

B e r i c h t

über Arbeiten auf dem Gebiete der

Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr)

Mülheim-Ruhr, im Juni 1940.

Die Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren.

Inhaltsverzeichnis:

<u>Einleitung</u>	Seite	1
<u>I. Teil: Der Katalysator</u>		
<u>A. Fällung des Katalysators</u>		6
1.) Ausgangsmaterial		6
2.) Fällung mit Natriumkarbonat		7
3.) Fällung mit Ammoniak		10
4.) Zusatz von Kieselgur		10
<u>B. Vorbehandlung des Katalysators</u>		10
1.) Formierung mit CO-H ₂ -Gemischen während der Synthese		
a) Mischgas und Atmosphärendruck		11
b) CO-reiches Gas und Atmosphärendruck		12
c) CO-reiches Gas und erhöhter Druck		13
2.) Formierung mit CO-H ₂ -Gemischen in einem von der Synthese getrennten Vorgang		
a) Formierung bei verschiedenen Drucken und Synthese bei gewöhnlichem Druck		15
b) Formierung bei gewöhnlichem und Synthese bei erhöhtem Druck		16
c) Formierung bei vermindertem Druck und verschiedenen Temperaturen und Synthese bei erhöhtem Druck		18
d) Einfluß des Formierungsdruckes bei einer Formierungstemperatur von 325° auf die Synthese bei erhöhtem Druck		20
3.) Formierung mit Kohlenoxyd		
a) Einfluß der Formierungstemperatur bei 1/10 at Formierungsdruck		21
b) Einfluß des Formierungsdruckes		25
c) Formierungszeit		26
d) Mischungen von Kohlenoxyd mit anderen Gasen		29
4.) Zur Theorie der Formierung		30

<u>II. Teil: Die Synthese</u>	Seite
<u>A. Das Synthesegas</u>	36
<u>B. Der Synthesedruck</u>	40
<u>C. Die Reaktionstemperatur</u>	45
1.) Einfluß der Formierung	46
2.) Einfluß der Gaszusammensetzung	49
3.) Wirkung einer zu niedrigen Anfangstemp.	50
4.) Temperaturen und Reaktionsprodukte	51
<u>D. Der Einfluß des Alkaligehaltes</u>	52
<u>E. Behandlung mit Wasserstoff</u>	
1.) Vorbehandlung mit Wasserstoff	55
2.) Wasserstoffbehandlung zwischen Formierung und Synthese	56
3.) Wasserstoffbehandlung während der Synthese	57
<u>F. Katalysatoren auf Basis von Ferrosalzen</u>	59
<u>G. Der Einfluß eines Zusatzes von Kupfer</u>	60
<u>H. Die Wirkung eines Zusatzes von Kieselgur</u>	62
<u>III. Teil: Die Reaktionsprodukte</u>	67
<u>A. Flüssige Kohlenwasserstoffe</u>	69
<u>B. Paraffin</u>	72
<u>C. Gasol</u>	73
<u>D. Sauerstoffhaltige Produkte</u>	76
<u>E. Stadtgas</u>	78
<u>IV. Teil: Allgemeine Probleme</u>	
<u>A. Synthesegasherstellung</u>	81
<u>B. Raum-Zeit-Ausbeuten und apparative Fragen</u>	84
<u>C. Zur Formgebung des Katalysators</u>	89
<u>D. Einiges zur Frage der Weiterverarbeitung der Primärprodukte</u>	91
Zusammenfassung	98
Schrifttum	102

Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde von uns eine Arbeit veröffentlicht mit dem Titel "Über die Annäherung an die theoretisch möglichen Ausbeuten bei der Fischer-Pichler'schen Mitteldrucksynthese"¹⁾. Die Versuche wurden mit Kobalt-Thorium-Katalysatoren durchgeführt. Die Ausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen (ohne rd. 15 g Gasöl) betragen unter normalen Bedingungen 150 g und maximal etwa 170 g je Ncbm Idealgas. Hier von war unter den günstigsten Verhältnissen mehr als die Hälfte festes Paraffin.

Seit Beginn der Arbeiten Franz Fischers und seiner Mitarbeiter über die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand der Wunsch, anstelle von Kobalt und Thorium billigere und in ähnlicher Weise katalytisch wirkende Stoffe zu verwenden. Immer wieder wurden Versuche mit Eisenkatalysatoren ausgeführt. Im Jahre 1923 erhielten Franz Fischer und Tropsch²⁾ beim Überleiten von Wassergas über alkalisierte Eisenspäne bei Drucken von etwa 100 at und Temperaturen von 350 - 450° ein Gemisch verschiedenartigster sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, dem sie den Namen Synthol gaben. Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-fabrik³⁾, welche ähnliche Drucke und Temperaturen verwendeten und bis auf das Jahr 1913 zurückgehen, führten 1925 zur Synthese des Methanols. Franz Fischer und Zerbe⁴⁾ zeigten, ebenfalls 1923, daß an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator Kohlensäure und Wasserstoff, über eine intermediäre Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, mit fallenden Drucken immer mehr Kohlenwasserstoffe anstelle von

sauerstoffhaltigen Verbindungen liefern. Sie arbeiteten in einem Zirkulierapparat bei einer Temperatur von 410° und bei von 100 - 150 at ab fallenden Drucken. Während bei hohem Druck nur wasserlösliche Produkte erhalten wurden, wurden bei einem Druck von 7 at, bis zu welchem herab die Versuche fortgesetzt worden waren, etwas Öl erhalten, das, wie in der diesbezüglichen Veröffentlichung angegeben wird, 40 % an in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen Produkten von Petroleumcharakter enthielt.

Im Jahre 1926 berichteten Franz Fischer und Tropsch⁵⁾ anlässlich ihrer ersten Veröffentlichung über die Erdölsynthese, daß man bei Temperaturen von 300° und darüber an Eisenkatalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff auch bei Atmosphärendruck unter Bildung von Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Auf dieser Erkenntnis aufbauend, wurde in der Folgezeit immer wieder versucht, durch Veränderung der Herstellungsbedingungen sowie durch gewisse Zusätze die Aktivität der Eisenkatalysatoren zu erhöhen zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur und Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Im Jahre 1928⁶⁾ wurden bei Atmosphärendruck je cbm Wassergas 30 - 40 g Benzin und Öl erhalten. Die Temperaturen konnten bis auf 240 - 250° gesenkt werden. Die Lebensdauer der Katalysatoren betrug einige Tage.

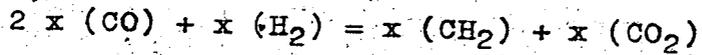
Franz Fischer und Tropsch⁷⁾ hatten 1927 auch versucht, Wassergas bei 10 - 15 at Druck und 250 - 280°C umzusetzen. Die durch Glühen der Nitrate hergestellten Eisen-Kupfer-Katalysatoren wurden mit Wassergas direkt unter

Druck in Betrieb genommen. Als Reaktionsprodukte wurden wässrige und ölige Substanzen im Verhältnis 3 : 2 bis 1 : 1 erhalten. Es wurde damals von den Autoren veröffentlicht, daß die Ergebnisse schlechter waren als beim Arbeiten bei Atmosphärendruck. Im Jahre 1934 aber wurden von Franz Fischer⁸⁾ anlässlich eines zusammenfassenden Vortrages über die Benzinsynthese als höchste mit einem Eisenkatalysator bei Atmosphärendruck je cbm Mischgas erzielbare Ausbeute 30 - 35 g angegeben (dies entspricht etwa 40 - 45 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch), wobei gesagt wurde, daß diese Anfangsleistung innerhalb von 8 Tagen um 20 % absinkt.

Franz Fischer und Meyer⁹⁾ haben in den Jahren 1934 - 1936 abermals versucht, durch Erhöhung der Aktivität der Eisenkatalysatoren die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen zu verbessern. Bei Verwendung von Eisen-Kupfer-Fällungskatalysatoren gelang es ihnen, bei Atmosphärendruck 50 - 60 g je cbm zu erhalten bei einer maximalen Lebensdauer der Katalysatoren von 4 - 6 Wochen.

Franz Fischer und Ackermann¹⁰⁾ erhielten 1936 bei Einhaltung ganz bestimmter Fällungsbedingungen auch mit kupferfreien Katalysatoren bei Atmosphärendruck je cbm Mischgas 55 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Diese Ausbeute begann jedoch schon nach einigen Tagen abzufallen, in der dritten Woche betrug sie weniger als 40 g.

Man verwendete damals ein Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthielt, obwohl man erkannt hatte, daß an Eisenkatalysatoren die Kohlenoxydumsetzung fast ausschließlich nach der Summengleichung



verläuft. Wurde nämlich ein Synthesegas mit 2 CO : 1 H₂ verwendet, dann wurde das Kohlenoxyd nur zum Teil umgesetzt und es trat außerordentlich schnell ein Erlahmen der Wirksamkeit des Katalysators ein.

Bei den bis zu diesem Zeitpunkt ausgeführten Arbeiten waren die maximal erzielten Ausbeuten weniger als halb so hoch wie bei der in der Technik eingeführten Benzinsynthese mit Kobaltkatalysatoren, wodurch an eine technische Durchführung nicht zu denken war.

Das Ergebnis der heute vorliegenden Arbeit ist es, gefunden zu haben, daß auf bestimmte Weise vorbehandelte Eisenkatalysatoren bei leicht erhöhten Drucken eine praktisch vollkommene Aufarbeitung eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches durch außerordentlich lange Zeiträume ermöglichen. Es entstehen hierbei je nach den Arbeitsbedingungen in verschiedenen Mengenverhältnissen Paraffin, Benzin und Gasolkohlenwasserstoffe. Die Gesamtausbeuten dieser sog. "Eisen-Mitteldrucksynthese" liegen im Gebiet der Synthese an Kobaltkatalysatoren, so daß nunmehr die Ersetzung des Kobalts durch Eisen in Erwägung gezogen werden kann.

Gegen Ende des Jahres 1937 hat Herr Geheimrat Fischer bereits über den günstigen Verlauf unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese an Eisenkatalysatoren berichtet. Es sollte damals mit diesem Vortrag, im Interesse einer schnellen Verwirklichung unserer Arbeiten, den Vertretern der an der Benzinsynthese interessierten Werke die Möglichkeit gegeben werden, in ihren Laboratorien unsere

Ergebnisse zu überprüfen. Wegen der außerordentlichen Bedeutung, welcher ein ~~ein~~ Ersatz des Kobalts durch Eisen für die Synthese, vor allem in Deutschland, haben würde, wurden von Herrn Geheimrat Fischer und mir mit einer Reihe von Mitarbeitern unsere diesbezüglichen Arbeiten in der Zwischenzeit und ganz besonders im letzten Jahr intensiv weiter verfolgt.

Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde von uns auf den Namen der Studien- und Verwertungsgesellschaft angemeldet. Die Anmeldungen, die bis auf das Jahr 1937 zurückreichen, wurden der Ruhrchemie A.G. zur gemeinsamen Patentbearbeitung übergeben. Mittlerweile sind in einer Reihe von Auslandsstaaten diesen Anmeldungen entsprechende Patente erteilt und veröffentlicht worden.

I. Teil: Der Katalysator.

A. Fällung des Katalysators.

Zunächst gingen wir von der Ansicht aus, daß durch Variation der Herstellungsbedingungen des Eisenkatalysators oder durch gewisse Zusätze der Reaktionsverlauf bei der Synthese bei Atmosphärendruck im Sinne einer Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen beeinflußt werden könne. Es wurden hierfür viele hundert verschiedene Eisenkatalysatoren hergestellt, wobei die verschiedenartigsten Zusätze und Fällungsarten erprobt wurden.

Im Laufe unserer Arbeiten stellte es sich aber heraus, daß man zum gewünschten Ziel nur beim Arbeiten bei geringem Überdruck gelangen kann, dann allerdings unter Verwendung sehr verschiedenartig hergestellter Eisenkatalysatoren. Wurden diese vor ihrer Inbetriebnahme unter Druck einer geeigneten Vorbehandlung (Formierung) mit kohlenoxydhaltigen Gasen unterworfen, dann konnten mit einem Katalysator, der nur aus Eisen bestand, durch viele Monate Kohlenoxyd und Wasserstoff mit befriedigenden Ausbeuten in die gewünschten Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

1. Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Eisenkatalysatoren wurden im allgemeinen Eisensalzlösungen verwendet, die durch Auflösen von technischem Eisen selbst hergestellt worden waren. Für Vergleichsversuche wurden auch käufliche chemisch reine Eisensalze verwendet. Die

Mehrzahl der Versuche wurden mit den folgenden Eisenpräparaten ausgeführt.

- a) Ferrinitrat (käuflich).
- b) Eine aus technischen Eisenspänen hergestellte Eisennitratlösung, die das Eisen vorwiegend in der dreiwertigen Form enthielt. Zu ihrer Herstellung wurden die Eisenspäne in kleinen Portionen in Salpetersäure mit einer anfänglichen Dichte von 1,18 derart eingetragen, daß die Temperatur 40 - 50° nicht überstieg (oberhalb 60 - 70° tritt eine Zersetzung der Nitrate unter Bildung unlöslicher Niederschläge ein).
- c) Für die Herstellung einer Ferronitratlösung wurde Salpetersäure mit einer maximalen Dichte von 1,05 auf Eisenspäne bei 35 - 40° zur Einwirkung gebracht. (Höhere Säurekonzentrationen oder höhere Temperaturen führen unter heftiger Reaktion eine Umwandlung der Ferro- in die Ferriform herbei).

d) Ferrochlorid (käuflich).

2. Fällung mit Natriumcarbonat.

Die Konzentration der für die Fällung verwendeten Eisenlösungen (bei Katalysatoren auf Basis von zwei- und von dreiwertigem Eisen) entsprach im allgemeinen 1 kg Eisen auf 30 Ltr. Lösung. Die Lösung wurde in der Kälte mit einer konzentrierten Sodalösung vorneutralisiert, ^{und} ~~so~~ ^{so} zwar so, daß gerade kein bleibender Niederschlag erzeugt wurde. Die Ferrilösungen wurden meist bei 100°, die Ferrolösungen maximal bei 70 - 75°, unter Anwendung eines geringen Sodaüberschusses gefällt. Die Sodalösungen enthielten im all-

gemeinen 1 kg Soda auf 8 - 10 Ltr. Wasser. Nach der Fällung wurde kurz zum Sieden erhitzt, abfiltriert und mit heißem destilliertem Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Der feuchte Niederschlag wurde in destilliertem Wasser wieder aufgeschlemmt, am Wasserbad gleichmäßig verrührt und unter ständigem Rühren mit der gewünschten Menge an Alkali (meist Kaliumcarbonat gelöst in Wasser) versetzt. Am Wasserbad wurde unter Rühren die Hauptmenge des Wassers vertrieben, Hierauf wurde der Katalysator über Nacht im Trockenschrank bei 110° getrocknet und dann gekörnt und vom Abrieb befreit. Die "Ferrikontakte" sind schwarzbraun, ziemlich fest, meist mit glasigem Bruch. Die "Ferrokontakte" sind voluminös und erdig braun.

Die mit Natriumcarbonat-gefällten Ferrikontakte erwiesen sich allgemeinen den Ferrokontakten als überlegen. Die aus technischem Eisen auf dem Wege über die Ferrinitratlösung hergestellten Katalysatoren wurden daher für die meisten Versuche verwendet und als Eisen-Normalkatalysatoren bezeichnet.

Zwei Punkte waren bei ihrer Herstellung besonders zu beachten: 1.) die Vorneutralisation der Eisenslösung in der Kälte, da ohne diese beim Erwärmen oder auch beim längeren Stehen unter Trübung der Lösung unlösliche Salze ausgeschieden werden, welche die Reproduzierbarkeit eines guten Katalysators beeinträchtigen, 2.) für die Aktivität und die Lebensdauer des Katalysators ist es von Wichtigkeit, daß der Eisenniederschlag vor dem Abfiltrieren zum Sieden erhitzt wird. Dies zeigt Tafel 1. Hier sind unter verschiedenen Temperaturbedingungen hergestellte

Katalysatoren einander gegenüber gestellt. Als Maß der Aktivität wurde die Höhe der Kontraktion bei der Synthese (Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch 3 : 2, 15 at, 235°) nach verschieden langer Betriebsdauer angegeben. (Die höchstmögliche Kontraktion beträgt unter der Annahme einer 100 %igen Umsetzung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen nach $2 \text{ CO} + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ bei Verwendung eines Synthesegases mit 10 % inerten Bestandteilen 60 %, in Praxis werden die besten Ausbeuten bei einer Kontraktion von 50 - 55 % erhalten.)

Tafel 1.

Einfluß der Fällungstemperatur auf die Aktivität von Eisenkatalysatoren.

Fällungstemp. °C	nach der Fällung zum Sieden erhitzt	Alkali-gehalt %	Betriebsdauer in Tagen				
			1	2	5	10	20
			Kontraktion in %				
20	nein	1	43	-	44	43	-
60	"	1	50	-	33	20	-
20	kurz	1	50	-	48	51	-
20	"	1/4	-	50	48	51	50
20	1 Minute	1/4	55	55	48	48	50
20	5 Minuten	1/4	-	56	-	47	48
100	1 Minute	1/4	50	50	50	49	56

Die Tafel zeigt, daß die beiden nicht zum Sieden erhitzten Katalysatoren entweder nicht auf volle Aktivität kamen oder diese schnell verloren. Die kurz zum Aufsieden gebrachten und die 1 Minute lang zum Sieden erhitzten Katalysatoren brachten gleich gute Ergebnisse. Längeres Erhitzen brachte keine Vorteile. Der letzte in der Tafel angeführte Versuch, bei welchem bei Siedehitze gefällt wurde, entspricht einem Eisen-Normalkatalysator.

3. Fällung mit Ammoniak.

In eine Ferrinitratlösung mit 100 g Eisen je Liter wurde bei 60° ein Ammoniakstrom geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Ammoniaks wurde im allgemeinen so einreguliert, daß die Fällung nach 20 Minuten beendet war. Der Ammoniak wird bis zur Beendigung der Fällung quantitativ aufgenommen. Dem breiartigen Niederschlag wurde ein gleiches Volumen siedendes destilliertes Wasser zugegeben, dann wurde abfiltriert und fünfmal mit heißem destilliertem Wasser gewaschen. Die evtl. Alkalisierung erfolgte wie bei den mit Natriumcarbonat gefällten Katalysatoren. Die ^{mit} Ammoniak gefällten Eisenkontakte sind schwarzbraun, fest und haben einen glasigen Bruch.

4. Zusatz von Kieselgur.

Bei einer Reihe von Versuchen wurden Eisen-Kieselgur-Katalysatoren verwendet. Diese werden in einem besonderen Abschnitt besprochen. Der Zusatz der Kieselgur erfolgte im allgemeinen nach der Alkalisierung und während des Eindampfens der Katalysatormasse am Wasserbad. Es ist zweckmäßig, die Kieselgur vorher in destilliertem Wasser aufzuschlämmen. Man verhindert dadurch einen zu schnellen Wasserentzug aus der Katalysatormasse und die Bildung inhomogener Klumpen.

B. Vorbehandlung des Katalysators.

Der frisch gefällte und getrocknete Eisenniederschlag ist ebenso wie ein noch nicht reduzierter Kobaltkatalysator als Katalysator der Umsetzungen von Kohlenoxyd

und Wasserstoff völlig inaktiv. Während aber im Falle des Kobalts durch Behandlung mit Wasserstoff bei etwa 360° eine weitgehende Reduktion zu Metall und gleichlaufend mit dieser ein Aktivwerden des Katalysators für die Kohlenwasserstoffsynthese bei niedrigen Temperaturen bewirkt wird, kann ein Eisenkatalysator durch eine Vorbehandlung mit Wasserstoff nicht in einen für die Synthese geeigneten Zustand gebracht werden. Das Eisen geht bei einer Vorbehandlung mit Wasserstoff bei beispielsweise 300 - 450° in schwarzes ferromagnetisches Fe_3O_4 über, welches die Umsetzungen von Kohlenoxyd mit Wasserstoff nicht katalysiert. Bei einer Vorbehandlung mit Kohlenoxyd hingegen (das bekanntlich neben einer je nach den Temperaturverhältnissen mehr oder minder weitgehenden Reduktion die Bildung von Carbiden und durch den Einbau von Kohlenstoff eine Auflockerung des Gebildes bewirkt) kann der Eisenkatalysator in eine für die Synthese höchstaktive Form gebracht werden. Die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen wird im folgenden meist als "Formierung" bezeichnet.

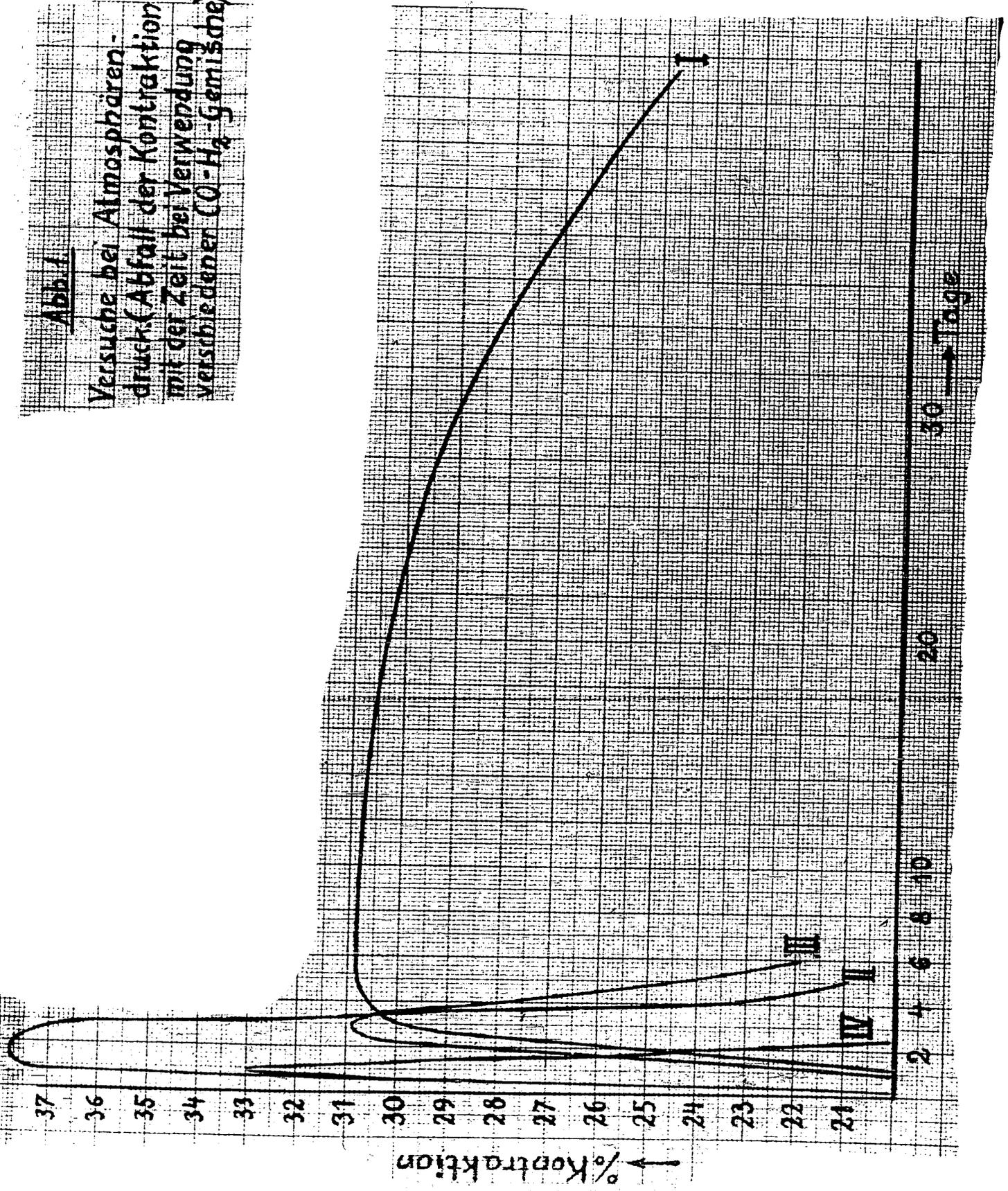
1. Formierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen während der Synthese.

a) Mischgas und Atmosphärendruck.

Werden die durch Fällung hergestellten Eisenkatalysatoren mit Mischgas ($CO : H_2 = 1 : 2$) bei Atmosphärendruck in Betrieb genommen, dann geschieht dies zweckmäßig bei 235 bis 250°C. Unter den Bedingungen der Normaldrucksynthese steigt bei 235° und einem Durchsatz von 4 Ltr. Mischgas je Stunde und 10 g Eisen die Kontraktion innerhalb von 3 - 4 Tagen auf 30%. Diese Zeit, während welcher der

Abb. 1.

Versuche bei Atmosphärendruck (Abfall der Kontraktion mit der Zeit bei Verwendung verschiedener $\text{CO}-\text{H}_2$ -Gemische)



Katalysator durch die Einwirkung des Synthesegases allmählich auf volle Aktivität gebracht wird, entspricht der Formierungsperiode. Bei Atmosphärendruck kann man während 3 - 4 Wochen bei einer maximalen Kontraktion von rd. 30 % mit Ausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen von 50 g je cbm arbeiten. Das Kohlenoxyd des Mischgases wird annähernd aufgearbeitet, während ein großer Wasserstoffüberschuß im Endgas verbleibt. (Abbildung 1, Kurve 1 zeigt den Verlauf der infolge der Umsetzung beobachteten Kontraktionswert).

b) CO-reiches Gas und Atmosphärendruck.

Wird am Eisenkatalysator nicht wasserstoffreiches Mischgas, sondern ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch zur Umsetzung gebracht, dessen Zusammensetzung besser dem Verhältnis entspricht, in welchem die Komponenten miteinander reagieren, dann tritt beim Arbeiten bei Atmosphärendruck keine Verbesserung des Umsatzes ein. Bei 235° beträgt die Formierungsperiode etwa 3 Tage. Es wird eine maximale Kontraktion von 31 % erreicht (Abbildung 1, Kurve 2). Bei 245° wird schon nach einem Tag der höchste Kontraktionswert von 38 % erhalten (Kurve 3), während bei 255° nach einem Tag das bei etwa 33 % liegende Maximum erreicht wird (Kurve 4). Nach Erreichung der höchsten Kontraktionswerte fallen die Umsätze sehr schnell wieder ab. Das Abklingen zeigt, daß der Katalysator bei Durchführung der Synthese bei Atmosphärendruck durch kohlenoxydreiches Gas in seiner Wirksamkeit geschädigt wird.

c) CO-reiches Gas und erhöhter Druck.

Tafel 2 bringt einen durch 5 Monate betriebenen Dauerversuch mit einem Normalkatalysator, der direkt bei 15 at mit einem Synthesegas in Betrieb genommen wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im ungefähren Verhältnis 3 : 2 enthielt. Je 10 g Eisen strömten, bezogen auf 1 at, 4 Liter Synthesegas über den Katalysator. Bei 245° betrug die Kontraktion nach einem Tag 4 %, nach 4 Tagen 10 % (gegen 30 - 35 % nach derselben Zeit bei 1 at). Nun wurde die Temperatur allmählich gesteigert und jeweils einige Tage der Anstieg der Kontraktion beobachtet. Am 11. Tag wurden bei 260° 24 % Kontraktion erreicht. Eine Steigerung der Temperatur auf 270° brachte zunächst keine weitere Erhöhung des Umsatzes. Bei 275° wurde 37 % gemessen und bei 280° 36 %. Erst bei 290° stieg die Kontraktion auf 50 %. Es

Tafel 2.

Formierung und Synthese bei einem Druck von 15 at.

Tag	Temp. °C	Kontr. %	Tag	Temp. °C	Kontr. %
1	245	4	69	268	37
4	245	10	75	280	47
5	250	13	90	280	49
7	253	17	98	283	44
11	260	24	106	285	43
13	270	24	130	288	43
14	275	37	140	292	44
28	280	36	150	298	47
60	290	50			

Ausbeutebestimmung im dritten Betriebsmonat bei 280°.

	CO ₂	sKV	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
Anfangsgas:	2,2	0,0	0,2	59,0	33,9	0,2	1,0	4,5
Endgas:	55,5	3,4	0,2	11,5	11,7	9,3	1,7	8,4
Ausbeute/Ncbm Idealgas:	3 g Paraffin, 93 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 32 g Gasolkohlenwasserstoffe.							

wurde dann versucht, ob dieser einmal erreichte Umsatz nach einer Senkung der Temperatur erhalten bleibt. Bei 268° fiel die Kontraktion wieder auf 37 %, bei 280° wurde aber im dritten Betriebsmonat ein besserer Umsatz festgestellt als nach einem Monat. In der Zwischenzeit ist eine langsame Formierung des Katalysators eingetreten. Im vierten und fünften Betriebsmonat mußte die Temperatur zur Erhaltung einer Kontraktion von 40 - 50 % wieder gesteigert werden. Sie betrug bei Beendigung des Versuches ^{nach} (5 Monaten) 300°.

Im dritten Monat ergab eine bei 280° ausgeführte Ausbeutebestimmung, die in der Tafel 2, unten angeführten Ergebnisse. An festem Paraffin wurden je Ncbm Idealgas (inertfreies Anfangsgas) 3 g erhalten, an flüssigen Kohlenwasserstoffen 93 g und an Gasol-(C₃ + C₄) Kohlenwasserstoffen 32 g.

Gegenüber der bei Atmosphärendruck ausgeführten Synthese wurde bei der direkten Inbetriebnahme des Katalysators bei erhöhtem Druck der Formierungsvorgang, und zwar besonders das Ingangkommen der Reaktion bei niedrigen Temperaturen, gehemmt. Andererseits konnte bei einem Druck von 15 at bei Verwendung von kohlenoxydreichem Synthesegas die Temperatur bis auf 280 bis 290° gesteigert werden, ohne daß diese Temperatursteigerung wie bei 1 at ein schnelles Abklingen der Umsetzungen zur Folge gehabt hätte.

Diese Ergebnisse wurden mit auf verschiedenste Weise hergestellten Eisenkatalysatoren (Ferro- und Ferri-Katalysatoren) mit und ohne Zusatz von Kupfer erhalten.

2. Formierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen in einem von der Synthese getrennten Vorgang.

a) Formierung bei verschiedenen Drucken und Synthese bei gewöhnlichem Druck.

