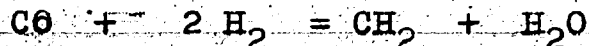
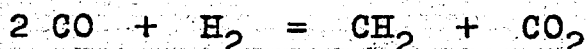


Es ist bekannt, daß an Kobaltkontakten die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen sich nach der Gleichung vollzieht:

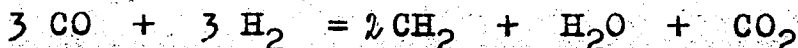


Als Ausgangsgasgemisch nimmt man deshalb eines, in dem die beiden Komponenten in dem Verhältnis  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1 : 2$  stehen.

Für Eisenkontakten wird die Umsetzungsgleichung meist angegeben:



Es zeigt sich allerdings in der Praxis, daß die Umsetzung sich gar nicht an diese Formel hält und daß dem praktischen Verhalten vielmehr die Gleichung



weitgehend gerecht wird.

Es kann nun unter gewissen Umständen auch zweckmäßig sein, einen Eisenkontakt statt mit einem Gasgemisch  $\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$  oder  $1:1$  mit einem solchen des Verhältnisses  $1:2$  zu fahren, wenn man dafür andere Vorteile, wie z.B. Geradkettigkeit des Produktes, wenig oder keine störende Nebenprodukte eintauscht.

Um für praktische Verhältnisse einen Vergleichsmaßstab zu haben, wurden nun für die verschiedenen Gasgemische und die dabei in erster Linie in Frage kommenden Umsetzungsgleichungen die g-Ausbeuten  $\text{CH}_4/\text{cbm}$ , der Kohlensäuregehalt im Abgas und die pro cbm Eingas gebildete Wassermenge berechnet.

I. Synthesegas  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ , Umsetzung  $:\text{CO}:\text{H}_2=1:2$  ( $\text{CO}+2\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ )

Eingasl 1	CO im Eingas	H <sub>2</sub>	CO-Verbrauch %	Liter	H <sub>2</sub> -Verbr. Liter	im Abgas		pro cbm Eingas	
						Lit. CO	H <sub>2</sub>	g CH <sub>4</sub>	g H <sub>2</sub> O
1000	333,3	666,7	10	33,3	66,6	300	600	20,8	26,8
			20	66,6	133,2	266,7	533,5	41,6	53,6
			30	100	200	233,3	466,7	62,4	80,4
			40	133,2	266,4	200	400	83,2	107,2
			50	166,7	333,3	166,7	333,3	104	134
			60	200	400	133,3	266,7	124,8	160,8
			70	233,2	466,4	100	200	145,6	187,6
			80	266,4	532,8	66,6	133,4	166,4	214,4
			90	300	600	33,3	66,7	187,2	241,2
			100	333,3	666,7	-	-	208	268

100000469

2463

U/4.C3

II. Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2, Umsetzung  $(\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$   
 CO:H<sub>2</sub>=1:1  
 Eingas: 1000 Liter ( 333,3 Liter CO + 666,7 Liter H<sub>2</sub>)

%	CO-Verbrauch	H <sub>2</sub> -Verbrauch	im Abgas		Liter CO <sub>2</sub>	% CO <sub>2</sub> /Abgas	pro Cbm	Eingab
	Liter	Liter	CO	H <sub>2</sub>				
10	33,3	33,3	300	633,4	11,1	1,2	13,9	8,9
20	66,6	66,6	266,7	600	22,2	2,5	27,8	17,8
30	100	100	233,3	566,7	33,3	4,0	41,7	26,7
40	133,2	133,2	200	533,3	44,4	5,7	55,6	35,6
50	166,7	166,7	166,7	500	55,5	7,7	69,5	44,5
60	200	200	133,3	466,7	66,6	10,0	83,4	53,4
70	233,2	233,2	100	433,3	77,7	12,7	97,3	62,3
80	266,7	266,7	66,7	400	88,8	16,0	111,2	71,2
90	300	300	33,3	366,7	99,9	20,0	125,1	80,1
100	333,3	333,3	-	333,3	111,1	25,0	139,0	89,0

III. Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2, Umsetzung CO:H<sub>2</sub> = 2:1 (2CO + H<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>)  
 Eingas: 1000 Liter ( 333,3 Liter CO + 666,7 Liter H<sub>2</sub>)

