

1631

xviii. *Math. Mag.*

Bericht über

HOCHSCHULE KÖLN

in

Eltschison Medien

Einleitung mit kurzer Übersicht über  
die Forschungsarbeiten

Der vorliegende Bericht III umfasst die von November/1943 bis Ende September 1944 durchgeführten Versuche auf dem Gebiet der CO-Hydrierung im flüssigen Medium. Die Problemstellung zu diesen Versuchen ergab sich zwangsläufig einerseits aus den Ergebnissen der im vorhergehenden Bericht mitgeteilten Versuche, andererseits aus den in der Gasphasensynthese, insbesondere bei der Katalysatorformierung inzwischen gewonnenen neuen Gesichtspunkten.

In diesem Sinne wurde zunächst in einigen Versuchen der für ein vermehrtes Paraffinausbringen überaus wichtigen Frage der Reaktionsbeteiligung des als Anreibeöl verwendeten Kogasins besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es sind dies die Versuche 1631a bis 1638. Die Klärung der Frage ist im wesentlichen den Versuchen 1637 und 1638 zu entnehmen, wobei im letzteren Versuch das Anreibeöl durch Hydrieren olefinfrei angewandt wurde.

Nachdem die Reaktionsbeteiligung der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Kogasins feststand, wurden Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, um einmal deren Eignung als flüssiges Medium zu erproben, zum anderen zur Feststellung, inwieweit auch mit deren Reaktionsbeteiligung zu rechnen ist, wobei gegebenenfalls interessante Produkte zu erwarten wären. So wurden im Versuch 1640 Tetralin, und in den Versuchen 1646 und 1647 Naphthalin angewandt.

Hieran schließt sich die Beschreibung von Formierungsversuchen an, die angeregt worden waren durch die Fortschritte bei der Synthese in der Gasphase. Während bis dahin die Formierung im flüssigen Medium mit Synthesegas durchgeführt wurde, verwandten wir reines Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Erprobung des geeignetsten Druckes in den Versuchen 1639, 1641 und 1642, in welchen trägerfreier Kormalkontakt angewandt wurde. Dieselbe Formierungswaise wurde dann auf einen Trägerkatalysator (1643) übertragen. Zum Vergleich mit der CO-Formierung im flüssigen Medium wurde in Versuch 1645 ein in der Gasphase mit CO unterdruckformierter trägerfreier Katalysator eingesetzt und ein ebenso vorbehandelter Trägerkatalysator (1644), desgleichen ein trägerfreier

3301

Katalysator, der im flüssigen Medium statt mit  $\text{CO}$ , mit  $\text{H}_2$  formiert wurde (Versuch 1648).

Eingriffe in die normalen Synthesebedingungen wurden in der geschilderten Versuchsreihe vorgenommen in den Versuchen 1641 und 1642, wo seitweilig 2-stufig gefahren und im Versuch 1645, in welchem dem Synthesegas Acetylen zugesetzt wurde.

Während in allen in diesem Bericht bisher erwähnten Versuchen als Betriebsgas Wassergas zur Anwendung kam, benutzten wir in den Versuchen 1649 bis 1657 wasserstoffreiches Synthesegas, dessen Erprobung grundsätzlich und mit Hinblick auf die seinerzeitige Gaserzeugungslage im Grossbetrieb wünschenswert war. Hierzu gelangten für die Inbetriebnahme beide bewährten Arten von Formierung im flüssigen Medium zur Anwendung, nämlich mit dem Betriebsgas in den Versuchen 1649, 1653, 1654 und 1655 oder mit Kohlenoxyd von 2 atü in den Versuchen 1650, 1651, 1652, 1656 und 1657. Darüber hinaus dienten die Versuche mit wasserstoffreichem Synthesegas dem Zweck, Kreislaufversuche (1656, 1657), Stufenversuche (1651, 1652) oder Rotaschabfiltrierversuche (1655) durchzuführen. Aufschluss über die Eignung von nicht gereinigtem Kogasin als Anreibeöl gibt der Versuch 1653, über die Frage, ob das Synthesegas bei der Formierung von  $\text{CO}_2$  befreit werden muss, der Versuch 1654.

Inhaltsverzeichnis:

I. Versuche über die Reaktionen der Beteiligu- gen des Kogasins.	Seite:
1) Versuche mit olefinhaltigen oder mit hydrierten Kogasin, die infolge eines Polymerisationsfehlers eine Reaktion Versuche 1631a - 1636 Carbonylnachweis	5 5-10 9
2) Synthese mit nicht hydriertem Kogasin als Antriebsl., Paraffinbilanz, Versuch 1637	10
3) Synthese mit hydriertem Kogasin als Antriebsl., Paraffin- bilanz, Versuch 1638	13
Bildversuch über thermische Beständigkeit von Kogasin unter Synthesebedingungen in Abwesenheit von Synthesegas	15
II. Versuche mit aromatischen Kohlen- wasserstoffen als flüssiges Medium	
1) Versuch mit Toluol als Antriebsl., Versuch 1640	15
2) Autoklavversuch mit Naphthalinzusatz, Versuch 1646	16
3) Naphthalinversuch im Syntheseeofen, Versuch 1647	17
III. Kohlenoxydformierung in flüssigen Medien	19-23
1) Trägerfreier Katalysator, Einfluß des CO-Druckes, Versuche 1639, 1641, 1642	19-21
2) 2-Stufenversuch 1642/41	21
3) Formierung eines Kieselgur-Trägerkatalysators mit CO bei 2, atm., Versuch 1643	22
IV. Syntheseveruche mit in der Gasphase CO-Unterdruckformierten Katalysato- ren	
1) Dolomit-Trägerkatalysator	23
2) Formalkontakt, Versuch 1645	24
Zugabe von Acetylen während der Synthese	24