Es sollte versucht werden, ob eine Steigerung der Aktivität bei Katalysatoren dadurch zu erreichen ist, daß die Formierung und die Synthese voneinander getrennt und für jeden der beiden Vorgänge optimale Bedingungen ermittelt werden.

Zur Prüfung des Einflusses des Formierungsdruckes auf die Synthese bei Atmosphärendruck wurde die in Tafel 3 wiedergegebene Versuchreihe ausgeführt. Es wurde bei 255° durch 20 Stunden mit 4 Ltr. (bezogen auf 1 at) (je Stunde und je 10 g Eisen) CO-reichem Gas (3 CO : 2 H₂) formiert. Die Höhe des Umsatzes bei der darauf folgenden mit Mischgas (1 CO : 2 H₂, 4 Ltr./Stunde/10 g Eisen) bei Atmosphärendruck ausgeführten Synthese wurde 1 1/2 Stunden nach dem Umschalten, ebenfalls bei 255° gemessen.

Tafel 3.

Einfluß des Formierungsdruckes auf die Synthese bei Atmosphärendruck.

Formierungsdruck atü	8,5	4,7	2,9	2	1,5	1	0,5	0,1
Synthese Kontr. %	5	12	12	28	25	28	32	30

Die Versuche zeigten, daß erhöhter Druck den Formierungsvorgang behindert. Formierungsdrucke unterhalb 1 at brachten der bei Atmosphärendruck durchgeführten Synthese keine wesentlichen Vorteile.

b) Formierung bei gewöhnlichem und Synthese bei erhöhtem Druck. +)

Für diese Arbeitsweise werden ein Versuch mit einem mit Natriumcarbonat gefällten Eisenkatalysator und ein Dauerversuch mit einem mit Ammoniak gefällten Eisenkatalysator angeführt. Beide Katalysatoren wurden, wie eingangs beschrieben, hergestellt und enthielten 1/4 % Kaliumcarbonat.

Der mit Soda gefällte Eisen-Normalkatalysator wurde mit 4 Ltr./ $\frac{1}{3}$ 10g Eisen/Std. kohlenoxydreiches Gas bei 1 at und 245° durch 21 1/2 Stunden formiert. Dieses Gas ergab am Ende der Vorbehandlung eine Kontraktion von 33 %. Dann wurde auf Synthese (15 at und 235°) umgeschaltet. Nach dem Umschalten auf Druck betrug die Kontraktion sofort 50 %, am zweiten Synthesetag jedoch nurmehr 33 % und am dritten Tag 30 %. Die Temperatur von 235° war für den Katalysator zur Erhaltung einer Kontraktion von 50 % zu niedrig. Nach einer Vorbehandlung des gleichen Eisenkatalysators mit Mischgas von Atmosphärendruck und 245° (Endkontraktion 30 %) und Umschaltung auf 15 at kohlenoxydreiches Gas wurden bei 235° 43 % und bei 250° 47 % Kontraktion gemessen. Die Temperatur mußte zur Erhaltung einer Kontraktion von 45 - 50 % innerhalb von 14 Tagen auf 257° erhöht werden.

Der mit Ammoniak gefällte Eisenkatalysator wurde bei 245° und Atmosphärendruck mit Mischgas formiert. Die

+) Bei den Versuchen über den Einfluß des Formierungsvorganges auf die Aktivität der Katalysatoren wurden diese unter geeigneten Synthesebedingungen geprüft. Der Einfluß der verschiedenen Synthesebedingungen wird im Abschnitt "Synthese" behandelt.

Kontraktion stieg im Laufe von 5 Tagen auf 51,5 %. Dann wurde auf kohlenoxydreiches Synthesegas (3 CO : 2 H₂) und 15 at Druck umgestellt. Tafel 4 bringt die Höhe der Kontraktion nach verschiedenen Betriebszeiten und die Zusammensetzung des Synthesegases und eines bei 250° (4. Tag) erhaltenen Reaktionsgases.

Tafel 4.

Synthese bei 15 at mit einem bei 1 at formierten, mit Ammoniak gefällten Eisenkatalysator.

Tag	Temp. °C	Kontraktion %						
1	245	59						
2	245	48						
4	250	53						
5	250	49						
10	252	46						
20	256	51						
50	255	51						
100	265	55						

	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
Anfangsgas:	2,7	0,0	0,0	55,8	37,3	0,0	-	4,2
Endgas:	53,8	3,4	0,0	11,4	16,2	6,2	2,0	9,0

Dieser Versuch ergab am ersten Synthesetag bei 245° eine Kontraktion von 59 %. Zur Erhaltung höchster Ausbeuten und dementsprechend von Kontraktionswerten von 50 % und darüber wurde die Temperatur allmählich erhöht. Der volle Umsatz konnte während mehr als drei Monaten aufrecht erhalten werden. Nach 100 Betriebstagen betrug die Temperatur 265°.

Ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit der in Tafel 2 wiedergegebenen, bei welcher ohne vorherige Formierung bei gewöhnlichem Druck direkt bei 15 at in Betrieb

gegangen wurde, zeigt, daß durch die vorherige Formierung bei Atmosphärendruck eine Herabsetzung der durchschnittlichen Synthesetemperatur um 30 - 40° ermöglicht wurde. Die durch die Formierung bei dem niedrigeren Druck von 1 at bewirkte Aktivitätserhöhung des Katalysators blieb während der gesamten Dauer des Versuches erhalten.

c) Formierung bei vermindertem Druck und verschiedenen Temperaturen und Synthese bei erhöhtem Druck.

Im Folgenden sind Versuche zusammengestellt, bei welchen Eisen-Normalkatalysatoren mit kohlenoxydreichem Gas (3 CO : 2 H₂) bei 1/10 at und verschiedenen Temperaturen formiert wurden. Nach der 25 Stunden dauernden Formierung bei Temperaturen im Bereich von 255 - 355° wurde die Aktivität des Katalysators bei der Synthese (CO : H₂ = 3 : 2, 15 at und 235°) während längerer Zeiträume geprüft. Abbildung 2 bringt das Absinken der Kontraktion mit der Zeit bei einer konstanten Synthesetemperatur ^{von} und 235° (4 Ltr. Gas/10 g Eisen/Std.). Nach einer Formierung bei 255° sank die Kontraktion schon am dritten Tag der Synthese unter 50 %, mit steigender Formierungstemperatur trat eine Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators ein, bei einer Formierungstemperatur von 315° wurde die Grenze von 50 % Kontraktion erst nach mehr als einem Monat unterschritten. Bei höheren Formierungstemperaturen nahm die Beständigkeit des Eisenkatalysators wieder ab.

Tafel 5 bringt als Beispiel den Versuch, dessen Katalysator bei 325° und 1/10 at formiert worden war. Es sind Temperaturen und Kontraktionen während 200 Betriebs-

tagen angegeben, außerdem die Anfangs- und Endgasanalysen am 10., 100. und 200. Betriebstag. Es wurde solange bei 235° gearbeitet, als die Kontraktion oberhalb 50 % blieb, dann wurde die Temperatur langsam gesteigert, und zwar immer nur soweit, daß eine maximale Kontraktion erhalten wurde. Erst nach zwei Monaten mußte die Temperatur über 240° und nach drei Monaten über 250° gesteigert werden

Tafel 5.

Ergebnisse eines bei 325° mit Synthesegas formierten Eisenkatalysators.

Formierung: CO-reiches Gas, 1/10 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., 25 Stunden.

Synthese: CO-reiches Gas, 15 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., Temperaturen von 235° ansteigend.

Tag	Temp. °C	Kontr. %	Tag	Temp. °C	Kontr. %
1	235	56	100	252	52
5	235	56	110	248	48
10	235	56	120	256	48
20	235	52	130	264	46
30	237	48	140	269	47
40	240	52	150	270	43
50	240	50	160	270	47
60	241	48	170	277	44
70	247	53	180	278	43
80	250	54	190	272	46
90	249	53	200	273	47

	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
10.Tag Anfangsgas:	2,4	0,0	0,1	52,5	37,6	0,0	-	6,3
Endgas:	61,8	2,8	0,0	1,6	12,2	7,2	1,9	14,4
100.Tag Anfangsgas:	2,0	0,0	0,2	53,6	37,0	0,3	1,0	5,9
Endgas:	53,0	2,4	0,1	8,1	15,9	8,3	1,9	12,2
200.Tag Anfangsgas:	2,3	0,0	0,2	57,0	31,3	0,2	1,0	7,6
Endgas:	48,3	2,8	0,1	15,4	13,4	5,6	1,9	14,4

Die Kontraktion fiel während der 200 Betriebs-
tage von 56 auf 47 %. Die Zusammensetzung der Endgase ver-
änderte sich mit Ausnahme der Kohlensäurespitzenwerte wäh-
rend der ersten Tage während der langen Betriebsperiode
nur wenig. An festen, flüssigen und Gasol~~kohlen~~wasserstof-
fen wurden bei einer in der zweiten Betriebswoche durch-
geführten Ausbeutebestimmung 149 g je Norm Idealgas erhal-
ten. Auf die Gasolkohlenwasserstoffe entfielen hiervon
31 g.

Ein Vergleich dieser bei 1/10 at Formierungs-
druck und 325° Formierungstemperatur erhaltenen Ergebnisse
mit den bei 1 at Formierungsdruck und 245° Formierungs-
temperatur (Tafel 4) und den bei 15 at Formierungsdruck
(Tafel 2) erzielten, zeigt, daß während des ersten Syn-
thesemonats die zur Erreichung einer 50%igen Kontraktion
notwendige Synthesetemperatur nach der Formierung bei 1/10
at bei 235°, nach der Formierung ^{bei} von 1 at bei 245 - 255°
und nach der Formierung bei 15 at bei 280 - 290° lag.

d) Einfluß des Formierungsdruckes bei einer For-
mierungstemperatur von 325° auf die Synthese
bei erhöhtem Druck.

Nachdem sich bei einem Formierungsdruck von
1/10 at eine Formierungstemperatur von etwa 325° als op-
timal herausgestellt hatte, wurde bei dieser Temperatur
der Einfluß des Formierungsdruckes noch einmal bestimmt.
Tafel 6 bringt die diesbezüglichen Ergebnisse. Die For-
mierung wurde jeweilig 25 Stunden mit kohlenoxydreichem
Synthesegas durchgeführt und der Katalysator hierauf bei
235° mit dem Synthesegas (3 CO : 2 H₂) bei 15 at geprüft.

Tafel 6.

Einfluß des Formierungsdruckes (bei einer Formierungstemperatur von 325° und bei Verwendung von Synthesegas für die Formierung) auf den Syntheseverlauf bei 235°.

Druck at	Betriebsdauer in Tagen					
	1	2	4	10	20	30
15	30	24	15	-	-	-
1	56	54	55	50	49	50
0,1	56	56	56	56	52	48

Die Tafel zeigt, daß der Katalysator nach einer Formierung bei 15 at und 325° nur geringe Aktivität besitzt und auch diese schnell verliert. Die Formierung bei 1 oder 1/10 at brachte bei Formierungstemperaturen von 325° während eines Synthesemonats die gleichen Umsätze.

3. Formierung mit Kohlenoxyd.

Da Wasserstoff eine Formierung des Eisenkatalysators nicht ermöglicht, andererseits aber bei Verwendung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen, vor allem bei Formierungstemperaturen von 300° und darüber die Gefahr besteht, daß während der Formierung Produkte gebildet werden, welche die aktiven Stellen des Katalysators zum Teil blockieren, wurden Versuche mit wasserstofffreiem Kohlenoxyd durchgeführt.

a) Einfluß der Formierungstemperatur bei 1/10 at Formierungsdruck.

Zur Festlegung der optimalen Formierungstemperatur wurde eine analoge Serie von Versuchen durchgeführt, wie bei der Formierung mit Synthesegas (vgl. Abbildung 2). Es wurde 25 Stunden bei 1/10 at mit Kohlenoxyd bei verschiedener

Temperaturen formiert. Die stündlich übergeleitete Kohlenoxydmenge betrug je 10 g Eisen 4 Ltr. (bezogen auf 1 at). Die darauf folgende zur Prüfung des Katalysators durchgeführte Synthese wurde wieder bei 235° mit kohlenoxydreichem Synthesegas ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) bei einem Druck von 15 at und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./10 g Eisen/Std. ausgeführt. Abbildung 3 zeigt das Verhalten der bei 255°, 305°, 325°, 345° und 400° mit Kohlenoxyd formierten Katalysatoren. Am besten verhielt sich der bei 325° formierte Eisenkatalysator. Während der ersten 20 Tage der Synthese stieg der Umsatz allmählich von 50 auf 55 % Kontraktion. Bis zum Ende des vierten Monats brachte er bei 235° einen ~~konst~~ konstanten Umsatz entsprechend einer Kontraktion von 55 %. Nach einer bei 345° durchgeführten Formierung zeigte der Eisenkatalysator während 80 Tagen eine oberhalb 50 % liegende Kontraktion. Niedrigere Formierungstemperaturen wie 255° und 305° und höhere wie 400° brachten schlechtere Ergebnisse.

Ein Vergleich der Abbildung^{en} 2 und 3 zeigt, daß bei allen Formierungstemperaturen, die mit reinem Kohlenoxyd formierten Eisenkatalysatoren eine größere Lebensdauer besaßen als die mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch behandelten. Bei 255° trat bei der Vorbehandlung mit reinem Kohlenoxyd ein Abfall unter eine Kontraktion von 50% am 12. Tag ein, bei der Vorbehandlung mit Synthesegas am 3. Tag, bei 305° Formierungstemperatur trat der entsprechende Abfall am 25. bzw. 12. Tag ein und bei 325° nach 120 Tagen gegenüber 24 Tagen.

Bei dem bei 325° formierten Katalysator mußte

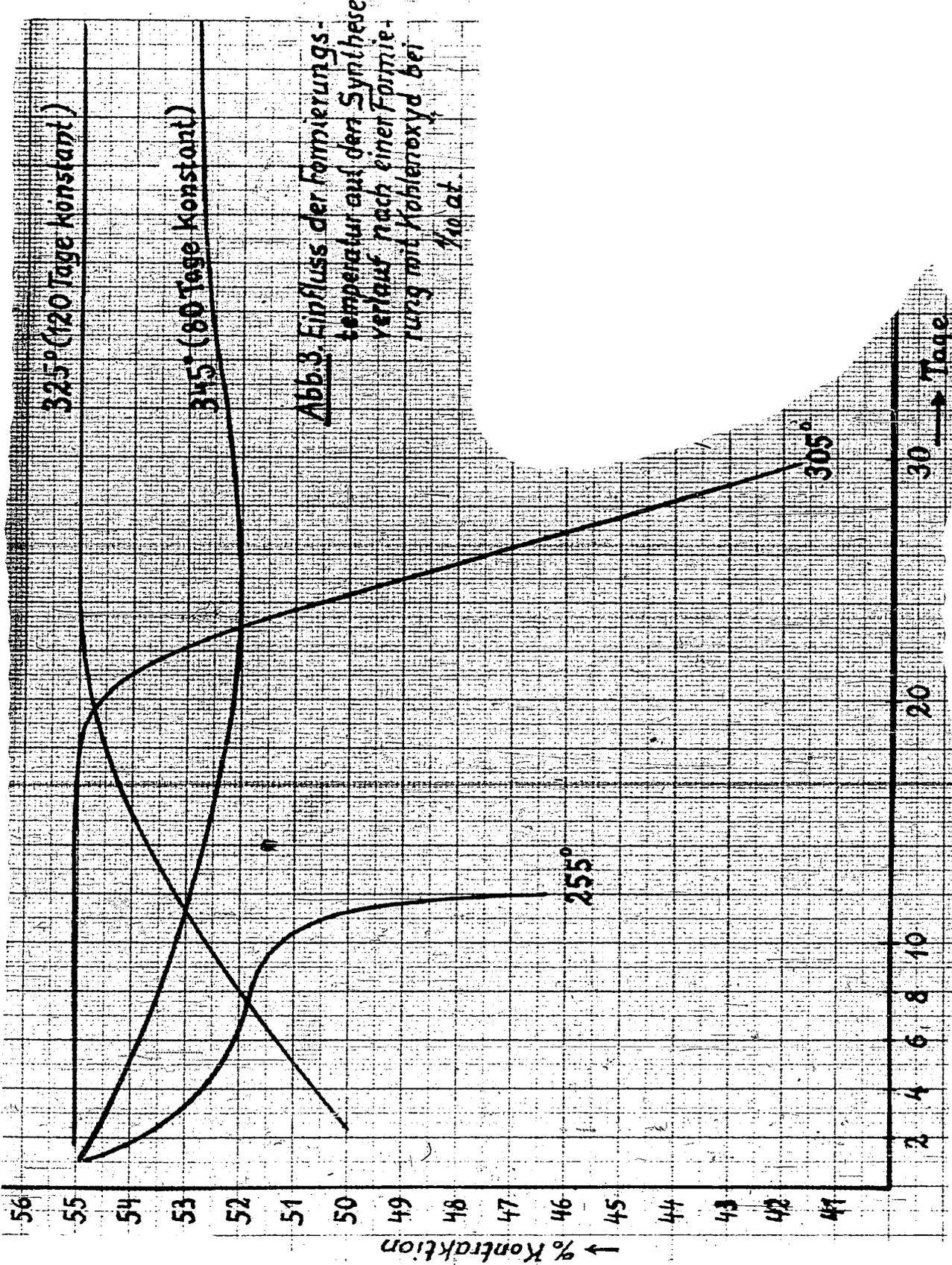


Abb. 3. Einfluss der Formierungs-
temperatur auf den Synthese-
verlauf nach einer Formie-
rung mit Kohlenoxyd bei
1/10 at.

nach 130 Betriebstagen die Temperatur gesteigert werden, bei dem bei 345° formierten Katalysator nach 80 Tagen. Einige Betriebsdaten dieser beiden Versuche sind in den Tafeln 7 und 8 zusammengestellt.

Tafel 7.

Ergebnisse eines bei 325° mit Kohlenoxyd formierten Eisenkatalysators.

Formierung: Kohlenoxyd, 1/10 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., 25 Stunden.

Synthese: CO-reiches Gas, 15 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., Temperaturen von 235° ansteigend.

Tag	Temp. °C	Kontr. %	Tag	Temp. °C	Kontr. %
1	235	47	140	245	48
2	"	50	160	250	49
5	"	50	180	251	50
10	"	51	200	250	44
20	"	55	250	265	50
50	"	54	300	263	43
100	"	53	350	270	40
130	"	47			

	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
40. Tag Anfangsgas:	2,0	0,0	0,0	53,4	39,8	0,0	-	4,8
Endgas:	57,0	2,6	0,1	6,3	14,6	8,9	2,0	10,5
70. Tag Anfangsgas:	2,5	0,0	0,2	54,7	37,9	0,2	1,0	4,5
Endgas:	64,0	2,9	0,0	2,5	9,5	11,3	1,9	9,8
100. Tag Anfangsgas:	3,5	0,0	0,0	54,4	37,1	0,2	1,0	4,8
Endgas:	61,2	3,3	0,1	5,2	11,2	9,0	1,9	10,0
300. Tag Anfangsgas:	2,0	0,0	0,2	56,6	34,8	0,2	1,0	6,2
Endgas:	48,9	2,9	0,2	15,9	10,8	8,5	1,9	12,2

Ausbeute je Ncbm Idealgas am 40. Tag: 108 g flüss. u. feste KW, 44 g Gasol-KW
 " " " " " 70. " : 105 g " " " " , 45 g " "
 " " " " " 100. " : 110 g " " " " , 47 g " "
 " " " " " 300. " : 110 g " " " " , nicht best.

Der Versuch mit dem bei 325° formierten Eisenkatalysator war ein Jahr in Betrieb. Nachdem er durch vier Monate bei 235° einen konstanten Umsatz gebracht hatte, mußte in der darauffolgenden Zeit die Temperatur zur Erhaltung des Umsatzes langsam bis auf 270° gesteigert werden. Die Ausbeuten blieben während der ganzen Betriebszeit ungefähr dieselben. Sie betragen 105 - 110 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe und 44 - 47 g Gasolkohlenwasserstoffe je Ncbm Idealgas.

Tafel 8.

Ergebnisse eines bei 345° mit Kohlenoxyd formierten Eisenkatalysators.

Formierung: Kohlenoxyd, 1/10 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., 25 Stunden.

Synthese: CO-reiches Gas, 15 at, 4 Ltr./10 g Eisen/Std., Temperatur von 235° ansteigend.

Tag	Temp. °C	Kontr. %	Tag	Temp. °C	Kontr. %
1	235	55	60	235	52
5	"	50	80	"	49
10	"	51	100	248	54
20	"	51	115	250	49
40	"	53			

	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
50. Tag Anfangsgas:	2,2	0,0	0,0	53,4	39,6	0,0	—	4,8
Endgas:	57,7	2,8	0,2	6,1	13,8	8,9	1,9	10,5

Der bei 345° formierte Katalysator brachte am Ende des zweiten Betriebsmonats bei 235° eine Ausbeute von 110 g festen und flüssigen und 41 g Gasolkohlenwasserstoffen je Ncbm Idealgas. Gegen Ende des vierten Monats betrug die Temperatur 250° bei einer Kontraktion von noch annähernd 50 %.

Die Endgasanalysen der Synthese zeigen nach der Formierung mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325 - 345° (s. auch Tafel 7) entsprechend der Konstanz der Kontraktionswerte während vieler Betriebsmonate keine wesentlichen Veränderungen.

b) Einfluß des Formierungsdruckes.

Es wurde mit Kohlenoxyd eine analoge Druckreihe ausgeführt wie bei der Formierung mit Synthesegas (s. Tafel 6) Tafel 9 bringt Kontraktionen nach verschiedener Synthesedauer nach einer Formierung bei 15 at, bei 1 at und bei 1/10 at. Die Formierungsdauer war wieder 25 Stunden (4 Ltr./Std.), die Formierungstemperatur 325°.

Während der ersten Betriebsstage gaben alle drei Katalysatoren gute Umsätze. Der bei 15 at formierte Katalysator fiel aber in der vierten Woche ab, während der bei 1/10 at formierte Katalysator durch drei Monate konstanten Umsatz gab⁺).

Tafel 9.

Einfluß des Formierungsdruckes (bei einer Formierungstemperatur von 325° und bei Verwendung von Kohlenoxyd für die Formierung) auf den Syntheseverlauf bei 235°.

Druck	Betriebsdauer in Tagen					
	1	10	20	25	30	60
15	58	52	48	40	-	-
1	58	57	53			
0,1	-	51	55	54	56	54

+) Bei der Formierung bei erhöhtem Druck wurde verhältnismäßig viel Kohlenstoff am Katalysator abgeschieden. Quantitatives hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Versuchreihe mit denen der Tafel 6 zeigt, daß auch beim Formieren bei erhöhtem Druck eine Formierung mit reinem Kohlenoxyd bessere Ergebnisse bringt als eine Formierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen.

c) Formierungszeit.

Bei der Formierung bei vermindertem Druck wurden rd. 100 Ltr. Kohlenoxyd je 10 g Eisen über den Katalysator geleitet. Bei dem erforderlichen schnellen Überleiten dieses Gases wurde nur ein kleiner Teil verbraucht, der größere kann nach Abtrennung der gebildeten Kohlensäure von neuem zur Vorbehandlung von Eisenkatalysatoren Verwendung finden.

Der Formierungsvorgang kann durch Bestimmung der mit ihm verbundenen Kohlensäurebildung beobachtet werden. Die Kurven 1 und 2 der Abbildung 4 bringen die bei 1/10 at und 325° je 10 g Eisen und Stunde gebildeten Kohlensäuremengen. Bei Kurve I wurde die Temperatur von 325° nach 2 1/2 Stunden erreicht, bei Kurve II nach 1 1/2 Stunden. Während dieser Anheizzeit wird betrug die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds in beiden Fällen 4 Ltr./Std. Bei dem der Kurve I entsprechenden Versuch wurde auch weiter mit dieser Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet, nach Kurve II mit 40 Ltr./Std. Bei 4 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde wurde zunächst etwas mehr als 1 Ltr. Kohlensäure je Stunde gebildet. Die Kohlensäurebildung nahm allmählich ab. Etwa 25 Stunden nach Erreichung der Temperatur von 325° nähert sich die Kohlensäurebildung einem konstanten Mindestwert von 0,2 - 0,3 Ltr./Std. Bei 40 Ltr./Std.

betrag der Kohlensäurehöchstwert 8 Ltr./Std. und nach 2 1/2 Std. wurde ein konstanter Wert von rd. 1 Ltr./Std. erreicht. In beiden Fällen waren bei Erreichung des konstanten Mindestwertes rd. 100 Liter Kohlenoxyd über den Katalysator geleitet worden. An Kohlensäure wurden bei Versuch 1 insgesamt bis zu diesem Zeitpunkt 16 Ltr., bei Versuch 2 11 Ltr. gebildet. Die Kohlensäurebildung entspricht neben dem Reduktionsvorgang einer Bildung von gebundenem und von freiem Kohlenstoff nach $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Bei der langsamen Strömungsgeschwindigkeit des Versuches 1 wurde mehr Kohlenstoff eingelagert als bei Versuch 2.

In Tafel 10 sind vier Versuche zusammengestellt. Versuch 1 a und 1 b gehören zu der Kohlensäurekurve I der Abbildung 4, die Versuche 2 a und 2 b zu der Kurve II. Bei Versuch 1 a wurde 25 Stunden mit 4 Ltr./Std. bei 325° formiert, bei Versuch 1 b 2 1/2 Std., bei Versuch 2 a wurde 2 1/2 Std. mit 40 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde bei 325° formiert, bei Versuch 2 b nur 20 Minuten. Die Punkte, bei welchen die Formierung abgebrochen und mit der Synthese begonnen wurde, sind bei den Kurven der Abbildung 4 durch Kreuze gekennzeichnet. Die darauffolgende Synthese wurde in allen Fällen bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von 235° ausgeführt. Wie die Tafel 10 zeigt, war bei den Versuchen 1 a und 2 a nach Überleiten von 100 Ltr. Kohlenoxyd eine gute und dauerhafte Aktivität des Katalysators erreicht worden. Ein Abbrechen der Formierung vor dem Abklingen der "Kohlensäure-Kurve" (Versuch 1 b und 2 b) brachte Katalysatoren, die zu Anfang wohl einen guten Umsatz ergaben, dann aber sehr schnell ~~abklingend~~ abfielen.

Tafel 10

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds und mit der Formierungszeit auf den Syntheseverlauf.

Versuch	1 a	1 b	2 a	2 b
Ltr. CO/Std.	4	4	40	40
Formierungsdauer (Std.)	25	2,5	2,5	0,3
Gesamtkohlenoxyd-Durchgang	100	10	100	12

Kontraktion in % bei der Synthese

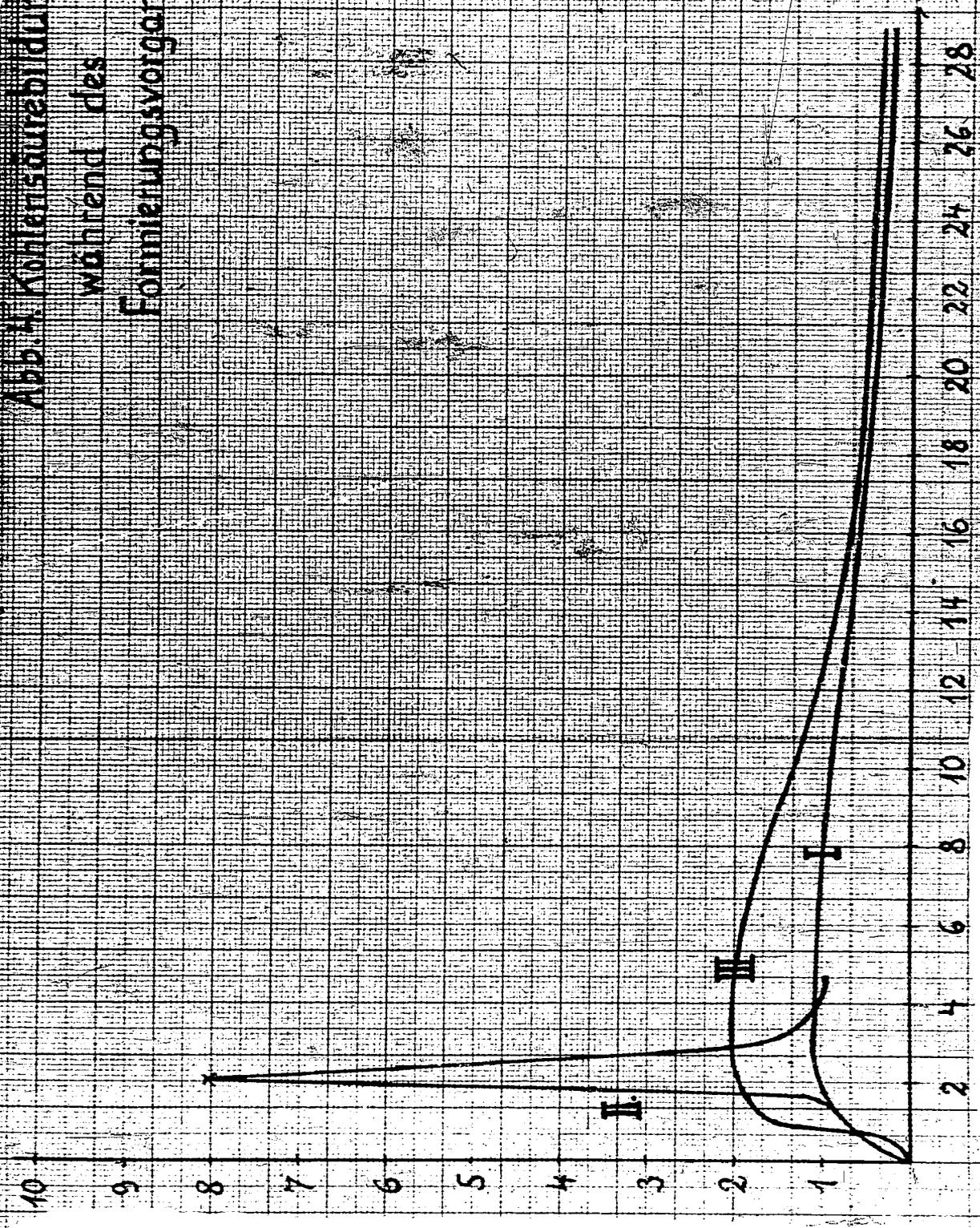
1. Tag	47	55	53	53
2. "	50	50	51	30
5. "	50	30	50	-
10. "	51	-	49	-
20. "	55	-	51	-
30. "	54	-	54	-

Sowohl ~~mit~~ dem Versuch mit 4 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde als bei jenem mit 40 Ltr. je Stunde war die Strömungsgeschwindigkeit der Gase bei einem Druck von 1/10 at genügend groß, ^{die/} um ~~den~~ Formierungsvorgang störende an der Katalysatoroberfläche adsorbierte Kohlensäure wegzuschaffen. Daß bei der geringeren Aufenthaltsdauer (Versuch 2 a) insgesamt weniger Kohlensäure entstanden ist und dementsprechend (wie auch direkte Bestimmungen ergaben) weniger Kohlenstoff gebildet wurde, -trotz gleicher Aktivität wie bei Versuch 1 a, -dürfte in manchen Fällen einen Vorteil darstellen.

