

Herrn Dr. Hermann Mark.

011
~~011~~
011

Schriftl. 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: H₂-Verhältnisses der Verflussigungsgrad des ~~CO~~ ^{Kohlenoxids} gegenüber Synthesegas steigern? 2) Welchen Charakter haben die mit CO-reichem Gas erhaltenen

Ursprünglichen Produkte?
an den folgenden Versuchen
verwendeten
Wir ~~haben~~ ^{haben} ~~in~~ ⁱⁿ ~~den~~ ^{den} ~~folgenden~~ ^{folgenden} beschriebenen Versuchen ^{ein} CO-reicheres Gemische als Wasserstoffgas. Sie wurden durch Mischen von CO u-

^{Es} hergestellt und wiesen ein CO: H₂-Verhältnis von rund 1.1 auf. (Wasserstoff # 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 NH₂ O₂, 200 Kieselgur. Es wurden Messungen sowohl des Laboratoriums wie der Katorfabrik verwendet. Die Reduktion erfolgte in normaler Weise (300 l N₂ 2 Std. 3/4 Std., 350°)

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

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~~ ^{bestehen} ~~verwendeten~~ ^{CO}-reichen Ausgangsgas mussten Temperaturen von etwa 190 - 195°, ~~hinauf~~ ^{bis zu} ~~oder noch~~ von 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 ^{etwa 2/3} ~~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. ^{Kohlenoxyd}

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~~ ⁸ % 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 ~~un~~ 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 ^{Reaktion}Produkten bei CO-reichem Ausgangsgas
deutlich grösser. Das Reaktionswasser enthielt hier durch-
schnittlich 15 ~~g~~ ^g 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 ^{ohne} 60-~~40~~ % igen Aufarbeitung des ^{nicht} 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 ^{Kohlenoxyd} 60-reiches Gas mit einem CO/H_2 -Verhältnis 1:1 zu verarbeiten, sind je 100

Tl. Restgas 38 Tl. Wasserstoff zuzufügen (bzw. 17 Tl. Wasserstoff bezogen auf das ^{ursprüngliche} Ausgangsgas) und man er-
 hielt dann ein Ausgangsgas zweiter Stufe mit der

unter 3) gegebenen Zusammensetzung. Bei einer ^{Verflüssigung} ~~Verflüssigung~~ von 73 % in jeder Stufe erhält man in der ersten

Stufe 105 g flüssige Produkte / m^3 Ausgangsgas, und in der ersten und zweiten Stufe zusammen ^{unter Berücksichtigung des zusätzlich zugefügten Wasserstoffs sind} 126 g / m^3 ^{gesamtes} ~~zusätzliches~~ Ausgangsgas, d.h. die Gesamt-

arbeit wurde bei der nochmaligen Verarbeitung des Restgases in einer zweiten Stufe nur noch um 20 % gesteigert worden.

148 g / m^3 ^{flüssige} ~~flüssige~~ ^{Produkte} ~~Produkte~~ ^{aus} ~~aus~~ ^{dem} ~~dem~~ ^{Restgas} ~~Restgas~~

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)

6.

Kohlenoxyd. 6 016 *1111111111*
5. Verwendung eines "verdünnten" Kontakts beim Arbei-

ten mit CO-reichen Gas.

In einem noch nicht abgeschlossenen, ^{bisher} (bereits auf 1300 Stdn. ausgedehnten) Versuch ~~ist~~ ist das Verhalten eines verdünnten Kontakts gegenüber dem (CO-)reichen Gas untersucht worden.

Der Kontakt hatte die Zusammensetzung

100 Co , 15 ThO₂ , 600 Kieselgur

Er wurde im Laboratorium zu Versuchszwecken unter Verwendung von gereinigter Kieselgur und Pottasche als Füllungs- mittel hergestellt. Die mit diesem Kontakt erhaltenen Ergebnisse sind ~~insofern~~ ^{also wegen der besonderen Herstellungsbedingungen} zunächst noch nicht zu verallgemeinern.

Die angegebene Kobaltmenge betrug 4 g, wobei der Kontakt infolge seiner geringeren Kobaltdichte etwa die doppelte Schichtlänge wie der Norzalkontakt einnahm. Der Gasdurchsatz betrug ^{Kohlenoxyd} 1 l Co-reiches Gas/ g Co.

Unter diesen ^{besonderen} Arbeitsbedingungen wurden mit dem verd. Kontakt wesentlich günstigere Ergebnisse erzielt als mit dem Norzalkontakt.

Bereits bei 195 -200° wurde das nutzbare ^{Kohlenoxyd} Gas über einen Versuchsabschnitt von 475 Stdn. (275- 750. Betriebsstdn.) durchschnittlich zu 92 % aufgearbeitet. Die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug hierbei 107 g /Nm³ Ausgangsgas= 161 $\frac{g}{m^3}$ Idealgas.

Die CO-Bilanz zeigte folgendes Bild:

% des nutzbaren CO	unverändert	8,0
	als CO ₂	7,3
	als CH ₄	
	+ Gasol	2,9
	als flüssige Prod.	75,4
	Verlust	6,4
		<hr/>
		100,0 %

Der Vorflüssigungsgrad nach Analyse betrug 89, derjenige nach

~~7~~
 Reaktionsprodukt 84,8.

~~KLARLÄSUNG~~ 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° tieferen Temperatur erzielt wurde.

Ein ~~essentieller~~ ^{benutzbarer} 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~~ ^{vor}angehenden beschriebenen Versuchen mit Normalkontakt. Es muss einstweilen dahingestellt bleiben, ob die höhere Paraffinanteile durch die niedere Reaktions-~~temperatur~~ ^{temperatur} oder durch die besondere Herstellung des ~~Kontakts~~ ^{Kontakts} (z.B. K_2CO_3 -Fällung, ^{geringe Kobaltdichte} 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~~ ^{entsprechend} dem Volumen des Kontakts auf das Doppelte erhöht wird.

Nach dem bisherigen Ergebnis musste die Temperatur um 25° erhöht werden, um die ~~Kontakts~~ ^{Kontakts} auf dem ursprünglichen Wert zu halten.

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