

X⁶. Mitteilung.

B e r i c h t II

BENZINSYNTHESE

im

flüssigen Medium

	Seite
I. Vorarbeiten für die Durchführung von Dauerversuchen	3
1) Katalysator-Öl-Trennungsversuch im Absitzrohr	3
2) Direkte Filtration der Suspension mit keramischen Filtern	6
3) Einfluß der nachträglichen Alkalisierung auf den Syntheseverlauf: Bildung sauerstoffhaltiger Produkte	9
4) Formierungsversuch und Betrieb mit Wassergas	14
II. Syntheseversuch mit höher alkalisiertem Katalysator	15
1) Mit CO-reichem Synthesegas	15
a) 1 % K_2CO_3 , Versuch 1625, 1627	15
b) 5 % " " , Versuch 1626	18
2) Mit Wassergas	19
a) 1 % K_2CO_3 , Versuch 1628	19
b) 3 % " " , Versuch 1629	21
III. Versuche mit anderen trägerfreien Katalysatoren	22
1) Katalysator mit 20 % Kupfer, Versuch 1624	22
2) Perrokontakt, Versuch 1612	23
IV. Trägerkatalysatoren	23
1) Dolomitzkatalysator mit CO-reichem Gas, Versuch 1615	23
2) Dolomitzkatalysator mit Wassergas, Versuch 1630	24
3) Gasreinigermasse als Katalysator	26
a) Lautmasse, Versuch 1617	26
b) Grobreiniger Luxmasse, Versuch 1618, 1620	28
V. Kobaltkatalysator, Versuch 1619	29
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse	31

Einleitung:

1595

Die in unserem 1. Bericht mitgeteilten Ergebnisse haben die Synthese im flüssigen Medium als ein auch in der Technik durchführbares aussichtsreiches Syntheseverfahren erscheinen lassen. Sowohl die Frage der Katalysatorherstellung als auch der Inbetriebnahme und der Synthesebedingungen konnten als vorläufig befriedigend geklärt betrachtet werden. Die in den Versuchen des genannten Berichtes angewandten Katalysatoren und Betriebsbedingungen führten zu Produkten mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie bei der Gasphasenbenzinsynthese mit entsprechenden Katalysatoren und bei entsprechenden Bedingungen. In der Hauptsache entstanden flüssige Produkte und nur wenig festes Paraffin, wobei dank der geringeren Methanbildung der Verflüssigungsgrad bereits beachtenswert höher lag als bei der Gasphasensynthese.

Als noch ungelöst dagegen war die Frage der Lebensdauer des Katalysators im flüssigen Medium anzusehen. Infolge der Ansammlung der höhermolekularen Syntheseprodukte in der Suspension war die Frage der Betriebsdauer am zweckmäßigsten in Verbindung mit der technisch einwandfreien möglichst laufenden Abtrennung der hochmolekularen Produkte während und ohne Störung der Synthese zu lösen. Während nun, wie in diesem Bericht näher dargestellt ist, ein offensichtlich geeignetes Verfahren zur laufenden Abtrennung der höhermolekularen Syntheseprodukte gefunden wurde, konnte die Laufzeitfrage aus anderen technischen Gründen, vor allem aus Mangel an Kohlenoxyd bisher noch nicht gelöst werden. Die weitere Entwicklung der Versuche zeigte nun die Möglichkeit der Verwendung von Wassergas statt CO-reichem Gas, allerdings unter vorläufiger Inkaufnahme einer Minderausbeute an Syntheseprodukten. Da uns Wassergas in genügender Menge zur Verfügung stand, sollte die Laufzeit zunächst unter Verwendung von Wassergas geprüft werden.

6021

Weiterhin war die Rolle der Alkalisierung zu klären, wobei, durch zahlreiche Versuche belegt, ein für den Syntheseverlauf und die Beschaffenheit der Produkte ausserst vorteilhafter Einfluss des Alkaligehaltes und der Art der Alkalisierung festgestellt wurde, der bei der Synthese in der Gasphase in dieser Form nicht bekannt ist. Dieser Alkalieffekt wurde sowohl an CO-reichem Gas als auch an Wassergas erprobt.

Weil bisher nur trägerfreie kupferarme Katalysatoren für die Syntheseveruche im flüssigen Medium angewandt und inzwischen sehr wirksame trägerhaltige z.T. kupferreiche Katalysatoren für die Mitteldrucksynthese in der Gasphase entwickelt worden waren, wurden in einigen Versuchen derartige Katalysatoren im flüssigen Medium eingesetzt. Die Ergebnisse hierüber sind jedoch noch nicht als endgültig anzusehen.

Ein Versuch, den normalen Kobaltbetriebskatalysator bei der Mitteldrucksynthese im flüssigen Medium anzuwenden, brachte ein weniger günstiges Ergebnis.

f. Vorarbeiten für die Durchführung von Dauerversuchen.

Die Entfernung der höhermolekularen Reaktionsprodukte aus der Kontaktsuspension in einen kontinuierlichen, die Synthesereaktion möglichst nicht nachteilig beeinflussendem Verfahren erschien uns als erforderlich

- 1.) zwecks Sicherstellung des Synthesebetriebs im flüssigen Medium an sich und der Laufzeit des Katalysators,
- 2.) in Hinblick auf beabsichtigte vorausweise Synthese von Paraffin.

Bei Versuchen in dieser Richtung wandten wir nur solche Trennungsvorgänge an, die eine Gewinnung der Flüssigkeit ohne Kontaktabscheidung d.h. die Aufrechterhaltung der zurückbleibenden Katalysator-Öl-Suspension gewährleisten.

1.) Katalysator-Öl-Trennungsvorgänge mit dem Absitzrohr.

Mit diesen Versuchen bezweckten wir, die natürliche Entmischungseigenschaft der Katalysator-Öl-Suspension für die Abtrennung des Schlammanteils nutzbar zu machen. Voraussetzung hierfür war eine ruhende, möglichst hohe Suspensionsäule, die in so starrer Zuführung mit der Suspension des Syntheseraumes in Verbindung stand, dass der absinkende Katalysatorschlamm sich nicht absetzen, sondern in den Syntheseraum zurückrutschen konnte. Außerdem musste jede Störung des Absitzvorganges durch eindringende Gasblasen vermieden werden. Für den ersten Vorversuch schien uns das Fallrohr des F.F.-Ofens (vgl. 9. Mitt. über Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren vom 1. Juli 1941, Abb. 2) nach entsprechender Abänderung geeignet.

a) Versuch 1513. Sedimentationsversuch während der Synthese mit dem Fallrohr des F.F.-Ofens 2.Versuchsordnung:

Das Suspensionsfallrohr des 5 m hohen Synthesofens wurde in 2,50 m Höhe abgeschnitten und mit einem Entspannventil versehen. Der obere Austritt des Fallrohres aus dem Reaktionsraum war verschlossen worden. Das Verhältnis der Querschnitte des Reaktionsraumes und des Fallrohres betrug 18 : 1,3 cm². Das Fallrohr wurde gegen Wärmeverlust genügend isoliert.

Synthesebetrieb:

Ein 143 Stunden alter (aus Versuch 1511) Normalkontakt (74 % K_2CO_3 , 16 g Fe auf 100 cm Suspension) wurde bei 230° bis 234° 330 Stdn. mit Synthesegas 1,6 CO : 1 H_2 von 10 atü mit einer Belastung von 6 - 7 $kl/10$ g Fe mit 90 % CO-Umsatz betrieben, wobei durchschnittlich 172 g/Hobm angewandtes CO+ H_2 an Gesamtprodukten abzüglich 5 g Methan gebildet wurden.

Absitzversuch:

Durch tropfenweise Entnahme aus dem Entspannungsventil am Absitzrohr konnten anfangs bis zu 300 g/Std. = 280 g/Hobm klares Anzeiböl abgelassen werden. Die Absitzgeschwindigkeit wurde jedoch laufend geringer, so dass innerhalb 200 Betriebsstunden nur durchschnittlich 20g/Hobm Anzeiböl gewonnen werden konnten. Anschliessend trat Verstopfung des Absitzrohres ein, was wir darauf zurückführen, dass der Querschnitt des Absitzrohres ein Vorbeifliessen der konzentrierten Suspension an der dünneren nach oben steigenden auf die Dauer nicht zulies.

Ergebnis:

Der Vorteil des engen Absitzrohres ist, dass nur ein geringer Bruchteil der gesamten Kontaktmasse von der Synthesereaktion ausgeschaltet ist. Der Nachteil der gestörten Flüssigkeitszirkulation und der Verstopfungsgefahr schliesst dagegen die Verwendung derartiger Absitzrohre aus.

b) Absitzversuch mit einem oben erweiterten Absitzrohr am 120-Liter-Ofen 4. Versuch 1511 a.

Zur Vermeidung der Rohrverstopfung wurde eine Absitzvorrichtung geschaffen, die einen für die Flüssigkeitszirkulation genügenden Querschnitt aufwies.

Versuchsanordnung:

Am F.P.-Ofen 4 (vgl. Abb. 4 des Berichts vom 1. Juli 1941),

dessen Reaktionsraum 5 m hoch ist und eine lichte Weite von 200 mm hat, wurde ein 5,2 m hohes senkrecht absetzrohr so angebracht, dass das Rohr mit 60° Steigung am unteren Ende mit dem Reaktionsraum in Verbindung stand. Der senkrechte Teil des absetzrohres bestand aus einem 2 m langen 50 mm-Rohrstück und einem 1,5 m langen oberen 150 mm-Rohrstück, die durch einen 0,9 m langen Verjüngungsteil allmählich ineinander übergingen. Zur Entnahme des Anreibesels war 5 cm unterhalb des oberen Rohrrandes ein Entspannungsventil angebracht. Oberhalb dieses Ventils befand sich im Kopfteil des Rohres ein verschliessbares Verbindungsrohr zum Gasraum des Reaktionsraumes, das zum Ausgleich von Druckschwankungen bzw. zum Ablassen von an sich unerwünschten Gasansammlungen aus dem Kopf des absetzrohres dienen sollte.

Ein Vorversuch erwies die Notwendigkeit der Anbringung eines den Synthesegasstrom von der absetzrohreinmündungsstelle ablenkenden kleinen Prallbleches im Reaktionsraum.

Das Volumenverhältnis des absetzrohres zum Syntheseraum verhält sich etwa 1 : 4.

Synthese- und absetzversuch:

Im Syntheseeofen wurden über 200 Stunden stündlich 7,5 Norm CO-reiches Synthesegas bei 11 atü und 255° an 8 kg Fe in 120 Ltr. Suspension (Kontakt 1611, 145 Stdn. alt) mit 88 % CO-Umsatz umgesetzt.

Von 170 - 215 Stdn. wurden kontinuierlich 1,2 kg/Std. entmischtes Anreibesel abgelaufen, entsprechend 165 g/Norm Synthesegas. Eine dieser Menge entsprechende Menge frisches Anreibesel (Schwerkogas) wurde periodisch in den Syntheseraum nachgedrückt.

Das Anreibesel aus dem absetzrohr war niemals ganz klar, obwohl es nur noch Spuren Kontakt enthielt. Die Ursache lag nachgewiesenermassen darin, dass immerhin einige wenige Gasblasen trotz des Prallbleches in das absetzrohr gelangten.