Zum Vergleich enthält die Abbildung 4 noch die entsprechenden Kohlensäurewerte für eine Formierung bei 1 at (Kurve III) ~~und bei 15 at (Kurve IV)~~ (siehe die Versuchsergebnisse der Tafel 9). ^{Es} In beiden Fällen wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds von 4 Ltr.

litr. CO₂/Std.

Abb. 4 Kohlensäurebildung
während des
Formierungsprozesses



→ Std. Formierungsdauer

je Stunde (analog Kurve I) gearbeitet.

Kurve III zeigt, daß bei Atmosphärendruck während des Formierungsvorganges mehr Kohlenst^{äure}~~stoff~~ gebildet wurde als bei vermindertem Druck, was auf eine erhöhte Kohlenstoffbildung hindeutet.

d) Mischungen von Kohlenoxyd mit anderen Gasen.

Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden bereits besprochen. Sie ergaben vor allem bei einer Formierung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck schlechtere Ergebⁿⁱsse wie reines Kohlenoxyd, was mit der Bildung von die Katalysatoroberfläche blockierenden Syntheseprodukten erklärt wurde.

Die Anwesenheit von Kohlensäure oder Wasserdampf behindert den Reduktionsvorgang und ist daher während der Formierung nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die Anwesenheit kleiner Mengen an inerten Gasen, vor allem an Stickstoff, läßt sich im technischen Betrieb nicht vermeiden. Große Mengen inerte Gase behindern den Formierungsvorgang. Es hat sich gezeigt, daß das Arbeiten bei 1/10 at Druck nicht durch ein Arbeiten bei Atmosphärendruck mit 1/10 at Partialdruck Kohlenoxyd und 9/10 at Partialdruck Stickstoff ersetzt werden kann. Unter diesen Verhältnissen ergab eine 25stündige Formierung mit 40 Ltr.

Kohlenoxyd-Stickstoffgemisch je Stunde (Gesamtdurchgang wieder 100 Ltr. Kohlenoxyd) einen Katalysator, der bei 235° nur 37 % Kontraktion erreichte. Mit einem Kohlenoxyd-Stickstoffgemisch 1 : 3 konnte bei einer 10stündigen Formierung mit 40 Ltr./Stde. ein Eisenkatalysator erhalten werden, der während drei Wochen bei 235° und 15 at 50 % Kontraktion gab.

4. Zur Theorie der Formierung.

Es wurde gezeigt, daß zur Herstellung eines aktiven Eisenkatalysators eine Vorbehandlung desselben mit Kohlenoxyd bzw. Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei Temperaturen von etwa 250 - 350° notwendig ist und ferner, daß der als "Formierung" bezeichnete Vorgang bei niedrigeren Drucken durchgeführt werden muß als die Synthese.

Daß die Formierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen Katalysatoren etwas geringerer Aktivität bringt als diejenige mit Kohlenoxyd wurde damit erklärt, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff schon während der Formierung unter Bildung von Verbindungen reagieren, welche die aktive Oberfläche des Katalysators mehr oder weniger blockieren.

Eine Formierung mit Wasserstoff war nicht möglich.

Die grundsätzlich verschiedene Wirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann erstens in der verschiedenartig verlaufenden Reduktion der Eisenoxyde, zweitens in der Auflockerung des Eisengefüges durch den bei der Kohlenoxydbehandlung sich einlagernden Kohlenstoff und drittens

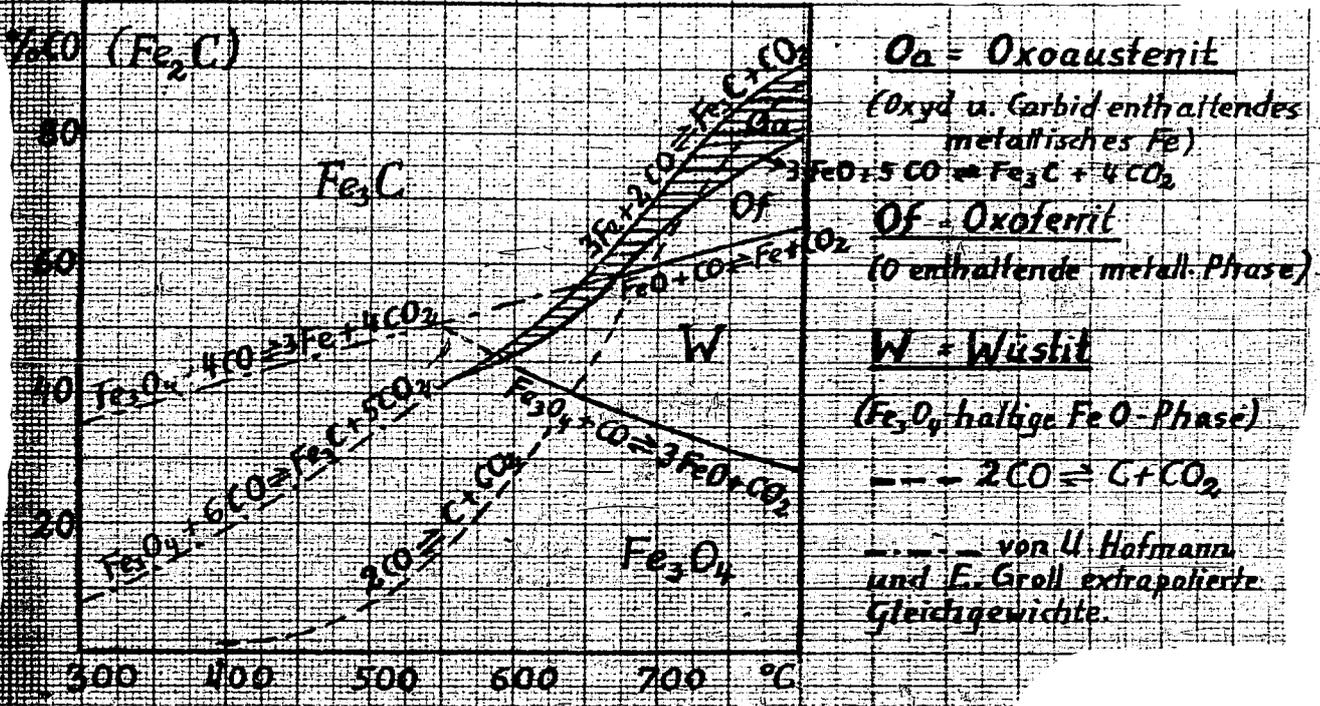
in der bei der Kohlenoxydeinwirkung auftretenden Carbidbildung begründet sein.

Sieht man von der Diffusion, der Sinterung und der Kohlenstoffabscheidung ab, dann verläuft, wie aus der Literatur bekannt ist, die Reduktion bei Verwendung von Wasserstoff schneller als bei Verwendung von Kohlenoxyd. Arbeitet man aber unter Bedingungen, bei welchen diese Punkte berücksichtigt werden müssen, dann kann die Reduktion mit Kohlenoxyd wegen der mit der Einlagerung von Kohlenstoff verbundenen Auflockerung besser vor sich gehen.¹¹

Der primäre Vorgang der Reduktion ist die Bildung von ferromagnetischem Fe_3O_4 . Es wurde bei der Reduktion mit Kohlenoxyd, wie auch mit Wasserstoff gebildet und kann auch direkt durch Fällung eines Gemisches von Ferro- und Ferrisalzen mit Alkalien und darauf folgendes Entwässern erhalten werden, es besitzt jedoch keinerlei katalytischen Fähigkeiten bezüglich der Mitteldrucksynthese.

Bei Besprechung des weiteren Verlaufes der Kohlenoxydeinwirkung sei auf die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems Eisen - Kohlenstoff - Sauerstoff hingewiesen. Es ist abhängig von der Temperatur, dem Gasdruck und dem Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure im Gas. Abbildung 5a bezieht sich auf Atmosphärendruck. Sie entspricht den Ergebnissen der Untersuchungen von R. Schenck¹²⁾; die strichpunktierten Kurven wurden von U. Hofmann und E. Groll¹³⁾ durch Berechnung erhalten. Tafel-5 Abbildung 5 b bringt die Gleichgewichtsverhältnisse für 1/10 at Druck. Die Fe_3O_4 - Fe_3C - Kurve wurde unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtswerte berechnet, die übrigen

a) 1at



b) 1/10 at

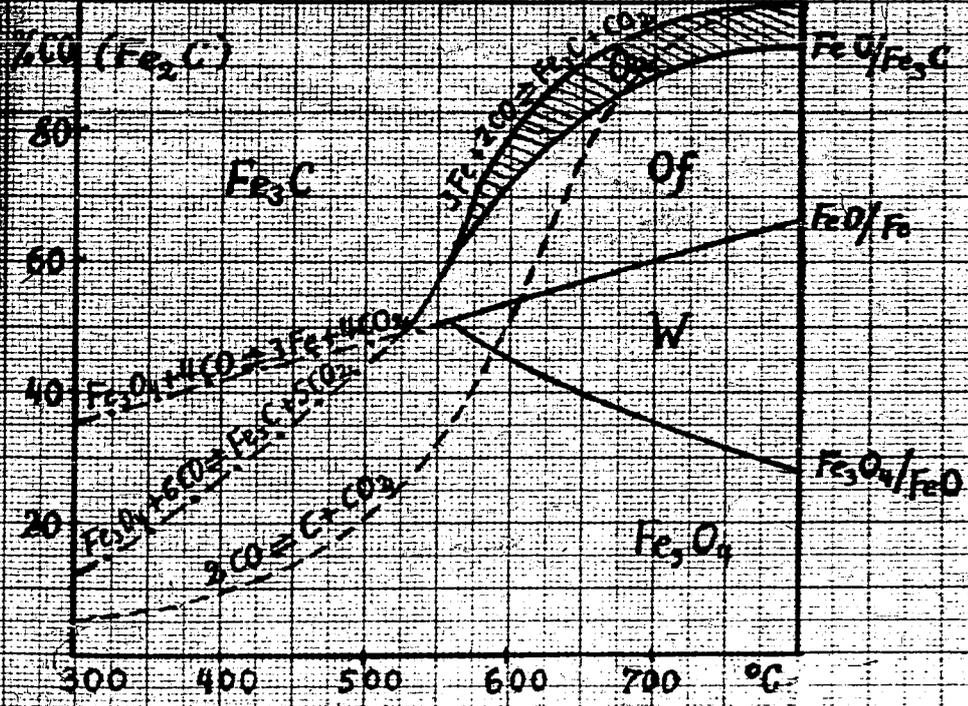


Abb. 5 Gleichgewichtsverhältnisse im System Fe-C-O.

Kurven wurden auf Grund von Angaben, die Schenck in der zitierten Arbeit gemacht hat, zusammengestellt.

Abbildung 5 kann entnommen werden, daß bei Temperaturen unterhalb $550 - 560^{\circ}$ kein FeO (nach Schenck), weil es stets Fe_3O_4 enthält "Wüstit" genannt) beständig ist. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt somit die Reduktion des Fe_3O_4 ohne Durchschreitung der FeO-Phasen.

Die metallische Phase (sie zerfällt nach Schenck in den Sauerstoff enthaltenden Oxoferrit und den Sauerstoff und Carbid enthaltenden Oxo-austenit) ist nur bei Temperaturen oberhalb $550 - 600^{\circ}$ im Gleichgewicht beständig. Bei niedrigeren Temperaturen dürfte somit das Carbid durch direkte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Fe_3O_4 bzw. über instabile sauerstoffärmere Zwischenkörper gebildet werden. U. Hoffmann und E. Groll, welche die beim Überleiten von Kohlenoxyd über Eisen erhaltenen Bodenkörper röntgenanalytisch untersuchten, konnten auch unterhalb 655° stets nur sehr geringe Mengen an freiem Eisen feststellen.

Während die Reduktion der höheren zu den niederen Oxyden oder zu Eisen druckunabhängig, also nur von Kohlen-säure-Kohlenoxydverhältnis und der Temperatur abhängig ist, werden, wie Abbildung 5 b zeigt, die Umsetzungen, bei welchen Carbid oder Kohlenstoff gebildet werden, durch Herabsetzung des Druckes in Richtung der Kohlenoxydseite verschoben. Erhöhung des Druckes begünstigt also die Bildung von Carbid und Kohlenstoff.

In Gegenwart von 100%igem Kohlenoxyd, wie es beispielsweise beim Arbeiten mit sehr schnell strömendem Kohlenoxyd über den Bodenkörper vorliegen könnte, ist bei

1 wie bei 1/10 at nur Eisencarbid im Gleichgewicht beständig.

Soll es bei der Einwirkung von reinem Kohlenoxyd auf metallisches Eisen zu einer Gleichgewichtseinstellung kommen, dann muss zunächst Carbid gebildet werden, während die hierbei entstehende Kohlensäure oxydierend auf das Eisen einwirkt. Daß bei der Formierung eines Eisenkatalysators, also bei einem Reduktionsvorgang, ein Arbeiten bei niedrigen Drucken und hohen Kohlenoxydgeschwindigkeiten vorteilhaft ist, erscheint verständlich, da diese Faktoren den Kohlensäurepartialdruck herabsetzen und für eine schnelle Entfernung von am Bodenkörper adsorbierter Kohlensäure sorgen.

In den beiden Abbildungen ist das Carbid nur der Zementit Fe_3C aufgenommen, nicht aber ein höheres Carbid. Seine Existenz wurde erstmalig von Hilpert¹⁴⁾ im Jahr 1915 angenommen. Franz Fischer und Mitarbeiter haben mehrfach auf die Bildung höherer Carbide als Zwischenprodukt der Benzinsynthese hingewiesen, Franz Fischer und H. Bahr¹⁵⁾ haben ein derartiges Eisencarbid auch beschrieben. Gluud und Mitarbeiter¹⁶⁾ gaben diesem Eisencarbid die Formel Fe_2C . U. Hofmann und E. Groll haben in der oben zitierten Arbeit bei Produkten, welche durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen unterhalb 400° erhalten wurden, bei ihren röntgenographischen Untersuchungen die Interferenzen dieses Carbides nachgewiesen, und festgestellt, daß mit Steigerung der Temperatur über 400° gleichlaufend mit einer gesteigerten Kohlenstoffabscheidung dieses Carbids verschwindet. Es wird angenommen, daß der

Zerfall unter Bildung von Zementit und freiem Kohlenstoff erfolgt.

Über die Gleichgewichtsverhältnisse des oder auch vielleicht der höheren Carbide kann noch wenig ausgesagt werden. Es konnte daher in der Abbildung 5 nicht durch Kurven bzw. Flächen das Existenzgebiet dieses Carbids bezeichnet werden. Sicher festgestellt aber erscheint, daß zu ihrer Bildung niedrige Temperaturen und hohe Kohlenoxydkonzentrationen notwendig sind. Diese Bedingungen entsprechen den optimalen Formierungsbedingungen der Eisensynthese. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, daß die Anwesenheit dieser Verbindung im Katalysator für den Grad der Formierung und damit für den Ablauf der Synthese von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Es ist selbstverständlich notwendig, daß dieses Carbid nicht nur vor der Synthese bei einer geeigneten Vorbehandlung gebildet wird, sondern es darf, wenn die Synthese nicht nach kurzer Zeit zum Erlahmen kommen soll, während der Synthese nicht abgebaut werden, bzw. falls es als Zwischenprodukt auftritt, darf es nicht schneller abgebaut als rückgebildet werden. Hierauf dürfte auch eine bei der Synthese gemachte Beobachtung hinweisen. Bei zu niedrigen Temperaturen (beispielsweise unterhalb 220°) verläuft die Synthese zunächst nach der Formierung mit gutem Umsatz. Der Umsatz sinkt aber allmählich ab und kann dann auch bei höheren Temperaturen (beispielsweise $\approx 230 - 240^{\circ}$) nicht mehr auf die Höhe gebracht werden, bei welcher er laufen würde, wenn von Anbeginn bei dieser Temperatur gearbeitet worden wäre. (Bei den zu niedrigen Temperaturen dürfte das

Carbid vom Wasserstoff schneller abgebaut worden sein, als es durch die Einwirkung des Kohlenoxyds nachgebildet werden konnte.)

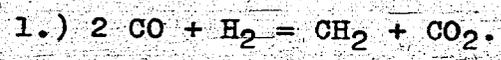
Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß die außergewöhnlich große Anfangsaktivität der Eisenkatalysatoren ebenfalls durch das Schema der Abbildung, wie auch durch Versuche, die augenblicklich noch im Gange sind, erklärt werden kann. Nach der Formierung, bei welcher mit hochprozentigem Kohlenoxyd Gleichgewichtseinstellung erfolgte, ist sehr wenig Sauerstoff im Bodenkörper enthalten, bei der Synthese aber entsteht ein Gas, das 50 - 60 % Kohlen-säure enthält und zu einer den Gleichgewichtsverhältnissen entsprechenden teilweisen Oxydation des Bodenkörpers führen muss, der nunmehr eine geringere Aktivität zeigt. Dass trotzdem die "bestformierten" Katalysatoren stets auf die Dauer den weniger weitgehend formierten überlegen sind, muß auch mit einer bei der Formierung erfolgten Veränderung der Struktur des Katalysators in Zusammenhang gebracht werden.

Was schließlich die Bildung von freiem Kohlenstoff anbelangt, kann angenommen werden, daß sie durch das kohlenstoffreiche Carbid katalytisch beschleunigt wird. Wie weit dieser unerwünschte Zerfall des Kohlenoxyds bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff verhindert werden kann, ist das Thema augenblicklich noch in Gang befindlicher Untersuchungen. Fest steht jedoch bereits, daß die bei der Formierung auftretende Bildung von Kohlenstoff durch Erniedrigung des Druckes und Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds wesentlich zurück gedrängt werden kann.

II. Teil: Die Synthese.
=====

A. Das Synthesegas.

Die optimale Synthesegaszusammensetzung ist theoretisch stets jene, die dem Verhältnis entspricht, in welchem die beiden Reaktionspartner Kohlenoxyd und Wasserstoff verbraucht werden. Voraussetzung hierfür ist es, daß der Katalysator bei Verwendung eines derartigen "theoretischen Gemisches" eine genügende Lebensdauer besitzt. Die Umsetzung an Eisen verläuft bekanntlich in der Hauptsache nach der allgemeinen Gleichung



Nebenher tritt aber auch die Bildung von Wasser auf nach

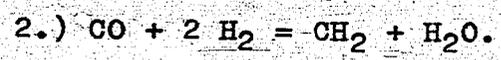
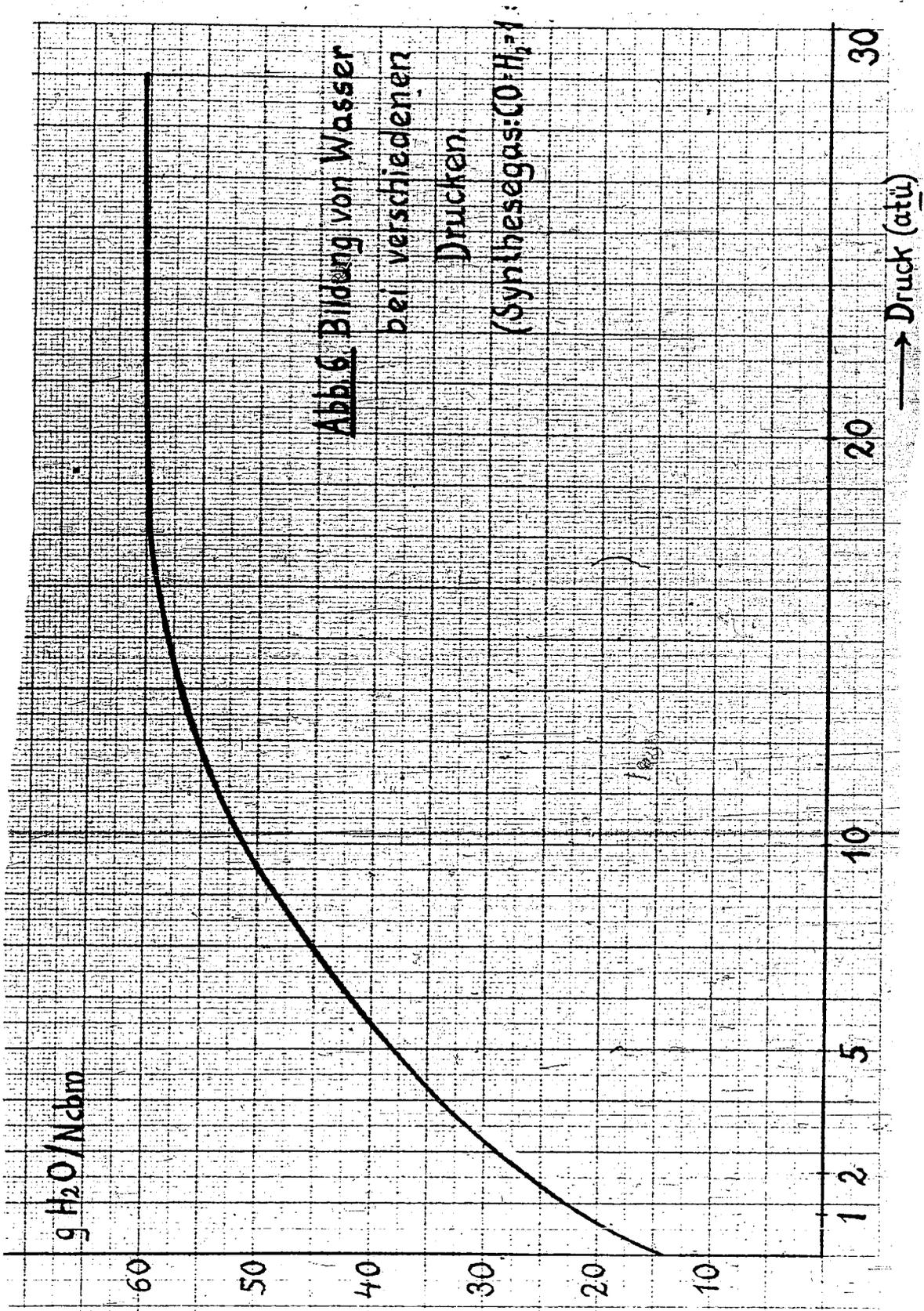
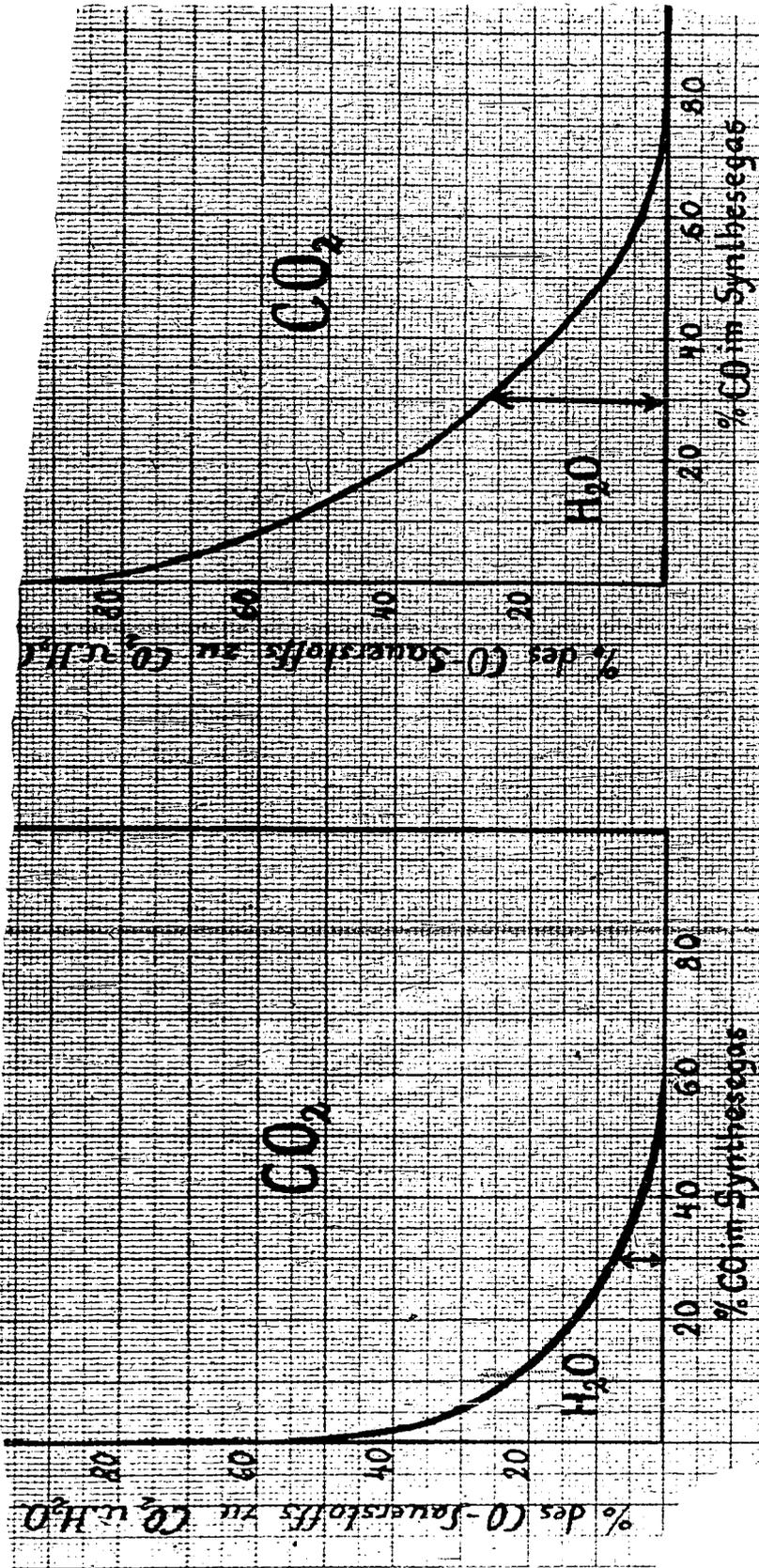


Abbildung 6 zeigt die Bildung von Reaktionswasser (enthält auch wasserlösliche organische Verbindungen) bei verschiedenen Drucken bei Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthält, bei einer Reaktionstemperatur von 235°. Von 0 - 20 atü steigt die Menge des anfallenden Reaktionswassers von etwa 14 auf 60 g je Ncbm Idealgas.

Abbildungen 7 a und 7 b bringen für 0 und 15 atü den Anteil des Kohlenoxyd-Sauerstoffs, der bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen zu Wasser und zu Kohlensäure umgesetzt wird. Bei einem Gehalt von beispielsweise 30 % Kohlenoxyd im Anfangsgas werden bei Atmosphärendruck 7 % und bei 15 at 25 % des Kohlenoxyd-Sauerstoffs zu Wasser umgesetzt. Bei 60 % Kohlenoxyd im Anfangsgas tritt bei Atmosphärendruck praktisch nur die Gleichung 1 in Erscheinung, während bei 15 at noch 4 % des Kohlenoxyd-Sauerstoff zur Wasserbildung verbraucht werden. Neben erhöhtem Druck





15 atm

0 atm

Abb. 7. Umsetzung des Kohlenoxydsauerstoffs zu CO₂ bzw. H₂O bei verschiedener Synthesegaszusammensetzung bei 0 u. 15 atm.

begünstigt somit eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Synthesegases die Wasserbildung.

