

42a. (coll.) 12168-30/4.03-17

Über den Einfluß des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Synthesegas auf die Benzin-Ausbeute am Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakt.

Heterogene Katalysen sind sehr häufig Reaktion 0. Ordnung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Einstellung des Gleichgewichtes ist in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration der Reaktions-  
teilnehmer. Für die technische Fischer-Tropsch-Benzin-Synthese ergibt sich daraus folgende Frage: Ist dies auch für den speziellen Fall der Benzinbildung aus CO und H<sub>2</sub> am Co-Kontakt der Fall, und wie hoch kann der Inertgasgehalt im Synthesegas ansteigen, ohne daß eine wesentliche Ausbeuteverminderung an wertvollen Kohlenwasserstoffen eintritt?

Die Frage ist insofern für das Werk Lützkendorf von besonderer Bedeutung, als durch die geplante weitere Erhöhung der Leistung der Syngas-Anlagen auf 30.000 Nm<sup>3</sup>/h und Anlage durch Sauerstoffzusatz mit einem weiteren Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehaltes auf zirka 21 % zu rechnen ist. Der (CO + H<sub>2</sub>)-Gehalt des Gases wird dann etwa bei 72 % liegen. *(siehe Gas)*

Die Versuche wurden in Versuchskontaktöfen der üblichen bekannten Bauart bei konstant 185 °C durchgeführt. Für sämtliche Versuche wurde Kontakt von ein und derselben Charge verwendet (Co:ThO<sub>2</sub>:MgO = 100:4,9;8,6), der kurz vor Beginn jedes Versuches reduziert wurde. Der Co-Gehalt im Kontakt jedes Versuchsrohres betrug 4,0 g. Nach dem Einstellen von konstanten Kontraktionswerten, die während der Versuche täglich bestimmt wurden, wurde mit den Ausbeutemessungen begonnen. Beim Absinken der Kontraktionswerte wurden die Versuche jeweils abgebrochen.

Das aus der Aktivkohle ausgedämpfte Gasol abzüglich der darin enthaltenen CO<sub>2</sub>-Menge ergab ein mittleres Molekulargewicht von 48 (durch Stockanalyse ermittelt). Aus dem auf Normalbedingungen reduzierten Volumen, dem spezifischen Gewicht von 0,57 für flüssiges Gasol und dem Molekulargewicht wurde das Gasvolumen auf Flüssig-Volumen umgerechnet, sodaß für jeden Versuch Einzel- und Gesamtausbeuten für bei Zimmertemperatur kondensiertes Produkt, AK.-Benzin (Siedepunkt über 20 °C) und Gasol (Siedepunkt unter 20 °C) in ccm/Nm<sup>3</sup> und g/Nm<sup>3</sup> Idealgas (CO + H<sub>2</sub>) angegeben sind.

Die Gasdurchsätze wurden mittels Differenzdruckmesser konstant gehalten und laufend kontrolliert. Wasserdampf- und Druckkorrekturen wurden ebenfalls laufend vorgenommen. Das Gas wurde täglich mehrere Male analysiert und für jeden Versuchsabschnitt die mittlere Gasanalyse zur Ausbeutermittlung verwendet. Das Gas war praktisch schwefelfrei.

Durchgeführt wurden folgende Versuche:

- 1) 4 Versuche mit ca. 80 % (CO+H<sub>2</sub>) (17 % CO<sub>2</sub>) und einem Gasdurchsatz von 4 l/h und Versuchsrohr entsprechend einer Effektivgasbelastung von 1 l Gas je g Co.
- 2a) 2 Parallelversuche mit ca. 75 % (CO+H<sub>2</sub>) (22 % CO<sub>2</sub>) und einem Gasdurchsatz von 4 l/h und Versuchsrohr.
- 2b) 2 Parallelversuche mit 75 % (CO+H<sub>2</sub>) (22 % CO<sub>2</sub>) und einem Gasdurchsatz von  $\frac{4 \times 80}{75} = 4,27$  l/h und Versuchsrohr.  
(CO+H<sub>2</sub>)-Belastung des Kontaktes wie bei Versuch 1) entsprechend einer Effektivgasbelastung von 1,068 l/h und g Co.
- 3a) 2 Parallelversuche mit ca. 70 % (CO+H<sub>2</sub>) (27 % CO<sub>2</sub>) und einem Gasdurchsatz von 4 l/h und Versuchsrohr.
- 3b) 2 Parallelversuche mit ca. 70 % (CO+H<sub>2</sub>) (27 % CO<sub>2</sub>) und einem Gasdurchsatz von  $\frac{4 \times 80}{70} = 4,57$  l/h. (CO+H<sub>2</sub>)-Belastung des Kontaktes wie bei Versuch 1) entsprechend einer Effektivgasbelastung von 1,14 l/h und g Co.