Ergebnis:

Der Versuch erbrachte den Nachweis, dass bei einem noch gut tragbaren Volumenverhältnis des absetzraumes zum Syntheseraum eine

genügend schnelle Abtrennung von Anreibeöl zwecks Abführung der hochsiedenden Syntheseprodukte möglich ist. Vollständige Vermeidung von Kontaktverlusten konnte indes nicht erzielt werden, erscheint uns aber nach einigen technischen Verbesserungen des Verfahrens dennoch möglich.

Wir dachten auch bereits an die magnetische oder elektrostatische Entmischung der Suspension und machten auch einen teilweise erfolgreichen Kleinversuch mit einem permanenten Magneten, haben aber die Versuche infolge der Inzwischen mit keramischen Filtern erzielten sehr guten Ergebnisse nicht weiter ausgebaut.

2.) Direkte Filtration der Suspension mit keramischen Filtern.

Vorversuche aus dem Jahre 1941 (Versuchsreihe 1700-1706) brachten folgende Ergebnisse:

- 1) Keramische Filter von weniger als 0,03 mm (30μ) Porenweite halten den Katalysator restlos zurück.
- 2) Die Filterfläche muss genügend gross bemessen werden, deshalb sind Kerzenfilter ebenen Filtern auch mit Rücksicht auf die Druckfestigkeit und Wandstärke vorzuziehen.
- 3) Das in der Filtriertchnik geübte periodische Abwerfen des Filterkuchens mittels Gas im Rückstoss ist nachteilig, weil die ersaute restlose Suspendierung des Katalysators schwierig oder unmöglich ist und weil das die restlose Filtration allein gewährleistende, anscheinend aus einer dünnen Kontakthaut bestehende Filterbett jeweils zerstört wird, so dass bei erneuter Filtration anfangs immer ein stark getrübes (schwarzes) Filtrat erhalten wird. Zudem geht wegen des hohen Gehaltes der Suspension an Feststoffen (Ca. 10 Vol.%) die normaler Weise in Kauf zu nehmende Abnahme der Filtriergeschwindigkeit auf ca 1/5 des Anfangswertes sehr rasch vorstatten, und die einzelnen Abwürfe des Filterkuchens müssen in kurzen Zeitabständen erfolgen.

Die Abbildung 1 voranschaulicht das Gesagte und zeigt die ganz einwandfreie Arbeitsweise des von uns ausgearbeiteten kontinuierlichen Filtrationsverfahrens, welches darin besteht, dass durch Drehen um die Filterkerze axial rotierende Rührschaber die Sedimentation des Katalysators auf der Filteroberfläche verhindert und die Filtriergeschwindigkeit dadurch absolut konstant gehalten wird und das Filtrat vollkommen frei von Feststoffen klar abläuft.

Das Verfahren wurde von uns am 27. Oktober 1941 (Pat. 61 199 Iva/125) zum Patent angemeldet.

Filtration mit dem Rührschaber ("Rotaschab") während der Synthese.

In vorbeschriebenen Versuch 1611 a wurden nach Beendigung der Absitzversuche unter Verwendung des Entspannungsventils am Kopf des Absitzrohrs als Ablassstelle für die Suspension bei 243 und 258 Betriebsstunden 2 Kurzversuche zur Feststellung der Wirkung des Rotaschabs durchgeführt.

Versuchsordnung: vgl. Abb. 4

Die dem Absitzrohr entnommene Suspension wurde von unten in den Rotaschabfiltrerraum eingeführt und unter Ausnutzung des Synthesedruckes filtriert. Das Filtrat wurde in einer Druckvorlage aufgefangen, dessen Flüssigkeitsablassventil die Filtriergeschwindigkeit und den Druckabfall im Filter zu regeln gestattete.

Zwecks kontinuierlicher Abführung des Filtrierrückstandes wurden aus dem inneren Filtrerraum laufend 20 bis 35 %, bezogen auf die in der gleichen Zeit gewonnene Filtratsmenge, mehr oder weniger Kontakt angereicherte Suspension durch ein Entspannungsventil abgelassen. Diese in dieser Suspension enthaltene Kontaktmenge ging natürlich dem Syntheseraum verloren, was bei dem Kurzversuch in Kauf genommen werden konnte.

Die Anwendung eines derart geringen Spülverhältnisses von nur 1/5 bis 1/3 Suspension, bezogen auf die Filtratsmenge, war ohne weiteres möglich, weil in dem Absitzrohr schon eine teilweise Verarmung der Suspension an Kontakt eingetreten war.

Die Tafel bringt die Ergebnisse der Probefiltrationen mit dem Rotaschab während der Synthese.

T a f e l 1.

Probefiltration der Suspension während der Synthese mit dem Rotaschab. Versuchsdauer jeweils 20 Minuten, Oberfläche der Filterkerze 400 cm².

Synth. Stdn.	Druck- abfall cm ³ /Min.	Gewonnenes Filtrat		Befund	Temperatur der Kerze °C	
		Ltr./Std.	g/Min ³ Synth.Gas			
243	1	200	6	740	klar	100
243	11	350	21	2520	klar	100
258	0,5	200	12	1500	klar	200
258	6	1300	78	5200	klar	200

Man ersieht aus der Tafel 1 den Einfluss des angewandten Druckgefälles und der Temperatur der Kerze auf die Filtriergeschwindigkeit. Die Werte stimmen gut mit den Werten der Abb. 1, rechts, überein und deuten auf die Wichtigkeit hin, die Filtration paraffinreicher Schlämme bei wesentlich über 100° durchzuführen.

Bezogen auf cm² Filterfläche wurden stündlich je nach Druck und Temperatur zwischen 12 und 150 g Filtrat erhalten. Nimmt man als ungünstigsten Wert 10 g je Std. und cm² Filterfläche an, so errechnet sich die für einen Syntheseeofen von 1000 cbm/h Gasumsatz für die Abführung von 200 g Paraffin je Sekunde erforderliche Filterfläche zu 20 000 cm² = 2 m².

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass der gesamte Ofeninhalt von 100 Ltr. am Ende des Versuches im Spülverhältnis 2 : 1 durch den Rotaschab entleert wurde, wobei 35 Ltr. klares paraffinhaltiges Filtrat in 30 Minuten gewonnen wurden.

Dauerfiltrationsversuch ohne Synthese. (Versuch 1706)

Nachdem uns eine von unserer Werkstatt (Meister Kückelhaus)

selbstgebaute Plungerpumpe mit 70 Ltr/Std. Förderleistung zur Verfügung stand, führten wir einen 180-stündigen Dauerversuch durch. Hierzu wurde der 120 Liter Suspension fassende Ofen 4 und eine 500 Stdn. alte 10 g-ige paraffinhaltige Kontaktsuspension aus den Versuchen 1611 und 1611 a verwendet. Das Spülverhältnis wurde auf 3 : 1 eingestellt, d.h. von 4 Teilen Suspension wurde 1 Teil filtriert und 3 Teile in den Ofen zurückgepumpt, Temperatur 130°, Druck 6 atü. Die Suspension im Ofen wurde mit Synthesegas laufend aufgewirbelt. Zur Auffüllung des Ofens wurde das Filtrat verwendet, das in kurzen Zeitabständen aus einem Drucktopf am Kopf des Ofens zugeführt wurde.

Der Versuch lief ohne Unterbrechung oder Störung 8 Tage; das Ergebnis ist in Abbildung I wiederzugeben. Das Filtrat war absolut kontaktfrei, die Filtriergeschwindigkeit bei konstantem Druckgefälle absolut konstant.

3. Einfluss der nachträglichen Alkalisierung auf den Syntheseverlauf: Synthese sauerstoffhaltiger Verbindungen (Versuch 1616)

Der ursprüngliche Zweck des Versuches war die Feststellung der Lebensdauer des Katalysators in der Flüssigphasensynthese. Da mit CO-reichem Synthesegas gearbeitet wurde, und für einen Dauerversuch die 120-Liter-Ofen nicht genügend CO angeliefert werden konnte wurde ein nur 10 Ltr. Suspension fassender Ofen verwendet (Ofen 2 5 m Schichthöhe) und in einem Druckfilter der Katalysator nach jeweils 500 Betriebsstunden von den höher siedenden Produkten befreit. Der Regenerierungseffekt war verhältnismäßig schwach, indem die Synthesetemperatur nach jeder Extraktion nur um etwa 5 - 8° gesenkt werden konnte.

Der Versuch lief insgesamt 2 030 Stdn. mit anfangs 92 % CO-Umsatz bei 253° und 7 Ltr/10 g Fe Gasbelastung und am Schluss mit 80 % CO-Umsatz bei 276° und 6,5 Ltr/10 g Fe Gasbelastung.

Kurzschichtversuch:

Bis zur 1. Extraktion waren 5 m Schichthöhe angewandt worden. Zwei bei 500 und 550 Stdn. eingelegte Kurzschichtversuche zeigten,

dass bei unveränderter Gasbelastung, bezogen auf den Eisengehalt, der 1 m hohe Kontaktraum nur 80 %, der 2 m hohe dagegen 90 % CO-Umsatz ermöglicht.

Einfluss der nachträglichen Alkalisierung:

Die geringe Wirkung der Extraktion auf die Temperatur legte die Vermutung nahe, dass bei der Extraktion dem Katalysator ein Teil seines Alkaligehaltes entzogen wird. Jedenfalls war die Säurezahl des gebrauchten Anreibells gegenüber dem frischen von 0,01 auf 0,045 gestiegen. Deshalb wurde bei 944 Betriebsstunden dem bereits 400 Stunden nach der 1. Extraktion in Betrieb befindlichen Katalysator 1 % K_2CO_3 bezogen auf den Eisengehalt, während der Synthese zugesetzt. Das Kaliumcarbonat wurde zu diesem Zweck in Kogasin fein aufgeschlämmt in die Suspension eingegeben.

Hierdurch trat der erwartete Effekt der Temperatursenkung zwar nicht ein, der Syntheseverlauf wurde aber auffallend stark in Richtung der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte gelenkt unter gleichzeitigen Verschwinden der Methanbildungsreaktion.

In folgenden sind Einzelnachweise für den veränderten Syntheseverlauf aufgeführt:

a) Vor der Alkalisierung, bei 774 Betriebsstunden:

	CO ₂	sKV	O ₂	CO	H ₂	KV	H ₂	S-Zahl
Synthesegas	5,3	0,0	0,0	54,8	34,3	0,4	9,2	--
Badgas	59,6	3,9	0,0	8,4	11,2	7,0	9,4	1,75
Endgas bei 50 % Kontraktion	29,8	2,0		4,2	5,9	3,5	4,7	
Veränderung	+24,5	+2,0		-50,6	-28,4	+3,0		

CO₂ = 24,5
 CO-Verbrauch für CH₄ = 26,1 = 182 g/Nm³ = 182 g/Nm³ CO+H₂
 H₂O = 1,6

CO-Umsatz = 92,4 % H₂/CO-Verbrauch 0,54

CH₄-Bildung = 8 g/Nm³ CO+H₂ = 4,5 % der Flüssigprodukte.

b) Nach der Alkalisierung, bei 1116 Betriebsstunden:

	CO ₂	sKw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	O-Zahl
Synthesegas	5,3	0,0	0,0	54,9	33,7	0,6	5,5	--
Endgas	58,3	3,0	0,1	11,1	13,8	3,8	9,9	
Endgas bei 45,5 % Kontraktion	29,5	1,5		5,6	7,0	1,9	5,0	
Veränderung	+24,2	+1,5		-49,3	-26,7	+1,3		
	CO ₂ = 24,2							
CO-Verbrauch für	CH ₂ = 25,1			= 157 g/Nm ³ = 177g/Nm ³ CO+H ₂				
	H ₂ O = 0,9							
CO-Umsatz = 90 %				H ₂ /CO-Verbrauch = 0,54				
CH ₄ -Bildung = Null!								