Abbildungen 8 a und 8 b bringen den Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Höhen der Ausbeuten an festen und flüssigen und Gasol-Kohlen Gasol-Kohlenwasserstoffen. Die gestrichelten Geraden bringen berechnete Ausbeuten unter Zugrundelegung einer ausschließlichen Kohlensäurebildung nach Gleichung 1. Die strichpunktierten Kurven bringen die entsprechenden Ergebnisse bei Berücksichtigung der nach Gleichung 2. nebenher verlaufenden Wasserbildung. Die ausgezogenen Kurven bringen die wirklich erhaltenen Ausbeuten (4 Wochendurchschnitt). Theoretisch könnten, wie aus der Abbildung zu sehen ist, mit und ohne Wasserbildung 208 g Kohlenwasserstoffe je Ncbm Synthesegas erhalten werden. Bei Atmosphärendruck würde unter alleiniger Berücksichtigung der Kohlensäure- und Wasserbildung das theoretische Optimum der Gaszusammensetzung bei einem Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff = 2 : 1 liegen, bei 15 atü bei 1,85 : 1.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Arbeiten bei Atmosphärendruck und demjenigen bei 15 at besteht darin, daß man bei Atmosphärendruck mit dem theoretischen Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch nicht arbeiten kann, weil seine Verwendung zum schnellen Erlahmen der Aktivität des Katalysators führt, während dies bei der Mitteldrucksynthese nicht der Fall ist. Bei 1 at Synthesedruck verhielt sich ein Gas mit 1 CO : 2 H₂ am besten. Es lieferte im Durchschnitt in den ersten vier Betriebswochen rund 60 g feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe. Diese

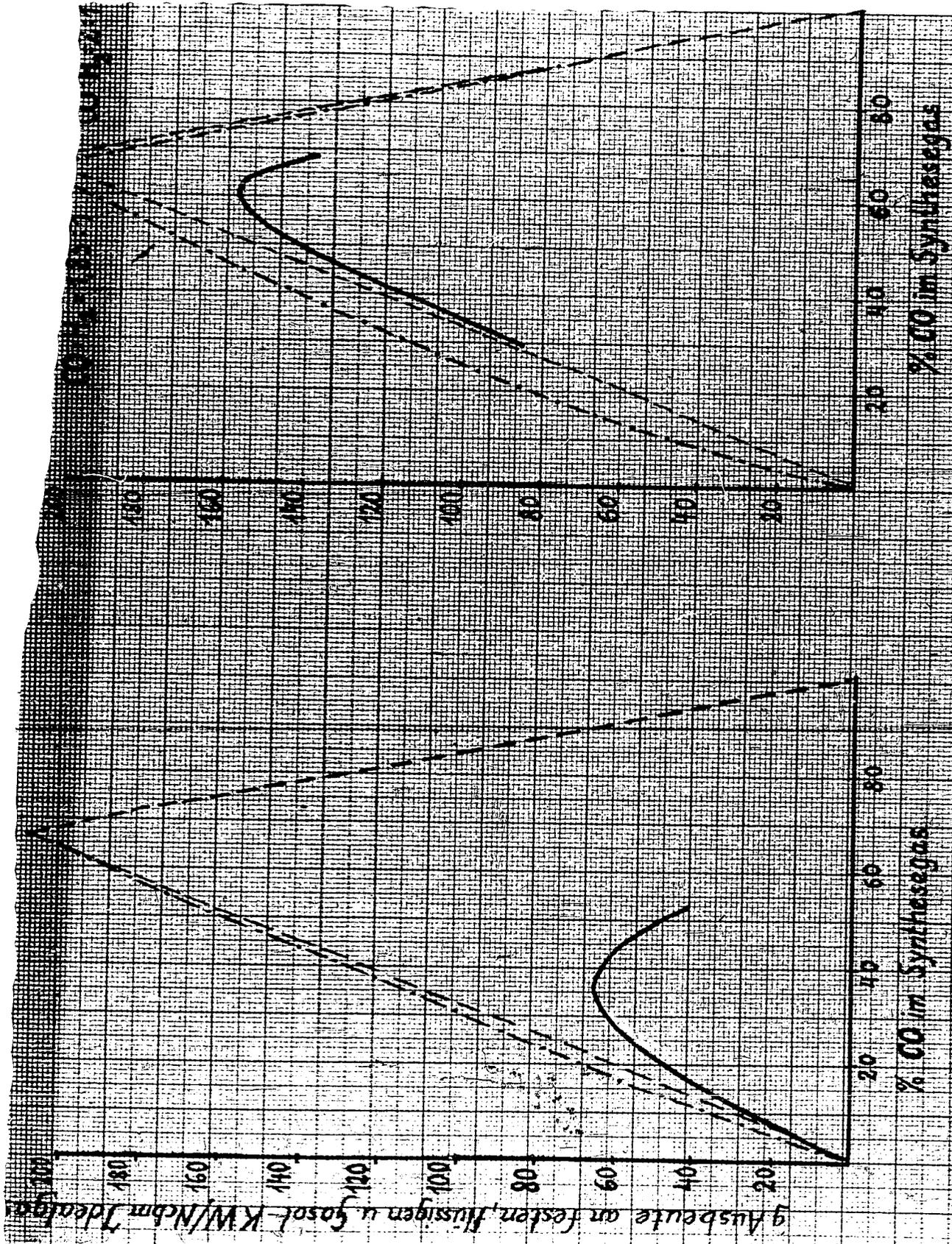


Abb. 8. Einfluss der Zusammensetzung des Synthesegases auf die Ausbeuten.

Ausbeuten sanken in der fünften und sechsten Woche stark ab.

Bei 15 at Synthesedruck kann man mit einem für den vollständigen Umsatz theoretisch notwendigen Gasgemisch während vieler Monate mit gleichbleibenden Ausbeuten arbeiten. Da vor allem für die niedrigen gesättigten Homologen des Methans mehr Wasserstoff verbraucht wird, als den Gleichungen 1 und 2 entspricht und da auch die Bildung von Methan nicht völlig unterdrückt wird, werden Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht im Verhältnis 1,85 : 1, sondern im Verhältnis 1,6 - 1,8 : 1 verbraucht. Schließlich scheint es für die Lebensdauer des Katalysators von Vorteil zu sein, wenn das Endgas der Synthese noch einen kleinen Wasserstoffüberschuß enthält. Das ideale Synthesegas enthält somit etwa

60 % CO und 40 % H₂ (CO : H₂ = 1,5 : 1).

Mit einem derartigen Gasgemisch ist es möglich, am Eisenkatalysator durch viele Monate 150 - 160 g feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe je Ncbm zu erhalten.

Tafel 11 enthält für eine Reihe unter verschiedenen Synthesebedingungen laufender Versuche das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff, des Anfangsgases und das Verhältnis, in welchem die beiden Komponenten während der Synthese verbraucht wurden.

Bei sämtlichen Versuchen wurde etwas mehr Kohlenoxyd verbraucht, als dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis des Anfangsgases entsprach. Bei den Versuchen 1 und 2 enthielt das Anfangsgas Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,41 bzw. 1,51 : 1, verbraucht wurden die

Tafel 11.

Verhältnis, in welchem Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Synthese unter verschiedenen Bedingungen verbraucht werden.

Vers. Nr.	Katalysator-Type	Druck at	Temp. °C	Betriebs-Tag	Kontr. %	Verhältnis von CO : H ₂ im Anf. Gas	umgesetzt
1	Fe-Normalk.	15	235	30	56	1,41 : 1	1,54 : 1
2	" "	15	270	325	47	1,51 : 1	1,58 : 1
3	Fe-NH ₃ gef. 1/4 % K ₂ CO ₃	15	255	24	51	1,5 : 1	1,7 : 1
4	Fe-Na ₂ CO ₃ gef. 1 % K ₂ CO ₃	15	234	7	49	1,5 : 1	1,59 : 1
5	" "	15	237	14	50	1,64 : 1	1,78 : 1
6	Fe-Normalk.	5	270	9	37	1,45 : 1	1,77 : 1
7	" "	60	254	6	52	1,46 : 1	1,67 : 1
8	" "	15	230	5	45	0,53 : 1	0,87 : 1
9	" "	15	240	4	50	1,76 : 1	1,96 : 1
10	Fe-Na ₂ CO ₃ gef. 1 % K ₂ CO ₃	15	235	16	50	1,74 : 1	2,1 : 1
11	Fe-Na ₂ CO ₃ gef. 5 % K ₂ CO ₃	15	238	7	49	1,76 : 1	2,08 : 1

beiden Gase im Verhältnis 1,54 bzw. 1,58 : 1. Bei anderen Versuchen war der Unterschied größer (Versuch 3, 6 und 7). Die Versuche 4, 5 und 10 wurden mit einem Katalysator ausgeführt, der 1 % K₂CO₃ enthielt. Bei Versuch 4 und 5 war das Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis des Anfangsgases 1,5 bzw. 1,64 : 1 und das des Endgases 1,59 bzw. 1,78 : 1. Bei Versuch 10 enthielt das Anfangsgas zuviel Kohlenoxyd, der Verbrauch deutet hier auf eine Kohlenstoffbildung. Der Katalysator dieses Versuches hatte nur die halbe Lebensdauer desjenigen der Versuche 4 und 5. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Versuchen 9 und 11. Der Versuch 8 wurde mit Mischgas (CO : H₂ = 0,53 : 1) ausgeführt. Auch hier entsprach der Verbrauch einer höheren Verhältniszahl (0,87 : 1).

Zur Erzielung maximaler Ausbeuten müssen die Arbeitsbedingungen so gewählt werden, daß die Verhältniszahlen des Anfangsgases und des Verbrauches sich möglichst nahe kommen. Anfangsgase, die weniger Kohlenoxyd enthalten, als dem optimalen Verhältnis 1,4 - 1,6 : 1 entspricht, können keine Höchstausbeuten liefern, da das Endgas Wasserstoff im Überschuß enthält. Anfangsgase mit einem zu hohen Kohlenoxydgehalt erhöhen die Gefahr einer Kohlenstoffbildung und beeinträchtigen die Lebensdauer des Katalysators, wobei zu berücksichtigen ist, daß mit steigendem Kohlenoxydgehalt zur Erhaltung eines bestimmten Umsatzes die Reaktionstemperatur erhöht werden muss.

B. Der Synthesedruck.

Im Abschnitt über das Synthesegas wurden bereits die Gründe dargelegt, warum bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen an Eisenkatalysatoren das Arbeiten bei Atmosphärendruck praktisch ausscheiden muss.

Im Folgenden werden einige Versuchsreihen mit verschieden hergestellten bzw. formierten Katalysatoren gebracht, welche den Einfluß des Synthesedruckes auf die Umsetzungen wiedergeben.

Erste Versuchsreihe: Der verwendete Katalysator enthielt Eisen und Kupfer im Verhältnis 5 : 1. Er wurde aus einer Lösung von Ferrochlorid und Kupferchlorid durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt und mit 1/8 % K_2CO_3 alkalisiert. Dieser Katalysator wurde noch mit Mischgas (4 Ltr./10 g Eisen/Std.) bei Atmosphärendruck während 4 Tagen bei 235° formiert. Nach dem Umschalten auf Druck

wurde mit 4 Ltr. Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) je 10 g Eisen und Stunde gearbeitet. Tafel 12 faßt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe kurz zusammen. Es sind die bei 5, 15, * 30 und 80 at notwendigen Arbeitstemperaturen mit den erzielten Kontraktionswerten einander gegenüber gestellt. (Die Temperaturen dieser Versuchsreihe waren, der Formierung des Katalysators entsprechend, noch allgemein hoch).

Tafel 12.

Reaktionstemperatur und Kontraktion bei verschiedenen Drucken (Fe-Cu-Katalysator, mit Mischgas bei 235° u. 1 at formiert).

Betriebs- druck	5 at		15 at		30 at		80 at	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
10	257	44	257	42	263	50	270	38*
20	265	45	265	50	275	50	286	49
30	270	42	270	53	280	48	300	48
40	272	45	274	53	287	52	302	50
50	275	45	275	55	289	52	-	-
60	285	48	272	52	290	49	-	-
80	278	50	281	51	-	-	-	-
120	-	-	285	49	-	-	-	-
150	-	-	290	47	-	-	-	-

Bei 5 at lagen die Kontraktionswerte während drei Betriebsmonaten bei 45 - 50 %. Bei 15 at unter sonst gleichen Bedingungen bei 50 - 55 %. Dementsprechend waren bei 15 at auch die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen um rd. 10 % höher als bei 5 at. Bei 30 at konnten ebenfalls Kontraktionen von 50 - 52 % erreicht werden, jedoch bei Temperaturen, die um 10 - 15° und am Ende des zweiten Monats um 20° höher lagen, als bei 15 at Betriebsdruck. Bei 80 at mußten zur Erreichung des gleichen Umsatzes die Temperaturen wieder um 10 - 20° höher

gehalten werden als bei 30 at.

Tafel 13 bringt bei 5, 15, 30 und 80 at bei gleicher Kontraktion von 50 % erhaltene Endgasanalysen. Die entsprechenden Anfangsgasanalysen der bei 5 und 15 at durchgeführten Versuche erhielten 56,0 % CO und 36,1 % H₂, diejenigen der bei 30 und 80 at durchgeführten Versuche 55,5 % CO und 39,9 % H₂.

Tafel 13.

Reaktionsgase bei verschiedenen Drucken und gleicher Kontraktion von 50 %.

Druck at	Betriebs- Tage	Temp. °C	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
5	6	257	53,8	3,4	0,2	12,3	13,3	7,0	1,9	10,0
15	3	252	55,5	3,8	0,2	11,5	11,6	8,0	1,8	9,4
15	23	267	51,4	3,8	0,3	11,2	16,4	9,9	1,6	7,5
30	10	263	51,1	2,3	0,6	11,3	18,0	7,7	1,8	9,0
80	23	297	51,1	1,4	0,1	13,6	11,0	14,3	1,9	8,5

Die Endgasanalysen zeigen, daß trotz verschiedener Drucke und dementsprechend verschiedener Temperaturen der Gang der Umsetzungen sich nicht grundsätzlich unterscheidet. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei erhöhtem Druck die Bildung von Reaktionswasser auf Kosten der Bildung von Kohlensäure zunimmt. Weiterhin ist aus den Analysen zu ersehen, daß bei hohen Drucken die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe abnimmt und die der gesättigten Kohlenwasserstoffe, entsprechend der notwendig höheren Reaktionstemperatur, ansteigt. Der erhöhte Wasserstoffverbrauch drückt sich im Verhältnis des Verbrauches von Kohlenoxyd zu Wasserstoff aus. Er betrug bei 5 at 1,7 : 1, bei 15 at 1,66 : 1, bei 30 at 1,65 : 1 und bei 80 at 1,44 : 1.

Bezüglich der Haltbarkeit der Katalysatoren bei verschiedenen Arbeitdrücken kann gesagt werden, daß, da Temperaturen oberhalb 290 - 300° wegen der Gefahr einer Bildung von Kohlenstoff besser vermieden werden, der bei 15 at durchgeführte Versuch auch die längsten Betriebszeiten brachte. Mit dem bei dieser Versuchsreihe verwendeten Katalysator⁺) wurde eine Temperatur von 290° bei 15 at nach 5 Monaten, bei 30 at nach 2 Monaten und bei 80 at schon im ersten Monat erreicht.

Zweite Versuchsreihe: Es wurde ein kupferfreier sog. Eisen-Normalkatalysator verwendet, der 24 Stunden bei 1/10 at und 325° mit kohlenoxydreichem Synthesegas formiert worden war. Tafel 14 bringt Ergebnisse von bei 1, 5, 10, 30 und 60 at durchgeführten Versuchen. Alle wurden bei einer Temperatur von 235° begonnen.

Tafel 14.

Reaktionstemperatur und Kontraktion bei verschiedenen Drücken (Eisen-Normalkatalysator mit CO-reichem Gas bei 325° und 1/10 at formiert).

Betriebs- Tage	5 at		10 at		30 at		60 at	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
1	235	30	233	42	235	53	235	50
2	-	-	234	42	235	56	238	42
3	235	25	235	48	234	37	235	40
6	250	38	238	50	-	-	254	52
9	270	37	239	50	-	-	-	-
12	-	-	237	50	-	-	-	-

Nach Umschalten auf
15 at u. 235° 50 %
Kontr.

+) Der bei dieser Versuchsreihe verwendete Eisen-Kupfer-Katalysator hatte im Vergleich zu den heute üblichen Katalysatoren noch eine geringere Aktivität. Der Einfluß des Druckes und die Existenz des Druckoptimums zwischen 5 und 30 at ist aber auch aus den Ergebnissen dieses Katalysators gut zu sehen.

Bei Atmosphärendruck wurde mit diesem Katalysator bei 235° kein Umsatz erzielt, ebensowenig am zweiten Tag bei 250° (nach einer darauffolgenden Umschaltung auf 15 at und 235° ergab dieser Versuch sofort 53 % Kontraktion). Bei 5 at lagen die Kontraktionen bei 30 - 40 %, der Umsatz war somit noch unvollständig, auch bei einer am neunten Tag durchgeführten Temperaturerhöhung bis auf 270° (auch hier brachte eine darauffolgende Umschaltung auf 15 at schon bei 235° 50 % Kontraktion). Bei 10 at wurde bei 235° eine Kontraktion von 50 % erreicht. Dies war auch bei 30 und 60 at der Fall, doch trat bei 30 at und 235° schon am dritten Tag und bei 60 at und 235° schon nach einem Tag ein starker Rückgang des Umsatzes ein. Bei 60 at konnte am sechsten Tag erst bei 254° wieder eine Kontraktion von 52 % erreicht werden.

Ebenso wie bei dem in der ersten Versuchsreihe gebrachten Katalysator ergab sich auch hier ein optimaler zwischen 10 und 30 at liegender Druckbereich. (Ein Vergleich mit der mit demselben Katalysator bei 15 at durchgeführten Versuchsreihe der Tafel 5 zeigt, daß das Druckoptimum bei mehr als 10 at liegt).

Dritte Versuchsreihe: Zur Verwendung gelangte ein mit Soda gefällter Kupferfreier Eisenkatalysator mit 1 % Kaliumcarbonat, der bei 1/10 at mit Kohlenoxyd formiert worden war. Der Katalysator war durch sog. umgekehrte Fällung, d.h. durch Eingießen der auf 60° erwärmten Eisenlösung in die siedende Sodalösung hergestellt worden. Es wurde bei 15, 20, 30 und 60 at geprüft, wie lange eine Reaktionstemperatur von rd. 235° bei Erhaltung einer Kon-

traktion von mehr als 50 % eingehalten werden kann. Tafel 15 zeigt, daß dies bei dem verwendeten Katalysator bei 15 at 20 Betriebstage, bei 20 at nach 9 Betriebstagen, bei 30 at 5 Tage und bei 60 at nur 1 Tag möglich war.

Tafel 15.

Der Einfluß des Synthesedruckes auf die Betriebsdauer (Dauer der Erhaltung einer Kontraktion von 50 % bei 235°, bei Verwendung eines mit 1 % K₂CO₃ alkalisierten Eisenkatalysators).

Betriebs- Tage	15 at		20 at		30 at		60 at	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
1	235	40	235	52	234	54	235	56
2	239	45	234	51	236	50	235	40
3	237	52	234	55	234	55	235	35
4	239	54	235	55	234	40		
5	238	54	235	49				
6	238	52						
7	234	50						
8	235	40						

Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Drucken:

Der optimale Druckbereich der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren liegt zwischen 10 und 20 at (für die meisten Katalysatoren höchstwahrscheinlich bei etwa 15 atü Synthesedruck). Bei niedrigeren und höheren Drucken sinkt der Umsatz der Synthese und die Lebensdauer der Katalysatoren.

C. Die Reaktionstemperatur.

Die Temperaturangaben der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf die im Aluminiumblock⁺⁾ gemessenen Tem-

+) Im Laboratorium wurde mit Druckrohren gearbeitet, die in schräg stehenden Aluminiumblocköfen erwärmt wurden.

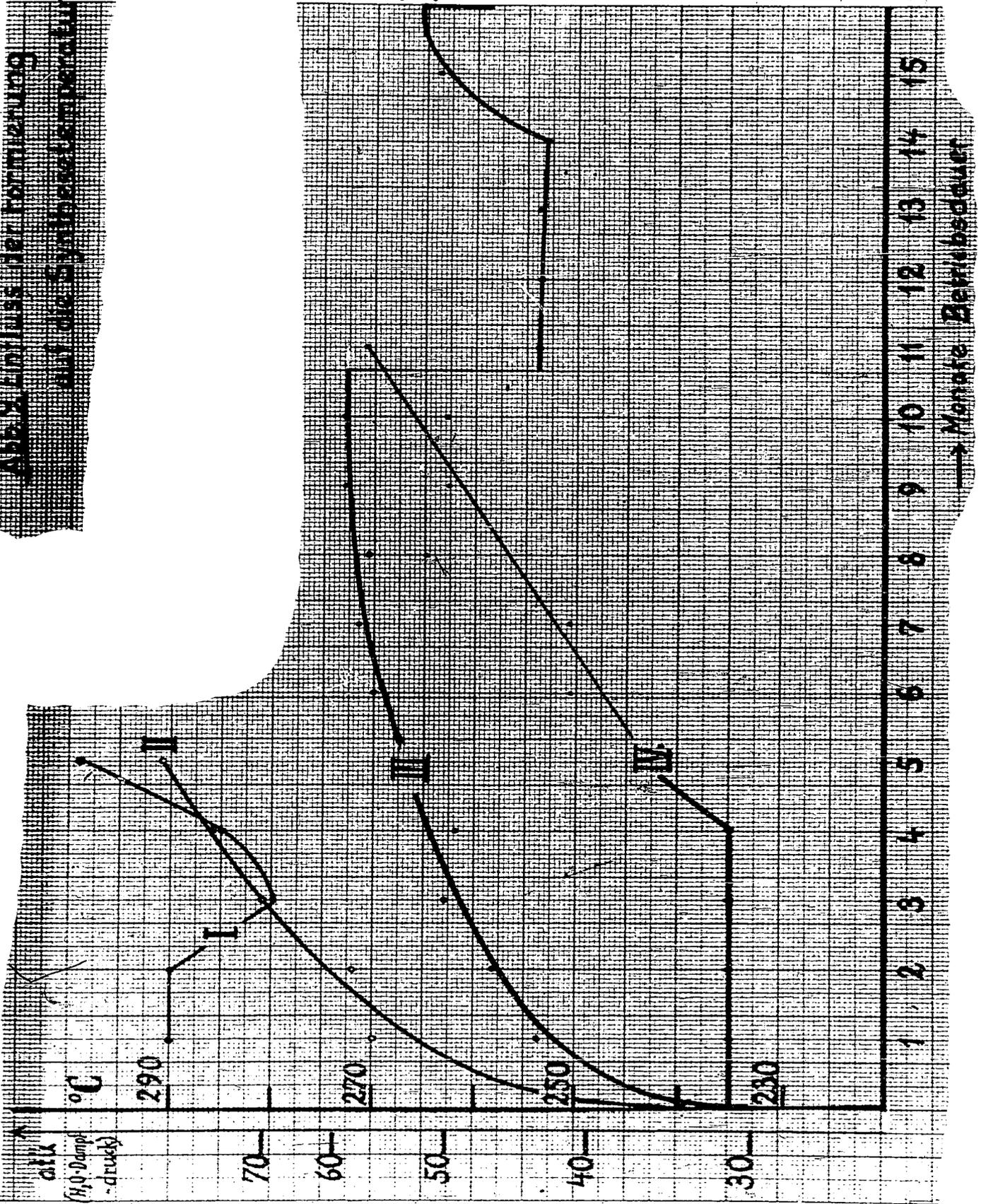
peraturen. Da die beiden aus dem Aluminiumblock herausragenden Enden des Druckrohres trotz guter Isolierung mit Ausbestschnur, nach außen Wärme abführen, ist die Temperatur im Innern des Reaktionsrohres etwas niedriger, und zwar wie Eichungen ergaben, um rd. 5° . Da andererseits die Temperatur im Katalysator infolge der positiven Wärmetönung der Reaktion wieder etwas höher ist als diejenige des umgebenden Raumes, wurden beide Korrekturen unberücksichtigt gelassen und die Blocktemperatur angegeben.

Besonderes Augenmerk wurde bei den Arbeiten über die Eisen-Mitteldrucksynthese auf eine weitgehende Senkung der Reaktionstemperatur gerichtet. Dies schien aus wirtschaftlichen Gründen wichtig, da die großtechnische Durchführung der Synthese möglichst in mit Wasser gefüllten Druckapparaten durchgeführt werden soll und hierbei jede Temperaturerhöhung wegen der damit verbundenen Erhöhung des Wasserdampfdruckes eine Verstärkung des Reaktionsapparates notwendig macht.

1. Einfluß der Formierung.

Es wurde bereits an anderer Stelle ausgeführt, daß für die Höhe der Synthesetemperatur die Art der vor der Synthese durchgeführten Formierung des Eisenkatalysators von ausschlaggebender Bedeutung ist. In Ergänzung des schon gebrachten Materials zeigen dies die Kurven der Abbildung 9. In Richtung der Abszisse ist die Betriebsdauer in Monaten, in Richtung der Ordinate sind die Betriebstemperaturen und die diesen Temperaturen entsprechenden Wasserdampf-sättigungsdrucke angegeben. Alle Versuche wurden mit einem Synthesegas ausgeführt, das Kohlenoxyd

Abb. 5. Einfluss der Formierung
 auf das Syntheseniveau.



und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthielt (4 Ltr./10 g Eisen/Std.)

Kurve I bezieht sich auf einen ohne vorherige Formierung direkt bei einem Druck von 15 at in Betrieb genommenen Eisenkatalysator. Zur Erzielung einer maximalen Kontraktion mußte die Temperatur bis auf 290° gesteigert werden. Die Kontraktion betrug zunächst 45 %, im Laufe des zweiten Betriebsmonats stieg die Aktivität des Katalysators allmählich und damit die Kontraktion auf rd. 50 %. Die Temperatur konnte im weiteren Verlauf ~~der~~ bei gleichbleibendem Umsatz bis auf 280° gesenkt werden. Im vierten Monat mußte sie aber bereits wieder gesteigert werden, am Ende des fünften Monats wurde eine Temperatur von 300° erreicht.

Kurve II bringt die Temperaturverhältnisse bei einem Eisen-Kupfer-Katalysator, der zunächst bei 1 at und 240° durch drei Tage mit Mischgas betrieben (Kontraktion 30.%) und dann auf 15 at Synthesegas umgestellt worden war. Zur Erzielung maximaler Kontraktionen von 50 - 55 % (optimaler Umsatz) mußte die Temperatur im Laufe von 5 Monaten allmählich von 240 auf 290° gesteigert werden.

Kurve III stellt den Temperaturverlauf bei einem Versuch mit einem kupferfreien Eisen-Normalkatalysator dar, der vor Inbetriebnahme unter Druck bei 1/10 at und 255° während 25 Stunden mit reinem Kohlenoxyd behandelt wurde. Zur Erzielung einer maximalen Kontraktion von 50 - 55 % wurde die Temperatur im Laufe von 8 Monaten von 235 auf 272° erhöht. Die Aktivität des Katalysators stieg bei dieser Temperatur langsam an, sodaß im elften Monat die

Temperatur wieder bis auf 254° gesenkt werden konnte bei Erhaltung einer Kontraktion von 50%. Im 15. und 16. Monat wurde die Temperatur wieder bis 266° gesteigert und dann wieder auf 259° gesenkt. Tafel 16 bringt einige Endgaszusammensetzungen dieses Versuches.

Tafel 16.

Bei verschiedenen Temperaturen während 16 Betriebsmonaten genommene Endgasanalysen eines Dauerversuches.

Betriebs- monat	Temp. °C	Kontr. %	Endgaszusammensetzung in %							
			CO ₂	skW	O ₂	CO	H ₂	KW	OZ	N ₂
1	253	50	49,6	2,2	0,1	15,0	13,3	8,8	1,9	11,0
9	272	52	54,5	3,3	0,0	8,1	7,4	11,2	1,8	15,5
14	254	50	50,1	2,8	0,2	14,9	11,9	7,3	1,7	12,8
16	266	48	53,5	3,1	0,1	8,2	10,6	11,9	1,9	12,6
16	259	48	51,2	3,2	0,2	9,9	12,6	10,4	1,8	12,5

Die Tafel zeigt, daß beim Steigern der Temperatur die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ansteigt, im übrigen waren die Endgasanalysen unter Berücksichtigung der Schwankungen der Zusammensetzung des Synthesegases vom ersten bis zum sechzehnten Monat sehr ähnlich.

Kurve IV bezieht sich auf einen bei 325° mit Kohlenoxyd bei 1/10 at vorbehandelten Katalysator. Die Formierung bei 325° ermöglichte während der ersten Monate ein Arbeiten bei niedrigen Temperaturen. Die Kontraktion blieb durch vier Monate bei 235° konstant 50 - 54%. Dann mußte die Temperatur gesteigert werden. Nach einem Jahr war gegenüber dem bei 255° formierten Eisenkatalysator kein Vorteil mehr festzustellen.

Die Kurven der Abbildung zeigen die Bedeutung der Vorbehandlung der Eisenkatalysatoren für die Reaktionstemperatur bei der Synthese.

2. Einfluß der Gaszusammensetzung.

In Tafel 17 sind unter vergleichbaren Bedingungen die Umsetzungen von Kohlenoxydreichem und wasserstoffreichem Synthesegas bei einer Reaktionstemperatur von 205° gegenübergestellt (Synthesedruck 15 at).

Tafel 17.

Umsatz eines kohlenoxydreichen und eines wasserstoffreichen Synthesegases bei einer Reaktionstemperatur von 205° und einem Druck von 15 at.

	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂	Kontr. %
reiches Anf.Gas	2,2	0,0	0,2	58,9	33,9	0,2	1,0	4,6	20
Endgas	10,3	0,8	0,2	52,9	28,4	1,6	1,3	5,8	
reiches Anf.Gas	1,2	0,0	0,0	31,2	56,6	1,6	1,2	9,4	31
Endgas	8,3	2,1	0,2	19,5	52,3	3,9	2,0	13,7	

Tafel 18 bringt die Umsetzungen von drei verschieden zusammengesetzten Gasen bei 225°.

Tafel 18.

Umsatz von kohlenoxydreichem Gas, von Wassergas und von wasserstoffreichem Gas bei einer Reaktionstemperatur von 225° und einem Druck von 15 at.

	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂	Kontr. %
reiches Anf.Gas	2,3	0,0	0,0	58,8	33,4	0,4	1,0	5,1	45
Endgas	42,9	3,8	0,2	24,5	15,1	4,3	1,5	9,2	
Wassergas Anf.Gas	1,8	0,0	0,1	46,4	43,4	0,8	1,0	7,5	52
Endgas	40,6	4,0	0,2	8,9	24,6	6,2	1,6	15,5	
reiches Anf.Gas	0,6	0,0	0,1	30,7	58,3	0,2	1,0	10,1	46
Endgas	22,6	1,6	0,1	0,0	43,8	13,1	1,7	18,8	

Die Analysen zeigen, daß bei umso niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann, je weniger Kohlenoxyd im Synthesegas neben Wasserstoff vorhanden ist, also je weniger Kohlenoxyd umgesetzt werden muss. Bei der gleichen

Temperatur steigen (solange das Kohlenoxyd nicht vollständig umgesetzt ist wie bei dem letzten Versuch der Tafel 18) mit steigendem Wasserstoffgehalt des Synthesegases wegen der hiermit gleichlaufenden erhöhten Wasserbildung (anstelle von Kohlensäure) die Kontraktionswerte. Die je Stunde nach den beiden Versuchen der Tafel 17 bei 205° umgesetzten Kohlenoxydmengen betragen 0,66 bzw. 0,71 Ltr., die je Stunde nach den Versuchen der Tafel 18 bei 225° umgesetzten Kohlenoxydmengen 1,8, 1,7 und 1,3 Ltr. Bei dem letzten Versuch dieser Tafel wurde das gesamte Kohlenoxyd umgesetzt. Solange Kohlenoxyd und Wasserstoff im reagierenden Gas in genügender Menge vorhanden waren, blieben somit bei gleicher Temperatur die in der Zeiteinheit umgesetzten Mengen Kohlenoxyd vom Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis unabhängig.

β. Wirkung einer zu niedrigen Anfangstemperatur.

