

Frankfurt a.M., den 2. Febr. 1933

B e r i c h t N r. 3.

Betrifft: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.  
 Kreislaufversuche mit verdünnten Kontakten.

In Bericht Nr. 1 war dargelegt worden, dass bei Anwendung verdünnter Kontakte ( $\text{Os/Th}_2\text{O}_3/\text{Kguhr} = 100 : 15 : 615$ ) im Gaskreislauf die Reaktionslage nach der Benzinsseite verschoben wird. Beispielsweise wurde bei  $210^\circ$ , 4 l Gasdurchsatz/g Kobalt/h und dreifachem Kreislauf ein Flüssigprodukt erhalten, welches zu 86 Volumenprozent aus Benzin und Oelen und nur zu 14 Volumenprozent aus Paraffin besteht. Wegen der hohen Betriebstemperatur, die die damaligen Kontaktmassen erforderten, betrug die Gesamtausbeute nur  $120 \text{ g/Nm}^3$  Idealgas trotz weitgehender Gasaufarbeitung (vgl. Bericht Nr. 1, Anlage 4 und 5). Die Verflüssigung war schlechter als beim Normalbetrieb mit Ruhrchemie-Kontakt ohne Kreislauf.

Die Versuche wurden daher mit neueren hochaktiven verdünnten Kontakten gleicher analytischer Zusammensetzung fortgesetzt. Der Gasdurchsatz war, bezogen auf Kontaktfenvolumen, gleich hoch, wie es bei Industriekontakten üblich ist. Die Belastung betrug daher bei dem verdünnten Kontakt 3 l je g Kobalt und Stunde. Das Synthesegas hatte die Zusammensetzung: 29%  $\text{CO}$ , 59%  $\text{H}_2$  und 12%  $\text{N}_2$ .

Der Kontakt wurde zunächst aus einem Stickstoffkreislauf heraus bei Normaldruck unter Beibehaltung des Kreislaufes 16 Stunden angefahren, worauf sofort der Druck auf 7 atü erhöht werden konnte, ohne dass eine unzulässige Steigerung der Methanbildung aufgetreten wäre.

In letzter Zeit haben wir bei anderen Kontaktmassen festgestellt, dass man Kontakte in weniger als 24 Stunden anfahren kann, wenn man bei der zu erwartenden Betriebstemperatur und dem normalen Betriebsdruck aus einem Inertgaskreislauf heraus die Inbe-

triebnahme beginnt. Nach wenigen Stunden arbeitet der Kontakt mit Vollast im Kreislauf und nach 1 bis 2 Tagen kann der Kreislauf, falls später in geradem Durchgang gefahren werden soll, allmählich auf 0 reduziert werden. Wir sehen in dieser Anfahrweise eine sehr schonende und rasche Methode zur Inbetriebnahme von Kontaktmassen, die wegen ihrer absoluten Sicherheit gegen Zündungen zweifellos auch der Lebensdauer der Kontaktmassen zustatten kommen wird. x)

Der obenerwähnte verdünnte Kontakt ergab bei der Aktivitätsprüfung im Normaldruckofen bei 185° und 1 Ltr/g Kobalt/h eine Anfangskontraktion von 66%. Der gleiche Kontakt benötigte im Gaskreislauf bei 7 atü und einem Gasdurchsatz von 3 Ltr/g Kobalt eine Reaktionstemperatur von nur 170-172°. (Normaler Industriekontakt benötigt bei gleicher Gasbeaufschlagung, bezogen auf Kontaktvolumen im Kreislauf eine Temperatur von 180°). Diese merkwürdige bessere Reaktionsfähigkeit der verdünnten Kontakte unter Druck wurde mehrfach festgestellt.

Bei der Temperatur von 170-172° und einem Kreislaufverhältnis 1 : 6 arbeitete der Kontakt nahezu 4 Wochen mit einer konstanten Kontraktion von 63%. Der mittlere Kohlenoxydumsatz betrug 73,7%, die mittlere Ausbeute 132 g/cbm Idealgas. Das Kreislaufverhältnis lag bei diesem Versuch mit 1 : 6 ziemlich hoch. Es wurde aber inzwischen durch Parallelversuche festgestellt, dass man auch mit kleineren Kreisläufen identische Resultate erhält.

In der Anlage 1 sind die Gasaufarbeitung bezw. die Kohlenoxydbilanz als Durchschnitt der gesamten Versuchszeit graphisch aufgetragen. Zum Vergleich wurde neben das mittlere Bild eine Abbildung aus Bericht Nr. 1 gestellt, welche die Kohlenoxydbilanz für

x) Verschiedene Beobachtungen anlässlich unserer Versuche deuten darauf hin, dass bei Inbetriebnahme von Kontaktmassen in der bisher üblichen Art, d.h. Anfahren unter Druck mit möglichst niedriger Temperatur, sehr hochmolekulare Paraffine gebildet werden, die schon nach beendeter Anfahrzeit, d.h. also bei Erreichung der normalen Betriebstemperatur nicht mehr beständig sind und daher gekrackt werden, wobei die Kontaktmasse von vornherein einen gewissen Aktivitätsschwund erleidet.

normalen Industriekontakt beim Arbeiten ohne Gaskreislauf angibt. Der Vergleich zeigt, dass der verdünnte Kontakt trotz der dreifachen Gasbeaufschlagung, bezogen auf Kobalt, hinsichtlich Ausbeute und Verflüssigung nicht hinter dem normalen hochprozentigen Kontakt zurücksteht. Wir haben dieses günstige Ergebnis bei verdünnten Kontakten mit Gaskreisläufen mehrfach reproduziert, dagegen gelang es bisher nicht, ohne Gaskreislauf bei verdünnten Kontakten ähnlich günstige Verflüssigungsziffern zu erreichen.