1801

V.	Inbetriebnahme durch Wasserdampf- behandlung im flüssigen Medium, Versuch 1646	Seite 25
VI.	Syntheseveruche mit wasserstoff- reichem Synthesegas im geraden Gasdurch- gang	25 - 28
	1) Formieren mit $H_2$ -reichem Synthesegas im flüssigen Medium, Versuch 1646	25
	Versuch 1653, Verwendung von nicht gereinigtem Schwefel- kohlenstoff als Anreicherung	26
	Versuch 1654, Formierung mit $CO_2$ -freiem Synthesegas	27
	2) Formieren mit Kohlenoxyd von 2 atü im flüssigen Medium	28-30
	Versuch 1650, trägerfreier Katalysator	28
	Versuch 1651, " " "	29
	Versuch 1652, mit einem Wasserglaskatalysator	29
VII.	Syntheseveruch im 120 - Liter - Ofen nach Formierung mit $H_2$ -reichem Synthesegas	
	Notabschfiltration während der Synthese	31
	Wasserbildungsreaktion	31
VIII.	Kreislaufversuche mit im flüssigen Medium $CO$ -Formierkatalysator Normalkontakt	33
	Versuch 1656	33
	Versuch mit Phosphorsäure und Wassergas	35
	Versuch 1657	36
	Zusammenfassung der Ergebnisse	37
IX.	Anlage: Herstellung und Zusammen- setzung der verwendeten Katalysatoren	40

I. Versuche über die Katalytische Beteiligung des Kobalts.

1) Versuche mit olefinhaltigen oder hydrierten Kohlen, die infolge eines Porriertungsfehlers nicht gelingen.

Die Versuche wurden zu dem Zweck durchgeführt, zu festzustellen, ob geätzte Kohlen-Wasserstoffe sich an der Synthesereaktion beteiligen. Als Synthesegas wurde selbstgemischtes Wassergas mit 37,5 CO und 47 H<sub>2</sub> verwendet. Es wurden jedoch, fast unabhängig vom Alkaligehalt des Katalysators bzw. dem Sättigungsgrad des Arbeitsgas fast durchwegs nur geringe CO-Frachten erzielt. Die inzwischen festgestellte Ursache hierfür besteht in der starken Selbstoxidation des Katalysators infolge von geringer Aufwühlung während des Aufhitzens vor der Reaktion.

Die Versuche, die infolgedessen keine beweiskräftigen Ergebnisse brachten, seien deshalb nur kurz beschrieben.

Versuch 1631a: Normaldruck, 200 mit 37,5 H<sub>2</sub>, Temperatur von hydrierten Kohlen als Katalysat.

Arbeitszeit: Kohlen der Sieblinie 274 - 352 wurde an Kobaltkatalysator bei 250 mit Elektrolytwasserstoff bei 10 atm in Drehaufwühlapp innerhalb von 2 Stunden von 7,5 auf 0,7 Vol.-% Olefingehalt abhydriert.

Vergleich mit Syntheseverlauf: Die 37,5 g entsprechende Kontaktmenge wurde mit 4375 g hydrierten Kohlen suspendiert (6000 ccm Suspension) in 5.5 Liter 2 Liter Aufwühlapp in H<sub>2</sub>-Strom von 20 Liter bei 10 atm auf 250 aufgebracht. Erst nach 17 Stunden Wassergasbetrieb wurden 37,5 CO-Frachten erzielt bei 3,6 l/10 g Katalysator. Bei Temperaturerhöhung auf 255 sank der CO-Frucht auf 7%. Anschließend Temperaturerhöhung auf 260 war ohne Wirkung. Bei 136 Betriebsstunden wurde abgestellt und der Apparat gelüftet. Das Gewicht des Apparates hätte um 15% zugenommen. Der Katalysator war auf der Gasverteilerplatte aus grüster Seife fest und war noch fast braun.

1001

Der Gesamtisengehalt der Suspension hatte von 570 g auf 230 g, d.h. um 59,5% abgenommen.

Diese Kontaktmenge wurde in einer 2. Reize in Betrieb genommen unter zusätzlicher Anwendung von 500 g hydrierten Kugasin. Die Suspension enthielt nur 3,7 g Fe. Bis 300 Stunden wurden bei 230° Synthesetemperatur bis 627 Stunden bei 250° 70 - 80% CO-Umsatz erzielt bei 3 l/10 g Fe Gasbelastung.