Im allgemeinen wurden die Versuche bei Temperaturen von 225 - 235° begonnen, obwohl direkt nach der Formierung schon bei niedrigeren Temperaturen guter Umsatz erzielt werden konnte. So wurden bei einem Versuch mit wasserstoffreichem Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) noch am zweiten Betriebstag bei 184° 47 % Kontraktion gemessen. Das Verhältnis des Verbrauches von Kohlenoxyd zu Wasserstoff betrug hierbei 0,7 : 1. Es weist auf eine Lenkung der Reaktion nach $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ hin. Bei derartigen niedrigen Reaktionstemperaturen fällt jedoch der Umsatz nach wenigen Tagen ab und die Ergebnisse sind dann auch nach einer Erhöhung der Temperatur ungünstiger, als bei

Versuchen, die von Anbeginn bei höheren Temperaturen gelaufen sind. Dies zeigt auch Tafel 19. Hier wurden zwei Vergleichsversuche mit kohlenoxydreichem Synthesegas (Eisen-Normalkatalysator) betrieben, der eine direkt bei 235° (Versuch 1), der andere zunächst bei 210° (Versuch 2).

Tafel 19.

Einfluß einer zu niedrigen Reaktionstemperatur auf die Haltbarkeit eines Katalysators.

Betriebs- tage	Versuch 1		Versuch 2	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
1	235	56	210	42
2	"	52	"	31
3	"	51	"	27
4	"	51	-	-
5	"	52	220	21
6	"	55	235	36
7	"	55	250	45
8	"	55		
9	"	55		
10	"	57		
15	"	55		

Der bei 235° in Betrieb genommene Katalysator gibt konstante Kontraktion von 50 - 55 %. Der bei 210° in Betrieb genommene Katalysator gab nach einem Tag 42 % Kontraktion, nach 2 Tagen 31 % und nach 3 Tagen 27 %. Wurde dann die Temperatur gesteigert, dann gab der Katalysator bei 235° nur 36 % und sogar bei 250° noch keine Kontraktion von 50 %

4. Temperatur und Reaktionsprodukte.

Es wurde bereits darauf hingewiesen (s. beispielsweise Tafel 16), daß mit steigender Reaktionstemperatur die

Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte ansteigt. Tafel 20 zeigt durchschnittliche Ausbeuten, die an Eisenkatalysatoren mit 1/4 % Kaliumcarbonat bei 235°, 270° und 280° erhalten wurden. Von 235° auf 270° fielen die Ausbeuten an festem Paraffin von 39 auf 4 g je Ncbm. Die Menge der flüssigen, besonders der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe und der Gasol-Kohlenwasserstoffe nahm gleichzeitig zu. Bei 280° waren die Paraffinausbeuten noch kleiner, bei dieser Temperatur sanken aber auch die Ausbeuten an flüssigen und an Gasol-Kohlenwasserstoffen.

Tafel 20.

Art der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Temperaturen.

Reaktions- Temp. °C	Ausbeute (g/Ncbm Idealgas)		
	festes Paraffin	flüss.KW	Gasol
235	39	83	26
270	4	94	46
280	2	82	35

D. Der Einfluß des Alkaligehaltes eines Eisenkatalysators auf seine Aktivität und auf die Art der Reaktionsprodukte.

Die Herstellung der Katalysatoren und die Art der Zugabe von Alkali ist eingangs besprochen worden. Im folgenden soll der Einfluß des Alkalis auf den Gang der Synthese näher untersucht werden. Die in den Tafeln angegebenen Alkalizusätze verstehen sich bei Kaliumcarbonat auf Gewichtsprozent Kaliumcarbonat, bezogen auf Eisenmetall. Bei den anderen Alkalisalzen (Permanganat, Fluorid usw.) soll die Angabe "1 % $KMnO_4$ " bedeuten, daß soviel Kalium angewandt wurde, als 1 % K_2CO_3 entspricht.

Tafel 21 bringt zunächst einen Versuch, dessen

Katalysator mit Ammoniak gefällt und dem kein Alkali zugesetzt wurde. Die Prüfung der Aktivität erfolgte bei konstanter Temperatur von 235° mit kohlenoxydreichem Synthesegas (CO : H₂ = 3 : 2, 8 - 10 % inerte Bestandteile) bei einem Druck von 15 at.

Tafel 21.

Aktivität verschieden alkalisierter Eisenkatalysatoren.

I. Katalysator	Alkali-Zusatz	Betriebsdauer in Tagen								
		1	2	5	10	20	30	40	50	100
	0	50	50	50	50	50	49	51	51	
CO ₃	0	53	50	48	49					
	1/4 % K ₂ CO ₃	47	50	50	51	55	56	54	54	53
	1/2 % "	54	-	54	47	-	45			
	1 % "	40	-	54	53	50				
	1 % "	45	45	45	52	48	48	47		
	2 % "	45	45	47	46	47	50			
	5 % "	-	-	45	50	50	51	50	40	
	10 % "	-	50	47	50	45	42			
CO ₃	1 % KMnO ₄	40	-	50	51	55	50			
	1 % K ₂ F ₂	-	57	53	55	48				
	1 % K ₂ SiO ₃	-	54	53	46	50				
	1 % K ₂ HPO ₄	55	46	-	46	40				

Die Versuchsreihe zeigt, daß Alkali, wenn von der Art der entstehenden Reaktionsprodukte abgesehen wird, zur Herstellung eines aktiven Katalysators nicht erforderlich ist. Dieser vollkommen alkalifreie mit Ammoniak gefällte Katalysator brachte während 50 Tagen Betriebsdauer Kontraktionswerte, die nicht wesentlich unter den des Eisen-Normalkatalysators mit 1/4 % K₂CO₃ liegen. Bei Versuchen mit Katalysatoren, welche 1 % und mehr Kaliumcarbonat ent-

hielten, begann das Absinken des Umsatzes früher als bei dem Eisen-Normalkatalysator, nämlich bei 235° zwischen dem 30. und 50. Tag. Versuche, bei welchen anstelle von Kaliumcarbonat andere Alkalisalze zugesetzt wurden, brachten während der ersten Betriebswochen keine nennenswerte Veränderung des Reaktionsverlaufes. Von diesen Versuchen ergab der mit Kaliumpermanganat versetzte Katalysator einen sehr guten Umsatz, während der mit Kaliumphosphat versetzte Katalysator weniger beständig war.

Tafel 22 bringt die Menge und Art der Reaktionsprodukte, die an den verschiedenen alkalisierten Katalysatoren bei 235° und 15 at Synthesedruck erhalten wurden. Die Ausbeuten in g je Ncbm Idealgas schwanken im ersten Betriebsmonat, entsprechend der nicht vollkommen gleichen Kontraktion, zwischen 140 und 160 g. Einen sehr wesentlichen Einfluß besitzt der Alkaligehalt auf die Art der Reaktionsprodukte. Der Anteil des nach der Butanon-Methode bestimmten festen Paraffins betrug (bezogen auf die Gesamtausbeuten an festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen) bei Abwesenheit von Alkali 12 %, bei Zusatz von 1/4 % Kaliumcarbonat 26 %, bei 1 % Kaliumcarbonat 42 %, bei 2 % Kaliumcarbonat 43 % und bei 5 % Kaliumcarbonat 45 - 46 %. Die Menge der flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffe sinkt entsprechend mit steigendem Alkaligehalt.

Die Tafel 22 zeigt schließlich, daß es für die Menge und Art der Reaktionsprodukte während der ersten Betriebswochen unerheblich war, in Form welchen Salzes das Alkali dem Katalysator zugesetzt wurde. Die Versuche mit 1 % Kaliumcarbonat und den entsprechenden Mengen an Kaliumpermanganat, Kaliumsilicat, Kaliumfluorid und

Tafel 22.

Ausbeuten an Eisenkatalysatoren mit verschiedenem Alkali-
zusatz.

l. tel	Alkali-Zusatz	fe., fl. u. Gasol-KW g/Ncbm Idealgas	Paraffin %	fl. KW %	Gasol %
	0	141	12	67	21
CO ₃	0	140	13	67	20
	1/4 % K ₂ CO ₃	148	26	56	18
CO ₃	1 % K ₂ CO ₃	157	42	47	11
	1 % KMnO ₄	155	41	45	14
	1 % K ₂ SiO ₃	158	43	41	16
	1 % K ₂ F ₂	163	46	42	12
"	1 % K ₂ HPO ₄	154	38	52	10
CO ₃	2 % K ₂ CO ₃	143	43	44	13
	5 % "	161	45	43	12
	5 % "	155	46	44	10

Kaliumphosphat ergaben innerhalb der Abweichungen derar-
tiger Versuche den gleichen Reaktionsverlauf.

E. Behandlung mit Wasserstoff vor und während der
Synthese.

1. Vorbehandlung mit Wasserstoff.

Der Eisen-Normalkatalysator wurde anstatt mit Kohlenoxyd mit 6 Ltr. Wasserstoff je Stunde bei 1/10 at und 325° 2 1/2 Stunden vorbehandelt. Hierauf wurde auf kohlenoxydreiches Synthesegas von 15 at Druck und 235° umgeschaltet. Eine nach 1 1/4 Stunden genommene Endgasanalyse zeigte 2 - 3 % und eine nach 3 1/4 Stunden genommene Gasanalyse 4 % Kontraktion. Der Katalysator verhielt sich ebenso wie ein nicht vorbehandelter Katalysator. Trotzdem lief die Reaktion nach der Revanschmelze

aus dem Reaktionsrohr schwach pyrophor und ferromagnetisch. Ein Vergleichsversuch, bei welchem unter denselben Bedingungen anstelle von Wasserstoff Kohlenoxyd für die Vorbehandlung des Katalysators verwendet wurde, ergab bei der Synthese sofort eine Kontraktion von 54 %.

Bei einem weiteren Versuch sollte mit einem Katalysator mit etwas geringerer Aktivität versucht werden, ob eine Vorbehandlung mit Wasserstoff vor der Formierung eine Verbesserung bringt. Zu diesem Zweck wurden zunächst 6 Stunden mit 8 Ltr. Wasserstoff je Stunde bei $1/10$ at und 325° vorbehandelt und hierauf durch 20 Stunden mit 4 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde bei $1/10$ at und 325° formiert, und dann mit kohlenoxydreichem Synthesegas bei 15 at gearbeitet. Die Kontraktion betrug am zweiten Tag bei 234° 42 %, am 6. Tag bei 236° 45 %, am 8. Tag bei 238° 47 % und am 10. Tag bei 238° 47 %. Ein mit dem gleichen Katalysator ausgeführter Vergleichsversuch ohne Vorbehandlung mit Wasserstoff ergab am zweiten Tag bei 234° 42 % Kontraktion und am 8. Tag bei 238° 46 %. Die vorgenommene Wasserstoffbehandlung war somit auf die Höhe des Umsatzes ohne Einfluß.

2. Wasserstoffbehandlung zwischen Formierung und Synthese.

Es wurde zunächst mit 40 Ltr. Kohlenoxyd 2 $1/2$ Stunden bei 325° und $1/10$ at formiert. Hierauf wurde 17 Stunden mit 6 Ltr. Wasserstoff je Stunde bei 325° und Atmosphärendruck nachbehandelt. Dann wurde auf kohlenoxydreiches Synthesegas und 15 at Druck umgeschaltet und die Aktivität bei 210° geprüft. Die Kontraktion betrug gleich

nach dem Umschalten 42 %, nach einem Tag 43 %. Bei einem Vergleichsversuch, bei welchem die Wasserstoffbehandlung weggelassen wurde, betrug die Kontraktion nach einem Tag 42 %. Die Wasserstoffzwischenbehandlung hatte somit keinen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators. (Das Ergebnis war insofern überraschend, als man erwarten mußte, daß bei der Formierung gebildete und für die Synthese unter Umständen wichtige Carbide bei der Wasserstoffbehandlung abgebaut würden.)

3. Wasserstoffbehandlung während der Synthese.

Ein Katalysator, der zur Erhaltung seiner vollen Aktivität bei einer um einige Grade höheren Temperatur hätte betrieben werden müssen, wurde bei 235° unter normalen Bedingungen (15 at, 4 Itr. CO-reiches Gas je Stunde) in Betrieb genommen. Er ergab am ersten und zweiten Tag 52 % Kontraktion (s. Abbildung 10), nach zwei Tagen 50 % und nach 3 Tagen 47 % Kontraktion. Wie die einem Vergleichsversuch entnommene gestrichelte Kurve zeigt, wäre der Versuch nach einer Woche bei 235° bei einer Kontraktion von 40 % angelangt. Der Versuch wurde aber nach drei Tagen einer Wasserstoffbehandlung (15 Std., 8 Itr./Std., 1 at, 325°) unterworfen. Nach dieser Wasserstoffbehandlung stieg bei der darauffolgenden Synthese die Kontraktion auf 55 %. Sie fiel dann wieder, blieb aber bis zum 12. Tag auf 51 %. Hierauf wurde wieder eine Wasserstoffbehandlung (gleiche Bedingungen) eingeschaltet. Die Kontraktion stieg dann auf 57 % und fiel bis zum 19. Tag auf 50 %. Nach der dritten Wasserstoffbehandlung wurden zunächst 55 %, nach drei

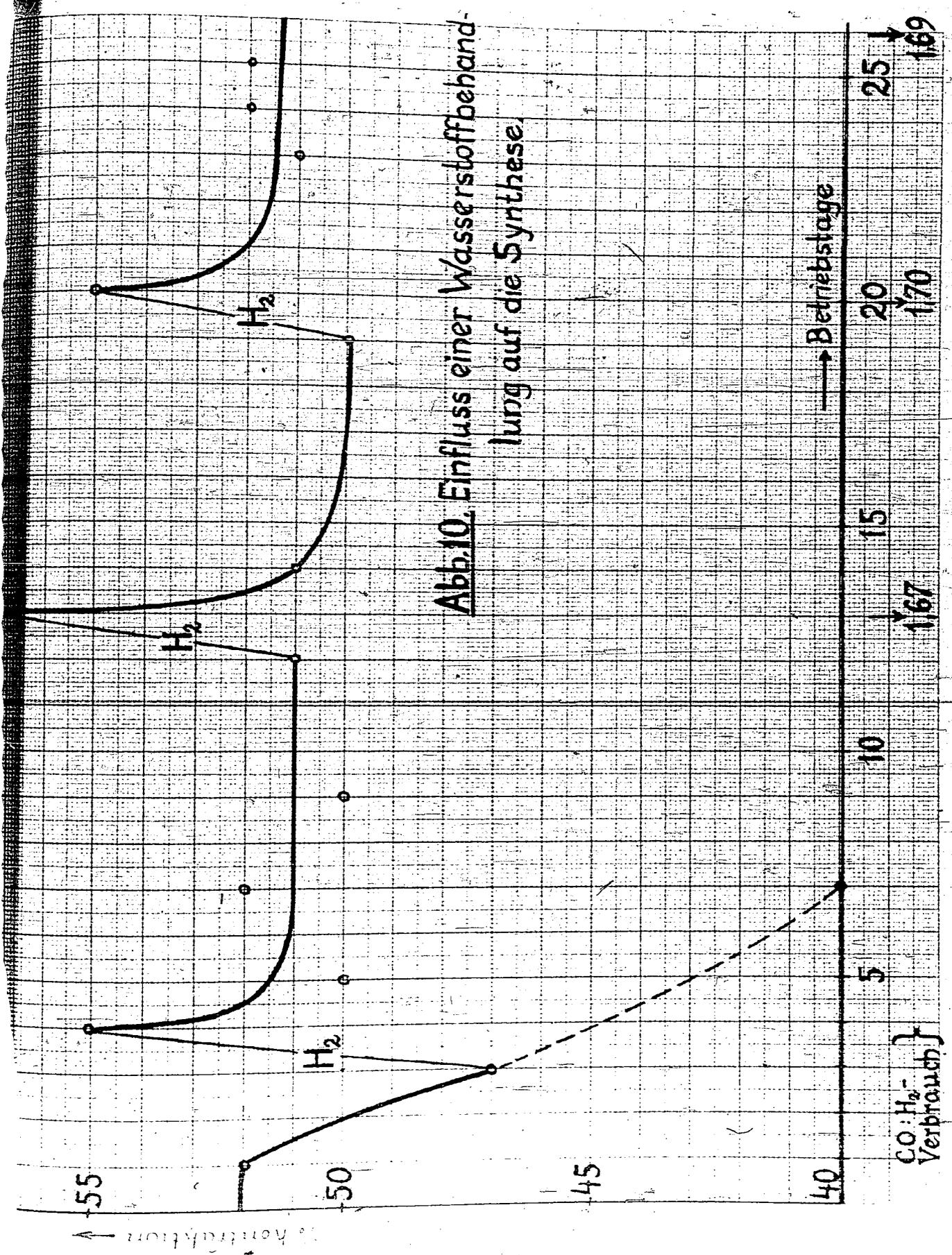


Abb. 10. Einfluss einer Wasserstoffbehandlung auf die Synthese.

↑ Konzentration

CO:He-Verbrauch

→ Betriebstage

Tagen 51 % und nach 4 Tagen 52 % Kontraktion gemessen. Der Versuch gab dann bei 235° ohne weitere Wasserstoffbehandlung durch zwei Monate Kontraktionswerte von 50 - 53 %.

Abbildung 10 zeigt, daß eine während der Synthese eingeschobene Wasserstoffbehandlung eine Erhöhung der Aktivität des Eisenkatalysators bringt. Diese war besonders groß in den ersten Stunden nach der Wasserstoffbehandlung, sie brachte aber auch eine nachhaltige Besserung des Katalysators. Bei dem direkt nach der Wasserstoffbehandlung auftretenden Aktivitätsspitzen war das Verhältnis des Verbrauches von Kohlenoxyd zu Wasserstoff nicht anders als bei dem normalen Verlauf der Synthese bei 50 - 52 % Kontraktion. In beiden Fällen wurden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,67 bis 1,70 : 1 verbraucht. Die Spitzen entsprachen somit nicht etwa einer Kohlung des Katalysators.

Eisenkatalysatoren, welche schon eine lange Lebensdauer oder einen wesentlichen Aktivitätsabfall hinter sich haben, zeigten nach einer derartigen Wasserstoffbehandlung keine nachhaltige Regeneration. Eine solche kann dann auch durch eine nochmalige Formierung mit Kohlenoxyd nicht erreicht werden. Die für die Erhöhung der Lebensdauer mancher Eisenkatalysatoren bedeutungsvolle Wasserstoffbehandlung muss vor Absinken der Kontraktion unter 45 - 50 % eingeschaltet werden.

F. Katalysatoren auf Basis von Ferrosalzen.

Bereits bei der Beschreibung der Herstellungsweise der Katalysatoren wurde darauf hingewiesen, daß die aus Ferrosalzen hergestellten Eisenkatalysatoren einen voluminöses braunes Pulver darstellen, während die aus Ferrisalzen hergestellten Katalysatoren fast schwarz und fest mit glasigem Bruch anfallen. Die beiden Katalysatortypen unterscheiden sich somit rein äußerlich grundsätzlich voneinander.

Bei einer direkten Inbetriebnahme ohne Formierung (CO-reiches Gas, 15 at) brachte der "Ferrokatalysator" ähnlich ungünstige Ergebnisse, wie dies bei anderen Katalysatoren bereits beschrieben wurde, am 1. Tag bei 244° 8 % Kontraktion, am 9. Tag bei 265° 45 % Kontraktion. Der "Ferrikatalysator" kam unter diesen Bedingungen bei 280 - 290° auf vollen Umsatz mit 50 % Kontraktion.

Nach einer Formierung mit Mischgas bei 1 at und 254° wurden bei 15 at (CO-reiches Gas) bei 245° 43 %, bei 255° 44 % und am 10. Tag bei 265° 47 % Kontraktion gemessen.

Wurden die aus Ferrochlorid oder auch aus Ferronitrat hergestellten (Cu-freien) Eisenkatalysatoren mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325° formiert und dann bei 15 at mit CO-reichem Synthesegas in Betrieb genommen, dann gaben sie eine große Anfangsaktivität, die aber schon nach 1 - 2 Tagen absank. Tafel 23 zeigt dies an drei Versuchen.

Die Kontraktion des ersten Versuches fiel bei 235° am dritten Tag von 57 auf 54 %. Beim zweiten Versuch

Tafel 23.

Versuche mit "Ferrokatalysatoren."

Katalysator hergestellt aus	FeCl ₂		FeCl ₂		Fe(NO ₃) ₂	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
Betriebs- Tage						
1	235	57	235	56	235	56
2	235	57	225	56	235	57
3	235	34	225	49	235	40
4	235	30	215	38		
5			225	35		
6			225	29		

festgestellt worden war, die Temperatur gesenkt, um eine evtl. Schädigung durch eine zu hohe Aktivität zu verhindern. Bei der niedrigeren Temperatur fiel die Kontraktion jedoch auch ab. Ähnlich verhielt sich ein dritter Versuch mit einem aus Ferronitrat hergestellten Katalysator.

Unter den für die Normalkatalysatoren (aus Perri-salzlösung hergestellt) erprobten optimalen Arbeitsbedingungen zeigen die "Ferrokatalysatoren" ein wesentlich ungünstigeres Verhalten.

Für Versuche der Tafel 12 waren Eisen-Kupfer-Katalysatoren auf Basis Ferrochlorid - Kupferchlorid verwendet worden. Sie wurden mit Mischgas bei Atmosphärendruck formiert. Die Tafel zeigt, daß diese "Ferrokatalysatoren" durch mehrere Monate vollen Umsatz brachten, allerdings entsprechend den Formierungsbedingungen erst bei von 260° an steigenden Temperaturen.

G. Der Einfluß eines Zusatzes von Kupfer.

Wie Versuche von Franz Fischer, Ackermann und Neyer hatten, waren kein Arbeiten bei Atmo-

sphärendruck kupferhaltige Eisenkatalysatoren den kupferfreien in ihrer Wirksamkeit überlegen. Die folgende Tafel bringt die mit den beiden Katalysatortypen bei Atmosphärendruck erhaltenen besten Ergebnisse. Die Reaktionstemperatur war 230 - 235°. Es wurden 4 Ltr. Mischgas je Stunde und je 10 g Eisen zur Umsetzung gebracht.

Tafel 24.

Der Einfluß eines Kupferzusatzes bei der Normaldrucksynthese.

Katalysator:		Fe : Cu = 5:1	Fe (ohne Cu)	
Anlaufzeit:		2 Tage	4 - 7 Tage	
Synthesetage	Kontr. %	flüss. Prod. g/cbm	Kontr. %	flüss. Prod. g/cbm
1	30	56	32	55
5	30	56	31	50
10	30	55	30	48
20	30	56	27	38
30	29	50	26	34
40	27	46		

Die kupferhaltigen Katalysatoren hatten eine geringere Anlaufzeit zur Erreichung der Maximalkontraktion von rd. 30 % notwendig. Die maximale Ausbeute war zu Beginn der Synthese in beiden Fällen annähernd die gleiche, doch hielten sich die kupferhaltigen Katalysatoren mehrere Wochen auf vollem Umsatz, während die kupferfreien Katalysatoren dies nur einige Tage taten.

Bei direkter Durchführung der Synthese unter einem Druck von 15 at (ohne vorherige Formierung bei niedrigerem Druck) kamen die Katalysatoren ohne wie mit Zusatz von Kupfer (5 Fe : 1 Cu) erst bei 260 - 270° auf eine Kontraktion von 40 - 44 %. Ohne Zusatz von Kupfer wurde unter diesen Bedingungen bei 280 - 290° eine Kon-

traktion von 50 % erreicht und mehrere Monate gehalten, während die Kupfer enthaltenden Katalysatoren bei diesen Temperaturen schnell abfielen.

Tafel 25 bringt zwei Versuchspaare, deren Katalysatoren aus Ferrisalzlösungen hergestellt und mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325° formiert wurden. Die Synthese wurde mit CO-reichem Gas bei 15 at durchgeführt. Es sind Ergebnisse bei Synthesetemperaturen von 235° und von 225° mit und ohne Kupfer gegenübergestellt.

Tafel 25.

Die Wirkung eines Kupferzusatzes auf die Aktivität von Eisenkatalysatoren.

Synthesetemperatur	235°		225°	
	Fe ohne Cu	Fe-Cu 5 : 1	Fe ohne Cu	Fe-Cu 5 : 1
Betriebstage				
1	55	54	52	55
2	53	56	-	54
3	53	-	50	50
4	55	50	-	-
5	55	50	45	50
10	54	52		

Die Versuche zeigen, daß ein Zusatz von Kupfer zu Eisenkatalysatoren der Mitteldrucksynthese, nach einer geeigneten Formierung, ^{bei 235°} keine Vorteile bringt.

H. Die Wirkung eines Zusatzes von Kieselgur.

Bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen an Kobaltkatalysatoren kommt der Verwendung von Kieselgur als Träger des Katalysators eine ausschlaggebende Bedeutung zu. Gute Ausbeuten an flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen können nur mit Kieselgur enthaltenden Katalysatoren erzielt werden.

Bei der Normaldrucksynthese an Eisenkatalysatoren konnte hingegen bei Verwendung ~~mit~~ von Kieselgur als Träger in keinem Fall die Wirksamkeit von trägerfreien Katalysatoren erreicht werden. In einzelnen Fällen wurden Ausbeuten von 50 - 55 g flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm bestimmt, doch betrug die Lebensdauer derartiger Katalysatoren nur wenige Tage.

Im Rahmen der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren wurden neuerdings Versuche aufgenommen, bei welchen Kieselgur als Träger Verwendung fand. Der Zweck dieser Untersuchungen war weniger eine Verbesserung des Eisenkatalysators im Sinne einer Erhöhung der Ausbeuten als vielmehr eine Auflockerung des Katalysators zur Erhöhung der Beständigkeit bei Verwendung von senkrechten Reaktionsrohren. (Siehe ^{Teil} ~~IM~~ dieser Abhandlung).

Die Kieselgur wurde zunächst in verschiedenen Stadien der Katalysatorherstellung zugesetzt. Folgende Versuche seien angeführt:

Versuch 1. Je 10 g Eisen wurden 4 g Kieselgur vor der Fällung in die Eisenlösung eingetragen.

Versuch 2. Je 10 g Eisen wurden 4 g Kieselgur vor der Fällung in die Sodalösung eingetragen.

Versuch 3. Je 10 g Eisen wurden 4 g Kieselgur nach dem Alkalisieren in den feuchten Katalysatorbrei eingetragen (siehe I. Teil, Katalysatorherstellung).

Versuch 4. Die Möglichkeit, Kieselgur trocken dem fertigen Katalysator zuzumischen, scheidet aus, wenn man direkt einen festen körnigen Katalysator herstellen will.

Die nach Versuch 1 - 3 erzielten Ergebnisse sind in Tafel 26 zu entnehmen. Versuch 3 a bezieht sich

auf eine Synthesetemperatur von 235°, Versuch 3 b von 225°. Es werden die nach verschiedenen Betriebszeiten gemessenen Kontraktionen gebracht. In allen Fällen wurde 24 Stunden mit 4 Ltr. Kohlenoxyd/10 g Eisen/Stde. bei 1/10 at und 325° formiert und hierauf die Synthese mit kohlenoxydreichem Gas (3 CO : 2 H₂) bei 15 at durchgeführt.

Tafel 26.

Die Wirkung eines Zusatzes von Kieselgur zum Katalysator.

Betriebs- tage	Vers. 1		Vers. 2		Vers. 3 a		Vers. 3 b	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
1	235	53	234	55	235	54		
2	235	50	234	53	235	54	225	56
3			234	51			225	56
4			234	50			225	56
5			235	49	235	54	225	54
6	234	45	236	50	235	54	225	54
8			235	49	235	56	225	54
9			234	40	235	55	225	50
10					235	54	225	46
20					235	54		
30					235	52		
40					235	52		
50					235	50		
60					235	50		

Tafel 26 zeigt, daß von den verschiedenen Möglichkeiten sich diejenige des Versuches 3 a am besten bewährt hat. Hier wurde die Kieselgur nach dem Alkalisieren zugesetzt. Während zwei Monaten Betriebsdauer blieb die Kontraktion (ohne Regeneration) über 50 %. Bei 225° (Versuch 3 b) fiel die Kontraktion nach 10 Tagen unter 50 %.

Tafel 27 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsgase bei einer Kontraktion von 53 - 54 %. Der Versuch 3 a gab die meisten gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Die

Katalysatoren, bei ~~welchen~~ ^{die} ~~mit~~ Kieselgur während der Fällung des Katalysators ~~Gegenheit~~ hatte sich mit Alkali zu sättigen (Versuch 1 und 2) sowie der bei 225° durchgeführte Versuch 3 b ergaben bei der gleichen Kontraktion wesentlich weniger gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe. (Ein Eisen-Normalkatalysator gab unter analogen Bedingungen ein Reaktionsgas mit 6 - 8 % gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen).

Tafel 27.

Analysen von Reaktionsgasen der Kieselgurkontakte bei einer

Kontraktion von 53 - 54 %.

	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
Vers. 1	59,1	3,5	0,2	6,3	12,9	4,7	1,8	13,3
Vers. 2	59,2	4,4	0,1	5,4	11,1	6,1	1,7	12,7
Vers. 3a	64,8	3,0	0,1	1,3	6,0	11,4	1,9	13,4
Vers. 3b	55,9	2,6	0,2	8,8	9,9	7,7	2,1	14,2

Eine bei Versuch 3 a durchgeführte Ausbeutebestimmung ergab 87 g feste und flüssige Kohlenwasserstoffe und 36 g Gasol-Kohlenwasserstoffe je Ncbm Idealgas.

Zu Beginn enthielten die flüssigen Kohlenwasserstoffe 3 % festes Paraffin, nach 4 Wochen 12 % und nach 6 Wochen 14 %. (Dieser Katalysator war mit 1 % Kaliumcarbonat alkalisiert worden. Die Paraffinbildung ist somit eine wesentlich geringere als bei den entsprechenden kieselgurfreien Eisenkatalysatoren.)

Die Produkte waren farblos. Über ihre Zusammensetzung wird an anderer Stelle berichtet.