10	33,3	16,65	300	650	16,7	1,7	10,4	-
20	66,6	33,3	266,7	633	33,3	3,6	20,8	-
30	99,9	50	233,3	617	50	5,6	31,2	-
40	133,2	66,6	200	600	66,6	7,7	41,7	-
50	166,7	83,3	166,6	584	83,3	10,0	52,0	-
60	200	100	133,3	567	100	12,5	62,5	-
70	233	116,6	100	550	116,6	15,2	73,0	-
80	266	133,3	66,7	533	133,3	18,2	83,2	-
90	300	150	33,3	517	150	21,4	93,7	-
100	333,3	166,7	-	500	166,7	25,0	104	1

Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1

100000470

2403

0/4.C3

IV. Umsetzung CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2 ( CO + 2H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O )

Eingas : 1000 Liter ( 500 Liter CO + 500 Liter H<sub>2</sub> )

CO Verbrauch %	Liter	H <sub>2</sub> Verbrauch Liter	im Abgas Liter			% CO <sub>2</sub> / Abgas	pro cbm Eingas	
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		g CH <sub>4</sub>	g H <sub>2</sub> O
10	50	100	450	400	--	--	31,25	40,2
20	100	200	400	300	--	--	62,5	80,4
30	150	300	350	200	--	--	93,75	120,6
40	200	400	300	100	--	--	125	160,8
50	250	500	250	---	--	--	156,25	200,8

V. Umsetzung CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1 ( 3CO + 3 H<sub>2</sub> = 2 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O )

Eingas : 1000 Liter ( 500 Liter CO + 500 Liter H<sub>2</sub> )

10	50	50	450	450	16,7	1,8	20,8	13,4
20	100	100	400	400	33,4	4,0	41,6	26,8
30	150	150	350	350	50	6,7	62,4	40,2
40	200	200	300	300	66,7	10	83,2	53,6
50	250	250	250	250	83,4	14,3	104	66,8
60	300	300	200	200	100	20	124,8	80,4
70	350	350	150	150	116,7	28	145,6	93,8
80	400	400	100	100	133,3	40	166,4	107,2
90	450	450	50	50	150	60	187,2	120,3
100	500	500	--	--	166,7	100	208	133,6

VI. Umsetzung CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1 ( 2 CO + H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> )

Eingas : 1000 Liter ( 500 Liter CO + 500 Liter H<sub>2</sub> )

10	50	25	450	475	25	2,6	15,6	--
20	100	50	400	450	50	5,55	31,2	--
30	150	75	350	425	75	8,83	46,8	--
40	200	100	300	400	100	12,5	62,4	--
50	250	125	250	375	125	16,7	78	--
60	300	150	200	350	150	21,4	93,6	--
70	350	175	150	325	175	26,9	109,2	--
80	400	200	100	300	200	33,3	124,8	--
90	450	225	50	275	225	40,9	140,4	--
100	500	250	--	250	250	50	156	--

+ 4 i

Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1

100000471

VII. Umsetzung  $CO : H_2 = 1 : 1$  (  $3 CO + 3 H_2 = 2 CH_2 + CO_2 + H_2O$  )  
 Eingas : 1000 Liter ( 666,7 Liter CO + 333,3 Liter H<sub>2</sub> )

CO-Verbrauch %	Liter	H <sub>2</sub> Verbrauch Liter	im Abgas CO	Liter H <sub>2</sub>	Liter CO <sub>2</sub>	%CO <sub>2</sub> / Abgas	pro cbm Eingas g CH <sub>2</sub>	g H <sub>2</sub> O
10	66,67	66,67	600	266,7	22,2	2,5	27,8	17,8
20	133,3	133,3	533,3	200	44,4	5,7	55,5	35,7
30	200	200	466,7	133,3	66,6	10	83,3	53,5
40	266,6	266,7	400	66,7	88,8	16	111	71,4
50	333,3	333,3	333,3	--	111	25	139	89,2

VIII. Umsetzung  $CO + H_2 = 2 : 1$  (  $2 CO + H_2 = CH_2 + CO_2$  )  
 Eingas : 1000 Liter ( 666,7 Liter CO + 333,3 Liter H<sub>2</sub> )