Beim Entleeren zeigte sich, daß sich auf der Fritte eine 5 cm hohe, pulvertrockene Kontaktschicht abgesetzt hatte. Die Fe-Menge war gegenüber dem Einsatz der 1. Reize unverändert. Die Filas der Produkte ergab:

	g/Rebm CO+H <sub>2</sub>
1050 g Gew. Zunahme der Suspension =	23,0
Flüssigprod. Benzol =	41,0
Sägel E. v. =	5,5
Alkohole in Wasser =	3,6
<hr/> Verwertbare Produkte =	<hr/> 73,1
M <sub>2</sub> - Fe =	1,8
Gesamtprodukte =	74,9
Paracet =	105,0
<hr/> Pohlbetrag =	<hr/> 30,1

Von den 6800 g der 624 Stunden in Betrieb gewesenen Suspension wurden 1000 g nach dem beim Versuch 1629 beschriebenen Verfahren mit Tierkohle +Schwefelsäure filtriert und gereinigt. Die Destillation des oberhalb 275° siedenden Filtrats im Vakuum ergab folgendes:

Fraktion	g/6800 g Suspension	g/Rebm CO+H <sub>2</sub>
275 - 332°	2720	50,3
332 - 420°	1600	34,9
420 - 450°	136	3,0
oberhalb 450°	580	17,5
<hr/> Summe	<hr/> 5036	<hr/> 113,6

Insgesamt waren 106 g  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{CO}+\text{H}_2$  hydriertes Schwarkogasin der Siedelage 275 - 332° als Anreibedl angewandt worden. Wiedergefunden wurden 58,5 g so daß der Vorbrauch mit 47,7 g/Nehm  $\text{CO}+\text{H}_2$  einzusetzen wäre. Zieht man hiervon noch den Aufarbeitungsverlust von - wie ein Modellversuch mit gleicher Kontakt-, Anreibedl-, Tierkohle- und Benzinnenge, aber ohne Synthese ergeben hat - etwa 5% ab, so ist mit einem tatsächlichen Anreibedlverbrauch von 41,5 g/Nehm  $\text{CO}+\text{H}_2$  zu rechnen.

Hieraus muss auf eine erhebliche Reaktionsteilnahme der gesättigten Kogasin Kohlenwasserstoffe geschlossen werden. Das gebildete Paraffin (> 332°) beträgt 55,3 g, wovon 41,3 g aus dem Anreibedl und 14 g aus der Totalsynthese stammen würden.

Versuch 1632: K 293, 3%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit nicht hydriertem Kogasin.

Versuch zur Feststellung der Ursache der geringen Wirksamkeit in Versuch 1632. Der Versuch ist, weil beim Aufwirbeln kein genügend starker Stickstoffstrom angewandt wurde, ebenfalls misslungen. Es wurden bei 280° nur 74%  $\text{CO}$ -Umsatz erreicht. Nach 30 Betriebsstunden Versuch abgestellt. Kontakt war weitgehend abgesetzt und noch braun. Die Fe-Gehaltsbestimmung vor und nach dem Synthesebetrieb ergab keinen Fe-Verlust.

Versuch 1633: G. - 18.11.43.

K 291, 1%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , mit nicht hydriertem Kogasin.

Zur Feststellung, ob die geringe Wirksamkeit entgegen den früheren Erfahrungen durch den hohen Alkaligehalt verursacht wurde, führten wir einen Versuch mit einem nur 1%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthaltenden Katalysator durch. Dabei wurde ein normaler Umsatz bei nur wenig höherer Synthesetemperatur erzielt (250°, früher 232° - 240°). Die Ursache der gegenüber den beiden Vorversuchen verbesserten Wirksamkeit, ist jedoch nicht, wie man vermuten könnte, der geringe Alkaligehalt des Katalysators, sondern die geringere und gleichmäßigere Korngröße, die trotz schwachen Stickstoffstromes beim Aufwirbeln Absetzen des Kontaktes weitgehend verhinderte.

Versuchsverlauf: Nach der Temperatursenkung auf 250° bei 47 Stdn. wurde bei 5,5 l/10 g Fe Wassergasbelastung bis 210 Stdn. mit 95 bis 90%  $\text{CO}$ -Umsatz betrieben. Das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis lag bei



0,58 bis 0,65.

Anschließend wurde bis 250 Stunden ein Polastungsversuch mit 40 l/h  $12 \frac{1}{2}$  Wassergas je 10 g Fe durchgeführt.

Die Raumgeschwindigkeit stieg dabei von 15 auf 100, bei 265° konnten 90% CO-Umsatz gehalten werden, wobei der  $H_2$ -CO-Verbrauch sich auf 1,30 einstellte. In verwertbaren Kohlenwasserstoffen wurden 140 g gegenüber nur 136 bei geringer Raumgeschwindigkeit und gleichem CO-Umsatz gebildet. Auf einen 10-cm-Raum berechnet stieg die Tagestonnenaussbeute von 1,3 auf 2,9.

