen haben wir die Beobachtung gemacht, daß bei schwankendem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im einzusetzenden Wassergas Reaktionsgleichgewichts-Verschiebungen aufkommen, die

- a.) bei ansteigendem Wasserstoffpartialdruck höheren Umsatz, stärkere Vergasung und geringere Olefinbildung und
- b.) bei ansteigendem Kohlenoxydpartialdruck geringeren Umsatz, geringere Vergasung und stärkere Olefinbildung

verursachen können.

Nach alledem wurde von uns klar erkannt, daß nichts vorteilhafter für eine Wassergaskreislaufsynthese ist, als ein konstantes H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Wassergas, z.B. 1,25.

In Erkenntnis dieser Tatsache wurden von uns auf Anordnung von Herrn Dr. H a g e m a n n Versuche über den Einfluß des wechselnden H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses im Synthesegas unter Mitteldruck im geraden Durchgang durchgeführt, wobei wir entgegen der obigen Erkenntnis im Bereich des stöchiometrischen Verbrauchsverhältnisses von CO u. H<sub>2</sub> folgende Feststellung machen konnten:

- 1.) Bleibt das Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO im Synthesegas mit rd. 20 % Inerten über die Dauer eines Versuches von rd. 4 Wochen konstant bei 2,0, so beträgt bei normaler Belastung (1 Nm<sup>3</sup> Sygas/10 Ltr. Kontakt) unter einem Druck von 7 atü, bei einer Temperatur von 180°C der CO + H<sub>2</sub>-Umsatz 77,2 %.
- 2.) Wechselt man aber das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis des Synthesegases stetig im Bereich des Verbrauchsverhältnisses (rd. 2,00) 6-stündlich zwischen 1,75 u. 2,25, dann beträgt hierbei, unter sonst genau denselben Bedingungen wie zuvor, der CO + H<sub>2</sub>-Umsatz 80,5 % und liegt so um 3,3 Punkte = 4,3 % höher.

In beiden Fällen aber wurde der gleiche Verflüssigungsgrad erzielt.

Diese von uns gemachte Feststellung - höherer Umsatz bei wechselndem  $H_2/CO$ -Verhältnis im Sygas - ist damit zu erklären, daß der Wechsel des  $H_2/CO$ -Verhältnisses ein bestimmtes Reaktionsgleichgewicht nicht aufkommen läßt und so vielleicht auch bestimmte Ermüdungserscheinungen des Kontaktes durch den dauernden Wechsel verhindert.

Nach Rücksprache mit Herrn Dr. H a g e m a n n am 14.3.42 soll diese Feststellung durch weitere Versuche erhärtet werden. Wir wollen darum einen gleichen Versuch wie oben unter Normaldruck betreiben, um hierdurch gegebenenfalls zu einer längeren Lebensdauer des Kontaktes in der Normaldrucksynthese zu kommen, als diese nach dem heutigen Stand (etwa 4 - 6 Wochen bis zur ersten Zwischenbelegung) erreicht wird.

Ich bringe Ihnen diese von uns gemachte Feststellung schon jetzt zur Kenntnis mit der Bitte zu prüfen, inwieweit diese Art der  $CO$ -Hydrierung patentfähig ist, gegebenenfalls aber mit einer Anmeldung so lange zu warten, bis die beabsichtigten Versuche in der Normaldrucksynthese durchgeführt sind.



Ddr.: Hg.