10	66,7	33,33	600	300	33,3	3,3	20,8	--
20	133,3	66,66	533,3	266,7	66,7	7,7	41,7	--
30	200	100	466,7	233,3	100	12,5	62,5	--
40	266,7	133,3	400	200	133,3	18,2	83,3	--
50	333,3	166,7	333,3	166,7	166,7	25	104	--
60	400	200	266,7	133,3	200	33,3	125	--
70	466,7	233,3	200	100	233,3	43,7	145,7	--
80	533,3	266,7	133,3	66,7	266,7	57,2	167	--
90	600	300	66,7	33,3	300	75	187,5	--
100	666,7	333,3	--	--	333,3	100	208	--

Bevor wir auf die Diskussion der Tabellen eingehen, geben wir in Tabelle IX einen Ueberblick über Versuchsergebnisse, die mit einem mit MgO und Alkali aktivierten Fe-Cu-Kieselgur-Kontakt (Fi 1263) erhalten wurden. Denn soviel läßt sich ohne weiteres aus den obigen Tabellen erkennen: über die Abhängigkeit des CO-Umsatzes von der Temperatur und Belastung sagen sie nichts aus. Es wird deshalb immer Sache des Experiments bleiben, festzustellen, welche Temperatur bei einer bestimmten Kontaktbelastung notwendig ist zur Erzielung eines bestimmten CO-Umsatzes.

Kontaktbelastung mit Sy. Gas CO:H <sub>2</sub> =1:1	Tabelle IX	210°	220°	230°	240°	245°	250°	260°	270°
240 : 1	%CO - Verorauch	-	26	41	50	-	71	-	-
480 : 1		11	19	32	-	41	-	-	-
720 : 1		-	13	19	25	-	36	45	56
960 : 1		5	8	16	23	-	30	-	-
2400 : 1		-	3	6	11	-	14	-	-
240 : 1	% CO <sub>2</sub> / Abgas	-	6	13	18	-	29	-	-
480 : 1		2,4	4,3	8,6	-	11,5	-	-	-
720 : 1		-	2,8	4,2	6,1	-	10,5	15,3	18,2
960 : 1		1	1,7	3,6	5,8	-	7,7	-	-
2400 : 1		0,7	0,8	1,4	2,6	-	3,1	-	-
240 : 1	g Ausbeute/ Ncbm	-	56	89	102	-	111	-	-
480 : 1		10	42	58	-	64	-	-	-
720 : 1		-	29	34	45	-	57	73	80
960 : 1		4	10	27	43	-	53	-	-
2400 : 1		-	-	8	12	-	16	-	-
240 : 1	% Paraffin 320° im Primärprod.	-	72	72	67	-	-	-	-
480 : 1		10	74	75	75	74	-	-	-
720 : 1		-	85	80	74	-	64	52	40
960 : 1		-	-	73	74	-	64	-	-
2400 : 1		-	-	68	59	-	50	-	-

Kommen wir nun auf unsere früheren Tabellen zurück, so besagt ihr wesentlicher Inhalt, daß, unter der Voraussetzung, daß sich die Umsetzung von CO + H<sub>2</sub> immer im selben Verhältnis d.h. nach der gleichen Gleichung vollzieht, für gleichen Co-Umsatz immer die gleichen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ( und an CO<sub>2</sub> / Abgas und g H<sub>2</sub>O/Ncbm erhalten werden müssen, unabhängig von Temperatur und Belastung. Daß der praktische Befund mit dieser Forderung einigermaßen in Einklang steht, zeigen folgende Zahlen, die aus den Kurven obiger Versuchsergebnisse abgelesen wurden.

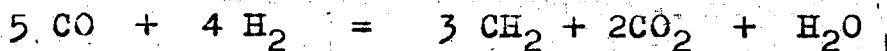
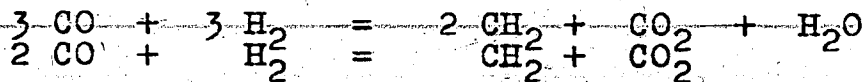
100000473