Beim Entleeren zeigte sich, daß nur ein geringer Teil des Katalysators nicht aufgewirbelt war.

Fe-Schwund: Endgasverbrennung während der gesamten Dauer des Versuchs zwecks Carbonylnachweis. Jeder Beschlag im Verbrennungsrohr noch Oxidniederschlag in nachgeschalteten glaswollgefüllten Adsorptionsgefäßen. Auch das Verbrennungswasser war frei von Nischensalzen. Die Glühverlustbestimmung der Suspension vor und nach der Synthese ergab dagegen wieder eine Abnahme des Fe-Gehaltes, und zwar von 500 g auf 217 g, d. h. um 43 %.

Anzeigebül - Paraffinbilanz: 52,8 Moles Reingas)

	g	g/Mole $CO+H_2$
Angewandtes Kohgas	5300	62,4
wiedergefunden	1580	
a) Verbrauch	1720	32,5
b) Gewichtszunahme der Suspension	3250	61,6
Gesamtparaffinbildung aus a und b		94,1

Versuch 1554: K 291, 3%  $H_2CO_3$  mit nicht hydratisiertem Kohgasin Zugabe von 2% in Kohgasin suspendiertem  $H_2CO_3$  zu dem an sich 1%  $K_2CO_3$  enthaltenden K 291.

Vormierung misslungen, weil die Aufwirbelung während des Aufheizens zu schwach war. Er wurde deshalb nach 41 Stunden abgestellt.

Fe-Schwund: Obwohl das Ergebnis der Restgasverbrennung ein Ausströmen von flüchtigen Eisenverbindungen ausschließt, wurde durch die Glühverlustbestimmungen der Suspension vor und nach der Synthese eine Abnahme des Fe-Gehaltes von 577 auf 330 g, entsprechend eines angeblichen Eisenschwundes von 42,8 festgestellt.

Versuch 1635: K 291, 3%  $\text{K}_2\text{SO}_3$  mit variabler Korasin.

Trotz des Misserfolges von 1634 wurde dieser Versuch durchgeführt. Nach 45-stündigen Formierungsversuch wurde der Versuch abgestellt. Der Verlauf des  $\text{O}_2$ -Gesetzes ist derselbe wie bei 1634. Nach anfänglichen Anstieg innerhalb 7-10 Stunden auf 65 fällt er ohne Temperatursenkung rasch auf 50 % ab. Es handelt sich dabei um die Formierungsspitze des geringen Anteils der Katalysatormasse, der sich in Suspension befindet.

Ergebnis der Endgasverbrennung negativ. Fe-Bestimmung durch Glühverlust: vor der Synthese 485 g Fe, nach der Synthese 420 g Fe, Verlust 13,4%.

Blindversuch zur Fe-Carbonylbestimmung durch Gasverbrennung.

Versuchsordnung entsprechend der Restgasverbrennung für Carbonylnachweis. Die Beladung des zu verbrennenden Gases mit Eisencarbonyl erfolgte durch Durchleiten von Synthesegas durch eine auf  $0^\circ$  gekühlte, tarierte Waschflasche mit eingewogener Fe ( $\text{CO}_5$ -Menge). Die Verbrennungsgase wurden durch eine grosse, mit Glaswolle gefüllte Flasche gesaugt, in der das Verbrennungswasser und die Festbestandteile abgeschieden wurden.

Obwohl das Synthesegas nur 0,63 Vol.-% Fe ( $\text{CO}_5$ ) enthielt, verbrannte es trotz geringem Luftüberschuss mit so stark "raufender" Flamme, daß das Verbrennungsrohr in kurzer Zeit undurchsichtig wurde. Im Gegensatz hierzu verbrannten die Synthesereactoren der vorherbeschriebenen Versuche immer ohne Ruß- oder Beschlagsbildung.

Die Fe-Bestimmung aus den verdünnten schwefelsauren Lösungen des Beschlages und aus der Sammelflasche ergab 0,267 g Fe, angewandt waren 1,0 g Fe ( $\text{CO}_5$ ) mit 0,255 g Fe-Gehalt. Die von uns bei den

Synthesversuchen angewandte Carbonylbestimmungsmethode wurde hiermit als brauchbar befunden.

Versuch 1636. Formierungsversuch mit 1 %  $K_2CO_3$  enthaltendem Normalkontakt in nicht hydriertem Kogasin bei erhöhter Temperatur.

Weil die wirkliche Ursache des Mißlingens der Formierung nicht erkannt war, wurde Formierungstemperatur auf  $280^\circ$  erhöht. Die Formierung mislang, weil, wie der nächste Versuch zeigte, der Katalysator sich während des Aufheizens infolge zu geringer Aufwirbelung absetzte. Bei 205 Betriebsstunden wurde der Versuch abgestellt.

Versuch 1637: Formierungs- und Synthesversuch mit einem 3 %  $K_2CO_3$  enthaltenden Normalkontakt mit Wassergas und nicht hydriertem Kogasin als Anreicherung. F.R.-Ofen 2, 2. - 19.12.1943.