Die Veränderung der Eigenschaften der Syntheseprodukte durch die Alkalisierung zeigt die Tafel 2.

T a f e l 2.

Einfluß der Alkalisierung (bei 944 Stdn.) auf die Dichte und den Olefingehalt der Syntheseprodukte (Versuch 1616)

Fraktion °C	Dichte bei 20°C		% Olefine (n. Kettwinkel)	
	vor 944 Stdn.	nach 944 Stdn.	vor 944 Stdn.	nach 944 Stdn.
30-120	0,698	0,739	72	87
120-150	0,730	0,755		84
150-200	0,744	0,777		77
200-250	0,757	0,776		51
250-260	0,765	0,778	31	32
260-270	0,767	0,776		22
270-280	0,770	0,776		17
280-300	0,774	0,774		13

Die untersuchten Fraktionen waren mit trockener Pottasche so weit wie möglich wasserfrei gemacht worden. Wegen des verhältnismäßig hohen Alkoholgehaltes der niederen Fraktionen aus dem Produkt nach 944 Stdn. war natürlich die Entwässerung nicht vollkommen, deshalb ist der große Unterschied in den spezifischen Gewichten gegenüber den entsprechenden Fraktionen vor 944 Betr. Stdn. wenigstens teilweise auf einen höheren Wassergehalt zurückzuführen.

So zeigte die 30 - 120°-Fraktion nach 944 Std. nach dem Kochen über Atzkalk das spez. Gewicht 0,713 und einen scheinbaren Olefingehalt von 84,5 % gegenüber 87 % vor der restlosen Entwässerung, woraus man auf einen Wassergehalt von etwa 2,5 % schließen könnte. Die Bestimmung der Olefingehalte erfolgte mittels P_2O_5 -Schwefelsäure nach Kattwinkel. Mit dieser Methode werden außer den Olefinen auch die Alkohole mit herausgenommen.

Auf einen gewissen Gehalt auch der höheren Fraktionen an O-haltigen Produkten ist auch wegen der Abnahme der Wichten oberhalb 270° zu schließen, in welchem Siedebereich die Anteile des rein paraffinischen Aromaböles zu überwiegen beginnen. Dieses Wichtemaximum ist beim Produkt vor der Alkalisierung nicht vorhanden.

Feinfraktionierung, Dichte, Alkoholgehalte.

Das Produkt aus der Synthese nach der Alkalisierung (nach 944 Std.) wurde nach dem Entwässern über Atzkalk in einer 20-Liter-Charge an einer hochwirksamen Kolonne mit Raschig-Ringfüllung von 3 m Höhe feinfraktioniert.

Fraktionen mit hoher Dichte entwickelten intensiven Alkohol- oder Esterguch. Wie bedeutend die Wichten derartiger Fraktionen über den der benachbarten höheren Kohlenwasserstoff-Fraktionen liegen, wird anschaulich durch die Abb. 2, in welcher zum Vergleich die Wichten je eines in derselben Weise destillierten Eisen-Säphasonmitteldruck- und eines Kobalt-Normaldruckproduktes dargestellt sind.

Während die Abb. 2 die Siedelagen der Einzelfraktionen enthält, sind in der Abb. 3 die mengenmäßigen Anteile dieser Fraktionen am Gesamtflüssigprodukt dargestellt.

Zur Beurteilung der Dichtemaxima sei hinzugefügt, daß die als Gemengteile hauptsächlich in Betracht kommenden Alkohole C_2 bis C_8 wasserfrei zwischen 78° und 198° sieden und mit dem spez. Gewicht zwischen 0,791 und 0,827 liegen.

Hydroxylzahl!

Die Hydroxylzahl von Fraktionen des nach 944 Std. erhaltenen

Produktes wurde nach der Veresterungsmethode mit Essigsäureanhydrid bestimmt. Diese Methode liefert aber nur bei höheren Alkoholen, deren Ester in Wasser unlöslich sind, brauchbare Werte. Durch vorsichtiges Neutralisieren der nach der Spaltung des Essigsäureanhydrids anfallenden wässrigen Phase mit Ammoniak und Ausäthern wurde die Methode auch für niedere Alkohole brauchbar gemacht. Die Ergebnisse der OH-Zahlbestimmung bringt die Tafel 3.

Tafel 3

Hydroxylzahlen und Alkoholgehalte der Syntheseprodukte nach der Kontaktalkalisierung. (Versuch 1616)

Fraktion	OH-Zahl	Alkoholgehalte berechnet als	% in der Fraktion	% Alkoholgehalt bezogen auf das Gesamtprodukt.
3-120	235	0,3	25,2	11,6
120-150	125	0,5	19,7	2,8
150-200	54	0,7	11,2	2,1
200-250	16	0,10	4,4	0,9

Bezogen auf die Gesamtprodukte folgt aus der Tafel 3 ein Gesamtalkoholgehalt von 17,4 Gewichts-%. Aus den OH-Zahlen und den Anteilen der Fraktionen am Gesamtgewicht errechnet sich für das Gesamtprodukt von 33-250° eine mittlere OH-Zahl von 140.

Die Wirkungsdauer der Alkalisierung beträgt mindestens 300 Betriebsstunden, wie laufende Dichtebestimmungen an den Produkten zeigen.

Die Gesamtdauer des Versuchs 1616 betrug 2033 Stunden. Bei 1320 Stunden wurde die Suspension zur Paraffinentfernung extrahiert und nochmals alkalisiert, und zwar mit 5 % K_2CO_3 , bezogen auf den Gesamteisengehalt des Kontaktes. Diese hohe Alkalisierung war unbeabsichtigt. Sie ergab sich aus dem erst nachträglich festgestellten erheblichen Eisenschwund des Kontaktes. Dieser Kontaktschwund war größer als aus Überlaufen des Ofens und Filtrationsverlusten zu berechnen. Bei gleichbleibender Synthesegasbelastung des Ofens ergab sich hierdurch eine starke Kontaktüberlastung mit Synthesegas. Die Folge davon war rasche Temperatursteigerung:

1100 Stdn. 259°, 1450 Stdn. 265°, 1840 Stdn. 272°. Trotzdem blieb die CH_4 -Bildung praktisch vollkommen aus.

Die im Versuch 1616 gemachte Erfindung der erhöhten Bildung Sauerstoffhaltiger Syntheseprodukte durch nachträgliche Alkalisierung während der Synthese wurde von uns zum Patent unter St 62 945 angemeldet.

4. Versuch zur Formierung und zum Betrieb mit Wassergas.

Versuchszweck war seinerzeit in erster Linie die Feststellung der Eignung von Betriebswassergas gewissermassen als Ersatz von CO-reichem Synthesegas im Hinblick auf den Dauerverbrauch im 120-Liter-Ofen.

Versuchsordnung: (Versuch Nr. 1614 vom 3.-11.10.1941)

10 kg Kontakt-Schwerkogasin-Suspension mit einem Kontaktgehalt von 1070 g Grünkornpulver (K 250, 720 g Fe) im F.F.-Ofen 2 in 5 m Schichthöhe eingefüllt.

Formierung:

Aufheizen unter Aufwirbeln der Suspension bei etwa 1 atü mit 600 Ltr./Std. Stickstoff innerhalb 2 Stdn. auf etwa 270°. Sofort Umtellen auf Wassergas von 13 atü Druck mit 400 bis 500 Ltr./h Radgas-Strömungsgeschwindigkeit. Nach 24 Stdn. war die Formierung beendet; die Synthesetemperatur konnte auf 240° gesenkt werden.

Syntheseverlauf:

Es wurden bei 240 - 243° über eine Betriebszeit von 220 Stdn. bei 88 - 90 % CO-Umsatz 140 - 146 g/Noch $\text{CO} + \text{H}_2$ Gesamtprodukte gebildet (sowohl berechnet als auch erfaßt), wovon allerdings 8 - 12 % auf $\text{C}_1 + \text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe entfallen. Der angewandte Katalysator enthielt nur 0,25 % K_2CO_3 , was die wesentliche Ursache der hohen Vergasung ausmacht in Verbindung mit dem hohen Wasserstoffgehalt des Wassergases: Wassergas H_2 : CO-Gehalt = 1,25 : 1, H_2 :CO-Verbrauch = 0,73. Wie spätere Versuche zeigten, läßt sich die CH_4 -Bildung selbst bei Verwendung noch wasserstoffreicheren Gases beim Arbeiten im flüssigen Medium durch verstärktes Alkalisieren (Um 1 % herum) vollkommen unterdrücken.

Ergebnis:

Auch mit Wassergas ist die Synthese im flüssigen Medium einschließlich Formierung mit Erfolg durchführbar.

Beleganalysen: (190 Betriebsstunden)

	CO ₂	SEW	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	Ö-zahl
Synthesegas %	7,5	0,0	0,0	39,0	45,5	0,1	7,9	---
Endgas %	39,5	1,9	0,0	5,7	34,1	5,9	12,9	1,93

II. Syntheseversuch mit höher alkalisiertem Katalysator.

1. Unter Verwendung von CO-reichem Synthesegas.

a) Katalysator mit 1 % K₂CO₃

Versuchszweck: (Versuch Nr. 1625 vom 4.1.43 bis 10.2.43)

Untersuchung eines von vornherein stärker als bisher alkalisierten Katalysators in der F.P.-Synthese.

Versuchsverlauf:

Formierung von 700 g Fe = 1050 g Kontakt K 285 mit 1 % K₂CO₃-Gehalt, sodagefällt, in 11 Liter Schwerkogasin aufgeschlämmt, im F.P.-Ofen 2 in 5 m Schichthöhe eingefüllt, nach dem Aufheizen unter Aufwirbeln mit 200 Ltr./h Stickstoff auf 270° mit 300 Ltr./h CO-reichem Synthesegas von 11 atü, Aufheizdauer 3 Stdn., Formierungsdauer 8 Stdn., hierauf Temperatursenkung bis zur 40. Betr.Std. stufenweise bis auf 225°.

Gegenüber weniger stark alkalisierten Katalysatoren wesentlich verkürzte Formierungsdauer und erniedrigte Synthesetemperaturen. Bis 228 Betr.Stdn. Gasumsatz wie bei Versuch 1616 nach der Alkalisierung, keine Methanbildung, jedoch auch wenig Bensen. Bei 228 Betr.Stdn. lief der Ausgleichtopf über dem Syntheseraum über, deshalb wurde abgestellt, um zu extrahieren. Synthesetemperatur 234°, 88 % CO-Umsatz.

Es hatten sich in dieser Zeit 99 g/100cm angewandtes CO+H₂ Paraffin (oberhalb 325 siedend) gebildet, wie durch destillative Aufarbeitung des Filtrats der Kontaktsuspension festgestellt wurde. Die Gewichtszunahme der Suspension während der Synthese

hatte aber nur 66,5 g/Nochm Reingas betragen, so daß 32,5 g nur durch Umwandlung des angewandten Schwarkogasins während der Synthese entstanden sein konnten. Das sind 22 % des angewandten Kogasins. Dieses enthielt ursprünglich nur 8 % Olefine, woraus auf die Mitbeteiligung auch gesättigter Anteile beim Aufbau des Paraffins geschlossen werden mußte.

