

8. 116

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY

AND ITS REGISTERED NUMBER IS

P G/21585/NID

NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE
ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS
SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK
RECORD OR ON A SEPARATE SHEET OF PAPER,
QUOTING THE REGISTERED NUMBER.

Über orientierende Versuche zur Herstellung von Benzin
aus Wassergas bei gewöhnlichem Druck.

(Nach Versuchen von Fr. Fischer).

Über orientierende Versuche zur Herstellung von Benzol
aus Wassergas bei gewöhnlichem Druck.

(Nach Versuchen von Fr. Fischer).

In Heft 7 der Brennstoff-Chemie vom 1.4.1926

veröffentlichen F. Fischer & Tropsch Versuche über die Gewinnung gasförmiger, flüssiger und fester Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck und Temperatur unter 2700, ohne nähere Angaben über Umsatz und Ausbeute zu machen. Da die Verfasser an ihre Beobachtungen sehr weitgehende wirtschaftliche Folgerungen bezügl. einer evtl. großtechnischen Durchführung des Verfahrens knüpfen, erschien es angezeigt, die Versuche einer Nachprüfung zu unterziehen.

Als Gasgemisch benutzten wir das Frischgas der Methanolfabrik (bestehend aus etwa 30 % CO, 66 % H₂ und 4 % CH₄ und H₂) das, bevor es in den Ofen gelangte, noch durch A-Kohle und durch mit flüssiger Luft gekühlte Kondensationsgefäße geleitet wurde, damit Reste von CO₂, CH₄ und sonstige noch vorhandene Verunreinigungen nicht in den Ofen gelangen konnten. Daraus dem Ofen austretende Gas ging durch eine Reihe von verschieden stark gekühlten Vorlagen ins Freie wurde also nur ein einziges Mal über den Kontakt geleitet. Gearbeitet wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 Liter pro Stunde bei einem Kontaktvolumen von 30 ccm. Die Temperaturmessung erfolgte mittels Thermoelement, dessen Lötstelle sich ungefähr in der Mitte der Kontaktschicht befand.

Es wurden vier verschiedene Kontakte benutzt, bestehend bei Vers. I aus gleichen Teilen von Kupferoxyd und rotem Eisenoxyd (puriss. Kahlbaum) (gemischt, angefeuchtet, getrocknet, gepreßt).

Bei Vers. II. aus 40 g Kobaltoxyd (aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ durch Glühen) und 30 g Chromsäure (vermischt, angefeuchtet, getrocknet, gepreßt).

Bei Vers. III aus gleichen Teilen Eisen- und Kobaltoxyd (vermischt, angefeuchtet und gepreßt).

Bei Vers. IV aus gleichen Teilen Zinkoxyd, Chromsäure und Mangan-Karbonat (Methanolkontakt No. 1373).

II.

Versuch I.

Der Kontakt wurde bei 350° 4 Stunden lang mit Wasserstoff reduziert, danach wurde auf Frischgas umgestellt. Versuchsdauer 16 Stunden, Temperatur 270° .

Ergebnis: In der ersten Vorlage kondensierte sich Wasser. Benzingeruch war nicht wahrnehmbar. In dem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß hatte sich ein weißes Produkt abgeschieden, schon äußerlich als CO_2 erkennbar. Es wurde in zwei Behältern vergast.

Analysen:	Behälter I	Behälter II
CO_2	75.- %	99,9 %
CO	1,6	
H_2	1,-	
CH_4	4,2	
H_2	18,-	

Es hatte sich also nur Wasser und Kohlensäure gebildet, dazu geringe Mengen von Methan. Zwischen ausgebauten und frischen

Kontakt zeigte sich äußerlich kein Unterschied. Auch mit der Lupe konnte kein Metallglanz festgestellt werden. Der Kontakt war anscheinend nicht genügend reduziert oder durch evtl. aus den Gummischläuchen aufgenommene Schwefelverbindungen vergiftet. Deshalb wurden bei den folgenden Vers. für die Gasleitungen nur noch Kupferrohre verwendet, und außerdem die Reduktionsperiode wesentlich verlängert.

Versuch II.

Der Kontakt wurde bei 3500 16 Stunden lang mit Wasserstoff reduziert, dann auf Frischgas umgestellt.