In den bisherigen Versuchen (1631-1636) war beim Aufheizen des Stickstoffs zum Aufwirbeln 10 atü angewandt worden statt wie in den Versuchen vorher 1 atü. So hatte man statt einer Druckgasraumgeschwindigkeit von etwa 20 nur eine solche von 3-4. Bei der Formierung und Synthese liegt zwar die Raumgeschwindigkeit (bei 10 atü) ebenfalls nur bei 3-7, sie genügt aber vollkommen, um die Sedimentation zu verhindern, vermutlich infolge Kornsprüfung bei der Formierung und vielleicht wegen Adsorption größerer Gasmengen an den Kontaktkörnern, was beides die Schwebefähigkeit verbessert.

Der vorliegende und die folgenden Versuche zeigen, daß zur Aufwirbelung zweckmäßig eine Stickstoffraumgeschwindigkeit von mindestens 12 Drucklitern nicht unterschritten werden soll, was aus Gründen der Stickstoffersparnis durch Anwendung möglichst geringer Ueberdrucke bei unverändertem Gasdurchsatz erzielt wird.

Versuchszweck war Reproduktion des Versuchs 1629.

Katalysator und Versuchsbedingungen: K 291 mit 2% nachalkalisiert, die 390 g Metall entsprechende Menge in Schwergasolin suspendiert (5200 g Suspension = 5800ccm) im P.F.-Ofen 2 in ca. 3 m Schichthöhe.

Formierung: Aufheizen innerhalb 2,5 Stunden auf 270°, Aufwirbeln mit 150 l/h H<sub>2</sub> bei 1 atü. Allmählich Drucksteigerung auf 9 atü und Umstel auf Wassergas von 10 atü. Formierung nach 8 Stunden beendet. 98 % CO-Umsatz bei 272° und 6,2 l/l Frischgasbelastung.

Syntheseverlauf: Temperatursenkung bis 232° bei 40 Stunden, Erhöhung der Temperatur bis auf 252° bei 390 Betriebsstunden. Die rasche Temperaturerhöhung war deshalb erforderlich, weil infolge der schnellen Paraffinansammlung zunehmende Mengen Suspension sich im Sammeltopf über den Reaktionsraum ansammelten und damit zunehmende Mengen des Katalysators für die Synthese ausfielen. Mit 390 Betriebsstunden wurde der Versuch abgebrochen, weil der Sammeltopf überlief und die Endgasleitung verstopfte.

Ergebnis:

Durchschnittswerte des Syntheseverlaufs über 390 Stunden:

Belastung: l/l Wassergas je 10 g So	6,35
Kontraktion.....%	37,6
CO-Umsatz.....%	87,4
H <sub>2</sub> /CO-Verbrauch.....%	0,65
Gesamt-CH <sub>4</sub> g/100m CO+H <sub>2</sub> .....	130,0
Wasser g/100m CO+H <sub>2</sub> .....	51,0

Praktische Ausbeute:

	g/100m CO+H <sub>2</sub>
Gewichtsunnahme der Suspension	74,5
Aus der Vorlage: Öl und Benzin	35,8
A.K.-Benzin	23,8
Alkohole aus dem Wasser	6,0
Gssol	6,5
verwertbare Produkte	145,6
Synthesewasser	39,7

Ohne Methan, das in erfassbaren Mengen nicht gebildet wurde, lag somit die praktische Ausbeute an verwertbaren Produkten mit 16,6 g = 12,8%

und die Wasserausbeute 6,7 g = 28% höher als berechnet. Hiernaus muss geschlossen werden, daß die Kontraktion statt 37,6 etwa 39% betrug und die tatsächliche Erzeugung an verwertbaren Produkten 136 g/Nochm angewandtes  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

#### Bilanz des Kogasinumsatzes und der Paraffinbildung.

Anhaltzahlen für die Berechnung:

Endgas gemessen 56,0 Nochm, Wassergas berechnet bei 37,6% Kontraktion 39,1 Nochm, angewandtes  $\text{CO} + \text{H}_2$  74,4 Nochm.

Aufarbeitung der Suspension nach der Synthese:

Nach der Synthese wurden 10 550 g Suspension ausgefüllt. Die Gewichtszunahme betrug gegenüber der eingefüllten Menge von 5200 unter Berücksichtigung der Katalysatorgewichtsabnahme durch Überführung des Oxidhydrates in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  5550 g = 74 g/Nochm  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Durch direkte Vakuumdestillation bei 6 mm von 369 g der ausgefüllten Suspension (ohne vorhergehende Filtration) wurden erhalten:

Fraktion		auf 10550 g berechnet
Beginn 135°		
135 - 270°	1,0	30
270 - 330°	44,5	1280
Rückstand über 330°	332,9	3240 (enthält 400 g Kontakt)
<u>Gesamtmenge</u>	<u>377,5</u>	<u>10550</u>

#### Kogasinbilanz:

Angewandt 4600 g

wiedergefunden 1200 g

verschwunden 3320 g = 72,3% des angewandten Kogasins

#### Paraffinbildung:

	g	g/Nochm $\text{CO} + \text{H}_2$
Aus Kogasin gebildet	3320	44,6
Aus Kotalysynthese	5520	74,4
<u>Gesamtbildung</u>	<u>8840</u>	<u>119,0</u>

Eisengehalt des Katalysators:

Vor der Reduktion: 380 g Fe, nach 398 Betriebsstunden: 370 g;  
Verlust 2,6 %

Versuch 1636, Vergleichsversuch 1637 bei Anwendung von hydriertem  
Schwerkogas als Anreicherung.