Ein entsprechend Versuch 3 hergestellter Katalysator wurde in einem gemessenen Apparat mit 18 Rohren (18 Katalysatorportionen je 10 g Eisen) gefüllt. Nach der

normalen Formierung mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325° wurde mit kohlenoxydreichem Gas bei 15 at und 225° in Betrieb gegangen. Die Kontraktion fiel innerhalb von 6 Tagen von 54 auf 50 %, dann wurde bei derselben Temperatur mit Wasserstoff behandelt. Am achten Tag betrug die Kontraktion 52 %, am zehnten Tag 47 %. Nach einer zweiten Wasserstoffbehandlung wurde bei 230°, dann bei 232° gearbeitet. Am siebzehnten Tag war die Kontraktion wieder auf 48 % gesunken. Nach einer weiteren Wasserstoffbehandlung lief der Versuch eine Woche bei 236° usw. (siehe Abb.11).

Im Vergleich zu den entsprechenden im horizontalen bzw. schwach geneigten Rohr ausgeführten Versuch 3 der Tafel 26 lief der Versuch im senkrechten Apparat weniger gleichmäßig. Immerhin konnte bei mehrmaliger Einschaltung einer Wasserstoffbehandlung eine Kontraktion von rd. 50 % aufrecht erhalten werden. (Näheres zur apparativen Frage enthält der IM.Teil).

III. Teil: Die Reaktionsprodukte.
 =====

Bei der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren entstehen Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe verschiedenster Molekülgröße, vom Methan und niedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu hochmolekularen festen Paraffinen. In Tafel 28 sind die Ausbeuten an festen Paraffinen, flüssigen Produkten und Gasolkohlenwasserstoffen einiger unter verschiedenen Reaktionsbedingungen laufender Versuche zusammengestellt.

Tafel 28.

Feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Katalysator	% K ₂ CO ₃	Synthese-Temp. °C	Paraffin %	flüss.KW %	Gasol %
Fe(Na ₂ CO ₃ gef.)	1/4	270	3	65	32
Fe - Cu	1/8	260	4	76	20
Fe-Kieselgur	1	235	8	63	29
Fe (NH ₃ gef.)	0	235	12	67	21
Fe-Normalk.	1/4	235	26	56	18
Fe(Na ₂ CO ₃ gef.)	1	235	42	47	11
Fe " "	5	235	46	44	10

Wie die Tafel zeigt, lag der Gehalt der Gesamtreaktionsprodukte an festen Paraffinen bei diesen Versuchen zwischen 3 und 46 % . Bezieht man diese Mengen auf die festen und flüssigen Produkte, dann entspricht dies ^{bis} 5 ~~1/2~~ 51 % . Der Anteil an flüssigen Kohlenwasserstoffen schwankte zwischen 44 und 76 % der Reaktionsprodukte, der Anteil des Gasols zwischen 10 und 32 % . Bei den Katalysatoren, welche

während besonders langer Zeiträume gute Ausbeuten ergaben, also vor allem bei dem mit Soda gefällten Eisen-Normalkatalysator (bei 235°) und dem mit Ammoniak gefällten Katalysator (bei 235°) entsprachen die Anteile an festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen Mittelwerten der genannten Zahlen, im übrigen verschieben eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur und eine Erhöhung des Alkaligehaltes die Art der Reaktionsprodukte nach solchen höherer Molekulargewichte. Der Eisen-Kieselgurkatalysator fällt aus dieser Reihe heraus.

Neben dem Siedeverhalten war unter verschiedenen Reaktionsbedingungen auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei den flüssigen Produkten wie auch beim Gasol ein verschiedener.

Als Nebenprodukt fällt bei der Synthese besonders hochschmelzendes Paraffin an. Weiterhin entstehen sauerstoffhaltige organische Verbindungen von der Art des von Franz Fischer und Tropisch beschriebenen Synthols.¹⁸⁾

Schließlich können die Eisen-Katalysatoren unter bestimmten Bedingungen zur Herstellung eines den Richtlinien entsprechenden Stadtgases Verwendung finden.

Bei der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren ist in besonderem Maße die Möglichkeit gegeben, nach Wunsch die Bildung der einen oder der anderen Reaktionsprodukte in den Vordergrund treten zu lassen. Bei der Besprechung der Reaktionsprodukte werden somit nur ungefähre Grenzen der Bildung einzelner Kohlenwasserstofftypen oder Beispiele für die Bildung bestimmter Produkte gegeben, wegen der großen Variabilität dieser Synthese kann aber keine be-

stimmte Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, etwa wie bei der Normal- oder Mitteldrucksynthese an Kobalt-Katalysatoren, mitgeteilt werden.

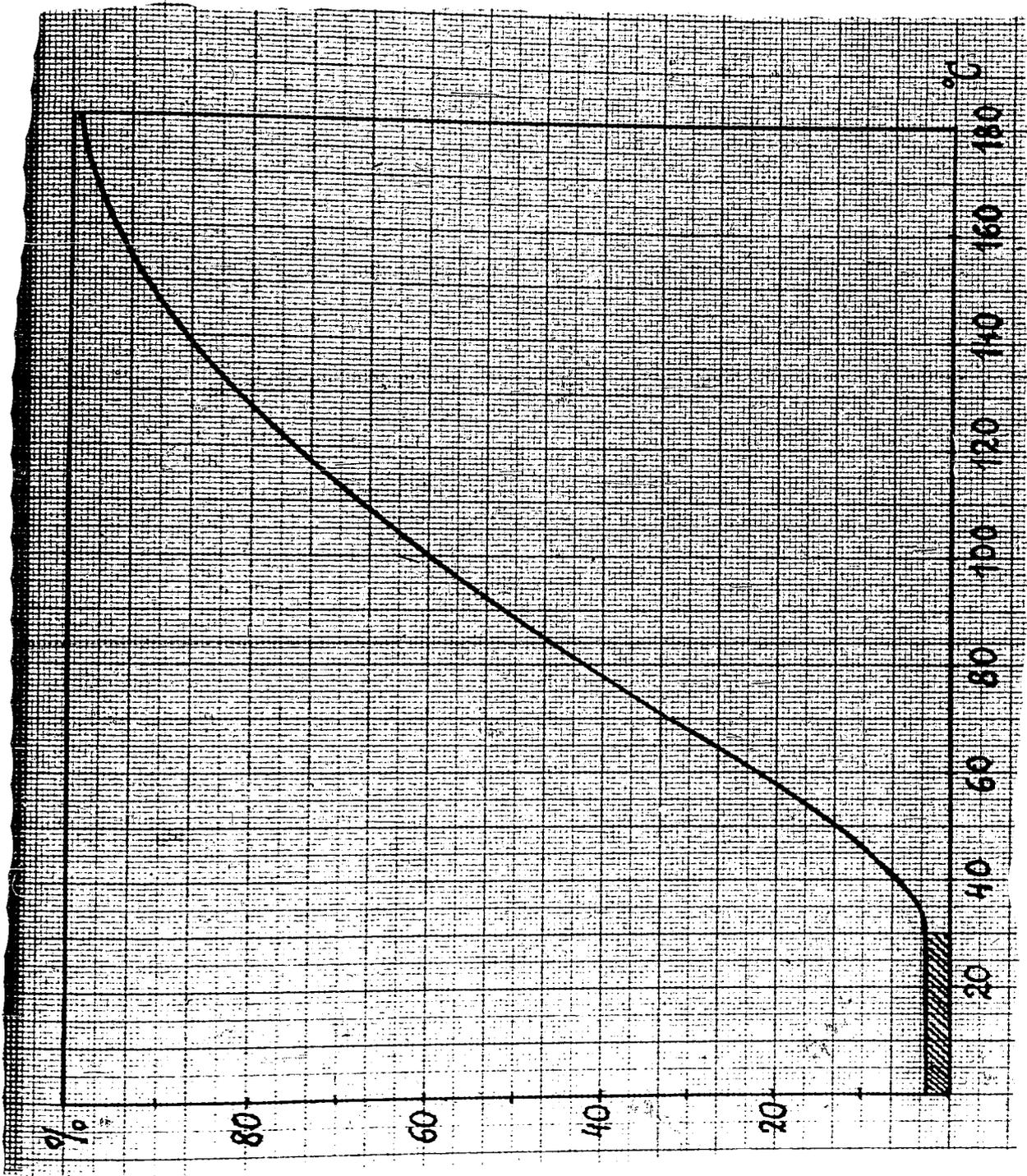
A. Flüssige Kohlenwasserstoffe.

Das roh anfallende flüssige Gesamtprodukt ist ^{im allgemeinen} nicht völlig farblos sondern etwas gelblich. Nach einer Destillation erhält man wasserklares farbloses Benzin, während die geringen Mengen an gelblichem Öl im Rückstand verbleiben. Das Benzin ist beständig, es bleibt auch nach monatelangem Lagern farblos.

Die Menge der bis 180° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die gesamten flüssigen Kohlenwasserstoffe, ist je nach den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen verschieden. So siedeten von den an einem Normal-Katalysator (mit 1/4 % K_2CO_3) bei 235° entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffen % bis 180°, bei Verwendung eines Katalysators mit 1% K_2CO_3 (bei 255° Reaktionstemperatur) % bis 180°, bei Verwendung eines mit Ammoniak gefällten Katalysators (mit 1/4 % K_2CO_3 bei 250°) 55 % bis 180° und bei einem bei 260° betriebenen Eisen-Kupfer-Katalysator 80 % bis 180°.

Abb. 12 bringt eine Siedekurve der am Eisen-Normal-Katalysator bei 235° entstandenen Produkte.

Abb. 13 bringt eine Engler-Destillation eines bei einer Reaktionstemperatur von 250° entstandenen bis 180° siedenden Benzins. 50 % dieses Benzins siedeten bis 88°, 60 % bis 100°. Das Siedeverhalten des Benzins kann wieder durch Veränderung der Arbeitsbedingungen stark verändert werden. So wurde bei 235° am Eisen-Normal-Katalysator



tor ein bis 180° siedendes Benzin erhalten, von welchem 50% bis ° siedeten, während bei einer Reaktionstemperatur von 260° an einem anderen Eisen-Katalysator ein bis 180° siedendes Benzin erzeugt wurde, von welchem 50% unter 73° siedeten.

Tafel 29 bringt Dichte, Olefingehalt, Siedeverhalten und Oktanzahl einiger am Eisen-Katalysator erhaltener Benzine.

Tafel 29.

Eigenschaften von an Eisen-Katalysatoren erhaltenen Benzinen.

Nr.	mit NaOH gewaschen	d ₁₅	Olef.	Siedeanalyse			P _{37,8°}	OZ	
				Beginn	10%	50%			90%
1	ja	0,696	64	30°	46°	88°	145°	0,54	61
2	ja	0,678	65	30°	38°	73°	145°		62
3	nein	0,698	38					0,48	63

Probe 1 der Tafel 29 stammt von einem mit Ammoniak gefällten Katalysator, Probe 2 von einem Versuch mit einem Eisen-Kupfer-Katalysator und Probe 3 von einem Versuch mit einem Eisen-Kieselgur-Katalysator.

Die Dichte der bis 180° siedenden Benzine lag etwas unter 0,7. Mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure ließen sich aus den Benzinen 64 bzw. 65 bzw. 38 Volumprozent herausnehmen. Die Oktanzahlen der drei stabilisierten Benzinproben betragen nach der Motormethode 61 bis 63.

Möglichkeiten zu einer weiteren Erhöhung der Klopfestigkeit des Benzins im Rahmen der Mitteldrucksynthese würden in einem besonderen Abschnitt über die Weiterverarbeitung des Rohproduktes zu erörtern sein.

Vergleicht man die mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure aus den Benzin~~en~~ entfernten Anteile mit den Oktanzahlen, dann erkennt man, daß diese nicht ausschließlich vom Olefingehalt abhängen.

Von Wichtigkeit sind die in den Reaktionsprodukten der Eisen-Mitteldrucksynthese enthaltenen Syntholartigen organischen Verbindungen. Auch ihre Menge und Art ist je nach den Arbeitsbedingungen eine sehr verschiedene. Tafel 30 bringt Säure-, Ester-, Verseifungs- und Hydroxylzahlen einiger Syntheseprodukte.

Tafel 30.

Sauerstoff enthaltende Anteile der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Katalysator	Siedebereich °C	SZ	EZ	VZ	OH-Z.
Fe 1/4% K ₂ CO ₃	30 - 180				
Fe " " "	über 180	0,2	0,2	0,5	2,3
Fe 1% K ₂ CO ₃	über 180	1,8	8,1	9,9	7,0
Fe-Kieselgur 1% K ₂ CO ₃	30 - 180	1,4	15,0	16,4	
Fe-Kieselgur 1% K ₂ CO ₃	über 180	0,1	2,0	2,1	

Die Tafel zeigt, daß bei der Synthese neben geringen Mengen an freien Säuren größere Mengen an Estern und Alkoholen erzeugt werden können, und hierbei handelt es sich nicht nur um niedermolekulare im Benzin vorkommende, sondern auch um höhermolekulare über 180° siedende Ester und Alkohole. Die Bildung ^{dieser Produkte} ~~der letzteren~~ wird durch die Alkalisierung des Eisen-Katalysators stark begünstigt.

Beim Waschen des an Eisen-Kieselgur-Katalysator erhaltenen Gesamtprodukts mit 30 facher Chlorcalcium-

lösung gingen 2,5 % in die wässrige Lösung, beim darauffolgenden Waschen mit Natronlauge weitere 0,8 %.

Die Elementaranalysen der an drei verschiedenen Eisen-Katalysatoren entstandenen Gesamtreaktionsprodukte und der bis 180° siedenden Benzine bringt Tafel 31. Die

Tafel 31.

Elementaranalysen von Syntheseprodukten.

	Gesamtprodukt			Benzin		
	C	H	O	C	H	O
Fe-Normalk.						
Fe - Cu	84,60	15,16	0,24	83,94	14,97	1,09
Fe-Kieselgur						

Zahlen beziehen sich auf nicht gewaschene Produkte. Sie zeigen, daß der Sauerstoffgehalt des niedrigsiedenden Benzins größer ist als der des Gesamtprodukts.

B. Paraffin.

Von den festen und flüssigen Reaktionsprodukten bestehen (nach der Butanonmethode) rund 5 bis 50 % aus festem Paraffin. Das Paraffin ist bei Verwendung wassersstoffreicher Synthesegase und alkaliarmer Katalysatoren weiß bis hellgelblich, bei Verwendung von kohlenoxydreichen Gasen und Katalysatoren mit einem und mehr Prozent Kaliumkarbonat gelb bis gelblichbraun. Die färbenden Substanzen können von Eisen- bzw. Eisensalzen herrühren, im allgemeinen sind es jedoch geringe Mengen eines höher siedenden Öles, das durch Extraktion entfernt oder durch Hydrierung farblos gemacht werden kann.

Die Schmelzpunkte der Paraffine erstrecken sich

über den gesamten Bereich der bekannten Paraffine. Das Gesamtprodukt enthält besonders hoch schmelzende Anteile, so daß es erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen klar schmilzt. Im Schmelzpunktröhrchen trat Meniskusbildung bei einem mit Butanon von flüssigen Kohlenwasserstoffen befreiten, an einem Katalysator mit $1/4$ % K_2CO_3 erhaltenen Paraffin bei 80° und bei einem an einem Katalysator mit 1 % K_2CO_3 erhaltenen Paraffin bei 104° ein.

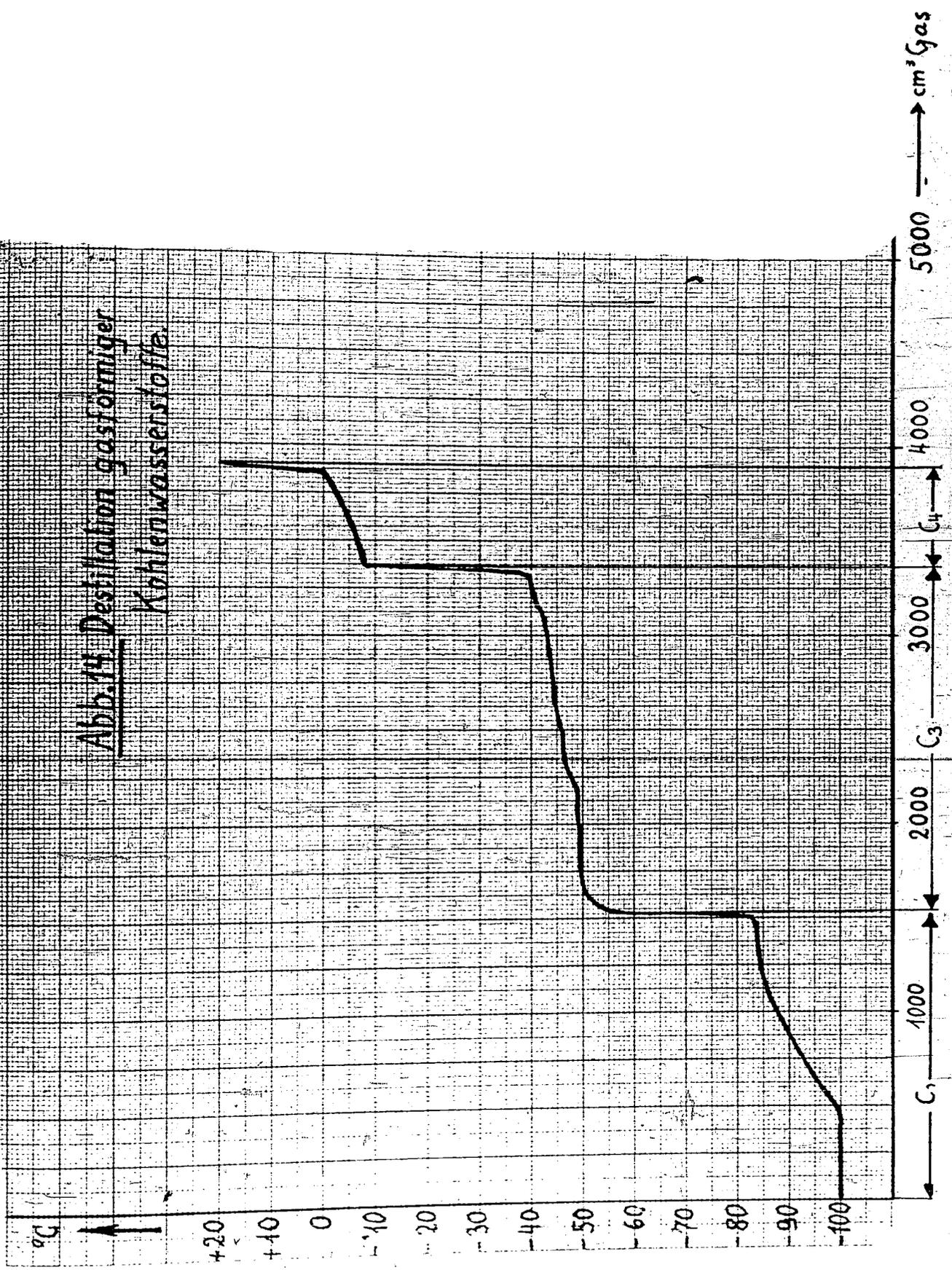
Von einem an einem Eisen-^(1% K_2CO_3)~~Katalysator~~-Katalysator erhaltenen Paraffin waren 50 % in siedendem Äther löslich. Das mit Methylalkohol wieder ausgefällte Produkt hatte im Schmelzpunktröhrchen einen Endschmelzpunkt von 56 bis 70° . 41 % waren in Äther unlöslich (24 stündige Extraktion im Soxhlet) ^{aber in siedendem Hexan} löslich. Sie hatten einen Endschmelzpunkt von 90 bis 104° . Der Rest von 9 % der in Hexan unlöslich war, hatte einen Endschmelzpunkt von ~~von~~ 122° .

Das durch Extraktion aus dem Eisen-Katalysator gewinnbare sog. Kontaktparaffin ergab nach einer fraktionierten Extraktion in siedendem Benzol unlösliche und in siedendem Toluol lösliche, bei etwa 126° schmelzende Anteile.

C. Gasol.

Wie die Tafel 28 zeigte, bestehen 10 bis 30 % der Reaktionsprodukte der Synthese aus Gasol (C_3+C_4)-Kohlenwasserstoffen. Ausserdem entsteht bei der Eisen-Mittel-druck-Synthese auch Äthylen. Abb. 14 und Abb. 15 bringen Ergebnisse von in unserem Institut von F. Weinrotter ausgeführten Tieftemperaturdestillationen. Zur Gewinnung der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde das gesamte B gas

Abb. 14 Destillation gasförmiger Kohlenwasserstoffe



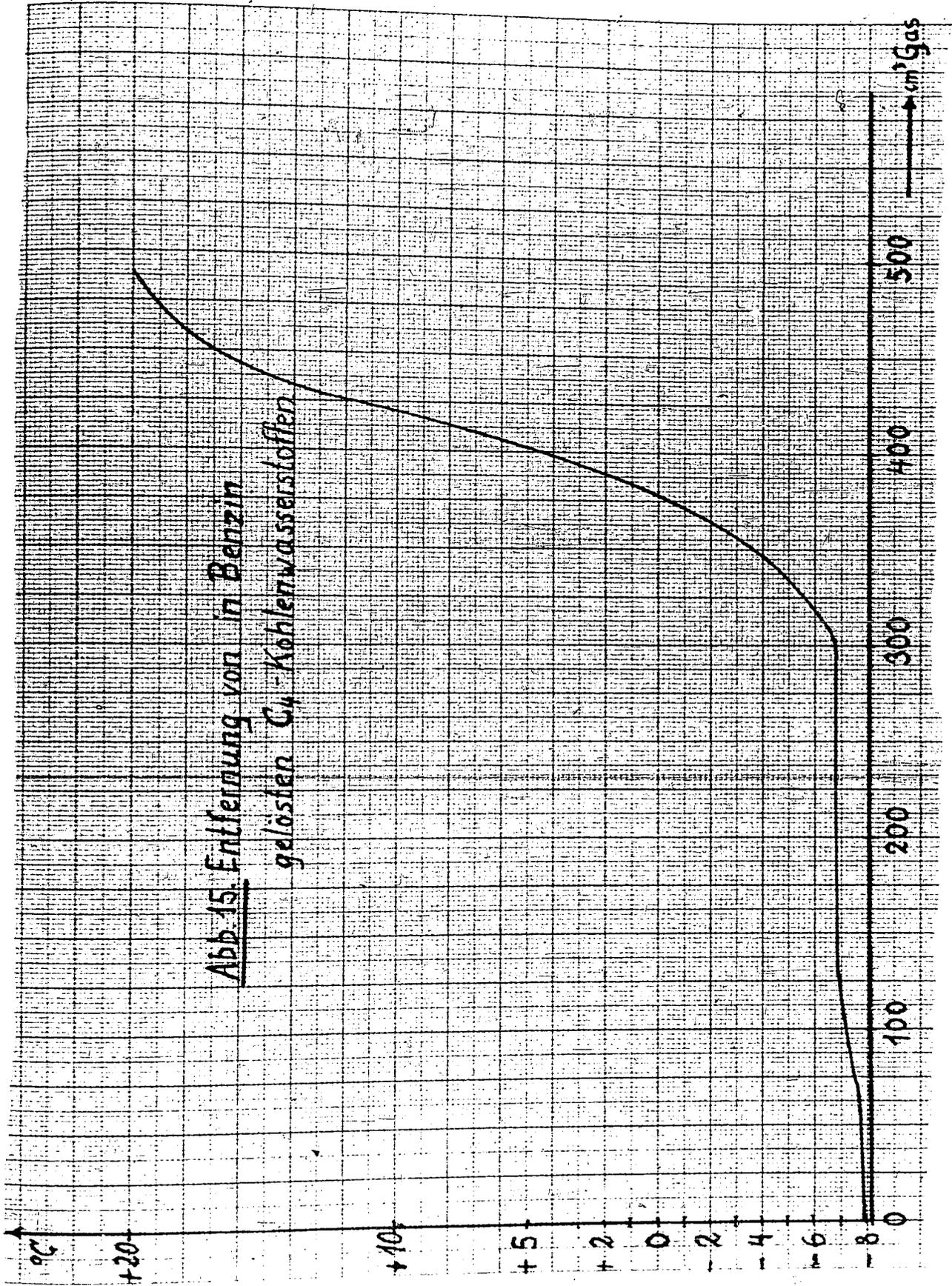


Abb. 15. Entfernung von in Benzin gelösten C₄-Kohlenwasserstoffen

eines Versuches (Fe mit 1 % K_2CO_3) durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage geleitet. In der Vorlage kondensierten sich das Benzin und mit Ausnahme eines Teils des Methans sämtliche gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Die C_2 bis C_4 -Fraktion einer Teilprobe der bis auf Zimmertemperatur abdestillierten Gase entspricht Abb. 14 (Destillation I). Das in der Vorlage zurückbleibende Benzin enthielt noch beträchtliche Mengen an C_4 -Kohlenwasserstoffen gelöst. Sie wurden durch Destillation entfernt. Die hierbei auftretende C_4 -Fraktion zeigt die Abb. 15. (Destillation II). Die Anwesenheit von Isobutylen wurde bei beiden Destillationen nicht nachgewiesen.

Tafel 32 bringt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Tieftemperaturdestillation. Die I. Destillation wurde auf die der II. Destillation entsprechende Gasolmenge umgerechnet. Der Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der einzelnen Fraktionen wurde mit Mercurnatriat bestimmt.

Tafel 32.

Bei der Synthese anfallende C_2 bis C_4 -Kohlenwasserstoffe.

	I. Destill. ccm	II. Destill. ccm	Gew. % d. C_2 + Gasol-Fraktion
Äthylen	2360		15,8
Äthan	1830		13,1
Propylen	3480		34,9
Propan	1130		11,9
Butylen	1010	333	17,9
Butan	370	57	6,4

Von der C₂-Fraktion bestanden 55 Gew.-% aus Äthylen, von der Gasolfraction bestanden 74 % aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Je Ncbm waren bei diesem Versuch entstanden: 5,2 g Äthylen, 11,1 g Propylen, und 6,0 g Butylen.

Menge und Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist von der Art des Katalysators und der Reaktionstemperatur abhängig. Tafel 33 bringt Ausbeuten an Gasolkohlenwasserstoffen mit ihrem Gehalt an ungesättigten Bestandteilen unter verschiedenen Synthesebedingungen. Sämtliche Versuche beziehen sich auf ein Synthesegas mit 3 CO : 2 H₂ und einen Synthesedruck von 15 at.

Tafel 33.

Ausbeuten an Gasolkohlenwasserstoffen an verschiedenen Katalysatoren. +)

Katalysator	Temp. °C	g Gasol je Ncbm Idealg.	% des Gasols unges. KW.
Fe, NH ₃ gef., 0%K ₂ CO ₃	235	30	70
Fe, Na ₂ CO ₃ gef., " "	235	28	80
Fe, " " 1/4% "	235	26	76
Fe, " " 1 % "	235	17	80
Fe, " " 1/4% "	270	46	47
Fe-Kieselgur 1 % "	235	36	35

An den mit Ammoniak oder Soda gefällten Eisen-Katalysatoren betrug bei einer Synthesetemperatur von 235°

*) Die Menge der bei der Synthese herstellbaren Gasolkohlenwasserstoffe kann noch erhöht werden. Augenblicklich im Gang befindliche Arbeiten befassen sich mit diesem Thema.

die Menge der je Ncbm ~~Kernat~~ Idealgas anfallenden Gasol-Kohlenwasserstoffe 20 - 30 g und ihr Gehalt an ungesättigten Bestandteilen 70 - 80 %. Bei höheren Reaktionstemperaturen stieg die Menge der Gasol-Kohlenwasserstoffe, es wurde aber auch ihre Hydrierung begünstigt, so daß die je Ncbm Idealgas entstandene Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch bei einer Reaktionstemperatur von 270° rd. 20 g betrug.

Die an Eisen-Kieselgur-Katalysatoren entstandenen Gasol-Kohlenwasserstoffe unterschieden sich mengenmäßig wesentlich von den an kieselgurfreien Katalysatoren erhaltenen. Ebenso wie dies beim Benzin der Fall war, ist auch bei dem am Kieselgurkatalysator entstandenen Gasol der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein geringerer.

D. Sauerstoffhaltige Produkte.

1. Das Reaktionswasser.

Am Eisen-Kieselgur-Katalysator entstanden bei 235° (kohlenoxydreiches Gas, 15 at) je Ncbm rd. 13 g wässrige Produkte. Sie enthielten Säuren (Nachweis von Ameisensäure negativ, Nachweis von Essigsäure positiv), Aldehyde (Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure positiv) und Ester (auf Grund einer Verseifung je Ltr. Reaktionswasser als Essigsäure-Äthylester gerechnet 5,2 g) sowie Alkohole (Methylalkohol wenig, Äthylalkohol durch Siedepunkt und Jodoformreaktion nachgewiesen). Das Reaktionswasser wurde mit Hilfe einer Mikrokolonne mit rotierendem Band einer Destillation unterworfen. Abbildung 16 bringt die Siedeanalyse der unter 90° siedenden Anteile (28 %

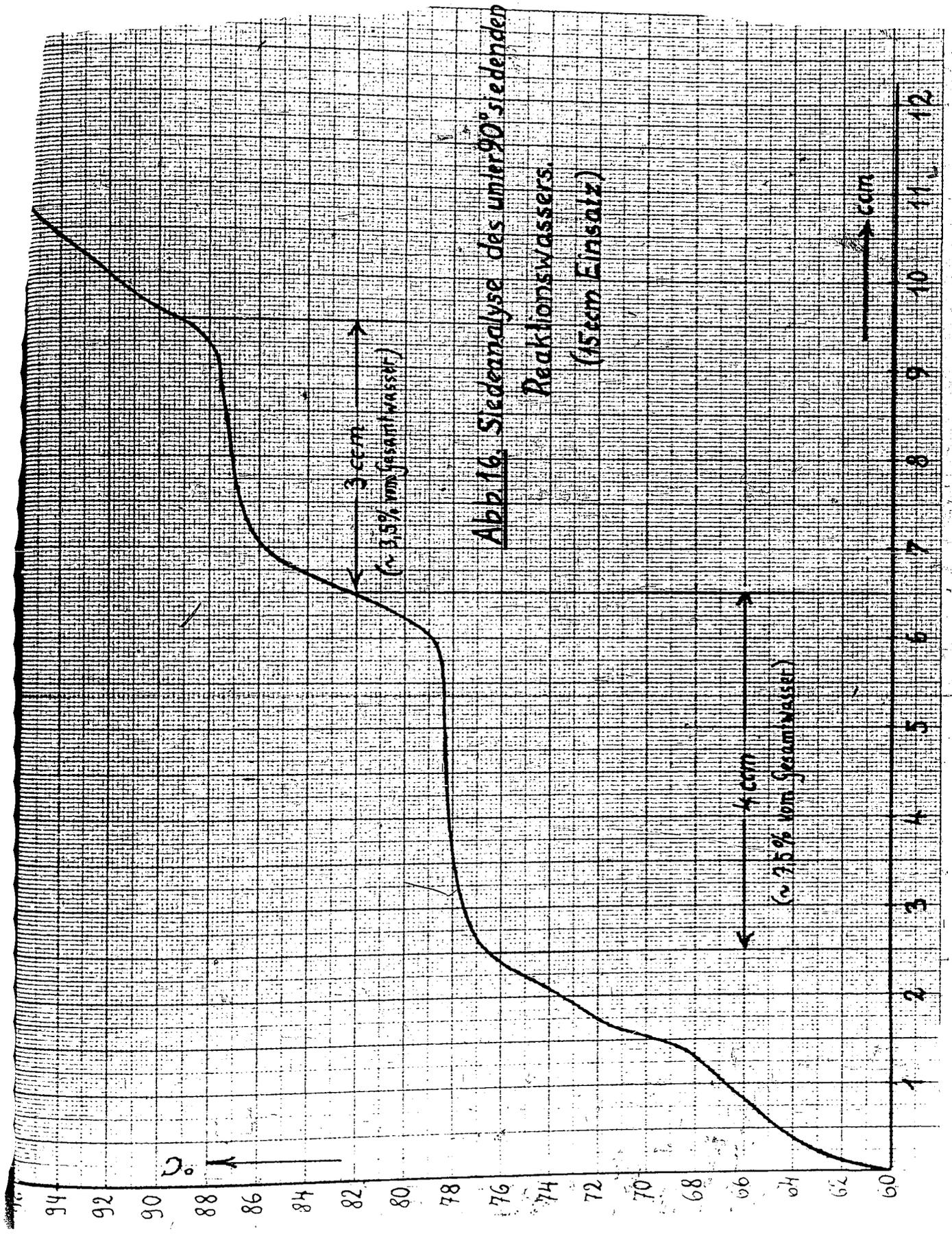


Abb 16. Siedeanalyse des unter 90° siedenden Reaktionswassers. (15cm Einsatz)

des gesamten Reaktionswassers).