2463

U/4 C3

Kontaktbelastung	Temp.	% CO-Umsatz	g fl.+feste KW/ cbm Sy. gas
Theorie	---	30	Umsetzung CO:H <sub>2</sub> =1:1 62,4 Umsetzung CO:H <sub>2</sub> =2:1 46,8
240 : 1	223	30	66
480 : 1	230	"	57
720 : 1	244	"	51
960 : 1	249	"	53
Theorie	---	40	Umsetzung CO:H <sub>2</sub> = 1:1 83,2 Umsetzung CO:H <sub>2</sub> = 2:1 62,5
240 : 1	231	40	86
480 : 1	240	"	68
720 : 1	254	"	64

Sieht man zunächst einmal von den Ausbeutewerten für die schwächste Kontaktbelastung ab, so stimmen die übrigen Werte recht gut untereinander überein, zeigen aber beträchtliche Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Zahlen. Dies spricht dafür, daß die Umsetzungen nach anderen Gleichungen ablaufen. Rechnet man z.B. mit einer kombinierten Gleichung



so errechnet sich hieraus für einen 30 %igen CO-Umsatz eine Ausbeute von 56 g/Ncbm, wie es auch tatsächlich gefunden wird, Für einen CO-Verbrauch von 40% ergäbe sich 75 g/Ncbm, während die wirkliche Umsetzung aber nach der Gleichung  $2 \text{ CO} + \text{ H}_2 = \text{CH}_2 + \text{ CO}_2$  sich vollzieht. Beachtenswert ist aber, daß bei schwacher Kontaktbelastung die Umsetzung sich in dem gleichen CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis abspielt, wie es dem Kontakt angeboten wird.

Man kann nun hier gleich die Frage anschließen, wie steht es überhaupt mit der Umsetzung eines Synthesegases/ z.B. CO:H<sub>2</sub>= 1:1? Wird dieses immer im gleichen Verhältnis umgesetzt oder ändert sich das auch z.B. mit der Temperatur? Mit Hilfe einer Faustregel, die man auch aus obigen Tabellen entnehmen kann, kann man diese Frage leicht beantworten.

100000474

**Faustregel:**

Wird das Synthesegas in dem gleichen Verhältnis umgesetzt, in dem es dem Kontakt angeboten wird, so ist angenähert

$$2 \times \%CO\text{-Umsatz} = g \text{ Ausbeute/Ncbm}$$

Ist dagegen das Umsetzungsverhältnis ein anderes, so ergeben sich andere Faktoren

Synthesegas CO : H <sub>2</sub>	Umsetzung im Verhältnis CO:H <sub>2</sub>	Faustregel
1 : 2	1 : 2	2 x CO-Umsatz = Ausbeute/Ncbm
	1 : 1	1,5x " " " "
	2 : 1	1 x " " " "
1 : 1	1 : 2	3 x " " " "
	1 : 1	2 x " " " "
	2 : 1	1,5x " " " "
2 : 1	1 : 1	3 x " " " "
	2 : 1	2 x " " " "

Kehren wir nun wieder zu unserer Frage nach der Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses von der Temperatur zurück, so brauchen wir nur für einen Fall bei verschiedenen Temperaturen den Quotienten aus Ausbeute/Ncbm und CO-Umsatz zu bilden. Diese Zahlen entnehmen wir z.B. unserer Tabelle für die Belastung 720:1.

g Ausbeute/ Ncbm	220° 29	230° 34	240° 45	250° 57	260° 73	270° 80
CO - Umsatz	13	19	25	36	45	56
Quotient :	2,2	1,8	1,8	1,6	1,6	1,4

Man erkennt also deutlich eine Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses von der Temperatur. Je mehr die Temperatur ansteigt, umso mehr nähert sich das Umsetzungsverhältnis von anfangs CO:H<sub>2</sub> = 1:1 dem von CO:H<sub>2</sub> = 2:1. Von praktischer Bedeutung ist diese Erkenntnis für ein Stufenverfahren, bei dem man bei höherer Kontaktbelastung nicht die Temperatur beliebig hoch steigern kann, ohne Gefahr zu laufen, daß ein Gas ganz anderer Zusammensetzung den Ofen verläßt als vorne eingetreten war.