Angewandt: K 291 1+2 %  $K_2CO_3$  mit 578 g Fe-Gehalt in 4240 g hydriertem  
Schwerkogas (Sdp. 5' bis 270° bis 95' bis 332°, C-Gehalt  
2%) suspendiert in K.S.-Ölen 5 in 350 cm Schichthöhe  
eingefüllt.

Formierung und Syntheseverlauf:

In 2 Stunden wurde mit 200 l/h Stickstoffdurchgang bei 1 atm auf  
275° aufgestellt und nach Drucksteigerung auf 9 atm auf 300 l/h  
Wassergas von 10 atm angeheißt. Formierungsdauer 4 Stunden (96%  
CO-Umsatz). Temperaturerhöhung bis 34 Stunden auf 242°. Versuchs-  
dauer nur 33 Stunden, weil sich der Ofen mit Syntheseprodukten  
angefüllt hatte.

Verrechnete Ausbeute:

In Durchschnitt wurde bei 7,3 Kl/10 g Fe Wassergas 92,4 % CO-Umsatz  
erzielt und bei einem  $H_2$ -O-Verbrauch von 0,65 eine Ausbeute von  
136,5 Gesamt-Kl<sub>2</sub> und 24 g Wasser je Neben angewandtes  $CO+H_2$  ermittelt.

Praktische Ausbeute:

(33,5 Neben  $CO+H_2$ )

	g	g/Kobm $CO+H_2$
Gewichtszunahme der Suspension	3420	102
Aus der Vorlage: Öl und Benzol	580	17,3
A.K.-Benzol + Gasöl + Alkohole	550	16,8
Verwertbare Gesamtprodukte		136,1

Mothan wurde nicht gebildet.

Bilanz des Kohlenstoffumsatzes und der Paraffinbildung

Für die Aufarbeitung der Suspension wurde verwechselt statt Schwer-

benzin das niedriger und einheitlicher siedende Xylol verwendet.

Angewandt: 500 g Suspension  
 1400 g Xylol  
 150 g Tonsil  
 100 g Xylol zum Auswaschen

Es wurde bei 100° filtriert, wobei das meiste Xylol aus dem Filtrat verdampfte und wogegenugt wurde. Der Rest des Xylols wurde durch Normaldruckdestillation bis 180° weitgehend entfernt.

Die Vakuumdestillation des oberhalb 180° siedenden Rückstandes ergab:

Fraktion	g	g je 8660 g Susp.
180 - 275°	28,5	495
275 - 332°	130,0	2320
Rückstand über 332°	285,0	5100
Gesamtmenge	443,5	7915 (Rest 740 g Katalysator)

Kogasinbilanz: angewandt 4240 g  
 wiedergesunden 2320 g  
 verschwunden 1920 g = 45,3 % des angewandten Kogasins.

Paraffinbildung:

	g	g/Nebm CO+H <sub>2</sub>
Aus Kogasin gebildet	1920	57,2
Aus Totalsynthese	3180	95,0
Gesamtbildung	5100	152,5

Der Vergleich dieser Bilanz mit derjenigen von 1537 zeigt, daß das praktisch olefinfreie Kogasin mindestens ebenso stark zu Paraffin umgesetzt wird wie das stärker olefinhaltige.

Eisengehalt des Katalysators:

Vor der Formierung 570 g, nach der Synthese 470 g, scheinbarer Verlust 17,6 %.

1646

Vergleichsversuch zu 1633

Blindversuch über die thermische Beständigkeit von hydriertem Kogasin unter Synthesebedingungen in Abwesenheit von Synthesegas.

In einem Eisenaufoklaven von 500 ccm Inhalt wurden 200 g hydriertes Schwerkogasin mit 86 g paraffinfrei extrahiertem Katalysator aus Versuch 1633 in einer Atmosphäre von 2,5 atü Stickstoff (bei 20°) etwa 60 Stunden lang unter Schütteln auf 270° erhitzt. Der Druck stieg dabei auf 10,5 atü. Nach dem Abkühlen waren noch 1,5 atü Druck vorhanden.

Das Druckgas hatte vor und nach dem Versuch folgende Zusammensetzung:

	CO <sub>2</sub>	SkV	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	S-Zahl
vor	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	99,9	—
nach	4,3	1,0	0,2	0,0	7,4	0,4	86,7	4,0

Das Endgas roch stark nach Ammoniak und färbte Lackaus blau. Nutmapliche NH<sub>3</sub>-Bildung auf Grund der H<sub>2</sub>-Abnahme von 200 ccm = 37 % des angewandten H<sub>2</sub> = 400 mg NH<sub>3</sub>.