Die angegebenen Gasbelastungen bedeuten effektiven Gasdurchsatz für  $t = 20 - 24^\circ \text{C}$ ,  $p = 750 - 765 \text{ mm Hg}$  und  $10 - 15 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$ . Die Ausbeutezahlen beziehen sich selbstverständlich auf reduziertes Volumen ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

Über die Versuche, deren Zahlenergebnisse in beigehefteten Tabellen zusammengestellt sind, ist noch folgendes zu sagen: Die Streuung der Einzelwerte für ein und dasselbe Versuchsrohr in Bezug auf das Mengenverhältnis von Öl-, AK-Benzin- und Gasol-Anfall, sowie auch der Einzelausbeuten gleichen Produktes, ist im allgemeinen größer, als die Streuung zwischen den Gesamtmittelwerten und besonders auch den Gesamtausbeuten von Parallelversuchen. Dazu ist grundsätzlich zu sagen, daß eine exakte quantitative Fraktionierung zwischen den einzelnen Produkten nicht vorgenommen wurde und die Mengen an Kohlenwasserstoffen, die etwa in die Aktiv-Kohle gelangten, z.B. von geringen Schwankungen der Zimmertemperatur, vom Inertgasgehalt usw., beeinflußt werden konnten. Schwankungen der Ölmengen können bei den Messungen außerdem dadurch zustande gekommen sein, daß bei der Mengenablese für die einzelnen Versuchsabschnitte mehr oder weniger Öl im Zulaufrohr hängen geblieben ist. Die Genauigkeit des Gesamtergebnisses wird dadurch jedoch nicht beeinflußt, da sich die Fehler gegenseitig ausgleichen. Aus der größeren Streuung der Einzelergebnisse kann also nicht eine größere Ungenauigkeit des Gesamtergebnisses abgeleitet werden. Die Streuung wurde zahlenmäßig nur für die Gesamtmenge zwischen Parallelversuchen angegeben. Sie ist im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung der Versuche verhältnismäßig niedrig. Neben den normalen Ablese- und Meßfehlern wurde sie durch das in gewissen Grenzen unkontrollierbar verschiedene Verhalten der Kontakte in den einzelnen Versuchsrohren beeinflußt. Dieser Fehler könnte durch Verwendung sehr vieler parallel laufender Versuchsrohre eliminiert werden, was jedoch in Ermangelung von Personal und Gerät nicht möglich war. Die Kontraktionsmessungen ergaben bei den aufgeführten Versuchen keine feststellbaren Aktivitätsunterschiede. Wenn solche aufgetreten sind, wurden die Resultate verworfen.

Über die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische läßt sich wie erläutert in Bezug auf ihre Sidegrenzen aus den Versuchen nur Qualitatives aussagen. In Ermangelung geeigneter Apparate konnten Sideanalysen nicht durchgeführt werden.

### Ergebnisse der Versuche

- 1) Durch Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes im Synthesegas in den Grenzen von etwa 17 bis 27 % (Gesamtinertgasgehalt 20 - 30 %) ist keine Verminderung der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen (Öl + AK-Benzin + Gasol) zu erwarten. (g pro  $\text{Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ )
- 2) Die Verminderung der aktiven Bestandteile des Synthesegases ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) durch  $\text{CO}_2$ -Zusatz bedingt bei derselben spezifischen Gasbelastung der Kontaktrohre einen linearen Ausbeuteabfall pro Gewichtseinheit Kontaktsubstanz. Dieser Ausbeuteabfall kann durch entsprechend höhere Belastung des Kontaktes mit Synthesegas innerhalb der Untersuchungsgrenzen wieder ausgeglichen werden, ohne daß eine Verringerung der Ausbeute auf  $\text{CO} + \text{H}_2$  bezogen eintritt.
- 3) Eine Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes des Synthesegases vermindert den Anteil der schweren Produkte zugunsten des AK-Benzins. Da eine exakte Analyse der Produkte nicht vorgenommen werden konnte, können quantitative Schlüsse aus den angegebenen Zahlen nicht gezogen werden.