100000475

Das Verhältnis  $CO:H_2$ , in dem sich die Umsetzung vollzieht, ist nun aber scheinbar nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern, so weit sich bis jetzt erkennen läßt, auch von der Art des Anfahrens. Während es bei Reproduktionsversuchen häufiger vorkam, daß selbst bei gleichem Kontakt zur Erzielung des gleichen CO-Umsatzes eine Temperaturverschiebung um einige Grad in Frage kam, trat bei der Untersuchung des genannten Kontaktes Fi 1263 bei einer Belastung von 240:1 und einem Synthesegas  $CO:H_2=1:2$  eine erstaunlich große Differenz auf, die weit über das übliche zulässige Maß hinausging.

	210		220		225	230	235
	V. 508	V. 536	V. 508	V. 536	v/508	V. 536	V. 508
% CO-Umsatz	10	40	25	47	28	69	55
g Ausbeute/ Ncbm	11	57	31	61	34	68	56
<u>g Ausb./Ncbm</u>	1,1	1,4	1,2	1,3	1,2	1,0	1,0
% CO-Umsatz							

Man erkennt mit Hilfe der Faustregel, daß der Versuch 508 das verwendete Synthesegas  $CO:H_2=1:2$  im Verhältnis  $CO:H_2 = 2:1$  umsetzt, während Versuch 536 dies erst bei höheren Temperaturen (ab  $230^\circ$ ) tut, nachdem der Kontakt zunächst das Gas im Verhältnis  $CO:H_2 = 1:1$  umsetzte. Warum dieses eigenartige Verhalten eintritt, ist nicht geklärt. Es ist aber beachtenswert, daß der Versuch 508 mit Oelumlauflheizung gefahren wurde und sich also so benahm, wie der andere Versuch bei höherer Temperatur. Partielle Ueberhitzungen scheinen hier trotz Oelumlaufl nicht ausgeschlossen, wofür auch andere Versuche in solchen Oefen sprechen.

Zum Schlusse geben wir noch eine Tabelle über die Zusammensetzung des Primärproduktes und die Verschiebung der Siedegrenzen mit der Synthesetemperatur. Als Beispiel dienten Durchschnittswerte aus 5 Versuchen, die mit einer Belastung von 720 : 1 mit einem Synthesegas  $CO:H_2 = 1:1$  gefahren wurden.

Siedegrenzen	220	230	240	250	260	270
- $195^\circ$	5	7	10	16	25	36
195 - $250^\circ$	2	4	6	9	12	13
250 - $320^\circ$	8	9	10	11	11	11
320 - $450^\circ$	15	18	20	21	21	19
$450^\circ$	70	62	54	43	31	21
> $320^\circ$	85	80	74	64	52	40

*Handwritten signature/initials*

*Handwritten signature/initials*



Um für spätere Versuche Vergleichsmöglichkeiten zu haben, geben wir nachstehend noch Daten der Paraffinfraktion <sup>(320-450°C)</sup> die für die Oxydationsfähigkeit von Bedeutung sein können:

% - Olefingehalt

Kontaktbelastung	220°	230°	240°	250°	260°	270°
240 : 1	33	33	32	33	-	-
480 : 1	37	37	-	-	-	-
720 : 1	38	35	35	33	33	29
960 : 1	-	38	36	32	35	-
2400 : 1	-	38	37	39	-	-

% - Alkoholgehalt

240 : 1	20	17	9	5	-	-
480 : 1	26	22	-	-	-	-
720 : 1	23	11	12	12	5	4
960 : 1	-	20	15	8	3	-
2400 : 1	-	-	-	-	-	-

% - Geradkichtigkeit

240 : 1	79	84	80	82	-	-
480 : 1	74	82	79	-	-	-
720 : 1	81	78	80	75	76	67
960 : 1	-	82	78	-	-	-
2400 : 1	-	80	81	77	-	-

Um sich über die Leistungsfähigkeit unseres Eisen-Kupfer-Magnesiumoxyd-Kalium-Kieselgur-Kontaktes eine Vorstellung machen zu können, geben <sup>zu</sup> anschließend als letzte Tabelle die Raumzeitausbeuten in kg/Tag/Liter Kontaktraum, ausgerechnet auf Grund der Ausbeutezahlen von Seite 5. Es sei dabei daran erinnert, daß für Kobalt die entsprechende Zahl 0,32 ist. (Ansetzung 100 : 1)

240 : 1	5,76 Cbm/Tag	0,32	0,51	0,59	0,64	-	-
480 : 1	11,52 "	0,48	0,67	-	-	-	-
720 : 1	17,28 "	0,50	0,59	0,78	0,99	1,2	1,4
960 : 1	23,05 "	0,23	0,62	0,99	1,22	-	-
2400 : 1	57,6 "	-	0,46	0,69	0,92	-	-

*Me*  
15.5.42.