Für diese NH<sub>3</sub>-Bildung wurden 710 ccm H<sub>2</sub> verbraucht, im Restgas vorhanden waren noch 40 ccm H<sub>2</sub>, es mußten also durch Cracking 820 ccm H<sub>2</sub> gebildet worden sein. Unter Annahme, daß beim Cracken aus einem Mol Kogasin 1 Mol H<sub>2</sub> frei wird, errechnet sich die Menge des gecrackten Kogasins zu 6,7 g, das sind 3,35 % des angewandten Kogasins.

II. Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als flüssigem Medium

1) Syntheserversuch mit Tetralin als Anzeibest: Versuch 1640

Der Kontakt aus Versuch 1639 (siehe unter Abschnitt III), der sich auffallend leicht absetzte, wurde von Anzeibest dekantiert, mit 5730 g Tetralin aufgeschlämmt und mit 4 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (= 1% der angewandten 400 g Fe) nachalkalisiert. Das von den Henkelwerken - Müseldorf - bezogene Tetralin war bei 120° mit 10 Vol.-% Kobaltkatalysator zwecks Entgiftung vorbehandelt worden, es erwies sich als von vornherein



1647

6401

Kontaktgiftfrei.

Versuchsvorlauf: Der Syntheseveruch mit Wassergas wurde bei 11 atü 170 Stunden bei 224° mit einer Belastung von 7 NI/10 g Fe durchgeführt. Der CO-Umsatz hielt sich ohne Temperaturerhöhung konstant auf 90 %. Der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch zeigte zeitweise etwas höhere Werte als normal (Schwankung zwischen 0,6 und 0,95), woraus auf eine geringe Hydrierungsreaktion geschlossen werden könnte.

Aufarbeitung der Suspension nach der Synthese.

Die Aufarbeitung der sich sehr leicht absetzenden Suspension durch Filtration und Destillation ergab, daß das Tetralin nicht oder zu höchstens zu wenigen Prozenten an der Synthesereaktion teilgenommen hatte und auch nicht hydriert worden war; denn Siedeverhalten und Dichte schlossen das Vorhandensein größerer Mengen Dekalin aus. Es wird vermutet, daß sie unter den angewandten Versuchsbedingungen nachgewiesene Unangreifbarkeit des Tetralins für Wasserstoff ursächlich mit dessen nachgewiesener Passivität gegenüber synthetischen Aufbaureaktionen zusammenhängt.

Trotz dieses scheinbar negativen Versuchsergebnisses brachte der Versuch den Nachweis, daß Tetralin sich als inertes Medium für die Synthese im flüssigen Medium eignet. Die anfängliche Befürchtung, daß Tetralin durch die Restgase aus dem Reaktionsraum ausgetragen würde, traf bei der angewandten niederen Reaktionstemperatur nicht zu; die aus dem Restgas ausgeschiedenen Flüssigprodukte waren tetralinfrei. Die Paraffinbildung aus CO+H<sub>2</sub> wurde durch das Tetralin nicht beeinflusst. Es entstanden 64 g/100cm angewandtes CO+H<sub>2</sub> an oberhalb 320° siedenden Produkten.

Bei der Fe-Bestimmung nach der Synthese wurden 100% des angewandten Fe wiedergefunden.

2) Versuch 1646. Autoklavversuch mit Naphthalinzusatz.

Versuchsordnung: 106 g Kogasin, 53 g giftfreies Naphthalin, 40 g CO-untordruckformierter Normalkontakt (K 299, 2 x K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 500 cm Schüttelautoklav, elektrisch geheizt. Periodisches Aufpressen von ca. 30 atü Wassergas und Ablassen des Endgases nach



CO-Umsatz = 91,5 %;  $H_2/CO$ -Verbrauch = 0,64;  $CH_4$  = 0,0 %.

Bei 109 Betriebsstunden trat plötzlicher Abfall des Umsatzes auf 20% ein. Vielleicht war der Ofen zu voll, Diphenylkreislaufstörungen usw. Deshalb wurde ein Teil der Suspension entleert, wiederaufgeholt, kein Umsatz, neuer Kontakt hinzugefügt (aus 1645), guter Umsatz, aber starke Methanbildung bis 55 g/Nohm  $CO+H_2$ !), Ursache war Bildung einer trockenen Kontaktschicht, also Gasphasensynthese. Versuch abgestellt nach 104 Stunden.

Ergebnis: Naphthalin scheint die CO-Hydrierung nicht zu behindern, wird auch nur in Spuren mit dem Festgas angetragen. Reaktionsbeteiligung unter den angewandten milden Bedingungen kaum nachweisbar. (Endgültiges Urteil erst bei Anwendung höherer Drücke möglich).

