

Herrn Dr. Hermann Mark.

011  
~~011~~  
011

Schrift. Verlauf der Drucksynthese bei Verwendung von CO-reichem

Ausgangsgas.

im Laboratorium  
u. oben.

23.2  
10

Seit Anfang Oktober 1937 führten wir verschiedene Versuchsreihen über das Verhalten von CO-reichem Ausgangsgas bei der Drucksynthese durch. Es interessierten hierbei vorwiegend zwei Gesichtspunkte: 1) In welchem Mass lässt sich durch Erhöhung des CO: H<sub>2</sub>-Verhältnisses der Verflussigungsgrad des ~~CO~~ <sup>Kohlenoxids</sup> gegenüber Synthesegas steigern? 2) Welchen Charakter haben die mit CO-reichem Gas erhaltenen

*Ursprünglichen Produkte?*  
an den ~~Produkten~~ <sup>einfluss zu gewinnen</sup> verwendet.  
Da ~~die~~ <sup>Wasserstoff</sup> ~~Produkte~~ <sup>verwendet</sup> ~~werden~~ <sup>werden</sup> wir bei den folgenden beschriebenen Versuchen CO-reichere Gemische als Wasser gas. Sie wurden durch Mischen von CO u-

~~den~~ <sup>Es</sup> hergestellt und wiesen ein CO: H<sub>2</sub>-Verhältnis von rund 1.1 auf. (Wasser gas 1: 1,25). Der Gehalt an nutzbarem CO bewegte sich zwischen 22 u. 24%, der Inertengehalt (einschließlich des CO-Überschusses) lag zwischen 25 u. 30%. Als Kontakt diente der normale Kobaltkontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 NH<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, 200 Kieselgur. Es wurden Messungen sowohl des Laboratoriums wie der Katorfabrik verwendet. Die Reduktion erfolgte in normaler Weise (300 l N<sub>2</sub> 1/2 Std., 3/4 Std., 350°)

Der Versuchsdruck betrug, um den Anschluss an die früheren Versuche zu wahren  $p = 10 \text{ atm.}$

Das Kontaktrohr hatte einen Innendurchmesser von ~~11,8~~ 11,8 mm. In einigen Fällen wurde auch mit Kontaktrohren von 12 mm Lichterweite gearbeitet.

1. Reaktions Temperatur.

Bei Arbeiten mit CO-reichem Gas sind höhere Reaktionstem

Temperaturen notwendig als bei normalem Synthesegas. Bei dem ~~unbefehlig~~ <sup>bestehen</sup> ~~vorhanden~~ <sup>verwendeten</sup> CO-reichen Ausgangsgas mussten Temperaturen von etwa 190 - 195°, ~~hinauf~~ <sup>bis zu</sup> ~~oder~~ <sup>von</sup> 200° angewandt werden, um einen 80 % igen Umsatz des nutzbaren CO über längere Zeit aufrecht zu halten. Zwar wurde das Kohlenoxyd auch schon bei 180-185° unfänglich zu <sup>etwa 2/3</sup> ~~Wasser~~ umgesetzt, doch trat bei diesen Temperaturen schon im Verlauf von 100 - 150 Stdn. ein stärkerer Abfall der Kontraktion ein.

Um eine annähernd vollständige Aufarbeitung des CO zu erzielen, wurde die Temperatur im Verlauf des Versuchs allmählich gesteigert und es wurden hierbei Temperaturen von 210 - 215° erreicht, ohne dass die Methanbildung dadurch unverhältnismässig anstieg.

Die Frage der Lebensdauer bei diesen verh. hohen Temperaturen konnte im Rahmen des Laboratoriumsversuchs nicht ausreichend geprüft werden. Offenbar verträgt der Kobaltkontakt in Gegenwart des CO-reichen Gases diese Temperaturen aber über längere Zeit ohne Schädigung. So zeigte ein insgesamt auf 1300 Stdn. ausgedehnter Versuch, dass der Kontakt 570 Stdn. bei 210 - 215° betrieben werden konnte, ohne einen merklichen Abfall der Kontraktion aufzuweisen.

2. Ausbeute, CO-Bilanz und Verflüssigungsgrad.

In Tafel I sind drei charakteristische Versuchsausschnitte für einen 77,0%, 95,5% und 98,0% igen ~~CO-Umsatz~~ Umsatz des nutzbaren CO zusammengestellt. Die aufgeführten Zahlen lassen folgende erkennen:

Trotz der ~~höheren~~ höheren Temperaturen, als sie bei Synthesegas angewandt werden, liessen sich mit dem CO-rei-



00014

liegend angewandten Arbeitsbedingungen war dies jedoch  
nicht der Fall. Wie Tafel 2 zeigt, bestand das Gesamtpro-  
dukt zu etwa gleichen Teilen aus Benzin, Mittelöl und  
Paraffin und enthielt damit rund ~~20~~<sup>8</sup> % weniger Paraffin  
als ein normales Synthesegasdruckprodukt. Durch die ver. h-  
he Versuchstemperatur wurde offenbar eine die Paraffin-  
bildung zurückgedrängt. Der Vorteil, den das Arbeiten mit  
CO-reichem Gas bietet, liegt in erster Linie in dem we-  
sentlich~~er~~ ungesättigteren Charakter der Reaktionspro-  
dukte. Während das normale Druckbenzin einen Olefingehalt  
von 15-20 Vol. % aufweist, enthielt das Benzin aus CO-  
reichem Gas 32-36 Vol. %, das Mittelöl 24-27 %, gegen-  
über 10-14 % bei normalem Synthesegas. Auch die Dichte  
des Benzins war mit 0,712-0,720 beträchtlich angestie-  
gen. (Eine Bestimmung der Octanzahl war wegen der nicht  
ausreichenden Laboratoriumsproduktion bisher noch nicht  
möglich.)