A.

Temperatur 2700. Versuchsdauer 47 Stunden.

Ergebnis: In der ersten Vorlage (Wasserkühlung) viel H₂O. In den mit Eis-Kochsalz und NH₃ gekühlten Vorlagen geringe Mengen Eis, in letzteren nach dem Schmelzen des Eises einige Öltröpfchen. Geruch nach Benzin. In dem mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsgefäß viel Kondensat, teils fest, teils flüssig. Dieses Kondensat wurde in zwei Behältern vergast.

Analysen:	Behälter I 20 Ltr.	Behälter II 25 Ltr.
CO ₂	41,6 %	CO ₂ 85,- %
H ₂	0,2 %	H ₂ 0,4 %
CH ₄	47,8 %	CH ₄ 34,- %
H ₂	10,4 %	H ₂ 11,2 %

In 1 1/4 Std. konnten hinter Apparatur 2 Liter Gas aufgefangen werden. Analyse: CO₂ 2,6 %, CO 2,2 %, H₂ 67,2 %, CH₄ 9,- % Rest 19,2 %.

Bei 2700 läßt sich über diesen Kontakt kein Benzin gewinnen; es bildet sich CO₂ und H₂ und H₂O. Eine geringe

Spuren von Benzin sind durch Geruch wahrnehmbar. ⁹³ ~~28~~ % des CO wird umgesetzt.

B.

Temperatur 245°, Versuchsdauer 22 Std.

Ergebnis: 18 ccm H₂O, schwacher Geruch nach Benzin. Durch Eiswasser wurde 72 ccm Wasser, durch Eis-Kochsalz 72 ccm einer trüben Flüssigkeit (Wasser-Benzin) durch NH₃ wie in Eis-Kochsalz, durch Aceton-CO₂ kein Produkt, durch flüssige Luft feste und flüssige Produkte abgeschieden.

Produkte aus fl. Luft vergast - 17 Liter.

Analyse:	CO ₂	45,6 %
	CO	2,2 %
	H ₂	2,2 %
	CH ₄	44,6 %
	N ₂	5,4 %

In 13 Minuten wurden hinter der Apparatur 2 Liter Gas = 9 Ltr pro Stunde erhalten. Analyse: 0,8 CO₂, 22,6 CO, 6,2 H₂, 10,6 CH₄, 4,- N₂. Bei 245° tritt etwas Benzin (nicht meßbare Menge) auf. Es bildet sich vorzugsweise H₂O, CO₂ und CH₄.

C.

Temperatur 220°, Versuchsdauer 25 Stunden.

Ergebnis: 15 ccm H₂O, durch Eis-Kochsalz 2 ccm Flüssigkeit, die schon bei tiefer Temperatur vergaste und mit leuchtender nicht raßender Flamme brannte, durch flüssige Luft feste und flüssige Produkte.

Durch flüssige Luft erhaltene Produkt vergast = 12,5 Liter.

Page/Image
Missing

die CH_4 -Bildung weitgehend zu unterdrücken, jedoch nicht die CO_2 -Bildung, dabei wird aber auch die Benzolbildung wieder geringer. Der Umsatz, auf Benzol berechnet, beträgt jedoch im günstigsten Falle nur bis zu 1 %.

Versuch III.

Der Kontakt wurde 36 Stunden lang mit H_2 reduziert, dann auf Frischgas umgestellt.

A.

Temperatur 200° .

Es tritt keine Reaktion ein. CO -Gehalt vor dem Ofen 29,4 %, hinter dem Ofen 29 %.

B.

Temperatur 220° , Versuchsdauer 7 Tage.

Es wurde nach je 24 Stunden nur die mit flüssiger Luft gekühlten Gefäße gewechselt. Das darin enthaltene Produkt wurde analysiert und wieder vergast und zwar ließen wir das Gas zunächst durch zwei Waschflaschen mit KOH streichen und leiteten es dann durch verschiedene Kühlbäder, - Eis-Kochsalz, - NH_3 - Aceton- CO_2 , - Alkohol-flüssige Luft, Auf diese Weise erhielten wir ziemlich einheitliche Produkte wie die folgenden Analysen zeigen:

1) Fl. Luft (-133°)

25 ccm bei 270° verbrannt keine Volumabnahme.