Nach 220 Betr.-Stunden Wiederinbetriebnahme des extrahierten, mit frischem Schwarkogasin erneut aufgeschlammten Kontaktes ohne Alkalizugabe. Auffallenderweise ergab die gewichtsmässige Ermittlung des Gesamtisengehaltes eine Abnahme dieses von 700 g auf 250 g nach der Extraktion. Dementsprechend wurde in der 2. Reise die Gasbelastung geringer genommen. Trotzdem war hohe Temperatur erforderlich, 238 - 244°.

Der Gasumsatz verlief dabei wie bei einem Benzinkontakt, d.h. es bildete sich auch Methan.

Bei 282 Stunden wurde deshalb mit 2,5 g = 1 % K_2CO_3 in 170 g Schwarkogasin aufgeschlammmt, nachalkalisiert, was sofortiges Umschlagen des Gasumsatzes auf Paraffinbildung unter Verschwinden der Methanbildung zur Folge hatte und eine Temperatursenkung auf 232° zuließ.

Mit 555 Betr.-Stunden wurde der Verbuch bei 238° Synthesetemperatur abgestellt. Die Kontaktanalyse ergab keinen weiteren Eisenschwund.

Die Bestimmung der Gewichtszunahme ergab: Angewandte Suspension 4630 g + 170 g = 4800 g bei Beginn der 2. Reise. Auswage nach der 2. Reise 7100 g. Gewichtszunahme = 2300 g = 84 g/Nochm $CO+H_2$. Es waren in dieser Reise 31 Nochm Synthesegas = 27,3 Nochm $CO+H_2$ angewandt worden.

Beleganalysen für den Gasumsatz:

Betr. Stde.	Gasart	CO_2	gKW	O_2	CO	H_2	KW	H_2	Q-Zahl
64	Synth.	5,2	0,0	0,0	55,4	34,0	0,3	5,1	—
64	Endgas	58,1	1,2	0,0	12,4	16,7	1,7	9,9	—
179	Synth.	5,3	0,0	0,1	54,9	34,3	0,3	5,1	1,61
179	Endgas	54,5	1,2	0,1	15,8	16,7	1,5	10,2	—
249	Endgas	61,7	3,5	0,0	7,8	10,5	6,5	10,0	1,60
277	Synth.	5,1	0,3	0,0	54,3	35,0	0,5	4,8	1,53
277	Endgas	50,4	3,1	0,0	10,3	14,8	5,1	10,3	—
335	Endgas	56,1	3,1	0,0	11,5	15,4	3,5	10,6	1,66
390	Endgas	56,4	2,4	0,0	12,1	15,5	2,3	11,4	1,65
390	Synth.	6,2	0,2	0,1	54,7	32,6	0,4	5,8	1,56

Aus diesen Analysen errechnen sich folgende Bilanzen:

Betr. Stdn.	Gesamtprodukte g/Nobm CO+H ₂	hiervon Methan	CO-Umsatz %	Kontraktion %
179	168	0	85,8	48,5
277	163	7	83,5	46
390	172	0	87,5	47

Versuch 1627: Wiederholung von 1625. Reproduktionsversuch der vermehrten Paraffinbildung:

Versuchsordnung: 1000 g Katalysator (K 287), mit 1 % K₂CO₃-Gehalt, in 6000 ccm Kogasin suspendiert wurden im Synthesofen II in 5 m Schichthöhe wie in Versuch 1625 in Betrieb genommen.

Versuchsverlauf: Betrieb bis 286 Stunden, Filtration und Extraktion des Katalysators. Paraffin 98 g/Nobm CO + H₂. Gesamtprodukte mit Gasol im Durchschnitt 157 g/Nobm CO + H₂ bei 86 % CO-Umsatz, Verflüchtigungsgrad = 84 %. Es wurde wieder derselbe Fe-Schwund festgestellt wie bisher an alkalireichen Kontakten in der Flüssigphase. Synthesetemperatur anfangs bis 70 Stdn. niedrig (228°), dann bis 164 Stdn. Steigerung auf 245° erforderlich, anschliessend nur geringe Erhöhung bis 284 Stdn. auf 249°.

Nach der Extraktion Wiederinbetriebnahme des mit dem Kontakt aus Ver. 1625 gemischten Katalysators. Volle Wirksamkeit bei 242°. In der 2. Reihe wurde der Versuch bis 603 Betr. Stdn. durchgeführt. Die Temperatur wurde konstant auf 243° gehalten, wobei der CO-Umsatz von 86 auf 76 % sank bei einer mittleren Ausbeute von 142 g/Nobm CO+H₂.

Nach der Extraktion bei 604 Stdn. wurde der Versuch zunächst ohne Alkalisierung fortgesetzt. Der CO-Umsatz war bei 243° nur 50 %. Bei 720 Betr. Stdn. wurde mit 0,5 % (bezogen auf den Fe-Gehalt) K₂CO₃ nachalkalisiert, wodurch sich der Umsatz auf 70 % verbesserte. Durch Erhöhen der Temperatur von 246° auf 250° stieg der CO-Umsatz auf 85 %. Der Versuch wurde bei 852 Betr. Stdn. beendet.

Eigenschaften der Produkte: Mit der zunehmenden Betriebsdauer geht die Paraffinbildung von 90 auf 65 g/Nobm CO+H₂ zurück.

Dichte der Ulfraktion 60 - 280° bei 20°:

0 - 284 Betr. Stdn.	0,768
284 - 421 " "	0,758

Olefingehalte der Fraktionen: 30-120° 70,5 %, 120-150° 69,5 %,
 150-200° 65,5 %, 200-250° 48,5 %,
 250-285° 29 %.

Ergebnis: Der Versuch 1627 bestätigte die Ergebnisse des Versuchs 1625, wonach durch genügende Alkalisierung die Methanbildung vollkommen unterdrückt werden kann und außer den ursprünglichen Olefinen des als Anreiböl verwendeten Kogasins auch die gesättigten Anteile offenbar sich an der Bildung von festem Paraffin beteiligen.

Die schnelle Anreicherung des Paraffins im Syntheseraum machte in Ermangelung einer kontinuierlichen Entnahmeverrichtung jeweils schnell hintereinander folgende Extraktionen der Kontaktmasse erforderlich. Inwieweit durch laufende Entnahme des Paraffins die Dauerwirksamkeit des Katalysators verbessert wird, konnte somit nicht ermittelt werden.

b) Katalysator mit 5 % K_2CO_3 , Versuch 1626 (10.-20.2.1945)

Versuchszweck: Es sollte die obere Grenze der Alkaliverträglichkeit des trägerfreien Katalysators für die Synthese im flüssigen Medium festgestellt werden.

Katalysator, Versuchsanordnung, Inbetriebnahme.

5545 g Kontaktsuspension in Schwerkogasin mit dem Katalysator K 286 mit 5 % K_2CO_3 -Gehalt und einem Eisengehalt von 650 g wurden in 5 m hohen Synthesofen 2 normal formiert, d.h. nach dem Aufheizen unter Aufwirbeln mit 50 l/h Stickstoff bei Atmosphärendruck auf 275° mit CO-reichem Synthesegas von 10 atü mit einer Belastung von 7 NL/10 g Fe in Betrieb genommen. Innerhalb 14 Stdn. konnte die Temperatur auf 258° gesenkt werden.

Versuchsverlauf: Die niedere Synthesetemperatur von 238° konnte nur bis zur 30. Betriebsstunde bei 90 % CO-Umsatz gehalten werden. Sie mußte laufend erhöht werden und erreichte nach 100 Stdn. bereits 272°, wobei der CO-Umsatz auf 84 % absank. Mit 240 Betr. Stdn. wurde der Versuch abgestellt, nachdem der CO-Umsatz auf 74 % abgefallen war.

Versuchsbilanz: Angewandte Menge $CO+H_2 = 55$ Norm

	g	g/Norm $CO+H_2$
Gewichtszunahme der Suspension	3580	65
Freiwillig abdestillierte Benzin-+Ölfraktion	2825	51,2
Leichtbenzin aus Teilstrombest.	--	16,4
Gasolkohlenwasserstoffe	--	6,7
Alkohole im Reaktionswasser	250	gesätt.
		2,5
Verwertbare Gesamtprodukte		146,3

Die aus den Gasanalysen errechnete mittlere Ausbeute an Gesamtprodukten lag bei 158 g/Norm $CO+H_2$ bei einem mittleren CO -Umsatz von 82 %.

Beleganalysen für hohen und niederen CO -Umsatz.

Betr. Stdn.	Temp.	Gasart	CO_2	skw	CO	H_2	KW	N_2	C-Zahl
24		Synth.	5,2	0,0	54,8	34,0	0,5	5,4	1,0
24	238°	Endgas	57,6	1,2	10,6	20,1	0,7	10,0	2,43
115		Synth.	6,1	0,0	54,0	34,3	0,5	5,1	
115	273°	Endgas	51,9	1,9	16,5	16,6	2,5	10,5	1,94
234		Synth.	6,5	0,0	53,5	33,5	0,5	6,0	
234	273°	Endgas	41,8	1,4	25,0	20,0	1,9	9,9	1,76

Ergebnis: Mit der hohen Alkalisierung von 5 % scheint auch für die Synthese im flüssigen Medium die Höchstgrenze für trägerfreien Katalysator überschritten zu sein. Der Aktivitätsabfall ist bereits so stark, daß ein Dauerbetrieb nicht möglich ist. Andererseits ist er weniger stark als bei der Synthese in der Gasphase am gleichen Katalysator.

2) Wassergas

a) Katalysator mit 1 % K_2CO_3 , Versuch 1628 (20.-30.4.1943)

Versuchsweck: Übertragung der Unterdrückbarkeit der Methanbildung durch erhöhte Alkalisierung auf Wassergas als Betriebsgas. Vergleichsversuch zu 1614 (5.15.)

Katalysator, Versuchsanordnung, Formlierung:

880 g des Katalysators K 291 mit 1 % K_2CO_3 CO_2 -Gehalt, enthaltend 580 g Fe wurde in 5000 ccm Schwereogasin aufgeschlämmt, in Synthesofen 5 in 5 m Schichthöhe unter Aufwirbeln mit 50 l/h Stickstoff von Atmosphärendruck innerhalb 4 Stdn. auf 275° aufgeheizt und anschließend mit 240 l/h Wassergas von 10 atü in Betrieb genommen. Nach 9 weiteren Stunden waren 90 % CO -Umsatz erreicht, so daß die Synthesetemperatur bis zur 40. Betr. Std. auf 238° gesenkt werden konnte.

Versuchverlauf: Bis 203 Betr. Stdn. konnte ohne Temperatursteigerung bei 5 Ltr./10 g Fe Gasbelastung der CO -Umsatz auf 87 bis 90 % gehalten werden. Danach trat plötzlich Abfall des Umsatzes ein, wofür eine Ursache nicht erkennbar war. Der Versuch wurde mit 207 Stdn. beendet.