Von erheblichem Interesse ist auch die Verteilung der Flüssigprodukte. In Anlage 2 sind die Volumenprocente der einzelnen Fraktionen aufgeführt und zwar zwecks besseren Vergleichs auf der linken Seite für den normalen Industriekontakt ohne Gaskreislauf, in der Mitte für Industriekontakt mit Gaskreislauf und rechts für den verdünnten Kontakt im Gaskreislauf. Die Paraffinbildung beträgt also bei dem verdünnten Kontakt noch nicht  $1/4$  von der beim normalen Industriekontakt ohne Kreislauf und noch nicht die Hälfte der beim Industriekontakt mit Kreislauf, wobei im Hinblick auf eine Verschiebung der Produkte bei dem verdünnten Kontakt die niedrigere Betriebstemperatur erschwerend zu berücksichtigen ist.

Für das verschwundene Paraffin tritt eine äquivalente Erhöhung der Benzin- und der Oelausbeute auf. Die Verschiebung der Produkte wird in ihrer praktischen Bedeutung noch grösser, wenn man die höhere Klopfestigkeit des Kreislaufbenzins mitberücksichtigt.

Es darf aufgrund dieser Versuche der Schluss gezogen werden, dass beim Kreislaufbetrieb verdünnte Kontakte vorteilhafter arbeiten als der bisherige Normalkontakt, falls auf die Gewinnung leichtsiedender Produkte Wert gelegt wird.

L U R G I

Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.  
Laboratorium Mousonstrasse

Dr. Hr./Dr. E./Wa.

Anlagen: 1 u. 2.

Vert.:

4 x Ruhrchemie  
4 x L'Wärme

Änl. 1.

Kohlenoxydbilanzen verdünnter und konzentrierter Kontakte bei gleicher Raumzeitausbeute.

Kontakt: verdünnter Kontakt

100 Co / 18 ThO<sub>2</sub> / 615 Kguhr

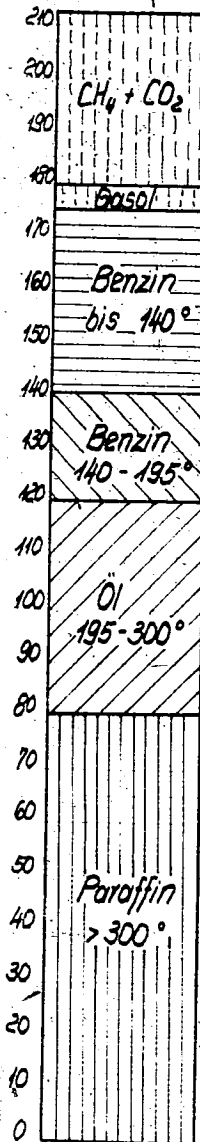
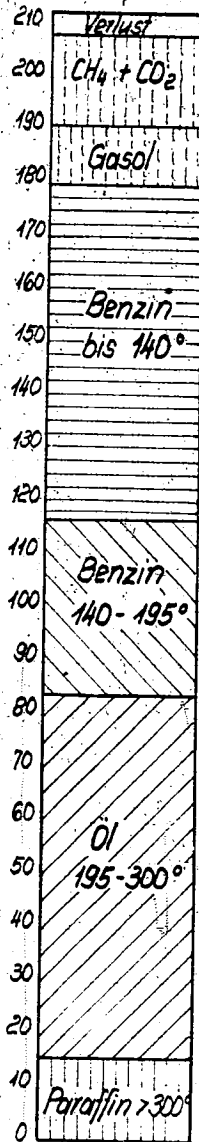
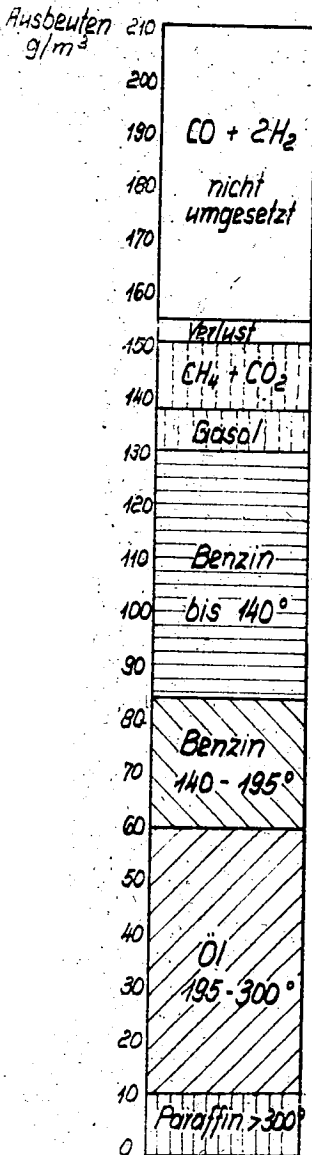
Gasdurchsatz 3 Nr / g Co / h

Industriekontakt

100 Co / 15 ThO<sub>2</sub> / 200 Kguhr

1 Nr / g Co / h

Bilanz auf 100% CO Umsatz berechnet



Ant. 2.

0211

Zusammensetzung der Flüssigprodukte nach Vol. %  
bei verschiedenen Kontakten u. gleicher Raumzeitausbeute.

Kontakt:	Industriekontakt	Verdünnter Kontakt
	100 Co / 15 ThO <sub>2</sub> / 200 Kg/hr	100 Co / 18 ThO <sub>2</sub> / 615 Kg/hr
Temp.:	185°	185°
Druck:	7atü	7atü
Kreislauf:	ohne	1:2
Vol. %	100	100