25 ccm bei Rotglut verbrannt

auf Glycerin geleitet 25 ccm

auf KOH geleitet 2,7 ccm

(CO_2) 23,3

$$\frac{\text{angew. ccm}}{\text{gef. ccm CO}_2} = \frac{1.12}{1.-}$$

2) Alkohol (- 112°)

25 ccm Gas bei 270° keine Volumabnahme	
25 ccm bei Rotglut auf Glycerin	= 48,2
bei Rotglut auf KOH	<u>= 1,7</u>
	CO ₂ 46,5

$$\frac{\text{angew. ccm}}{\text{gef. ccm CO}_2} = \frac{25}{46,5} = \frac{11}{1,86}$$

3) Aceton-CO₂ (- 90°)

25 ccm bei 270° keine Abnahme	
25 ccm bei Rotglut auf Glycerin	= 71,-
bei Rotglut auf KOH	<u>= 2,9</u>
	CO ₂ 68,1

$$\frac{\text{angew. ccm}}{\text{gef. ccm CO}_2} = \frac{25}{68,1} = \frac{1}{2,72}$$

4) H₂g zu wenig Produkt.

5) Eis-Hochsalz : ^{gerst} vergeht nicht vollständig.

15 ccm bei 270° keine Abnahme	
15 ccm bei Rotglut auf Glycerin	= 68,-
bei Rotglut auf KOH	<u>= 1,5</u>
	CO ₂ 66,5

$$\frac{\text{angew. ccm}}{\text{gef. ccm CO}_2} = \frac{15}{66,5} = \frac{1}{4,43}$$

Wenn man die angewandten Volumina mit den gefundenen CO₂-Werten vergleicht, so ergibt sich, daß es sich bei 1), 2) und 3) um fast einheitliche Gase handeln muß, und zwar um CH₄, C₂H₂ und C₂H₄. Bei 5) muß jedoch ein Gemisch vorliegen zwischen Ethyl- und höheren Homologen.

Als flüssige Produkte blieben bei 20° zurück, aus dem mit Aceton-CO₂ gekühlten Gefäß 0,8 com. spez. Gew. 0,5831 bei 23°, aus dem mit Eis-Kochsalz und NH₃-Gefäß 1,6 com. spez. Gew. 0,7290 bei 22°. Das erstere siedet bereits bei ca. 25°, es dürfte sich wohl um Pentan gehandelt haben. Das andere Produkt mit dem höheren spezifischen Gewicht stellt zweifellos ein Gemisch dar. Die Elementaranalyse ergab 84,3 % C, 15,1 % H₂, sodaß es sich tatsächlich um Kohlenwasserstoffe handelt, und zwar solche der Methanreihe. Um nachzuweisen, daß es sich wirklich um ein Gemisch von höheren und niederen Kohlenwasserstoffen handelt, schlugen wir folgenden Weg ein: Wir benutzten mit Quecksilber gefüllte Bunte-Büretten, die miteinander durch ein Schlauchstück verbunden waren. Die erste Bürette (I) wurde mit Stickstoff gefüllt, in die zweite wurden einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingegeben. Durch Heben des Hg-Niveaugefäßes von Bürette I wird das kurze Verbindungsstück zwischen I und II ausgespült und dann eine genau gemessene Menge Stickstoff in II hinübergedrückt. Beide Büretten sind mit Wassermantel von gleicher Temperatur umgeben, sodaß die Differenz zwischen der Gesamtmenge des in II vorhandenen Gases und des von I hinübergedrückten Stickstoffes die Menge des Dampfes der vergasten Flüssigkeit ist. Das Stickstoff-Dampf-Gemisch wird nun bei Rotglut über ^{CuO} verbrannt, die Volumzunahme bestimmt, und dann die gebildete Kohlensäure durch Kalilauge absorbiert. Der Rest besteht aus der zugeführten Menge Stickstoff.