Einige Analysen zeigen den Gasumsatz:

Betr. Stdn.	Temp. °C	Gasart	CO_2	Bzw	CO	H_2	KV	N_2	O_2
14	238	Endgas	40,4	1,0	6,0	36,6	2,5	13,4	1,2
		Synth.	6,5	0,1	40,9	43,9	0,6	8,9	
138	229	Endgas	39,7	0,8	8,9	38,3	1,6	10,6	1,82
		Synth.	7,1	0,2	41,2	42,8	0,4	8,2	

Die durchschnittliche Gaskontraktion war 38 %.

Versuchsbilanz:

	<u>g/Nobm $CO+H_2$</u>
Gewichtszunahme der Suspension	63
Prod. 60 - 280°	38
Leichtbenzin (aus Teil-	12
Gasöl (strombestimmung)	10
	<u>123</u>

Aus Gasanalysen wurden an Gesamtprodukten errechnet 123 g/Nobm $CO+H_2$. Methan wurde nicht gebildet.

Ergebnis: Die Methanbildung beim Arbeiten mit Wassergas läßt sich durch verstärktes Alkalisieren praktisch vollständig unterdrücken. Die Bildung von hochsiedenden Produkten (Paraffin)

beträgt allein in der Gewichtszunahme der Suspension über 50 % der Gesamtprodukte, wobei noch nicht festgestellt wurde, wieviel Kogasin außerdem in Paraffin umgewandelt war.

b) Katalysator mit 3 % K_2CO_3 , Versuch 1629 (28.4.-10.5.1943)

Versuchszweck: Feststellung des Einflusses der verstärkten Alkalisierung beim Arbeiten mit Wassergas.

Katalysator, Versuchsanordnung, Formierung:

Der Katalysator K 291. (1 % K_2CO_3) wurde mit 2 % K_2CO_3 feucht nachalkalisiert. Nach dem Trocknen wurde hiervon eine 620 g Eisen enthaltende Menge mit Schwerkogasin zu 6000 cem Schlamm suspendiert. Nach dem Aufheizen im H_2 -Strom (50 l/h bei 1 atü) wurde bei 265° auf 300 l/h Wassergas von 10 atü umgestellt. Schon nach 3 Stdn. konnte mit der Temperatursenkung begonnen werden.

Syntheseverlauf: Bis 50 Betriebsstunden konnte die Temperatur auf 222° gesenkt werden bei 93 % CO-Umsatz. Bis 210 Betr. Stdn. wurden bei 230° 88 % CO-Umsatz gehalten bei einer Wassergasbelastung von 6 1/10 g Fe. Von da ab mußte die Temperatur bis 282 Stdn. auf 241° gesteigert werden, offenbar infolge von Paraffinansammlung. Am Ende des Versuchs, der mit 282 Stdn. abgestellt wurde, hatte das filtrierte Anreibebtl einen Schmelzpunkt von 87 - 92°. An Produkten hatten sich gebildet in g/100cm $CO+H_2$:

Versuchsbilanz:

	<u>Wasser.</u>	<u>70</u>
Paraffin + Öl	> 270°	51
Öl + Benzol	< 270°	53,6
A-K-Benzol		14,4
Alkohol in Wasser		2,4
Gasöl KW		<u>7,2</u>
		128,6

Aus Gasanalysen errechnet 138 g.

Der Katalysatorschwund betrug wiederum 40 - 45 %. Das Ergebnis ist ähnlich günstig wie mit 1 % K_2CO_3 . Auffallend ist die recht kurze Formierungsdauer und die anfänglich sehr niedere Synthesetemperatur.

III. Versuche mit anderen trägerfreien Katalysatoren

1) Katalysator mit 20 % Kupfergehalt, Versuch 1624 (5.10.-28.10.42)

Versuchszweck: Es wurde mit dem Versuch weitere Temperatur-senkung beabsichtigt.

Der Katalysator (K 283) wurde durch Sodafällung aus techn. Ferrinitratlösung hergestellt, die 20 % Kupfer als Nitrat gelöst enthielt. Alkalisierung mit 0,25 % K_2CO_3 .

Inbetriebnahme: Die 700 g Fe enthaltende Katalysatorsuspension von 11000 ccm wurde im 5 m hohen Synthesofen 2 im H_2 -Strom von Atmosphärendruck auf 275° aufgeheizt und anschliessend mit CO-reichem Synthesegas ($CO:H_2 = 1,64$) von 13 atü in Betrieb genommen. 90 %iger CO-Umsatz trat nach 15 Stdn. ein bei einer mittleren Gasbelastung von 4,5 l/10 g Fe.

Versuchsverlauf: Bei 113 Stdn. wurde die Synthesetemperatur allmählich auf 243° gesenkt bei gleichbleibendem CO-Umsatz. Infolge Unterbrechung der Gaszufuhr trat dann Sedimentation ein. Der Katalysator wurde deshalb herausgenommen und neu aufgeschlämmt. Die Wiederinbetriebnahme mißglückte zunächst. Der Katalysator wurde deshalb bei 135 Betriebsstunden nochmals aufgeschlämmt. Die anfängliche Synthesetemperatur von 250° konnte bis 240 Betr.-Stunden auf 234° gesenkt werden bei 4 bis 3,5 NL/h Synthesegasbelastung und 90 bis 85 % CO-Umsatz. Mit 349 Stdn. mußte der Versuch unterbrochen werden wegen CO-Mangels. Nach der Wiederinbetriebnahme mußte die Synthesetemperatur auf 245° erhöht werden. Mit 400 Betr.-Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

Nach jeder Betriebsunterbrechung hatte sich auf der Gasverteilerfritte am Boden des Syntheseraumes jeweils eine Kontaktschlammenschicht festgesetzt, die 0,5 bis 5 cm Höhe hatte.

Ergebnis: Gegenüber dem Cu-armen Normalkontakt wurde mit dem 20 % Cu enthaltenden kein Fortschritt erzielt. Es schien, als ob die Belastbarkeit und die Lebensdauer geringer sind. Der Gasumsatz war dem des Cu-armen Katalysators geringer Alkalisierung ähnlich, es wurden erhebliche Mengen Methan gebildet, wie folgende Durchschnittsanalyse (197 Betr.-Stdn., 246°) zeigt:

	CO ₂	gKw	CO	H ₂	KW	H ₂	O-Zahl
Synthesegas	5,1	0,0	55,9	32,8	0,4	5,8	
Endgas	58,9	3,1	11,9	10,8	6,1	9,2	1,44
Umsatz bei 50 % Kontr.	+24,35	+1,55	-49,9	+27,4	+2,65		

% CO-Verbrauch für $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 24,35 \\ \text{CH}_4 = 25,60 = 159 \text{ g/Wehm} = 179 \text{ g/Wehm CO+H}_2 \\ \text{H}_2\text{O} = 1,25 \end{array} \right.$

CO-Umsatz = 89 %

CH₄-Bildung = 1,2 Vol.-% = 7,5 g Wehm

2) „Ferrokontakt“. Versuch 1612 (21. - 26.8.1942)

Versuchszweck: Katalysatoren, die aus Ferronitratlösung mit geringen Ferrinitratgehalt hergestellt sind, zeigen bei Normaldruck in der Gasphase dieselbe Wirksamkeit wie Katalysatoren, ausschließlich aus Ferrinitrat hergestellt. Die Bignung eines solchen Katalysators, dessen Eisen zu 80 % aus Ferro- und zu 20 % aus Ferrinitrat stammt, für die Synthese in flüssigen Medium mußte deshalb und auch wegen des geringeren Schüttgewichtes interessieren.

Versuchbeschreibung: Die 290 g Fe enthaltende Menge des Katalysators 254, der 0,2 % Cu und 0,25 % K₂CO₃ enthielt, wurde in 3,2 Ltr. Schwertgasin aufgeschlämmt und im Synthesofen 3 in 340 cm Schichthöhe in Betrieb genommen durch Aufheizen im H₂-Strom und Umstellen auf CO-reiches Synthesegas von 12 atü. Der Umsatz konnte nicht über 80 % gesteigert werden trotz Erhöhen der Temperatur auf 280°. Mit 113 Stdn. wurde der Versuch als ergebnislos abgestellt. Ein Urteil über die Bignung läßt der Versuch nicht zu, weil der mit Fallrohr versehene Synthesofen 3 auch bei anderen Versuchen schlechtere Ergebnisse bewirkte.

IV. Trägerkatalysatoren.

(Versuch 1615)

1) Dolomit-Trägerkatalysator, Betrieb mit CO-reichem Synthesegas.

Der Katalysator E 185a/II (Dr. Ruschenburg, vgl. dessen Bericht) mit 703 g Fe-Gehalt wurde in 10 Ltr. Kogasin suspendiert unter Aufheizen im H₂-Strom bei 265° mit CO-reichem Synthesegas von 11 atü in Betrieb genommen. Belastung anfangs 10, später 8 III/10 g Fe. Die Formierung gelang zunächst nicht. Erst durch Erhöhen der Temperatur auf 285 - 290° wurden 85 % CO-Umsatz erreicht nach 32 Betr.-Stunden. Dieser Umsatz wurde bis 115 Stdn. gehalten,

wo probeweise 2 Ltr. Kogasin während des Betriebs nachgedrückt wurden, um die Suspension dünnflüssiger zu machen. Von diesem Zeitpunkt bis 158 Stdn. wurden stufenweise Temperatursenkungen versucht bis auf 258°. Um den CO-Umsatz zu halten, mußte die Synthesegasbelastung von 6 auf 4 1/10 g Fe ermäßigt werden.

Beispiel für den Gasumsatz bei 230° (63 Stdn.):

	CO ₂	skw	CO	H ₂	KW	H ₂ O	C-Zahl
Synthesegas % :	5,5	0,1	54,9	33,0	0,7	5,9	
Wassergas % :	53,1	2,4	16,0	3,3	8,8	12,0	1,95
Umsatz bei 47,6%	+22,3	+1,3	-45,5	-28,7	+3,5		
Kontr.							

$$\begin{aligned} & \text{CO}_2 = 22,3 \\ & \text{CH}_4 = 24,2 \\ & \text{H}_2\text{O} = 1,9 \end{aligned} \left\{ = 151 \text{ g/Nohm} = 172 \text{ g/Nohm CO+H}_2 \right.$$

CO-Umsatz = 85 %; H₂/CO-Verbrauch = 0,62

CH₄-Bildung = 14 g/Nohm.

Ergebnis: Dieser einzelne Versuch reicht wegen der nicht einwandfreien Formierung nicht zur Beurteilung von Dolomitträgerkontakten aus. Zunächst erscheint dieser weniger geeignet als der trägerfreie Katalysator.

2) Dolomit-Trägerkatalysator, Betrieb mit Wassergas.

Versuch 1630, (19.5. - 16.6.43)

Katalysator: Es wurde ein mit 3 % alkalischer Katalysator (Dr. Buschburg B 367, 3 % K₂CO₃, 0,1 % Cu) verwendet.

Formierung: Die 500 g Fe entsprechende Menge in 8000 ccm Schwartkogasin suspendiert wurde im F.P.-Ofen 2 im H₂-Strom von Atmosphärendruck (80 l/h) innerhalb von 2 Stdn. auf 278° aufgeheizt und bei 9 atll mit 6 - 7 1/10 g Fe Wassergas in Betrieb genommen. Nach 30 Stdn. wurden 90 % CO-Umsatz erreicht.