BAG

10000477  
A. get

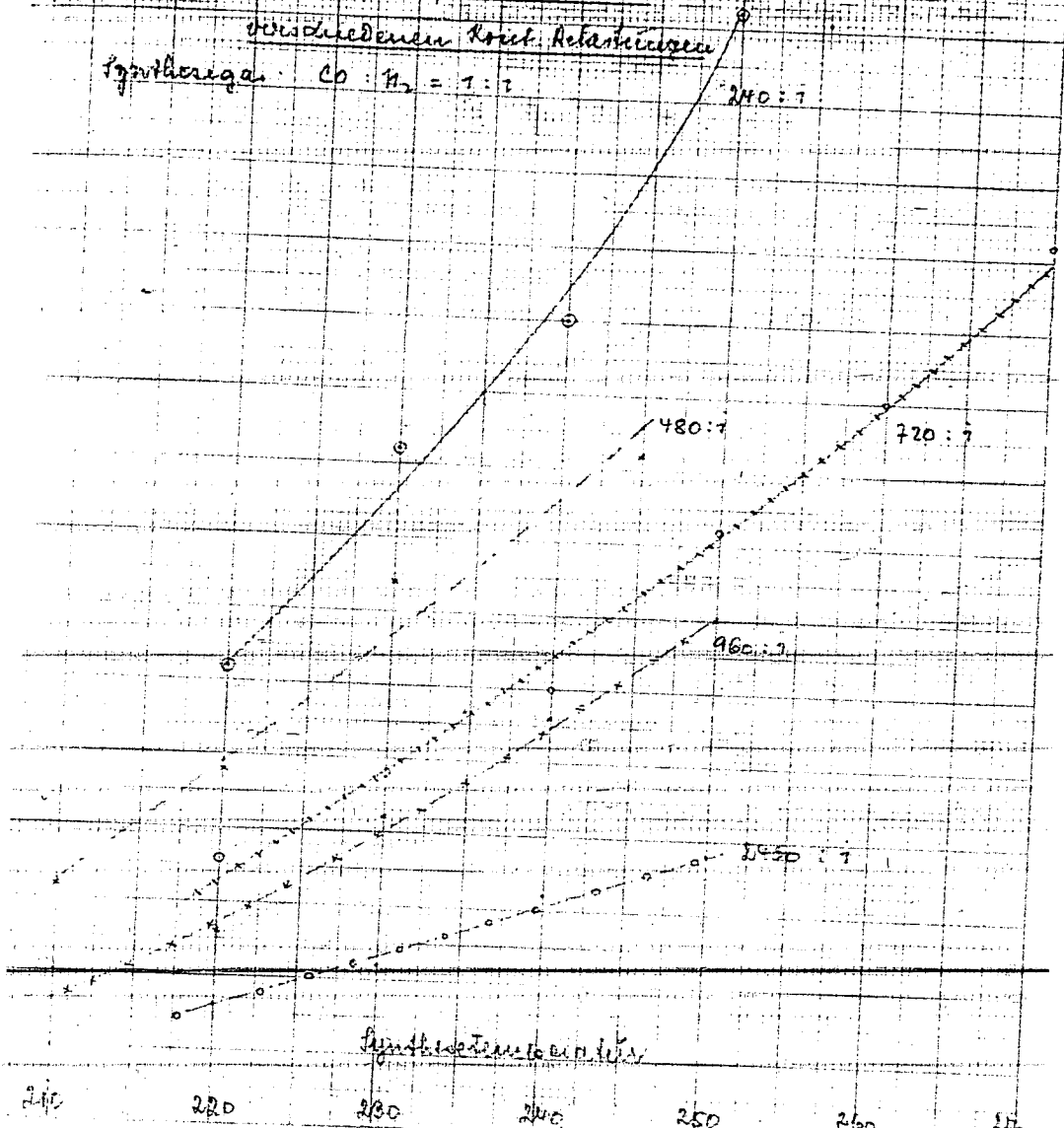
% CO-Messung

2400

03

Abhängigkeit des CO-Messwertes von  
der Synthesekammertemperatur bei  
verschiedenen krit. Reaktionszeiten