	I	II
angew. ccm N ₂	50.-	50.-
Gesamtgas in II	52,4	52,4
" n/Verbrennung	59,4	59,9
Rest	49,8	50.-
geb. CO ₂	9,4	9,9

Die gefundenen Zahlen deuten auf die Gegenwart von Butan hin. Da aber sowohl das hohe spezifische Gewicht als auch der hohe Siedepunkt dafür sprechen, daß es sich um höhere Kohlenwasserstoffe handeln muß, so wurde das öfteren Stickstoff in II geleitet, ohne die Flüssigkeit zu wechseln. Nach 6 solchen Versuchen kamen wir zu folgenden Werten:

	VII	VIII
angew. ccm N ₂	50.-	50.-
Gesamtgas in II	51,4	51,2
nach Verbrennung	64,3	65,1
Rest	49,8	49,9
CO ₂	14,3	15,1

Wir erhalten also die Zahlen für Kohlenwasserstoffe von mindestens 10 C-Atome.

Wie bereits erwähnt, lief dieser Versuch ununterbrochen 7 Tage lang. Jedoch zeigte sich, daß in den Kondensationsgefäßen sehr wenig Flüssigkeit sich kondensiert hatte, im Ganzen etwa 8 - 10 ccm, und zwar fast ausschließlich in dem Gefäß, das mit NH₃ gekühlt worden war. Das spezifische Gewicht war 0,6931 bei 22°. Die Analyse ergab: 84,32 % C, 14,9 % H₂. Die Flüssigkeit brannte zunächst mit leuchtender,

nicht ruhender Flamme, die letzten Reste zeigten allerdings starke Rußbildung. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Die geringe Ausbeute ließ darauf schließen, daß der Kontakt nur zu Beginn des Versuchs gearbeitet hatte, später aber fast nicht mehr, und zwar deshalb, weil sich auch feste Produkte gebildet hatten, die, wie auch Fischer annimmt, sich auf dem Kontakt festsetzen und ihn so inaktiv machen. Schon während des Versuchs zeigten sich am Ofenausgang ein Anflug von festen Produkten und beim Auseinandernehmen der Apparatur zeigte sich noch vor dem Kühler, teilweise noch im Ofen, ein paraffinartiges Produkt, das schwach gelb gefärbt war. Es ist leicht schmierbar und schmilzt zwischen 40° und 60°. Im Aceton löst es sich, allerdings die letzten Spuren ziemlich schwer, und läßt sich so ziemlich gut reinigen. Die Elementaranalyse ergab 84,83 % C, 14,82 % H₂, was auf Kohlenwasserstoffe von mehr als 20 C-Atome deutet.

Daß das Versagen des Kontaktes durch dieses Paraffin verursacht wurde, ist höchst wahrscheinlich. Wir behandelten den gebrauchten Kontakt mit Sauerstoff bei etwa 600°, und reduzierten ihn dann mit Wasserstoff bei 350° etwa 36 Stunden lang. Als wir nun wieder unser Frischgas über den Kontakt leiteten, erhielten wir wieder Kohlenwasserstoffe. Aber schon nach dem zweiten Tage arbeitete der Kontakt nicht mehr.

Auch bei diesem Kontakt ist die Methanbildung weitgehend unterdrückt, nicht aber die Kohlensäurereaktion, wie folgende Zahlen zeigen: (Es wurden die durch Kondensation mit fl. Luft erhaltenen Produkte vergast und analysiert)

I. in 24 Std. 4,75 Liter Gas (1. Tag)

angew. 300 ccm

CO ₂	167.-	ccm	=	55,6
C_2H_4 <i>n</i>	0.-	"		—
O ₂	0.-	"		—
CO	12.-	"		14.-
H ₂	7.-	"		2,3
bei Rotglut auf Glycerin	70.-	"	Zunahme	
auf KOH	101.8	"	Abnahme	
CH ₄ + Homologe	31.8	"		10.6
N ₂ als Rest	82.2	"		27.4

II. in 48 Stunden 3,6 Liter Gas (2. und 3. Tag)

angew. 300 ccm

CO ₂	110.-	ccm	=	36.7 %
C_2H_4 <i>n</i>	—	"		—
O ₂	—	"		—
CO	38.-	"		12.6
H ₂	21.-	"		7.-
bei Rotglut auf Glycerin	+129.-	"	Zunahme	—
auf KOH	-207.-	"	Abnahme	—
CH ₄ + Homologe	78.-	"		26.-
N ₂ als Rest	53.-	"		17.-