Syntheseverlauf: Geringe Temperatursenkung auf 274° ließ den Umsatz auf 82 % absinken. Nach 120 Stdn. wurde die Temperatur auf 260° gesenkt, ohne daß der Umsatz dabei geringer wurde. Deshalb wurde die Temperatur in Stufen zu je 10° bis 230° gesenkt (210 Stdn.). Hierbei stieg trotzdem der CO-Umsatz auf 88°.

Bei 225° ließ der CO-Umsatz wieder nach, weshalb die Temperatur wieder auf 230° erhöht wurde. Bei 280 Betr.Stdn. waren 235° erforderlich für mindestens 85 % CO-Umsatz.

Gasumsatz: Während bei 275° noch 20 g Methan gebildet wurden, sank die Methanbildung bei Temperaturen unterhalb 240° auf etwa 2 - 3 g/Nochm. Bei 90 % CO-Umsatz wurden 146 g Gesamtkohlenwasserstoffe je Nochm angewandtes CO+H₂ berechnet. Wasser entstanden 40 g/Nochm. Das H₂/CO-Verbrauchsverhältnis ist mit 0,65 dasselbe wie am trägerfreien Katalysator im flüssigen Medium mit Wassergas, wie folgende Gegenüberstellung der Gasanalysen zeigt:

		CO ₂	sKW	CO	H ₂	KW	H ₂	C-zahl
Trägerfreier K.	{ w.g.	7,0	0,1	40,7	44,1	0,3	7,6	
Vers. 1629	{ Endg.	40,3	0,8	7,1	38,2	1,3	12,6	1,56
Trägerkontakt	{ w.g.	7,5	0,3	39,6	45,3	0,4	6,8	
Vers. 1630	{ Endg.	38,8	1,4	7,2	39,7	2,5	11,3	1,48

Weiterer Syntheseverlauf: Der Versuch wurde bis 670 Betriebsstunden fortgesetzt. Der Syntheseraumgleichstropf hatte sich noch nicht ganz mit Produkten angefüllt.

Versuchsverlauf:

Betr.Stdn.	Temp. °C	Wassergas L/10 g Fe.	CO ₂ im Endgas	CO-Umsatz %	Kontraktion %
270-315	235	3,4	36	86	41
-340	241	3,6	35	85	40
-450	245	3,2	30	84	38
-570	245	3,1	36	86	42
-670	245	3,3	29	76	33

Bilanz der Produkte:

Nach dem Entleeren des Ofens (670 Stdn.) wurde die Gewichtszunahme der Suspension, wie folgende Tafel zeigt, zu nur 24 g Nochm ermittelt. Während des Versuches war es bereits aufgefallen, daß der zu 60 % gefüllte Ofen trotz längerer Betriebsdauer sich viel langsamer mit Syntheseprodukten angefüllt hatte als in den vorhergehenden Versuchen mit trägerfreiem Katalysator. Dementsprechend wurde auch nur geringe Paraffinbildung beobachtet. Das ausgefüllte Anreiböl der Suspension war bei 20° noch flüssig.

Es wurden folgende Ausbeuten festgestellt: (g/Norm CO+H₂)

	Wasser	
		24
Paraffin + Öl	270°	24
Öl + Benzin	270°	43
AK-Benzin		18
Alkohole im Wasser		2
Gasol KW		6
		93
Methan		4
		97

Gesamt-(CH₄) aus Gasanalysen berechnet 132, nicht erfaßt 35.

Ergebnis: Im Vergleich zum trägerfreien Katalysator wurde durch die Verwendung eines Trägerkatalysators in bezug auf den Gasumsatz keine Verbesserung erzielt. Das H₂/CO-Verbrauchsverhältnis war dasselbe, der CO-Umsatz und die Belastbarkeit waren etwas geringer. Die CH₄-Bildung wurde durch den hohen Alkaligehalt auf einen geringen Betrag herabgedrückt. Dagegen betrug die Paraffinbildung nur ein Bruchteil gegenüber dem trägerfreien Katalysator. Beim Entleeren des Synthesofens zeigte es sich, daß der Katalysator in unteren Teil des Syntheserohres in 1 m Schichthöhe und 2 cm Dicke an der Rohrwand festgebacken war, was beim trägerfreien Katalysator nie beobachtet wurde. Es scheint als ob die aktivierende Wirkung des Trägers im flüssigen Medium größtenteils wieder aufgehoben wird und das Trägermaterial nur als Ballast wirkt.

Zur Frage des Katalysatorschwundes während der Synthese wurden im Versuch 1630 besondere Versuche durchgeführt.

3. Gasreinigermasse als Katalysator.

a) Lautmasse, Versuch 1617

Versuchszweck: Nach Berichten von Moyer und Pranschke (Erfahrungsaustauschsitzung Essen 3.10.1941) läßt sich aus der Lautmasse eine hochporöse Gasfeinreinigungsmasse herstellen, die durch Auswaschen vom hohen Sodalgehalt befreit, nach der Alkalisierung mit ca. 5 % K₂CO₃ einen für die Mitteldrucksynthese geeigneten Katalysator ergibt, dessen Produkte sich durch auffallend hohen Olefin- und Alkoholgehalt auszeichnen. Diese Eigenschaften sowie der niedrige Gestehungspreis für Feinreinigungsmasse von etwa RM 110/t boten einen Anreiz, das Verhalten derartiger Katalysatoren bei der Synthese in flüssigen Medium zu untersuchen.

Katalysator: Als Ausgangsmaterial wurde eine von der Braunkohlenbenzin-A.G. in Schwarzheide bezogene Feinreinigermasse Franschke'scher Präparierung (70% Porenvolumen) verwendet. Durch gründliches Waschen mit heißem Wasser wurde die Masse zunächst von dem ca. 20% betragenden Sodagehalt weitgehend befreit und anschließend mit 5% K_2CO_3 bezogen auf den nur etwa 50% betragenden Fe-Gehalt alkalisiert. Ein Bild von der ungefähren Zusammensetzung eines vom Alkaligehalt weitgehend befreiten Bauxitaufarbeitungsrückstandes gibt folgende Analyse aus der Ruhrchemie-Patentanmeldung R 109 145 vom 16.1.1941.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	CaO	MgO	SO_2	Na_2CO_3	$NaOH$	H_2O	Mn
%	30,5	5,9	4,1	1,0	1,1	0,17	0,08	1,9	0,94	50,7	0,2

Inbetriebnahme: Von dem wie obenstehend beschriebenen hergestellten Katalysator wurde die 500 g Fe entsprechende Menge in 13,5 ltr. Suspension im Synthesofen 2 mit CO-reichem Synthesegas in Betrieb genommen. Infolge einer Undichtigkeit in der Druckvorlage vor der Endgasuhr, durch welche stündlich etwa 2 cbm Endgas unkontrolliert entwichen, wurde die Formierung gestört. Nach 60 Stdn. wurde der Katalysator ausgefüllt und nach Beseitigung des Schadens am Synthesofen wieder in Betrieb genommen, durch Aufheizen im H_2 -Strom bei Atmosphärendruck auf 270° und Umstellen auf CO-reiches Synthesegas von 10 atü. Voller CO-Umsatz trat mit 4 Stdn. bereits ein. Innerhalb von weiteren 50 Stdn. wurde die Temperatur auf 250° gesenkt.

Syntheseverlauf: Der Versuch zeichnete sich durch konstante Betriebsbedingungen aus. Bei einer Gasbelastung von 7 l/10 g Fe wurde bis zum Versuchsende (343 Stdn.) bei 250° ein CO-Umsatz von 90% gehalten. Die Methanbildung hielt sich in mäßigen Grenzen wie folgende Analysen zeigen:

Betr. Dauer: 152 Stdn., Temp. 252° :

	CO_2	nKw	CO	H_2	KW	H_2	C-zahl
Synthesogas %	4,4	0,0	53,7	34,7	0,6	5,5	
Endgas %	61,5	3,0	8,3	9,8	7,4	10,0	2,02
Verbrauch bei 94% Kontr.	+23,9+1,4	-49,9-	30,2	+2,8			

% CO-Verbrauch für $\begin{cases} CO_2 = 23,9 \\ CH_4 = 26,0 = 153 \text{ g} = 182 \text{ g Norm CO+H}_2 \\ H_2O = 2,1 \end{cases}$

CO-Umsatz = 93%; H_2/CO -Verbrauch = 0,602
 CH_4 -Bildung = 1,5% = 9,5 g = 5,8% der Gesamtprodukte.

Betr. Dauer 242 Stdn., Temp. 250°

	CO ₂	H ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	C-Zahl
Synthesegas %	4,8	0,0	54,7	34,5	0,6	5,3	
Endgas %	59,0	3,2	10,2	9,2	6,2	12,2	1,69
Verbrauch bei 52 % Kontr.	+23,5	+1,54	-49,8	-30,1	+2,4		

% CO-Verbrauch für $\begin{cases} \text{CO}_2 = 23,5 \\ \text{OH}_2 = 26,3 = 165 \text{ g} = 185 \text{ g/Wohn CO+H}_2 \\ \text{H}_2\text{O} = 2,8 \end{cases}$

CO-Umsatz = 91 %, H₂/CO-Verbrauch = 0,602

CH₄-Bildung = 0,9 % = 5,6 g = 3,4 % der Gesamtprodukte.

Ergebnis: Die Lauta-Gasreinigermasse erscheint nach entsprechender Präparierung für die Synthese im flüssigen Medium sehr wohl geeignet.

b) Grobreiniger Luxmasse, Versuch 1618 und 1620a

Für den Versuch 1618 wurde der Katalysator K 280 verwendet. Dieser wurde hergestellt durch weitgehendes Auswaschen von Grobreiniger-Luxmasse aus den Betrieb mit siedendem Wasser, wobei etwa 6 % Soda entfernt wurden. Anschließend wurde die Masse mit 5 % K₂CO₃, bezogen auf den etwa 51 % betragenden Eisengehalt alkalisiert.

Dieser Katalysator zeigte bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase eine gute Dauerwirksamkeit bei 250°, wo er über 4000 Stdn. konstant 92 % CO-Umsatz bewirkte. Die Produkte in diesem Versuch 1121 wiesen einen hohen Gehalt an weißem Paraffin auf. Bei Normaldruck dagegen mit H₂-reichem Synthesegas betrieben wurden nur 11 % Kontraktion erzielt.

Bei der Inbetriebnahme im flüssigen Medium im Versuch 1618 mißlang die Perrierung infolge einer sehr großen Undichtigkeit in der Druckvorlage. Trotz der Anwendung von Temperaturen bis 275° konnte der CO-Umsatz nicht über 80 % gesteigert werden. Der Versuch wurde deshalb mit 189 Stdn. abgebrochen.

Die Wiederholung des Versuchs mit dem Katalysator gleicher Herstellung (K 280a) in 1620 und 1620a erbrachte ebenfalls

keine befriedigenden Ergebnisse, trotz technisch einwandfreier Formierungsbedingungen: Aufheizen bei Normaldruck im H_2 -Strom. Umstellen auf CO -reiches Synthesegas bei 275° . Im Versuch 1620a wurden bei 255° nur vorübergehend 85 % CO -Umsatz erzielt. Es waren auf 13 Liter Suspension 700 g Fe = 1500 g Katalysator angewandt worden. Weil dieser Katalysator sich am Boden des Syntheserohres in 1,50 m hohe Schicht trocken abgesetzt hatte, wurde im Versuch 1620 nur die halb so starke Katalysatorkonzentration gewählt. Trotzdem konnte keine Dauerwirksamkeit erzielt werden. Die Methanbildung bewegte sich um 6 - 8 % der Gesamtprodukte, trotz der starken Alkalisierung.