Nichtlich/der Säure- und Verseifungszahlen ~~bestanden~~  
der Benzin- und Ölfraktion bestanden gegenüber normalem  
Synthesegas keine charakteristischen Unterschiede. Dagegen  
war der Anteil an wasserlöslichen, in Reaktionswasser  
befindlichen <sup>Reaktion</sup>Produkten bei CO-reichem Ausgangsgas  
deutlich grösser. Das Reaktionswasser enthielt hier durch-  
schnittlich 15 ~~g~~<sup>g</sup> ätherextrahierbare Produkte, gegenüber  
5 g bei Synthesegas. Es handelt sich bei diesen bisher  
noch nicht näher untersuchten wasserlöslichen ~~Produkten~~  
um Säuren und Alkohole.

015-400015

4. Zusammensetzung des Restgases.

Bei einer <sup>ohne</sup> 60-~~40~~ % igen Aufarbeitung des <sup>nicht</sup> Kohlenoxyds und etwa 55 % Kontraktion wird, ausgehend von dem unter 1) aufgeführten Ausgangsgas ein Restgas der unter 2)

gegebenen Zusammensetzung erhalten. In ein derartiges Restgas nochmals in zweiter Stufe als <sup>Kohlenoxyd</sup> 60-reiches Gas mit einem  $COH_2$ -Verhältnis 1:1 zu verarbeiten, sind je 100 Tl. Restgas 38 Tl. Wasserstoff zuzufügen (bzw. 17 Tl.

Wasserstoff bezogen auf das <sup>ursprüngliche</sup> Ausgangsgas) und man erhalte dann ein Ausgangsgas zweiter Stufe mit der unter 3) gegebenen Zusammensetzung. Bei einer <sup>Verflüssigung</sup> ~~Verflüssigung~~

von 73 % <sup>des nichteren Kohlenoxyds</sup> in jeder Stufe erhält man in der ersten Stufe 105 g flüssige Produkte /  $m^3$  Ausgangsgas, und in der ersten und zweiten Stufe zusammen <sup>unter Berücksichtigung des</sup> zusätzlich zugefügten Wasserstoffs sind

126 g /  $m^3$  <sup>gesamtes</sup> ~~zusätzliches~~ Ausgangsgas, d.h. die Gesamtarbeit wurde bei der nochmaligen Verarbeitung des Restgases in einer zweiten Stufe nur noch um 20 % gesteigert worden.

148 g /  $m^3$  <sup>ausgangsgas</sup> ~~ausgangsgas~~   
 <sup>ausgangsgas</sup> ~~ausgangsgas~~   
 <sup>ausgangsgas</sup> ~~ausgangsgas~~   
 <sup>ausgangsgas</sup> ~~ausgangsgas~~

Zur Kontrolle   
 2x mehr auf die   
 starke Verdünnung   
 des  $CO:H_2$    
 Verhältnisses   
 im Restgas   
 konzentriert   
 Es ist von   
 1:1 auf etwa   
 3:1 ange-   
 stiegen.

	1.	2.	3.
$CO_2$	0.0	3.5	2.5
$CH_4$	0.0	0.3	0.2
$O_2$	0.1	0.1	0.0
$CO$	46.0	56.7	47.1
$H_2$	45.0	18.6	47.1
$CH_4$	0.2	1.5	1.1
$N_2$	8.7	19.3	14.0
$CO_2$		9.4	

6n Hm

Ausgangs. Restgas Restgas mit   
 gas (vermeintlich  $H_2$ -Zusatz)



~~7~~  
 Reaktionsprodukt 84,8.

~~KLARSTÄNDIG~~ Die Art der Aufarbeitung war also etwa die gleiche wie mit dem Normalkontakt, mit dem Unterschied, dass dies Ergebnis bereits bei einer um  $10-15^{\circ}$  tieferen Temperatur erzielt wurde.

Ein ~~essentieller~~ <sup>benutzbarer</sup> Unterschied bestand in der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts. Wie Tafel 3 zeigt, betrug der Paraffinanteil hier 50 Gew.-% und lag damit 17 % höher als bei den ~~vor~~ <sup>vor</sup>angehenden beschriebenen Versuchen mit Normalkontakt. Es muss einstweilen dahingestellt bleiben, ob die höhere Paraffinanteile durch die niedere Reaktions-~~temperatur~~ <sup>temperatur</sup> oder durch die besondere Herstellung des ~~Kontakts~~ <sup>Kontakts</sup> (z. B.  $K_2CO_3$ -Fällung, <sup>geringe Kobaltdichte</sup> bedingt wurde. Die sonstigen Eigenschaften z. B. der verh. hohe Olefingehalt des Benzins und Oels waren etwa die gleiche wie bei dem Normalkontakt.

Es wird gegenwärtig untersucht, wie sich dieser verdünnte Kontakt verhält, wenn der Gasdurchsatz ~~entsprechend~~ <sup>entsprechend</sup> dem Volumen des Kontakts auf das Doppelte erhöht wird.

Nach dem bisherigen Ergebnis musste die Temperatur um  $25^{\circ}$  erhöht werden, um die ~~Kontakts~~ <sup>Kontakts</sup> auf dem ursprünglichen Wert zu halten.

Jh. ~~Wass~~  
 W. ~~Wass~~  
 Albers  
 Kageran  
 Neerling