III. in 48 Std. 3,25 Liter Gas (4. und 5. Tag)

angew. 300 ccm

CO ₂	110.- ccm	=	36.7 %
$\frac{C_2H_6}{N_2}$	— " —		—
O ₂	— " —		—
CO	53.- "		17.6
H ₂	5.- "		1.7
bei Rotglut auf Glycerin	+ 116.- "	Zunahme	
auf KOH	- 168.- "	Abnahme	
CH ₄ + Homologe	52.- "		17.3
N ₂ als Rest	80.- "		26.7

dennach bildet sich eine ziemlich bedeutende Menge CO₂. Hin- gegen ist die Methanbildung gering, dann betrachtet man das Verhältnis zwischen der bei Rotglut verbrannten Gasmenge und der Volumzunahme (also die Menge der gebildeten CO₂), so erhält man bei I 31,8 : 70, bei II 78 : 129, bei III 52 : 116, Das deutet auf das Vorhandensein von anderen Kohlenwasserstof- fen, und zwar muß deren Menge im Verhältnis zum Methan stark überwiegen.

Ergebnis von Versuch III.

Es konnten gasförmige, flüssige und feste Kohlenwas- serstoff erhalten werden. Der Kontakt wird sehr schnell inak- tiviert, läßt sich aber leicht wieder regenerieren. Die Methan- bildung ist nur geringfügig, die CO₂-Bildung vorherrschend.

Ergebnis von Versuch IV.

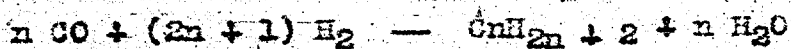
Der Kontakt wurde 2 Tage lang bei 350° reduziert und dann auf Frischgas umgestellt. Bei Temperaturen zwischen 200° und 300° konnten wir keine KW-Bildung beobachten. Auch die Methanbildung unterblieb fast gänzlich. Bei 250° setzte die CO₂-Reaktion ein.

Zusammenfassung.

Die Angaben Fischers, daß es gelingt, aus gereinigtem Wassergas drucklos Benzinkohlenwasserstoffe zu gewinnen, könnten durch Versuche bestätigt werden. Es gelingt auch die Methanbildung zurückzudrängen, nicht aber die CO₂-Bildung. Diese ist in jedem Falle sehr beträchtlich. Der Umsatz, auf Kohlenwasserstoffe berechnet, ist äußerst gering. Er dürfte auf etwa 0,5 % zu veranschlagen sein.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß es Kontaktsubstanzen gibt, bei denen der Umsatz etwas größer wird, jedoch erscheint es nach diesen Versuchen sehr zweifelhaft, ob es gelingt, die CO₂-Bildung soweit heranzudrücken, daß das Verfahren rentabel wird.

Wenn die Reaktion nach der Gleichung



verläuft würde bei theoretischer Ausbeute 1 m³ CO H₂ Gemisch (~~32 % CO + 68 % H₂~~) 190 g Kohlenwasserstoff liefern, d.h. 1 kg Benzin (berechnet auf C 10) ca 5,3 m³ Wassergas erfordern.

Selbst unter dieser Annahme theoretischer Ausbeute läßt sich kaum eine Rentabilität kalkulieren, wenn das Wassergas aus Koks hergestellt wird, da dann die Rohmaterialkosten bereits über 50 % des gegenwärtigen Benzinpreises ausmachen. Bei den Versuchen erzielten wir aber nur eine Ausbeute von ca. 60 % der Theorie (was übrigens inzwischen von F. Fischer in seinem Düsseldorfer Vortrag ebenfalls bestätigt wurde), sodaß die Kalkulation dadurch noch ungünstiger ausfällt. Erste Vorbedingung für das Verfahren ist also ein wesentlich

billigeres Wassergas, als das aus Koks hergestellt.

Ungünstig für das Verfahren bleiben dann noch das schnelle Nachlassen der Kontaktwirkung durch Adsorption flüssiger hochsiedender Paraffine, sowie die nicht unerheblichen Kosten, die die Abscheidung der Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch infolge ihres bei dem geringen Umsatz sehr niedrigen Partialdruckes verursachen wird.

Unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, wird man den Optimismus Fischers über die wirtschaftlichen Aussichten des Verfahrens zumindest als sehr verfrüht ^{an} ~~ausprechen~~ müssen.

Wagner *Fischer*