Obwohl die Eisenkonzentration ähnlich wie bei Trägerkontakten für die Flüssigphasensynthese zu niedrig zu sein scheint, kann mit diesen beiden Versuchen noch kein endgültiger Schluß über die Eignung von Kontakten aus Grobreinigermasse für die Synthese im flüssigen Medium gezogen werden.

V. Kobaltkatalysator, Versuch 1619.

Versuchszweck: Die in der technischen Durchführung der Synthese im flüssigen Medium gesammelten Erfahrungen ließen einen Versuch über das Verhalten des Kobaltkatalysators interessant erscheinen.

Versuchsanordnung: 40 Liter H_2 -reduzierter, frischer Kobaltkatalysator aus einer Betriebslieferung mit einem Kobaltgehalt von 4000 g wurden in Schwergas aufgeschlämmt, das durch Erhitzen über einer anderen Probe Kobaltkatalysator auf 100° einer vorsorglichen Entgiftung unterworfen war. Der vom Gas vollständig durchtränkte Katalysator wurde in der Kugelmühle fein gemahlen und in den 120 Liter PP-Ofen 4 in 100 Liter Gesamtflüssigkeit eingefüllt.

Versuchsverlauf: vgl. Tafel 4.

Zunächst wurde mit wasserstoffreichem Synthesegas mit einer Endgasgeschwindigkeit von 300 l/h auf 120° aufgeheizt bei 2 atü Gasdruck. Infolge einer kriegsbedingten Störung konnte die Synthesetemperatur erst nach 25 Stunden erreicht werden. Oberhalb 150° wurde der Synthesedruck auf 10 atü erhöht. Nachdem der CO -Umsatz bei 190° etwa 10 Stunden lang nicht über 50 % hinaus kam, wurde die Temperatur innerhalb 3 Stdn. auf 195° erhöht.

Hierbei schlug die Synthese bei 98 % CO-Umsatz auf Methanbildung um. Durch Drosselung der Gasbelastung von 0,8 auf 0,2 Ltr./g CO und Temperatursenkung auf 163° konnte die Methansynthese beseitigt werden. Wie der Tafel 5 zu entnehmen ist, konnte der CO-Umsatz nicht über etwa 75-80 % gesteigert werden, ohne daß stärkere Methanbildung auftrat.

Von der 148. Betriebsstunde an wurde der Einfluß des verminderten Synthesedruckes auf die Methanbildung untersucht, wobei die Synthesetemperatur nach Bedarf variiert wurde, um einen höheren CO-Umsatz zu erzielen. Mit 354 Betriebsstunden wurde der Versuch abgestellt.

Ergebnis: Der Versuch 1619 brachte ein weniger günstiges Ergebnis als aus dem Verhalten des Kobaltkatalysators in der Gasphasensynthese zu erwarten gewesen wäre. Als Ursache hierfür könnten angesehen werden:

Nachteilige Wirkung der Mahlung des fertigen Katalysators, zu lange Anheizdauer, zu starke Verdickung der Suspension durch den hohen Trägergehalt. Wie der Tafel 4 zu entnehmen ist, wirkt sich die Anwendung von niedrigeren Synthesedrucken in einer Verminderung der Methanbildung aus.

Tafel 4. Benzinsynthese am Kobaltkatalysator im flüssigen Medium. Versuch: 1619.

Betr. Stdn.	Temp. °C	Druck atü	Sy-Gas l/g Co	CO-Umsatz %	g/Nm ³ CO+H ₂ gesamt	g/Nm ³ CH ₄ dav. CH ₄	Bemerkungen
24	190	9	0,6	50			
31	198	9	0,8	98			CH ₄ -Bildg. Temp. gesamt a. 163°
54	193	9,5	0,8	80			
74	194	9,5	0,7	68	127	31	
100	204	9,7	0,7	55			
112	204	9,5	0,8	88	158	67	Temp. ges. a. 167°
120	200	9,9	0,6	72	146	30	
143	204	9,8	0,7	82	154	45	
148	190	5,0	0,4	40			
169	204	5,0	0,6	75	148	25	Einfluß d. Druckes
170	210	1,0	0,6	70			
185	207	1,5	0,5	85	160	18	
204	203	1,5	0,6	68	144	17	
219	204	2,0	0,6	75	155	20	
235	202	3,5	0,6	76			
250	204	5,0	0,5	74	148	24	
278	208	1,5	0,4	82	156	28	
285	185	1,5	0,4	45			
304	194	2,0	0,4	52	106	14	
307	194	5,0	0,4	77	152	33	
350	195	5,0	0,5	80	158	50	

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die im vorliegenden Bericht beschriebenen Versuche zur Weiterentwicklung der Synthese im flüssigen Medium brachten folgende Ergebnisse:

- 1.) Unter den verschiedenen Methoden der Katalysator-Öl-Trennung zwecks laufender Entnahme der höhermolekularen Syntheseprodukte während des Synthesebetriebes erwies sich die Schleuderfiltration als technisch durchführbar. Das hierfür entwickelte Gerät wurde in der Arbeitsweise beschrieben. Vgl. hierzu Abb. 4.
- 2.) Es wurde festgestellt, daß der Katalysator während der Synthese wirksam alkalisiert werden kann, beispielsweise durch Einführen von Kaliumcarbonat, das in Anreibeöl aufgeschlämmt ist, in die Suspension. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, die Alkaliverarmung des Katalysators infolge der laufenden Entnahme der höhermolekularen Syntheseprodukte wieder auszugleichen.
- 3.) Die Alkalisierung beeinflusst den Syntheseverlauf in starkstem Maße. So schlug die Synthese an einem Katalysator, der mit nur 0,25 % K_2CO_3 alkalisiert beim Betrieb mit CO-reichem Synthesegas etwa 1000 Stdn. im wesentlichen flüchtige Kohlenwasserstoffe und etwa 5 % Methan gebildet hatte, nach der Alkalisierung mit 1 % K_2CO_3 auf die Bildung stark sauerstoffhaltiger Produkte um, wobei die Methanbildung vollständig unterdrückt wurde.
- 4.) Die Synthese unter Verwendung von Wassergas an Stelle des bisher verwendeten CO-reichen Synthesegases ist ebenfalls erfolgversprechend. Hierzu kann auch zur Formierung Wassergas benutzt werden.
- 5.) Verwendet man Katalysatoren, die von vornherein höhere Alkaligehalte aufweisen, d.h. also etwa 1 % und mehr, so wird die Synthese in Richtung höhermolekularer Produkte verschoben, wobei praktisch kein Methan mehr entsteht. Als neuer, besonders auffallender Effekt wurde die Reaktionsbeteiligung des als Anreibeöl verwendeten Kogases beobachtet. Dieses wird zu Paraffin aufgebaut, woran sich ausser den ursprünglich vorhandenen Olefinanteilen auch die gesättigten Anteile beteiligen. Die vermehrte Paraffinbildung bei der Synthese am höher alkalisierten Katalysator wurde sowohl mit CO-reichem als auch mit Wassergas erzielt.

Im einzelnen wurde gefunden:

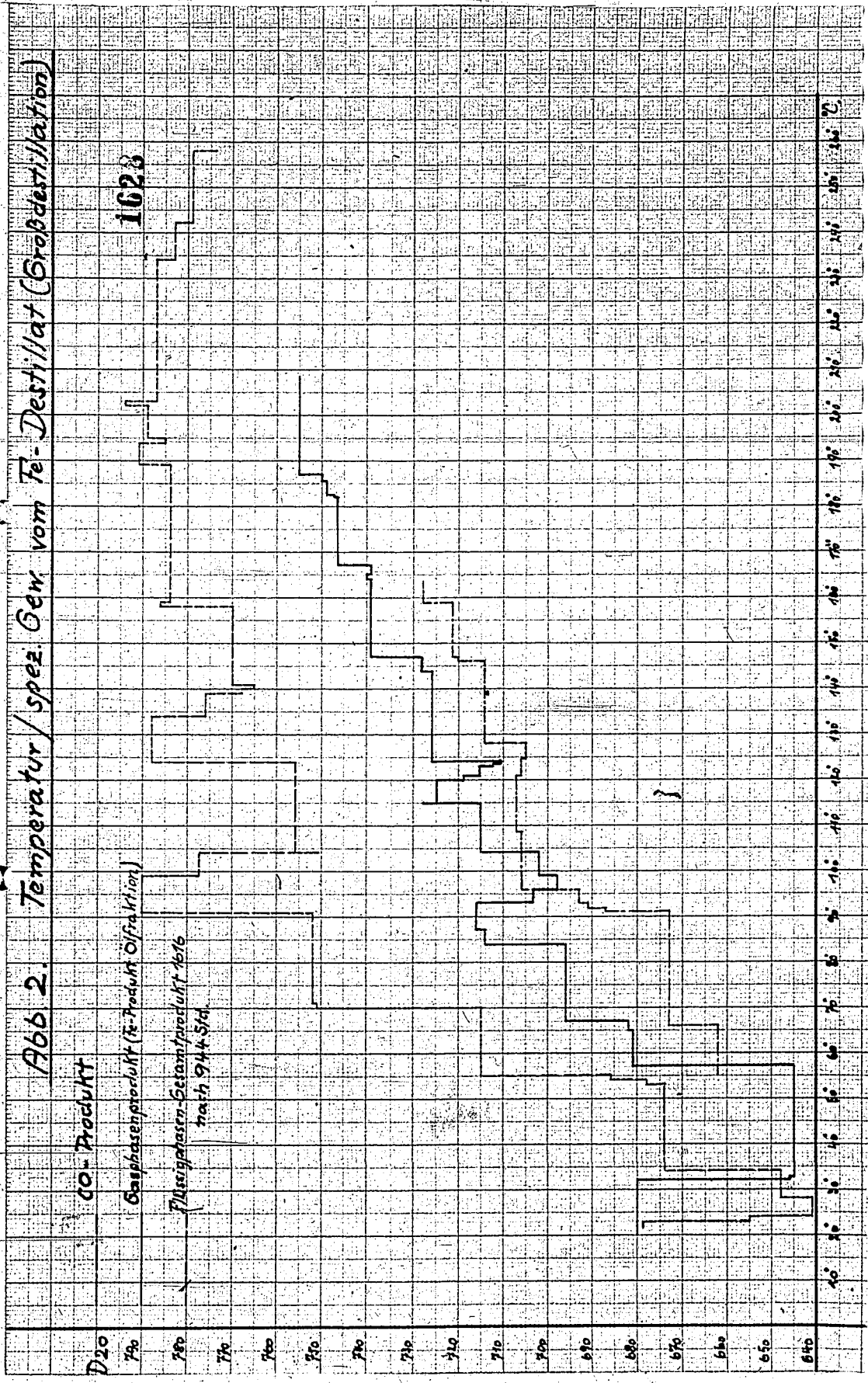
Mit CO-reichem Synthesegas entstehen am Katalysator mit 1 % K_2CO_3 -Gehalt bei 170 g Ausbeute über mehrere hundert Betriebsstunden 70 g Paraffinkohlenwasserstoffe, außerdem werden durch Kogasinumwandlung etwa 30 g/Nebm angewandtes Reingas an Paraffin gebildet. Die Synthesetemperatur liegt bei 228 bis 245° und ist damit 15° niedriger als bei schwachalkaliniertem Katalysator. Ein Versuch mit 5 % K_2CO_3 enthaltendem Katalysator brachte bereits eine Verschlechterung der Ergebnisse.