Die Siedekurve zeigt sehr deutlich die Äthylalkoholfraktion. Sie entspricht 7,5 % des gesamten Reaktionswassers.

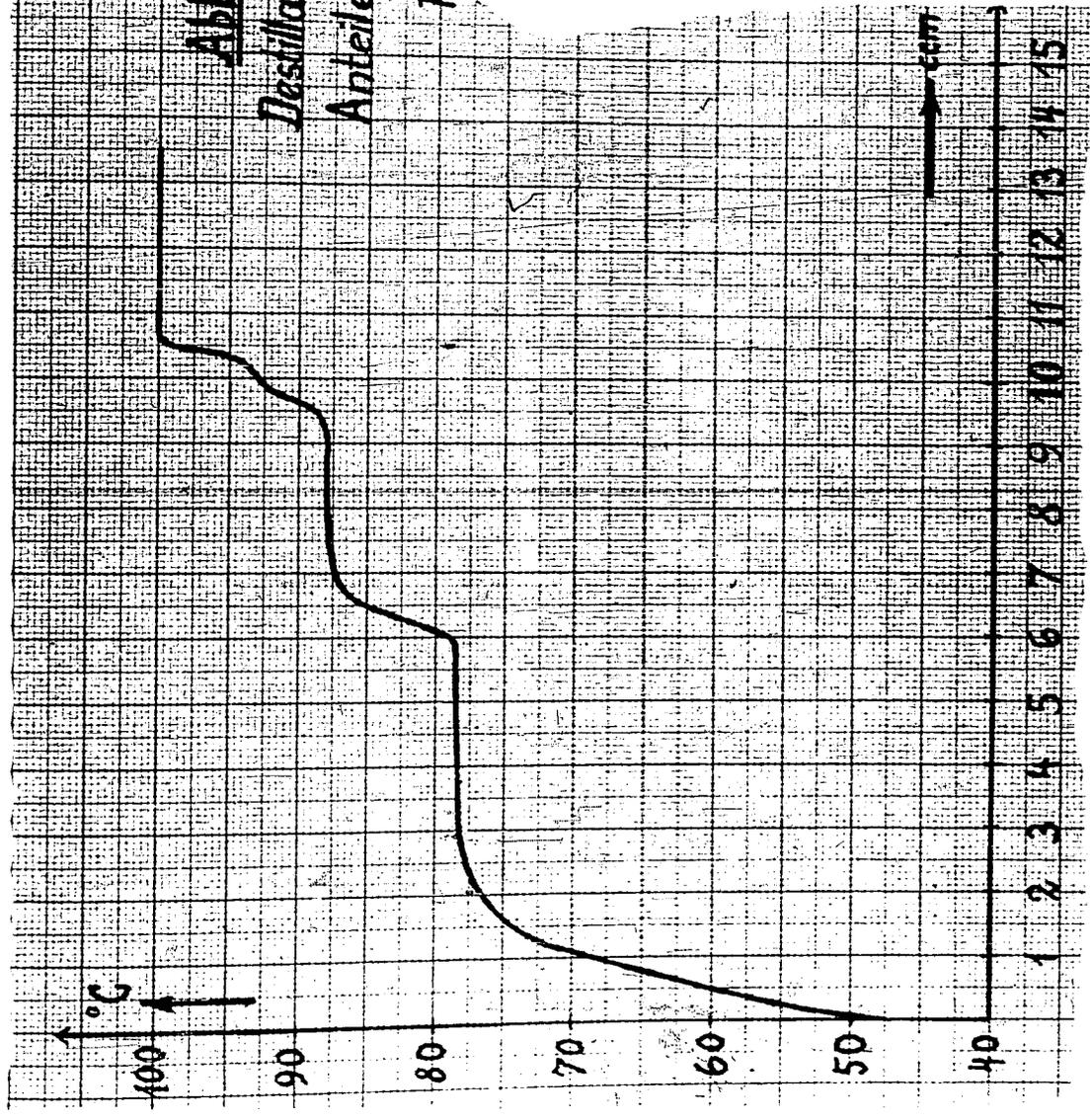
2. Die Kohlenwasserstoffe.

Tafel 30 hat gezeigt, daß sowohl die unter 180° als auch die oberhalb 180° siedenden Reaktionsprodukte je nach den Arbeitsbedingungen mehr oder minder große Mengen an syntholartigen Produkten enthalten. Neben organischen Säuren wurden Ester und Alkohole nachgewiesen. Untersuchungen über die Zusammensetzung der höheren Alkohole und Ester sind im Gange, sie werden besonders veröffentlicht.

Im folgenden seien noch kurz die aus einem (am Eisenkatalysator erhaltenen) bis 180° siedenden Benzin mit 30 %iger Chlorkalziumlösung ausschüttelbaren Produkte (5,5 % des Benzins) behandelt. Abbildung 17 bringt eine Destillation (entsprechend Abbildung 16) der bis 95° abdestillierten wässrigen Lösung.

Abb. 17.

Destillation von wasserlöslichen
Anteilen der flüssigen Reaktions-
produkte (Einsatz: 15 cm).



E. Stadtgas.

Meist ist die Frage aufgetaucht, ob es möglich wäre, bei einem Mangel an Kokereigas aushilfsweise den Koks zur Herstellung eines geeigneten Stadtgases heranzuziehen. Da das Wassergas einen zu geringen Heizwert hat, wäre es notwendig, auf dem Wege der Synthese die für die Erreichung des Heizwertes erforderlichen Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Mit Hilfe von Nickel- oder Kobaltkatalysatoren ist dies ohne weiteres möglich. Es sollte nun untersucht werden, ob die Herstellung eines derartigen Gases auch auf dem Wege der Eisen-Mitteldrucksynthese gelingt. Bei der Normaldrucksynthese konnte an Eisenkatalysatoren ein Gas mit ~~einem~~ ^{dem gemischten} Heizwert mit mehr als 4000 kcal je Kcbm nicht erzeugt werden.

Auf Grund der Richtlinien¹⁹⁾ für die Beschaffenheit eines Gases sollen folgende Eigenschaften erfüllt werden:

I. Brenneigenschaften:

- 1.) Verbrennungswärme (oberer Heizwert) = 4 200 bis 4 600 kcal/Ncbm.
- 2.) Dichteverhältnis (Luft = 1) = 0,4 bis 0,5.
- 3.) Gasdruck größer als 60 mm.
- 4.) Ottzahl (Flackerpunkt) 60 bis 100.

II. Reinheit:

- 1.) Sauerstoff weniger als 0,5 %.
- 2.) Schwefelwasserstoff weniger als 2 g / 100 cbm.
- 3.) Ammoniak weniger als 0,3 g / 100 cbm.
- 4.) Naphthalin 5 bis 10 g / 100 cbm.
- 5.) Organischer Schwefel weniger als 25 g / 100 cbm,
Cyanwasserstoff weniger als 15 g / 100 cbm,
Stickoxyd 0,2 ccm / cbm.
- 6.) Praktisch frei von Teer.

III. Feinreinigung:

Durch weitere Herabsetzung der unter Ziffer 2 angeführten Zahlen durch Feinreinigungsverfahren können evtl. noch auftretende Korrosionen wesentlich herabgesetzt werden.

Die Punkte I - III sind keine Normen, sondern Richtlinien, deren Einhaltung im Interesse eines einwandfreien Arbeitens der Gasgeräte allen Werken empfohlen wird. Diese Richtlinien enthalten nicht mehr die früher üblichen Begrenzungen ~~des~~ bezüglich des Gehaltes an inerten Bestandteilen.

Brückner und Weissbach²⁰⁾ haben vorgeschlagen, Propan, wie es beispielsweise bei der Synthese anfällt, dem Wassergas zuzumischen. Sie haben gezeigt, daß Propan-Wassergasgemische mit einem Propangehalt von 6 - 7 1/2 % dem gewünschten Heizwert von 4 200 - 4 500 kcal/Ncbm ergeben. Ein derartiges Gas hat allerdings ein zu hohes Dichteverhältnis (0,61 - 0,63) und eine zu niedrige Ottzahl (40 - 46).

Mischt man im Gegensatz hierzu die gesamten gasförmigen Kohlenwasserstoffe des Synthese-Endgases, das nach Entfernung der flüssigen Reaktionsprodukte und des größten Teiles der Kohlensäure C₁ - C₄ - Kohlenwasserstoffe enthält, mit Wasserstoff ^{der Kohlenstoff-Kohlenoxydgemischen} (das durch vollständige oder teilweise Konvertierung von Wassergas erzeugt wird), dann kann ein den Richtlinien entsprechendes Gas hergestellt werden.

Eine Erzeugung von Stadtgas gelingt auch unabhängig von einer Benzinproduktion durch Umsetzung eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches 1 : 3 an Eisenkatalysatoren bei Drucken von etwa 10 at.

Um die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe möglichst zu vermeiden, wurde mit einem alkalifreien mit Ammoniak gefällten Eisenkatalysator gearbeitet. Formierung und Durchsatz entsprachen den üblichen Bedingungen. Die Temperatur betrug zu Anfang 235°, nach einem Monat 250°, nach zwei Monaten 265° und nach drei Monaten 270°. Während der gesamten Betriebsdauer wurde ein Gas konstanter Zusammensetzung erhalten. Tafel 34 bringt die Zusammensetzung des Anfangs- und des Endgases dieser Synthese.

Tafel 34.

Herstellung eines den Richtlinien entsprechenden Gases.

Katalysator: alkalifreier Eisenkatalysator,

Synthesegas: CO : H₂ = 1 : 3,

Druck: 10 at,

Temperatur: 235 - 270°.

	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
Anfangsgas:	0,0	0,0	0,0	23,5	73,5	0,0	-	3,0
Endgas:	10,9	0,2	0,1	1,0	69,8	13,1	1,8	4,9

Dieses Reaktionsgas hat einen Heizwert von 4154 kcal/Ncbm (Junkers-Kalorimeter), eine Dichte von 0,425 (nach Bunsen-Schilling) und eine Ottzahl (Flackerpunkt) von 70 - 71. Beim Arbeiten mit einem etwas stickstoffärmeren Gas kann der Heizwert ohne Beeinträchtigung der übrigen Eigenschaften um ~~100~~ 100 kcal erhöht werden.

Das Gas entspricht damit und weiterhin wegen seiner auch für die Synthese notwendigen Feinreinigung den aufgestellten Richtlinien.

Nach unseren neueren Erfahrungen dürfte als Katalysator für die Herstellung von Stadtgas der zur Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen neigende Eisen-Kieselgurkatalysator besonders geeignet sein.

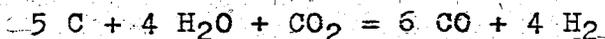
IV. Teil: Allgemeine Probleme.

=====

A. Synthesegasherstellung.

Bei der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren gab, wie an anderer Stelle gezeigt wurde, ein Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthielt, die besten Ergebnisse.

In der Versuchsanlage unseres Instituts wurde dieses Gasgemisch in einem normalen Wassergasgenerator²¹⁾ erzeugt, indem gemeinsam mit dem Wasserdampf Kohlensäure über den glühenden Koks geleitet wurde. Eine derartige Arbeitsweise dürfte sich ~~mancherorts~~ auch bei der großtechnischen Durchführung des Verfahrens empfehlen, da bei der Synthese am Eisenkatalysator weit mehr an Kohlensäure gebildet wird, als zur Herstellung des Synthesegases erforderlich ist. Aus einem cbm Synthesegas mit einem CO - H₂-Verhältnis 3 : 2 entstehen nämlich bei normalem Umsatz rd. 250 Ltr. Kohlensäure, während nach

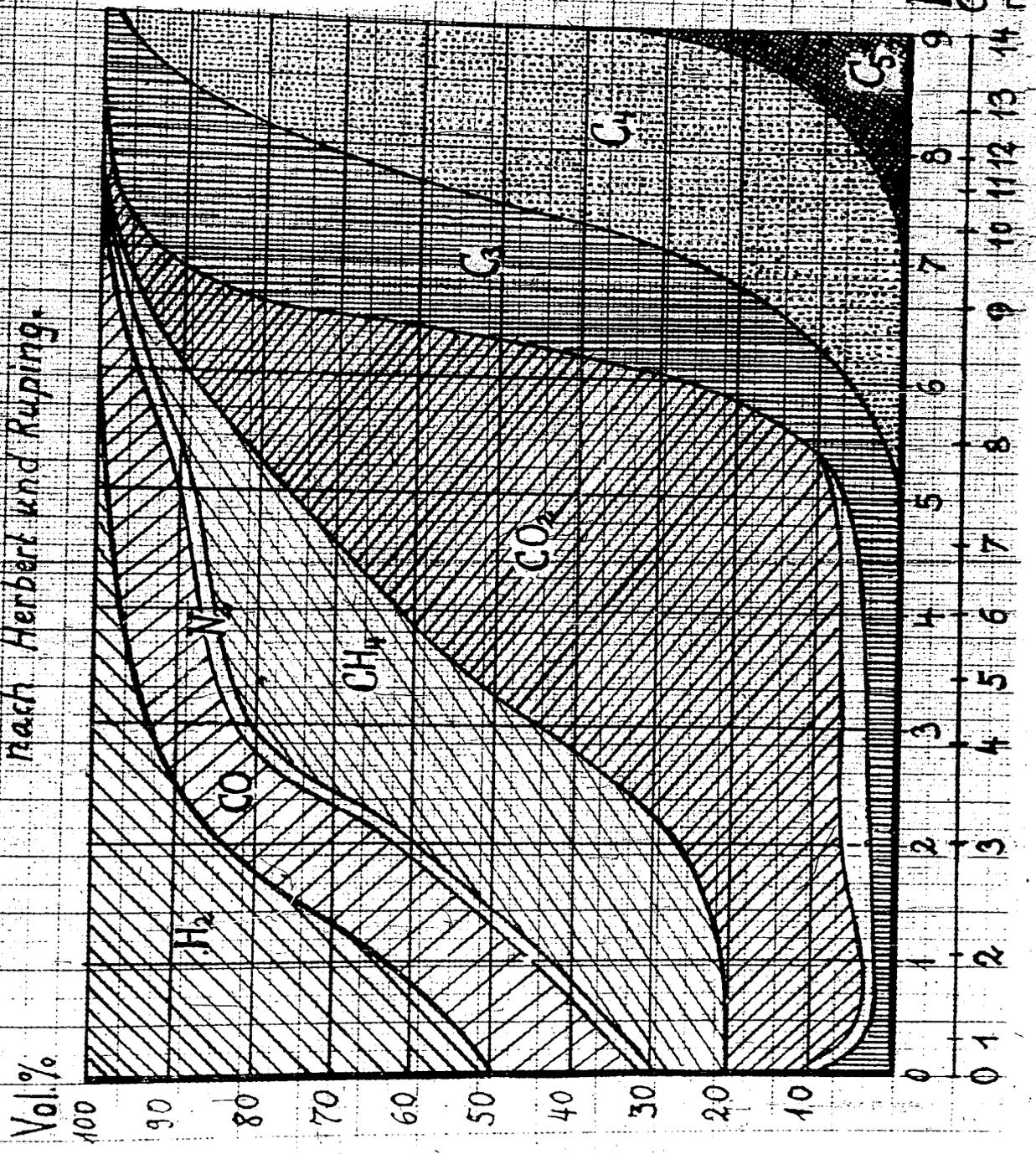


je cbm kohlenoxydreiches Gas nur 100 Ltr. Kohlensäure notwendig sind. Schon eine teilweise Auswaschung der Kohlensäure aus dem Endgas und Rückführung derselben in den Generator würde den gegenüber normalem Wassergas erhöhten Kohlenoxydbedarf voll decken.

Die Abtrennung der Kohlensäure kann auch mit aktiver Kohle geschehen. Herbert und Ruping²²⁾ berichteten kürzlich über eine derartige Verfahrensweise für die Trennung der Kohlensäure vom Gasol der Fischer-Tropsch-Synthese. Bei dieser Synthese entsteht (an Kobaltkatalysatoren) zwar praktisch keine Kohlensäure, falls jedoch

beladenen Supersorbon-Aktivkohle beim Ausdampfen
 mit Wasserdampf (Momentanwerte nach 1,2,3 usw. min.)

nach Herbert und Ruping.



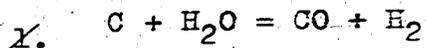
Minuten
 Gasanfall
 m³/to A-Kohle

ein durch teilweise Konvertierung von Wassergas hergestelltes kohlenstoffhaltendes Synthesegas angewandt wird, dann erhält man infolge der bei der Synthese eintretenden Kontraktion des Gases ein Reaktionsgas mit 35 - 45 % Kohlensäure. Wird die mit dem Reaktionsgas gesättigte aktive Kohle entgegen der Beladungsrichtung ausgedämpft, dann fallen die einzelnen Gase nacheinander an (wie Abbildung 18 zeigt) und es können Methan und Kohlensäure weitgehend von den C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen getrennt werden.

Würde man gleichzeitig mit der Kohlensäure des Reaktionsgases das in ihm enthaltene Methan (5 - 10 %) und die nicht umgesetzten Reste an Kohlenoxyd und Wasserstoff (zusammen 10 - 15 %) ganz oder teilweise in Gemisch mit Wasserdampf noch einmal durch den Generator führen, dann würde diese nochmalige Umsetzung zu einer weiteren Annäherung der Syntheseausbeuten an die theoretisch möglichen (208 g Kohlenwasserstoffe/Ncbm Idealgas) führen.

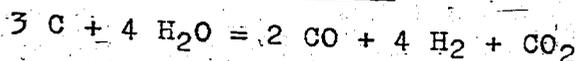
Im folgenden sind die Umsetzungen gegenübergestellt, die theoretisch ablaufen bei der Erzeugung von Wassergas, Mischgas (CO : H₂ = 1 : 2) und kohlenoxydreichem Gas (CO : H₂ = 3 : 2), wie es für die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren gebraucht wird.

1. Wassergas.



Je cbm Wassergas werden (ohne Berücksichtigung des Wirkungsgrades des Generators !) verbraucht: 267 g C, 500 Liter H₂O-Dampf und 650 kcal.

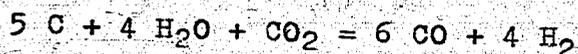
2. Wasserstoffreiches Mischgas.



Die Gleichung stellt die Summenformel dar für eine primäre Herstellung von Wassergas und eine teilweise Konvertierung desselben zu Kohlensäure und Wasserstoff.

Es werden theoretisch verbraucht je cbm Gas: 269 g C, 670 Ltr. H₂O-Dampf und 570 kcal.

3. Kohlenoxydreiches Synthesegas.



Zur Herstellung von 1 cbm eines derartigen Gases sind erforderlich: 268 g C, 400 Ltr. H₂O-Dampf, 100 Ltr. CO₂ (von der Synthese) und 690 Kcal.

Für die Herstellung aller drei Gase benötigt man somit theoretisch je cbm gleich viel Kohlenstoff.

Bei Verwendung eines Dellwig-Fleischer-Generators sind je cbm Wassergas etwa 550 g Koks aufzuwenden, also das Doppelte der ohne Berücksichtigung der Wärmetönung

theoretisch notwendigen Kohlenstoffmenge. Da Temperatur und Wärmebedarf bei der Herstellung des kohlenoxydreichen Gases etwa ebenso hoch sind wie bei der Wassergasherstellung, dürfte der je cbm zu erzeugendes Gas notwendige Koksbedarf ebenfalls der gleiche bleiben.

Die Herstellung des kohlenoxydreichen Gases im 100 cbm Stundenleistung besitzenden Wassergasgenerator des Instituts verlief bereits durch mehrere Jahre ohne Störungen. Die Zusammensetzung des Synthesegases war beispielsweise die folgende:

2 % CO₂, 55 % CO, 37 % H₂ und 6 % N₂.

Bei manchen Versuchen wurde zur genaueren Kontraktions-

messung (Bestimmung des Anstieges des Stickstoffgehaltes während der Synthese) etwas mehr Stickstoff zugesetzt.

Die Reinigung des Gases wurde wie bei wasserstoffreichem Gas durchgeführt.

Ein anderer Weg zur Herstellung des gewünschten Synthesegases ist bekanntlich die Vergasung von Koks oder Kohlen unter Zugabe von Sauerstoff. Es erübrigt sich, an dieser Stelle hierauf näher einzugehen

B. Raum-Zeitausbeuten und apparative Fragen.

Bei den meisten beschriebenen Laboratoriumsversuchen wurden als Reaktionsrohre Druckrohre mit einer lichten Weite von 12 - 13 mm verwendet. Der Katalysator wurde in einem 30 cm langen Eisen- oder Kupferschiffchen gleichmäßig verteilt und das Schiffchen in die Mitte des (zum besseren Abfließen des sich bildenden Paraffins schräg angeordneten) Rohres geschoben. Eine normale Katalysatorfüllung enthielt 10 g Eisen; dies entspricht bei einem frisch hergestellten sog. "Normalkatalysator" 15 - 16 ccm. Der leere Inhalt des Rohres betrug in der Reaktionszone (30 cm Länge) ca. 35 ccm. Von diesem 35 ccm fassenden Reaktionsraum war nach Berücksichtigung des Raumes, den das Schiffchen einnimmt, rd. die Hälfte vom Katalysator erfüllt, während die obere Hälfte des Raumes leer blieb. Die ~~skizze~~ schematische Zeichnung I der Abbildung 19 soll die Verhältnisse veranschaulichen.

Werden ~~hier~~ über einen derart angeordneten Katalysator unter den Bedingungen der Synthese je Zeiteinheit verschiedene Synthesegasmengen geleitet, dann

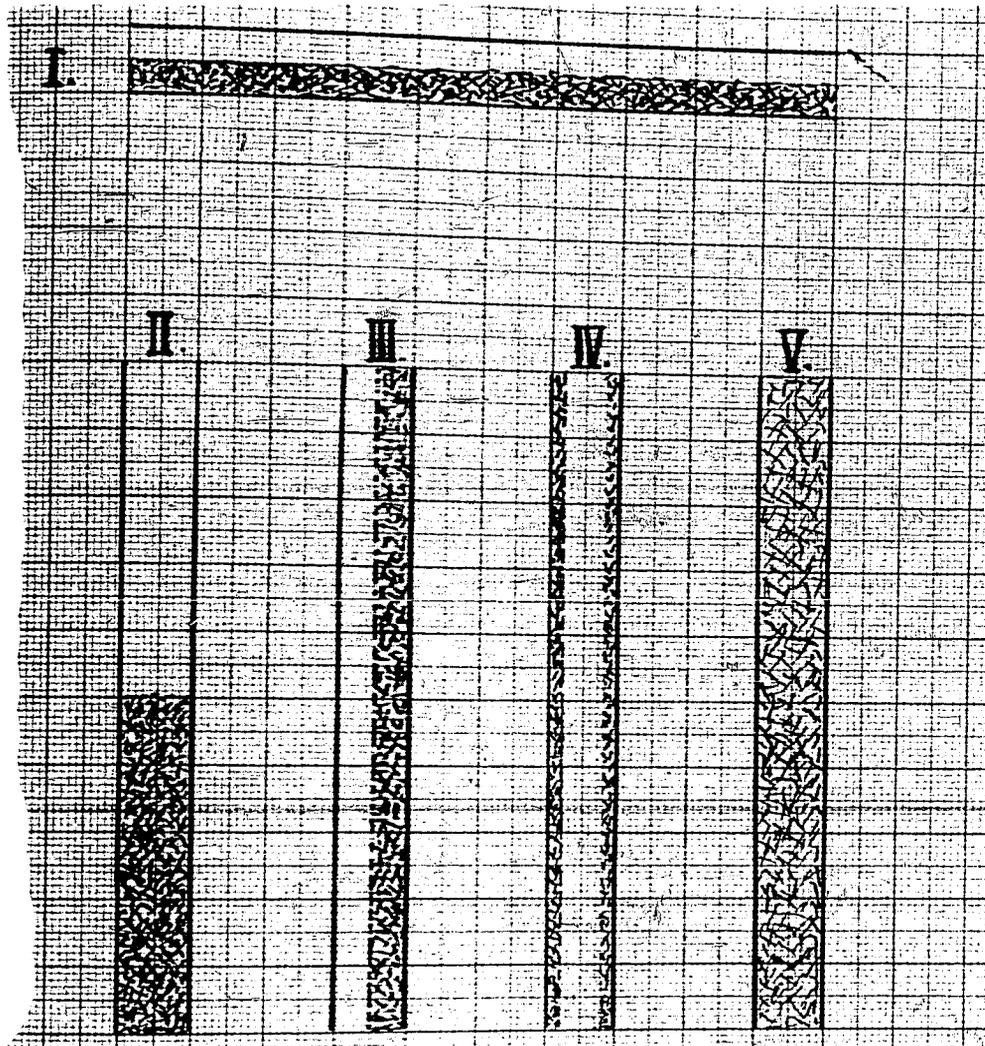


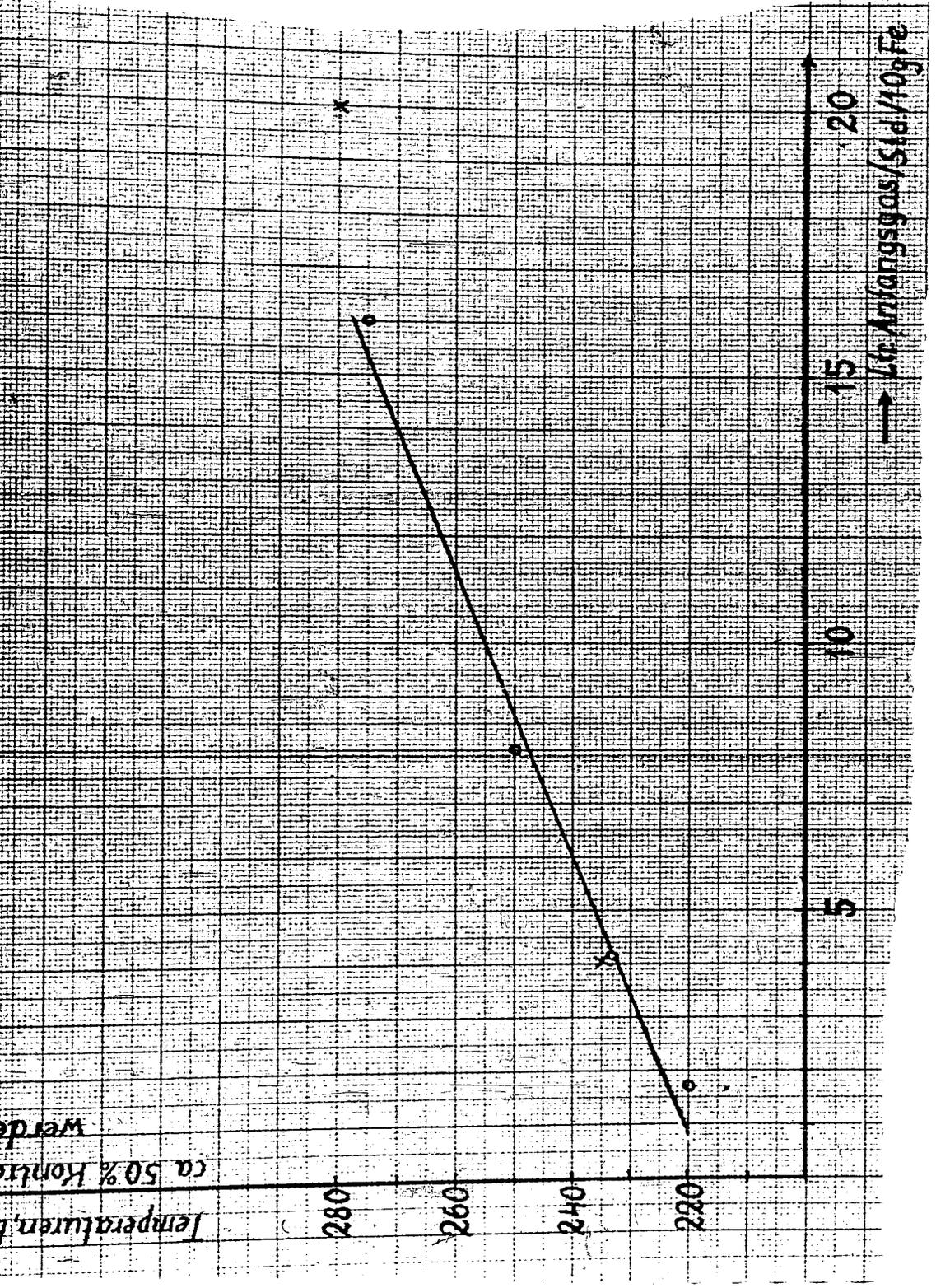
Abb. 19 Schematische Darstellung verschieden gefüllter Kontaktrohre.

muss die Reaktionstemperatur umso höher gewählt werden, je mehr Gas in der Zeiteinheit umzusetzen ist. So wurden nach Abbildung 20 Kontraktionswerte von 50 % bei einem stündlichen Durchsatz von 1,7 Ltr. (bezogen auf 1 at) bei einer Temperatur von 220° erhalten, bei 4,1 Ltr./Std. bei 233°, bei 8 Ltr./Std. bei 250° und bei 16 Ltr./Std. bei 275°. Bei einem anderen Versuch wurde bei 4 Ltr./Std. bei 235° und bei 20 Ltr./Std. bei 280° eine Kontraktion von 50 % gemessen.