K r u m p a , den 31. März 1943

*M. Krumpe*

Versuch 1 und 1a  
 Inertgasgehalt ca 20% (16% O<sub>2</sub>)

Versuch 1												Versuch 1a											
Rohr 1												Rohr 2						Rohr 3					
Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g im Kontakt												Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g im Kontakt						Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g im Kontakt					
Mittelwert												Mittelwert						Mittelwert					
Gasanalyse	h	65	131	119	223	48	96	144	188	46	94	142	190	234	48	96	144	192	240	288	336		
	% (CO + H <sub>2</sub> )	Ø 80,3											Ø 79,0										
	% CO <sub>2</sub>	Ø 15,5											Ø 16,8										
Ölanteil	H <sub>2</sub> : CO	Ø 1,95											Ø 1,95										
	ccm/Nm <sup>3</sup>	108,0	100,3	101,2	102,3	110,0	109,3	105,1	115,2	107,6	105,0	111,5	109,2	106,8	100	105,7	104,2	106,4	104,4	109,5	100,5	99,6	
	g / Nm <sup>3</sup>	64,0	64,2	65,0	66,5	62,5	61,7	66,2	69,5	60,2	63,6	65,8	63,5	64,3	59,5	63,3	57,5	63,1	60,4	61,1	59,0	59,8	
	ccm / Nm <sup>3</sup>	24,2	29,6	33,1	31,4	29,6	32,4	30,0	30,0	30,8	32,4	30,6	29,8	27,2	29,8	29,9	27,5	32,7	35,0	35,2	32,8	35,3	
	g / Nm <sup>3</sup>	16,9											17,6										
	Gesamtgasbeute	ccm / Nm <sup>3</sup>	196,2	194,1	199,3	190,2	199,6	202,0	199,1	194,7	190,6	202,0	207,9	202,5	198,3	189,3	200,0	189,2	201,8	200,8	188,3	194,7	192,4
	g / Nm <sup>3</sup>	135,5											138,2										
auf reines (CO + H <sub>2</sub> ) bezogen																							
Gesamtgasbeute	ccm / Nm <sup>3</sup>	135,7											139,0										
	g / Nm <sup>3</sup>	1,76											1,53										

Gasdurchschnittsergebnis v. Versuch 1 und 1a

Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g im Kontakt			
g/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	ccm/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	Gew.% der Gesamtmenge	Streuung Vol.%
78,1	104,5	57,1	
41,1	61,85	30,1	
17,5	30,55	12,8	
135,7	155,9	+ 1,76	+ 1,53

Versuch 2a u. 2b.  
Inertgehalt ca 25% (22% O<sub>2</sub>)

		Versuch 2a										Versuch 2b																
		Rohr 1					Rohr 2					Rohr 1					Rohr 2											
		Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g Co.					Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g Co.					Gasdurchsatz 4,28 l/h u. Rohr mit 4 g Co.					Gasdurchsatz 4,28 l/h u. Rohr mit 4 g Co.											
Versuchszeit nach h		48	103	154	245	315	389	48	103	154	245	315	389	48	103	154	245	315	389	48	103	154	245	315	389			
	% (CO + H <sub>2</sub> )	75,0					75,0					75,0					75,0											
	% CO <sub>2</sub>	ca 22					ca 22					ca 22					ca 22											
	H <sub>2</sub> : CO	2,00					2,00					2,00					2,00											
	ccm/Nm <sup>3</sup>	95,7	92,1	92,4	91,5	91,4	91,7	92,47	89,5	88,7	86,4	87,5	89,4	89,57	89,0	91,5	93,0	90,5	91,6	93,5	89,0	91,5	93,0	90,5	91,6	93,5		
	g / Nm <sup>3</sup>	69,25					67,1					69,6					71,9											
	ccm / Nm <sup>3</sup>	83,5	77,7	75,0	77,4	77,2	73,5	77,56	80,0	81,2	76,9	79,0	75,9	79,1	81,3	83,0	74,0	72,1	76,2	76,5	71,16	70,0	74,2	74,0	69,2	77,0	71,5	72,55
	g / Nm <sup>3</sup>	51,8					52,8					51,5					48,5											
	ccm / Nm <sup>3</sup>	22,85	16,2	20,50	22,40	19,50	23,5	20,75	29,2	31,3	25,8	29,3	30,9	29,3	24,4	27,4	28,2	28,8	24,0	27,7	26,75	22,05	22,80	26,7	19,3	24,7	25,1	23,50
	g / Nm <sup>3</sup>	11,8					16,7					15,25					13,45											
	ccm / Nm <sup>3</sup>	202,25	185,0	189,0	191,0	188,8	180,8	190,8	204,9	202,1	195,7	195,9	196,2	198,0	203,7	202,0	195,2	191,4	191,8	197,7	186,98	194,0	193,4	197,1	182,3	194,5	191,7	192,2
	g / Nm <sup>3</sup>	132,85					136,6					136,35					133,75											
	auf reines (CO + H <sub>2</sub> ) gerechnet																											

Gesamtdurchschnittsergebnis v. Versuch 2a u. 2b.

	Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr					Gasdurchsatz 4,28 l/h u. Rohr				
	g/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	ccm/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	Gesamtmenge	Gew.% der Gesamtmenge	Streuung	g/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	ccm/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	Gesamtmenge	Gew.% der Gesamtmenge	Streuung
Öl	68,2	91,2	50,6	---	---	70,7	94,5	52,4	---	---
A.K. - Benzol	52,3	78,33	38,8	---	---	50,00	74,9	37,0	---	---
Gasöl	14,2	25,02	10,6	---	---	14,35	25,2	10,5	---	---
Gesamtausbeute	134,7	194,4	---	1,4	± 1,85	135,0	194,5	---	0,95	± 1,23

Versuch 3a und 3b  
Inertgasgehalt ca 30% (26% CO<sub>2</sub>)

Versuch 3a												Versuch 3b													
Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr mit 4 g Co												Gasdurchsatz 4,57 l/h u. Rohr mit 4 g Co													
Rohr 1						Rohr 2						Rohr 1						Rohr 2							
Versuchsdauer	h	48	102	158	211	Mittelwert	48	102	158	211	Mittelwert	48	102	158	211	Mittelwert	48	102	158	211	Mittelwert				
Gesamtlösung (Durchschnitt)	% (CO + H <sub>2</sub> )	70,2						70,2						70,2						70,2					
	% CO <sub>2</sub>	ca 27						ca 27						ca 27						ca 27					
Ölanteil	H <sub>2</sub> : CO	2,02						2,02						2,02						2,02					
	ccm / Nm <sup>3</sup>	97,8	91,5	90,1	85,1	91,2	97,0	90,0	87,7	82,5	89,3	92,8	87,1	86,3	82,1	87,1	88,5	88,0	80,65	75,8	81,4				
A.K.-Benzin - Anfall	g / Nm <sup>3</sup>					68,3					66,9										61,0				
	ccm / Nm <sup>3</sup>	84,1	72,0	77,0	78,5	77,9	82,5	81,8	80,4	86,0	82,7	82,0	85,7	79,9	81,4	82,2	79,9	81,5	83,4	82,3	81,8				
Gasolanteil (flüssig)	g / Nm <sup>3</sup>					51,8					55,0					54,7					54,4				
	ccm / Nm <sup>3</sup>	27,0	32,6	26,8	25,36	27,9	24,1	29,7	29,5	26,2	27,3	26,0	29,8	28,9	27,8	28,1	23,9	30,4	31,4	29,5	28,8				
Gesamtausteute	g / Nm <sup>3</sup>					15,9					15,6					16,0					16,4				
	ccm / Nm <sup>3</sup>	209,0	196,1	199,9	189,0	197,0	203,6	201,5	197,6	194,7	199,3	200,8	202,6	195,1	191,3	197,4	192,3	192,7	195,5	187,6	192,0				
	g / Nm <sup>3</sup>					136,0				137,5						136,0					131,8				

Gesamtergebnis von Versuch 3a und 3b

	Gasdurchsatz 4 l/h u. Rohr						Gasdurchsatz 4,57 l/h u. Rohr					
	g/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	ccm/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	Gew. der Gesamtmenge	Streuung Gew. %	Streuung Vol. %	Streuung	g/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	ccm/Nm <sup>3</sup> (CO + H <sub>2</sub> )	Gew. der Gesamtmenge	Streuung Gew. %	Streuung Vol. %	Streuung
Öl	67,6	90,2	49,4				63,1	84,2				
A.K. - Benzin	53,4	80,3	39,1				54,5	82,0				
Gasol	15,7	27,6	11,5				16,2	28,5				
Gesamtausteute	136,7	198,1		+ 0,56	+ 0,58		133,6	194,7		+ 1,57	+ 1,39	

Zusammenfassung der Ergebnisse von Versuch 1-3

	Versuch 1		Versuch 2a		Versuch 2b		Versuch 3a		Versuch 3b	
	Gew. % der Gesamtmenge		Gew. % der Gesamtmenge		Gew. % der Gesamtmenge		Gew. % der Gesamtmenge		Gew. % der Gesamtmenge	
(CO + H <sub>2</sub> ) Gehalt	80,0	%	75		75		70		70,2	
Gasbelastung des Koin- taktes l/h und g C (Gasvol. nicht redu- ziert)	0,80	(CO + H <sub>2</sub> )	0,75		0,80		0,70		0,80	
	1,00	eff.	1,00		1,067		1,00		1,14	
Ölanfall	78,1	g / Nm <sup>3</sup>	68,2		70,7		67,6		63,1	
%-Benzin-Anfall	41,1	g / Nm <sup>3</sup>	52,3		50,0		53,4		54,5	
Gesamtanfall	17,5	g / Nm <sup>3</sup>	14,2		14,35		15,7		16,2	
Gesamtausbeute	135,7 ± 1,76 %		134,7 ± 1,4 %		135,0 ± 0,96 %		136,7 ± 0,55 %		133,8 ± 1,57 %	