Beim Arbeiten mit Wassergas wurde die Unterdrückung der Methanbildung bei gleichzeitiger Erhöhung der Paraffin- ausbeute und eine Reaktionsbeteiligung des Kogasins durch höher alkalisierten Katalysator festgestellt. An verwert- baren Gesamtprodukten entstanden mit einem 3 % K_2CO_3 ent- haltenden Katalysator bis zu 138 g/Nebm $CO+H_2$ bei 88 % CO -Umsatz. Der durch Kogasinumwandlung entstandene Paraf- finanteil ist in dieser Zahl nicht enthalten.

- 5.) Ein einzelner Versuch mit einem Ferrinitratfällungskata- lysator, der 20 % Cu neben 0,25 % K_2CO_3 enthielt, erbrachte bei der Synthese mit CO-reichem Gas keinen Vorteil gegen- über der Verwendung von Cu-armen Katalysator.
- 6.) Der sogenannte Ferrokontakt, aus der gemeinsamen Lösung von 80 % Ferro- und 20 % Ferrinitrat hergestellt, hat sich in einem einzelnen Versuch in der Synthese im flüssigen Medium nicht bewährt.
- 7.) Ein Versuch, den Dolomit-Trägerkatalysator für die Synthese im flüssigen Medium einzusetzen, traten Schwierigkeiten ein, die Suspension aufrecht zu erhalten. Es wurde sowohl mit CO-reichem Synthesegas als auch mit Wassergas gearbeitet. Die mit trägerfreiem Katalysator erzielten Ergebnisse wurden mit Dolomit-Katalysator nicht erreicht. Anzeichen für verbesserten H_2/CO -Aufarbeitsverhältnis beim Arbei- ten mit Wassergas wurden nicht festgestellt. Mit 3 % K_2CO_3 alkalisierten Dolomitkatalysator brachte nur einen Bruch- teil an Paraffin aus, gegenüber entsprechend alkalisiertem Normalkontakt.

- 8.) Syntheseversuch mit den als Gasreinigungsmassen gebräuchlichen Bauxitaufarbeitungsrückständen als Katalysator mit CO-reichem Synthesegas zeigten, daß Lautmasse bestimmter Präparierung einen für die Synthese im flüssigen Medium recht gut geeigneten Katalysator darstellt, während ähnlich günstige Ergebnisse mit Grobreiniger-Luxmasse nicht erzielt werden konnten trotz guter Bewährung in der Gasphasen-Mitteldrucksynthese.
- 9.) Ein einzelner Versuch über die Verwendbarkeit des normalen Kobalt-Katalysators in der Mitteldrucksynthese im flüssigen Medium mit wasserstoffreichem Synthesegas brachte zwar bemerkenswerte, aber weniger günstige Ergebnisse als wie sie von der Gasphasenmitteldrucksynthese her bekannt sind.

Abb 2. Temperatur / spez. Gew. vom Fe-Destillat (Grobdestillation)



1629

Abb. 3. Spez. Gewicht vom T₂-Destillat (Grobdestillation)

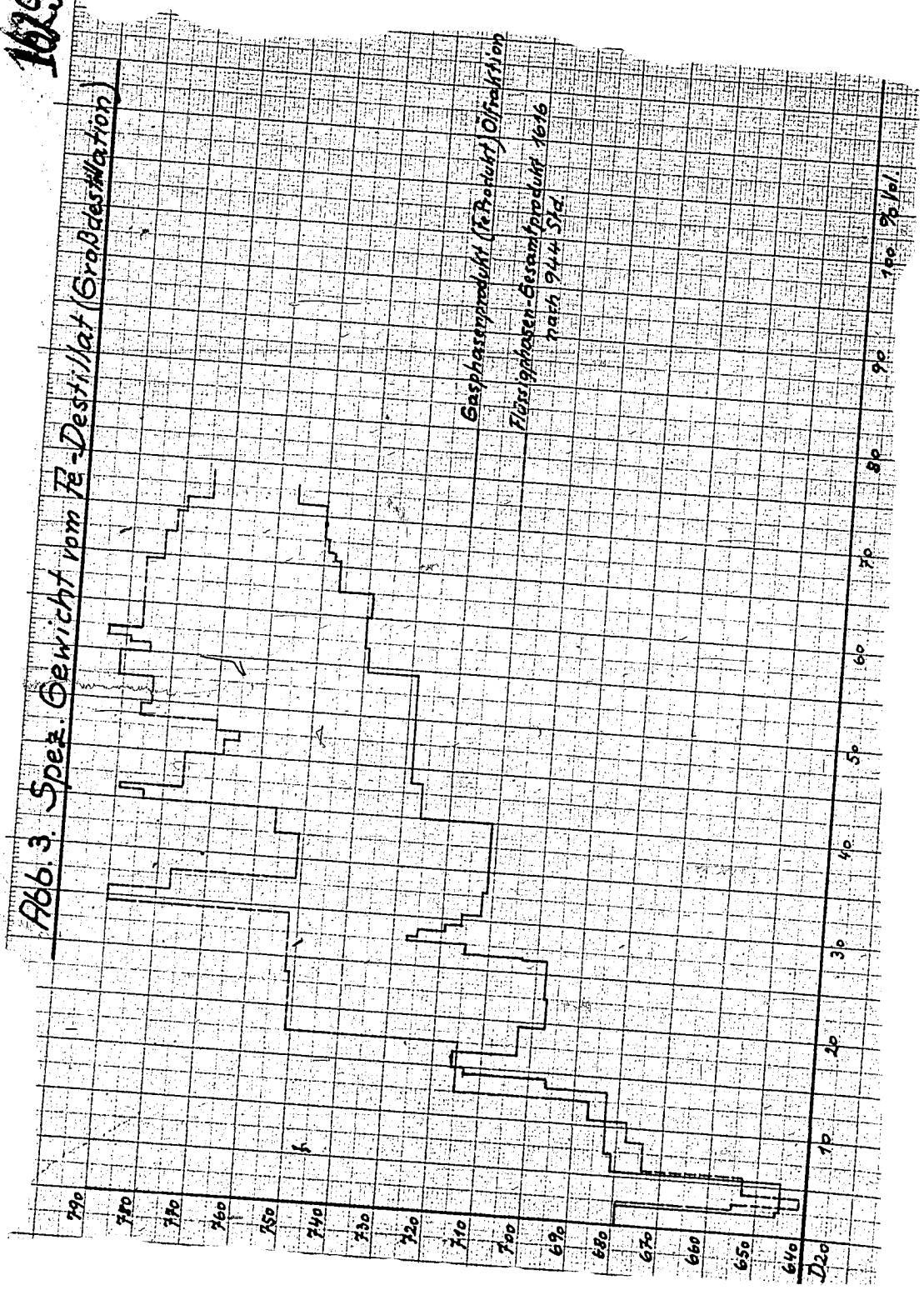
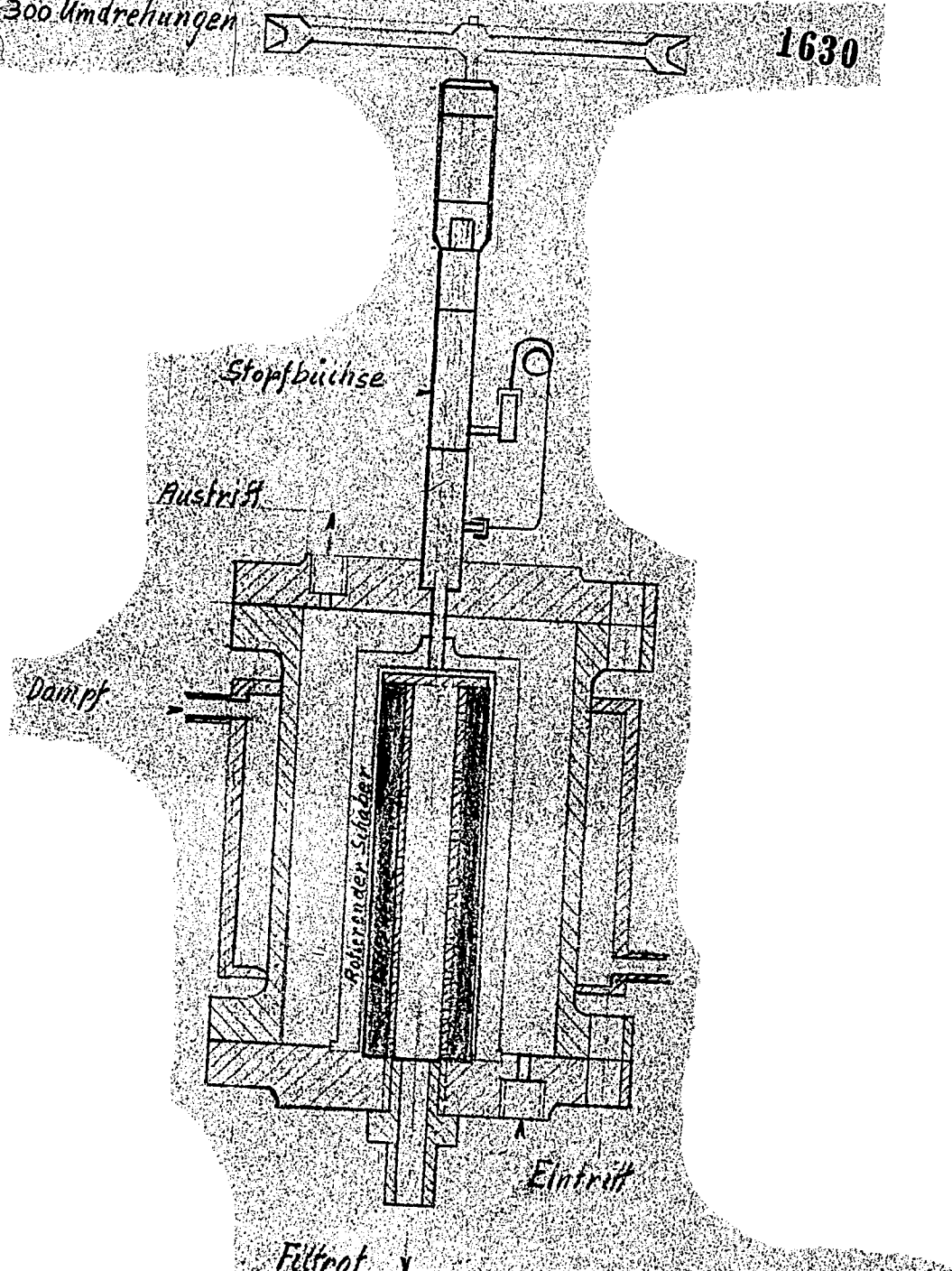


Abb. 4

$n = 300$ Umdrehungen

1630



	Datum	Name	
Gez.	16.46	16.46	Vers. Anlage
Gepr.			
M.			
25:1		Roto Schab	
		12.011	160°