Für die Lebensdauer des Katalysators, für die Höhe der Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen und für die technische Durchführung der Synthese ist es vorteilhaft, möglichst lange bei niedriger Temperatur zu arbeiten, für die Raum-Zeitausbeuten wäre es andererseits günstiger, bei höheren Temperaturen und größeren Durchsätzen die Synthese zu betreiben. Da bei stündlichen Gasdurchsätzen von 10 - 20 Ltr. je 10 g Eisen bei der großtechnischen Durchführung der Synthese die Frage der Ableitung der Reaktionswärme zu Schwierigkeiten führen würde und eine Überhitzung des Katalysators die Bildung von Kohlenstoff und damit ein schnelles Absinken der Aktivität des Katalysators mit sich bringt, wurde im allgemeinen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr. Synthesegas je Stunde und je 10 g Eisen gearbeitet. Die Katalysatoren brachten dann in der der Abbildung 19 - Zeichnung 1 entsprechenden Anordnung durch Versuchsperioden von 1 - 2 Jahren ohne Regeneration des Katalysators einen befriedigenden Umsatz.

Temperaturen, bei welchen
ca. 50% Kontraktion erreicht
werden.

Abb. 20. Dr. Anfangsgas bei der Reaktionstemperatur
von Gasdrucksatz (Gleichbleibender
Umsatz = 50% Kontraktion).



Auch bei der Eisen-Mitteldrucksynthese hat es sich gezeigt, daß mit steigendem Druck der Gasdurchsatz, also die je Gewichtseinheit Katalysator umgesetzte Gewichtseinheit Gas, nicht erhöht werden kann. An der Oberfläche des Katalysators sich abspielende Vorgänge (Transport der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte zum bzw. vom Katalysator u.a.m.) sind für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend, Vorgänge, die bei Erhöhung des Druckes nicht beschleunigt werden.

Wird das Reaktionsrohr senkrecht gestellt (Abbildung 19, schematische Zeichnung 2), dann rutscht der Katalysator, der bei Zeichnung 1 auf 30 cm Schichtlänge verteilt war, auf 10 - 15 cm zusammen und das Gas, das früher verhältnismäßig lange über dem Katalysator verweilte, strömt nun viel rascher durch die zwischen den Katalysatorkörnern befindlichen engen Kanäle. Der leere dem Gase zur Verfügung stehende Raum im Bereich des Katalysators verhält sich bei den beiden schematischen Zeichnungen 1 und 2 ungefähr wie 4 : 1. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 20 gebrachten Abhängigkeit des Gasdurchsatzes von der Temperatur ist zu verstehen, daß beim Arbeiten nach Zeichnung 2 nicht gleich günstige Ergebnisse erzielt werden können wie nach Zeichnung 1. Als erschwerend kommt hinzu, daß das Volumen des Katalysators infolge der Aufnahme von Reaktionsprodukten und auch von Kohlenstoff eine Zunahme erfährt, was infolge der damit verbundenen Verengung der zwischen dem Katalysator befindlichen Hohlräume zu einer weiteren Verkürzung der Aufenthaltsdauer der Gase führt.

Da man in der Technik wahrscheinlich auf senkrecht angeordnete Reaktionsräume nicht verzichten möchte, wurde eine Lösung dieses Problems zunächst nach Art der schematischen Zeichnungen 3 und 4 gesucht. Die durchbrochenen Linien entsprechen perforierten Blechen. Bei Fall 3 trennt ein perforiertes Blech das Reaktionsrohr in zwei gleiche Teile, bei Fall 4 befindet sich im Reaktionsrohr zentrisch eingesetzt ein zweites Rohr aus perforiertem Blech. Der Katalysator ruht hier zwischen den beiden Röhren. In beiden Fällen entspricht die Schichtlänge, der vom Kontakt erfüllte und der leere Raum den Verhältnissen von Fall 1. Auch die Ergebnisse waren dementsprechend zunächst dieselben. Die perforierten Bleche brachten keine bemerkbare Verlangsamung der Umsetzungen. (Die Formierung des Katalysators war in einem getrennten Apparat durchgeführt und der Katalysator in Kohlensäureatmosphäre umgefüllt worden). Nach einigen Betriebswochen zeigten aber auch die Verfahren 3 und 4 unter gleichen Synthesebedingungen ein Zurückbleiben des Umsatzes gegenüber dem Verfahren nach Zeichnung 1. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß der Katalysator nach Fall 1 die Möglichkeit hat, sich während der Synthese auszu dehnen, während bei Fall 3 und 4 dies nur auf Kosten der zwischen den Katalysatorteilchen befindlichen Hohlräume erfolgen kann.

Bei der schematischen Zeichnung 5 der Abb. 19 wurde die Verwendung eines den Katalysator auflockernden Zusatzes, beispielsweise von Kieselgur angenommen. Wenn die normale Menge von 10 g Eisen in Verbindung mit 4 g Kieselgur angewandt werden, dann erfüllt dieser Eisen-Kieselgur-Katalysator das Reaktionsrohr (12 bis 13 mm lich-

te Weite) wieder in einer Länge von annähernd 30 cm. Der freie Gasraum ist gegenüber Fall 1 um den von der Kieselgur eingenommenen Raum kleiner, andererseits führt die Auflockerung des Katalysators zu einer beträchtlichen Erhöhung seiner Aktivität. Eine prozentual geringfügige Ausdehnung des Eisens durch Kohlenstoffaufnahme kann sich bei dem Verfahren 5 nicht mehr so ungünstig auswirken wie bei den Fällen 2 bis 4. Ein auf diese Weise bereits mehrere Wochen laufender Versuch (Abb. 11) gibt einen befriedigenden Umsatz.

Es sei im übrigen darauf hingewiesen, daß die bei den Versuchen 2 bis 4 als störend angegebene Volumvermehrung des Katalysators nicht in allen Fällen beobachtet wurde. So konnte ein mit Ammoniak gefällter und mit Mischgas bei einer Atmosphäre formierter Eisen-Katalysator in senkrechten Reaktionsröhren im Temperaturbereich von 240 bis 260° durch drei Monate ohne Regeneration mit gutem Umsatz betrieben werden. ~~Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse sind noch~~ im Gange.

Bezüglich des Eisen-Kieselgur-Katalysators sei erwähnt, daß die an ihm erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten ungefähr denjenigen der Synthesen an Kobalt-Katalysatoren entsprechen. Bei seiner Verwendung können in der Technik ähnliche Apparate Verwendung finden wie bei der Synthese an Kobalt. Auch im Laboratorium wurde in mit Wasser gekühlten Röhren gearbeitet. Die Wasserdampfdrucke sind natürlich ^{entsprechend} den höheren Reaktionstemperaturen höher. Sie liegen je nach der Betriebsdauer bei 30 bis 50 at.

C. Zur Formgebung des Katalysators.

Der zu Anfang der Abhandlung beschriebene mit Natriumkarbonat aus Ferrinitratlösung gefällte Eisen-Katalysator wie auch der mit Ammoniak aus Ferrinitratlösung gefällte Katalysator waren nach dem Trocknen fest und brachen mit glänzendem Bruch. Ihre Festigkeit dürfte auch den Anforderungen der Technik genügen.

Trotzdem wurden auch Versuche ausgeführt, bei welchen die Eisen-Katalysatoren gemahlen und zu Pastillen verpresst wurden. Die schwarzbraune Farbe des körnigen Katalysators geht beim Mahlen in rotbraun über, eine Farbe, welche auch die gepressten Pastillen beibehalten. Es hat sich nun gezeigt, daß die Pastillen nicht immer die alte Aktivität des ursprünglichen Katalysators beibehalten. Es dürfte dies u. a. mit beim Pressvorgang auftretenden Überhitzungen des Pressgutes zusammenhängen, Erscheinungen, die durch den Pressdruck wesentlich beeinflusst werden.

Es wurden Eisen-Katalysator-Pastillen mit sehr guter Aktivität und Lebensdauer, ^{hergestellt} wenn dem zu pressenden Katalysatorpulver Paraffin zugemischt wurde. Hierfür stand synthetisches Paraffin zur Verfügung, das zu feinen Schuppen geschabt worden war.

Tafel 35, Versuch 1 bringt einen Versuch mit Pastillen, denen, bezogen auf das Eisen, 25 % Paraffin zugesetzt worden waren. Versuch 2 bringt einen Vergleichsversuch ohne Paraffinzusatz. Das Paraffin hemmt den Friomierungs-vorgang nicht und kann bereits bei diesem größtenteils wieder gewonnen werden. Die Pastillen blieben auch nach langer Synthesedauer erhalten.

Tafel 35.

Versuche mit zu Pastillen gepresstem Katalysator.

Betriebs- tage	Versuch 1		Versuch 2	
	Temp. °C	Kontr. %	Temp. °C	Kontr. %
1	235	53	234	55
2	235	54	235	56
10	235	51	236	54
16	234	53	236	50
20	235	52	235	49
25	235	47	240	48
31	235	46	246	47
47	240	49		
60	240	45		

	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
Versuch 1 Anfangsg.:	2,1	0,0	0,2	53,8	35,7	0,2	1,0	8,0
Endgas:	59,7	3,9	0,1	1,1	10,2	7,6	1,9	17,4
Versuch 2 Anfangsg.:	2,1	0,0	0,1	53,7	38,0	0,4	1,0	5,7
Endgas:	61,5	3,5	0,0	1,8	13,2	7,2	1,8	13,0

Zu Anfang der Betriebsperiode war bei beiden Versuchen (wie auch die beiden in der Tafel unten gebrachten Gasanalysenpaare zeigen) der Umsatz praktisch gleich. Nach einigen Wochen mußte jedoch bei den ohne Paraffinzusatz hergestellten Katalysatorpastillen die Temperatur schneller gesteigert werden, als bei den mit Paraffin hergestellten Pastillen. Die Aktivität des Katalysators von Versuch 1 entspricht nach 50 Tagen derjenigen von Versuch 2 nach 25

Tagen.

Auch bei Zusatz von 5 und 10 % Paraffin wurde eine günstige Wirkung auf das katalytische Verhalten der Pastillen-Kontakte festgestellt.

D. Einiges zur Frage der Weiterverarbeitung der Primärprodukte.

Bei der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren werden, wie in einem besonderen Abschnitt gezeigt wurde, verschiedenartige Reaktionsprodukte erhalten. Sie können zum großen Teil ähnlichen Verwendungszwecken zugeführt werden wie die Produkte der Synthesen an Kobalt-Katalysatoren. Es erübrigt sich, diese Verwertungsmöglichkeiten hier näher zu erörtern. In einigen Punkten unterscheiden sich jedoch die Produkte der "Eisen-Synthese" wesentlich von jenen der "Kobalt-Synthesen". Es sind dies einerseits ein Auftreten ~~syntholartiger Nebenprodukte, wie beispielsweise verschie-~~ denartige Alkohole und andererseits eine erhöhte Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Sowohl die sauerstoffhaltigen als auch die ungesättigten Verbindungen geben dem Eisen-Benzin eine höhere Klopfestigkeit. Diese Verbindungen neigen nicht zur Harzbildung. Das am Eisen-Katalysator entstandene Benzin bleibt nach monatelangem Lagern völlig farblos und wasserklar.

Da weiterhin bei der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren in erhöhtem Maße ungesättigte Gasolkohlenwasserstoffe entstehen, die, beispielsweise auf dem Wege einer Polymerisation, in hochklopfeste flüssige Kohlenwasserstoff-

fe umgewandelt werden können, erscheint die Synthese an Eisen-Katalysatoren besonders geeignet zu sein für die Gewinnung von hochwertigem Benzin.

Auf dem Gebiete der katalytischen Polymerisation von Olefinkohlenwasserstoffen, das bekanntlich vor allem bei ^{der} (Universal Oil Products Comp. von Ipatieff und seinen Mitarbeitern erschlossen worden ist²³), wurden von uns einige Untersuchungen ausgeführt, die sich mit der Frage einer direkten Kopplung von Synthese und Polymerisation befassten.

Als Katalysator wurde ein fester Phosphorsäure-Katalysator und zwar $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_3PO_4$ verwendet. Das als Träger dienende Cadmiumphosphat $Cd_3(PO_4)_2$ wurde durch Fällung aus Cadmiumnitratlösung mit der berechneten Menge Na_2HPO_4 und NaOH in der Siedehitze hergestellt. Es wurde mit heißem Wasser gewaschen und feucht mit der berechneten Menge 89 %iger Phosphorsäure versetzt, eingedampft, getrocknet und gekörnt.

Beim Überleiten von Gasol mit 35 bis 40 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen (der Kobalt-Synthese) über ^(gasförmig) diesen Katalysator (1 Ltr. Gasol/Stde./10 g Katalysator) wurden bei einem Druck von 7 at bei 140° 40 %, bei 160° 60 % und bei 180° 70 bis 80 % der ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Es entstand ein Polymerbenzin, das nach Abtrennung von 10 bis 20 % oberhalb 180 bis 200° siedenden Verbindungen ohne Zusatz leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe bei einem Dampfdruck nach Reid von 0,1 bis 0,2 at ohne und mit nachträglicher Hydrierung Oktanzahlen von 97 bis 99 zeigte.

Es wurden nun Untersuchungen durchgeführt, bei

welchen das gesamte Reaktionsgas der Eisen-Mitteldrucksynthese nach Abscheidung der sich bei Zimmertemperatur kondensierenden Produkte in einer zweiten Stufe beim Druck der Synthese über den Phosphorsäure-Kontakt geleitet wurde. Bei der Synthese und der Polymerisation wurden ungefähr gleiche Katalysatorvolumina angewandt. Die Synthese war vor Beginn dieses Versuches bereits zwei Monate in Betrieb. Es wurde ein mit Ammoniak gefällter Eisen-Katalysator mit 1/4 % K_2CO_3 verwendet, der mit Mischgase bei Atmosphärendruck formiert worden war. Die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen betragen je Ncbm Idealgas rund 140 g. Tafel 36 bringt unter a) einige Analysen von Reaktionsgasen hinter der Synthese und unter b) hinter der Polymerisation. Die Versuchsreihe wurde bei einem Druck von 15 at betrieben. Die Temperaturen der Synthese lagen bei 250° , die der Polymerisation bei 200 bis 220° .

Tafel 36.

Zusammensetzung von Reaktionsgasen nach Synthese und Polymerisation.

	CO_2	sKW	O_2	CO	H_2	KW	CZ	N_2
a	58,3	3,7	0,2	8,7	12,8	6,7	1,6	9,6
b	59,8	1,1	0,2	9,1	13,0	6,2	1,7	10,6
a	62,9	3,7	0,2	7,0	10,1	7,7	1,8	8,4
b	64,8	1,2	0,3	7,1	10,0	7,6	1,8	9,0
a	58,4	4,2	0,0	10,9	5,1	6,4	1,7	15,0
b	60,6	1,2	0,4	10,8	5,0	6,0	1,8	16,0

Die Analysen zeigen, daß volumenmäßig 2/3 bis 3/4 der sKW bei der Polymerisation verschwunden sind.

Tafel 37 bringt die Menge in g an je Ncbm Idealgas gebildeten festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen einerseits bei der Synthese mit und andererseits bei der Synthese ohne Polymerisation. Die ersteren Werte entsprechen dem Durchschnitt von 3 Betriebswochen, die letzteren dem Durchschnitt einer darauffolgenden Betriebswoche, während welcher die Polymerisationsstufe weggelassen wurde. Das AK-Benzin wurde jeweils nur einmal am Ende der Umsetzungen (also nicht zwischen Synthese und Polymerisation) gewonnen.

Tafel 37.

Verbindung von Synthese und Polymerisation.

Polymer.	Ausbeuten g/Ncbm		Gew. % d. flüss. Kohlenw.		
	flüss. KW. (incl. Paraffin)	Gasol	hinter d. Synthese	hinter d. Polymeris.	als AKB
mit	125	14	70	20	10
ohne	105	30	85	0	15

An flüssigen Kohlenwasserstoffen (incl. Paraffin) und an Gasolkohlenwasserstoffen entstanden bei der Synthese während der ersten Periode 139 g, während der zweiten (ohne Polymerisation) 135 g je Ncbm. Die Synthese lieferte somit in der ersten Periode um rund 3 % mehr Produkte, die Menge der flüssigen Kohlenwasserstoffe war jedoch um 19 % größer, zum größten Teil auf Kosten des durch Polymerisation umgesetzten Gasols. In den auf Zimmertemperatur gekühlten Vorlägen schieden sich bei dem Polymerisationsversuch 70 % der flüssigen Produkte hinter dem Syntheseprodukt, mit 20 % hinter

dem Polymer-Apparat ab, 10 % waren AK-Benzin. Da auch das bei der Synthese entstandene, sich in der ersten Vorlage nicht kondensierende, sog. AK-Benzin mit dem Reaktionsgas über den Phosphorsäure-Kontakt geleitet wurde, polymerisierte auch ein Teil der ungesättigten Benzinkohlenwasserstoffe. Während jedoch die Menge der Gasolkohlenwasserstoffe während der Polymerisation von 30 auf 14 g je Ncbm zurückging, fiel die Menge des AK-Benzins nur von 16 auf 13 g je Ncbm. Dies kann damit erklärt werden, daß von den Olefin-kohlenwasserstoffen die C_4 -Kohlenwasserstoffe sich am schnellsten polymerisieren, während mit sinkendem und steigendem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe die Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeht. Daher entstehen auch auf dem Wege über die Phosphorsäureester in der Hauptsache nur die Dimeren der Olefine.

Da das Polymerbenzin im Gegensatz zum "Eisen-Benzin" vorteilhafterweise nachträglich hydriert wird, dürfte es zweckmäßig sein, das synthetische Benzin vor der Polymerstufe möglichst weitgehend aus dem Reaktionsgas zu entfernen.

Eine direkte Weiterverarbeitung des Reaktionsgases der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren zur Herstellung von Polymerbenzin ist somit in einem Arbeitsgang möglich. Es muß der Praxis überlassen bleiben, ob sie ein derartiges Verfahren oder eine getrennte Polymerisation der von den übrigen Gasen befreiten Gasolkohlenwasserstoffe für wirtschaftlicher hält.

Eine engere Verbindung von Synthese und Polymerisation, wie sie durch eine Mischung des Synthese-Katalysators mit dem der Polymerisation zustandekommt, bringt, vor allem

wenn die Berührung der beiden verschiedenartigen Katalysatoren eine innige ist (durch Einwirkung des sauren Phosphorsäure-Katalysators auf das Eisen) allmählich beide Vorgänge zum Erlahmen.

Versuche, bei welchen für die Polymerisation anstelle von Cadmiumphosphat beispielsweise saures Eisenphosphat verwendet wurde, zeigten ähnliche Ergebnisse.

Das stabilisierte und mit Natronlauge gewaschene Benzin der beiden nach Tafel 37 erhaltenen flüssigen Reaktionsprodukte wurden im IG-Prüfmotor auf seine Oktanzahl untersucht. Rd. 2/3 der gesamten flüssigen Produkte dieses Versuches siedeten im Bereiche von 30 bis 180°. Tafel 38 bringt 1.) ein Benzin ohne nachfolgende Polymerisation, 2.) ein bis 180° siedendes Benzin, das durch Kombination von Synthese und Polymerisation entstanden ist und 3.) ein bis 150° siedendes Benzin mit anschließender Polymerisation.

Von allen drei Proben ist die Dichte, der Olefingehalt, das Siedeverhalten, der Dampfdruck bei 37,8°C und die Oktanzahl angegeben.

Tafel 38.

Einfluß einer zusätzlichen Polymerisation auf die Eigenschaften von bei der Mitteldrucksynthese an Eisen-Katalysatoren erhaltenem Benzin.

Siedeverhalten								
Nr.	d _{15°}	Olef. %	Beginn °C	10 % °C	50 % °C	90 % °C	p _{37,8°}	OZ
1	0,696	64	30	46	88	145	0,54	61
2	0,705	65	32	53	100	150	0,48	67
3	0,700	65	34	60	95	150	0,55	71

Ohne zusätzliche Polymerisation der Olefine wurde (Tafel 38, Nr.1) eine Oktanzahl von 61, mit Polymerisation von 67 erhalten (Nr. 2). Wurde das Benzin bei 150° "abgeschnitten" (Nr.3), dann hatte das Benzin eine Oktanzahl 71.

Wurde dem Benzin Nr. 2 je Ltr. 0,7 ccm Bleitetraäthyl zugesetzt, dann stieg die Oktanzahl auf 79, bei Benzin Nr. 3 auf 80.

Zusammenfassung.
=====

Es wurde ein Überblick über die Arbeiten auf dem Gebiete der Mittelärucksynthese an Eisen-Katalysatoren gegeben. Sie gliedern sich erstens in Untersuchungen über die Fällung, die Alkalisierung und die Formierung des Katalysators, zweitens in Arbeiten zur Auffindung der günstigsten Synthesebedingungen (Gaszusammensetzung, Druck, Temperatur, Zusätze, Regeneration, u.a.m.), drittens in eine Besprechung der Reaktionsprodukte und viertens in eine Behandlung allgemeiner Probleme wie Herstellung des Synthesegases, apparative Fragen, Formgebung des Katalysators und Weiterverarbeitung der Primärprodukte.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die folgenden:

1.) Fällung des Eisen-Katalysators: Die Katalysatoren wurden im allgemeinen durch Fällung des Eisens mit Natriumkarbonat oder Ammoniak aus Ferrinitratlösungen erzeugt, die durch Auflösen von technischem Eisen in verdünnter Salpetersäure hergestellt worden waren. Die aus Ferrilösungen gefällten Katalysatoren waren den aus Ferrolösungen gewonnenen überlegen.

2.) Alkalisierung des Katalysators: Die Anwesenheit von Alkali ist für die Synthese nicht erforderlich und auch für die Höhe des Umsatzes nicht maßgebend. Die Anwesenheit steigender Mengen an Alkali lenkt jedoch die Synthese in steigendem Maße in Richtung einer Bildung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe. Ein Zusatz von Alkali ist somit wichtig für die Erzeugung von festen Paraffinen. Es wurde im allgemeinen Kaliumkarbonat verwendet, doch brachten die verschieden-

sten Alkalisalze die gleichen Ergebnisse .

3.) Formierung des Katalysators: Zur Herstellung eines aktiven Katalysators ist eine Vorbehandlung (Formierung) mit kohlenoxydhaltigen Gasen, am besten mit reinem Kohlenoxyd, notwendig. Die Formierung wird bei Drucken durchgeführt, die niedriger sind als der Synthesedruck, z. B. bei Atmosphärendruck, am besten jedoch bei vermindertem Druck.

Das zur Formierung verwendete Gas wird zweckmäßig mit großer Geschwindigkeit bei Temperaturen von mehr als 250°, am besten bei 300 bis 350°, über den Katalysator geleitet und zwar so lange, bis die bei der stattfindenden Reaktion gebildete Kohlensäure nach Durchschreitung eines Maximums einen ungefähr konstant bleibenden Mindestwert erreicht.

4.) Die Synthese: Das optimale Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Synthesegas ist 3 : 2. Der optimale Synthesedruck liegt bei etwa 16 bis 20 at. Die optimalen Synthesetemperaturen betragen 230 bis 240°. Die Katalysatoren setzen zu Anfang das Synthesegas schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen um. Diese sind für die Lebensdauer des Katalysators jedoch nicht günstig, ebenso wenig Temperaturen oberhalb 280° (letztere wegen einer Bildung von Kohlenstoff).

Zusatz von Kieselgur (nach der Alkalisierung) bringt eine beträchtliche Steigerung der Aktivität des Katalysators.

Eine Wasserstoffbehandlung des Katalysators vor der Synthese bringt keine Vorteile, eine von Zeit zu Zeit während der Synthese eingeschaltete Wasserstoffbehandlung bringt jedoch eine Wiederbelebung der Wirksamkeit des Eisen-Katalysators.

5.) Optimale Ausbeuten: Die besten Ausbeuten an festen, flüssig-

gen und Gasol-Kohlenwasserstoffen lagen bei etwa 150 g je Ncbm Idealgas. Die längste Lebensdauer wurde mit einem Katalysator erzielt, der ohne jede Regeneration nach 1 1/2 Jahren Betriebsdauer bei einer Temperatur von 260° noch 140 g je Ncbm brachte.

6.) Reaktionsprodukte: Die Art der Reaktionsprodukte kann durch Veränderung der Arbeitsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden.

An festem Paraffin wurden 5 bis 50 % der gesamten festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe erhalten. Neben niedrigschmelzenden Paraffin^{en} entstehen auch besonders hochschmelzende mit Schmelzpunkten bis über 125°.

Die flüssigen Reaktionsprodukte unterscheiden^{sich} von den an Kobalt-Katalysatoren anfallenden durch einen erhöhten Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und durch einen Gehalt an syntholartigen Produkten, unter denen beispielsweise Alkohole und Ester verschiedenster Molekülgröße nachgewiesen wurden.

Die Oktanzahl des stabilisierten, bei 180° "abgeschnittenen" Primärbenzins beträgt 60 bis 63. Sie kann durch Kopplung der Synthese mit einer Polymerisation der ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffe umrd. 10 Oktanzahlen und bei Zusatz von 0,7 ccm Bleitetraäthyl je Ltr. Benzin um weitere 10 Oktanzahlen erhöht werden.

10 bis 30 % der festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffe bestehen aus Gasol. Sein Gehalt an Olefinen beträgt bis zu 80 %. Erhöhung der Temperatur oder der Aktivität des Katalysators bringt eine Erhöhung der Gesamtgasolausbeute, aber eine Erniedrigung ihres Olefingehaltes.

Die Eisen-Katalysatoren eignen sich bei einem

Arbeitsdruck von etwa 10 at auch als geeignet zur Herstellung eines Gases, das den Richtlinien der Gas- und Wasserfachmänner entspricht.

7.) Synthesegasherstellung: Die Herstellung des Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthaltenden Synthesegases kann durch gleichzeitige Umsetzung von Kohlensäure und Wasserdampf im Wassergasgenerator durchgeführt werden, wobei die notwendige Kohlensäure von der Synthese selbst geliefert wird. Weiterhin kommt eine Herstellung des geeigneten Synthesegases durch Vergasung von Koks oder Kohle mit Sauerstoff in Frage.

8.) Apparative Fragen: Es wurden Zusammenhänge zwischen apparativen Fragen und der Lebensdauer und Wirksamkeit der Katalysatoren besprochen. Die besten Ergebnisse wurden in horizontalen bzw. schwach geneigten Reaktionsrohren erzielt. Bei einer Abführung der positiven Reaktionswärme mit Wasser müssen die Reaktionsapparate auf der Wasserseite Wasserdampfdrücken von 30 bis 50 at standhalten.

An der Durchführung der Versuche hatten in den Jahren 1937 und 1938 W. Dienst und A. Meusel mitgearbeitet.

Nachdem diese Herren in die Industrie übergetreten waren, waren an den experimentellen Arbeiten vor allem K. Ruckenstein und während des vergangenen Jahres auch K. Ziesecke beteiligt.

Teilprobleme wurden während kürzerer Zeit mitbearbeitet von W. Lohmar (Fällung der Katalysatoren mit Ammoniak), H. Buffleb (Eisen-Kieselgur-Katalysatoren), D. Eiler (Herstellung von Stahl) und H. Kötter (Fällung von Stahl).

1. 7. 40. *P. Ruckenstein*

Schrifttum

- 1) Franz Fischer u. H. Pichler, Brennstoff-Chem, 20, 221 (1939).
- 2) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923).
- 3) Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 91 ff.
- 4) Franz Fischer u. C. Zerbe, Umwandlung der Kohle in Öle, Borntraeger, Berlin 1924, S. 320
- 5) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926).
- 6) Franz Fischer u. H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 10, 313 ff. (1930).
- 7) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 8, 165 (1927)
- 8) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 16, 2 (1935).
- 9) Franz Fischer u. K. Meyer, unveröffentlichte Arbeiten aus dem Institut.
- 10) Franz Fischer u. P. Ackermann, unveröffentlichte Arbeiten aus dem Institut.
- 11) H. H. Meyer, Stahl u. Eisen 48, 1787 (1928).

- 12) R. Schenck, Z. anorg. allg. Chem. 167, 315 (1927).
- 13) U. Hofmann u. E. Groll, Z. anorg. allg. Chem. 191, 414 (1930).
- 14) Hilpert u. Dieckmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1281 (1915).
- 15) Franz Fischer u. H. Bahr, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 8, 264.
- 16) Glud, Otto u. Ritter, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2483 (1929).
- 17) Franz Fischer, Ackermann u. Meyer, unveröffentlichte Arbeiten aus dem Institut.
- 18) Franz Fischer u. Tropsch, Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923).
Brennstoff-Chem. 5, 201 (1924).
- 19) Gas- u. Wasserfach 82, 745 (1939).
- 20) Brückner u. Weissbach, Gas- u. Wasserfach 83, 255 (1940).
- 21) Franz Fischer, Pichler u. Kölsch, Brennstoff-Chem. 16, 401 (1935).

22) Herbert u. Rüping, Chem. Fabrik 13, 149 (1940).

23) Ipatieff, Ind. Engng. Chem. 27, 1067 (1935).

Ipatieff, Corson u. Egloff, Ind. Engng. Chem. 27, 1077
(1935).