Synthesega. CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1

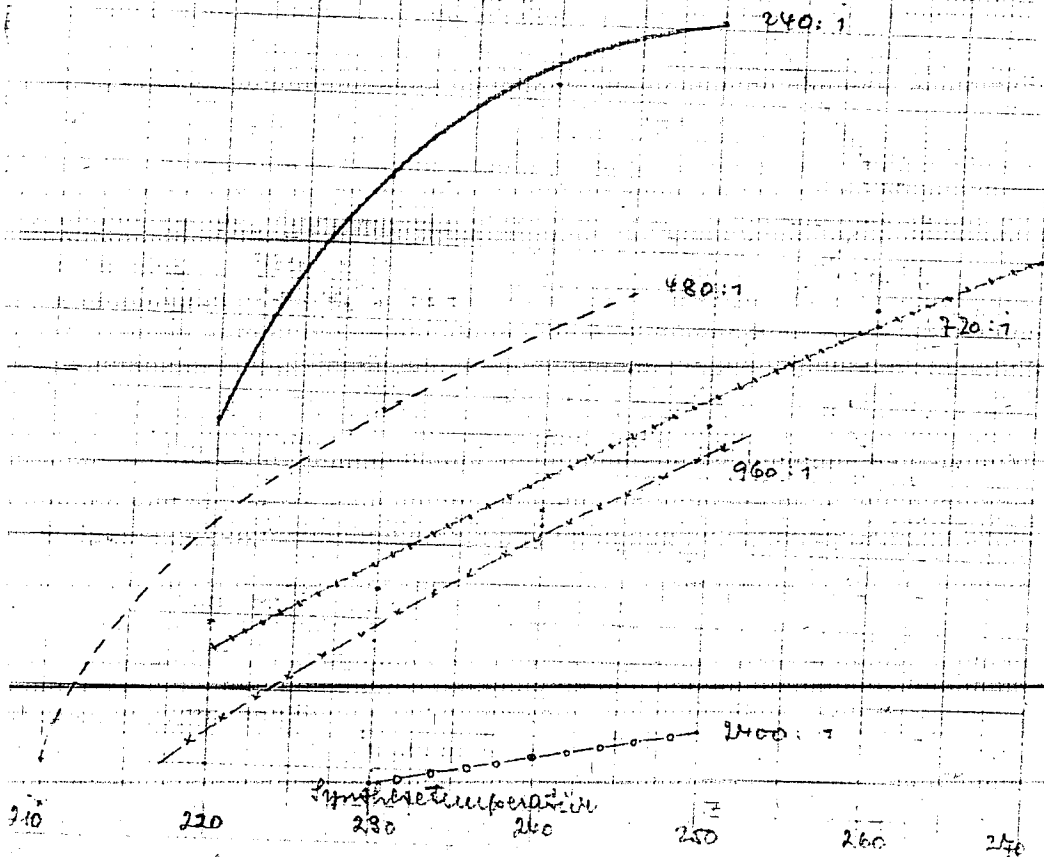


Abhängigkeit der Arbeit  $Nm^3$  von der

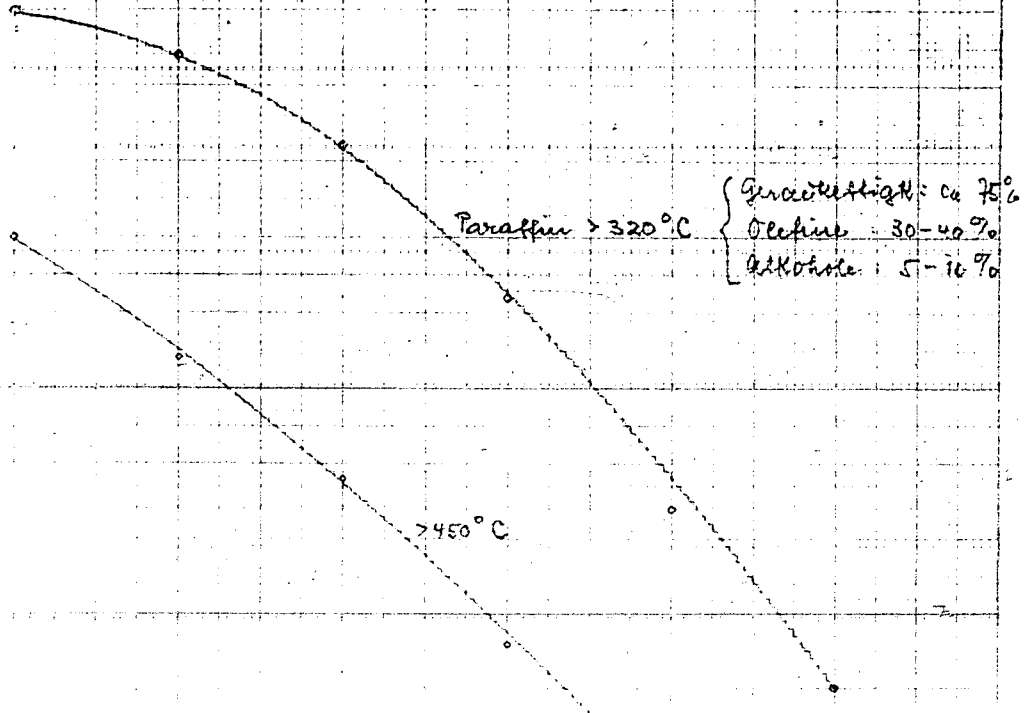
Luft /  $Nm^3$

$T_g$ -Temperatur der versetzten Kohlen-  
belastungen.

$T_g$ -Gas  $CO : H_2 = 1 : 1$

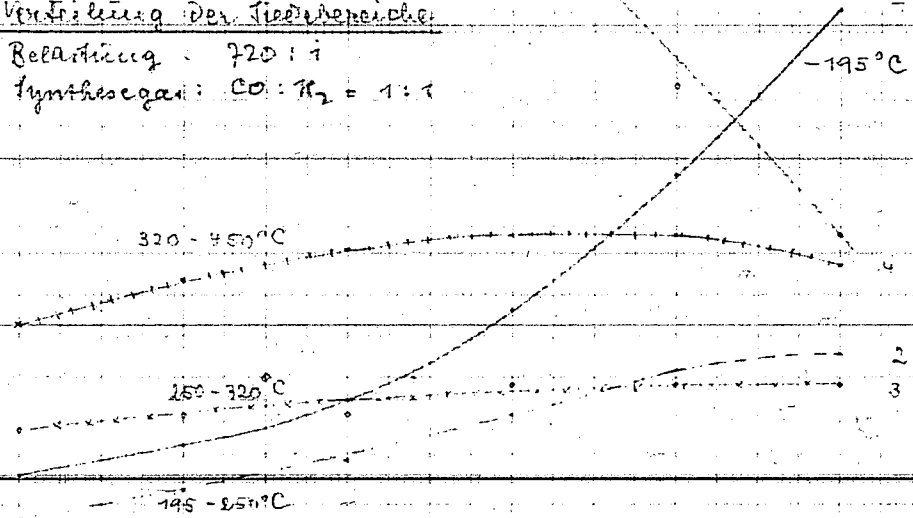


... Brennstoffwert



Verteilung des Tieftemperaturbereichs

Belastung: 720 : 1  
Synthesegas: CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1



Synthesetemperatur

220      230      240      250      260      270

100000478

BAG Target

2463 - (0,14) (0,3)

210

g Ckz / m<sup>3</sup> Sy Gas

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2

bei der Umsetzung im Verhältnis .....

CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2

CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1

CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1

% CO - Umsatz

10

20

30

40

50

60

70

80

90

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

100006479

BAG Targit  
2463 - 0/4. L3

$\frac{g \text{ CO}_2}{m^3 \text{ Gas}}$

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

Synthesegas  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$

bei der Mischung mit Verhältnis .....

$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$

$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$

$\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 5$

% CO-Menge

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

100000450

g  $\text{CH}_4$  / m<sup>3</sup> Syn-Gas

Synthesegas  $\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1$

bei der Mischung im Verhältnis .....

$\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1$

$\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$

$\frac{1}{2}$  CO-Mischung

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