Vakuumdestillation der kontaktfreien gebrauchten Anreizefflüssigkeit ergab, daß nicht nur das Naphthalin, sondern auch das Kogasin kaum angegriffen waren. Auffallend gering war trotz der hohen Alkalität die geringe Bildung von nur 21 g/Nohm  $CO+H_2$  an oberhalb 320° siedenden Produkten, sowie deren niedere Schmelztemperaturen:

Fraktion:	g/Nohm $CO+H_2$
330 - 420°	5,1 Steckpunkt + 12°
420 - 450°	3,4 salbenart. Erstarrungspkt. 55°
> 450°	11,6 klebrig, Erstarrungspkt. 83°

Die Produkte oberhalb 320° sind jedenfalls in ihrer Beschaffenheit durch die Gegenwart des Naphthalins bei der Synthese beeinflusst worden.

#### Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit Tetralin und Naphthalin

Von den beiden untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen hat sich das Tetralin als Anreizefflüssigkeit bewährt. Es wird praktisch nicht angegriffen und beeinflusst den Syntheseverlauf nicht, so daß u.a. eine unveränderte Paraffinbildung aus  $CO+H_2$  festgestellt wurde. Naphthalin dagegen beeinflusste den Syntheseverlauf in dem Sinne, daß fast kein Paraffin mehr gebildet wurde. Außerdem trat sehr bald Störung der Synthese,

verbunden mit Aktivitätsabfall ein. Ob die Ursache hierfür in Naphthalin zu suchen ist oder technischer Art war, konnte nicht eindeutig ermittelt werden.

### III. Kohlenoxydformierung im flüssigen Medium.

#### 1) Trägerfreier Katalysator, Einfluss des CO-Druckes bei der Formierung

Diese Versuche wurden veranlaßt durch die günstigen Ergebnisse der CO-Unterdruckformierung bei der Gasphasensynthese. Von der Anwendung von Unterdruck bei der Formierung im flüssigen Medium mußte wegen der selbstverständlichen Gefahr des Herausdestillierens des Kogasins aus dem Syntheseraum abgesehen werden. Selbst die Formierung bei Normaldruck erschien aus diesem Grunde noch unausführbar. Es wurde deshalb bei der Formierung mit schwachem Überdruck gearbeitet. Daß ein schwacher Überdruck an Kohlenoxyd im Gegensatz zur Formierung in der Gasphase sogar die günstigste Bedingung bei der Formierung im flüssigen Medium darstellt, geht aus der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihe über den Einfluß des CO-Druckes hervor.

#### Versuch 1639: CO-Formierung eines trägerfreien Katalysators bei 2 atü.

Versuchsanordnung: 465 g Fe (K 291, 1 %  $K_2CO_3$ ) in 5000 ccm Schwerkogasinsuspension im F.F.-Ofen 5 in 3,5 m Schichthöhe.

Formierung: Unter Aufwirbeln mit 100 l/h Stickstoff bei 1 atü auf 200° aufheizt und auf 200 l/h Kohlenoxyd von 2 atü umgestellt.

Formierungsverlauf:

Tafel I

End

Zeit Minuten	Temperatur °C	Endgas-CO <sub>2</sub>
		24
15	250	16
30	250	10
45	260	14,5
60	264	17,0
75	264	18,4
90	265	19,5
150	265	22,0
240	270	16,6
270	269	15,0
330	267	14,3
420	272	16,6
450	275	20,4
480	280	12,6
540	280	

Es sind 2  $\text{CO}_2$ -Maxima zu erkennen, das 3. bei 480 Minuten scheint nur durch die erhöhte Temperatur bedingt, die deshalb angewandt wurde, weil uns die relative  $\text{CO}_2$ -Bildung an sich zu gering erschien.

Die Überschlagsrechnung zeigt jedoch, daß die in 9 Stunden gebildete Kohlensäure, falls sie nur aus Fe-Reduktion und Carbidierung stammt, auf etwa 80 - 90 %ige Umwandlung des eingesetzten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_3\text{C}$  schliessen läßt.

#### Inbetriebnahme mit Wassergas:

Nach 9-stündiger Formierungsdauer wurde nach Senken der Temperatur auf  $198^\circ$  das  $\text{CO}$  durch Wassergas von 10 atü ersetzt. Bei etwa 7,5 NI/10 g Fe-Belastung trat bereits bei  $200^\circ$  merkliche Reaktion ein. Durch Steigern der Temperatur auf  $219^\circ$  innerhalb 15 Stunden stieg der  $\text{CO}$ -Umsatz auf 87%. Nach Durchschreiten eines Temperaturmaximums von  $225^\circ$  bei 20 Stunden konnte die Temperatur auf  $212^\circ$  gesenkt werden, ohne daß der  $\text{CO}$ -Umsatz von 88% sich änderte. Bei 33 Betriebsstunden wurde abgestellt, um mit dem so formierten Katalysator einen Versuch mit Tetralin als Anprobeßl durchzuführen (Versuch 1640).

Die Untersuchung des Fe-Gehaltes der Suspension ergab trotz  $\text{CO}$ -Formierung nur einen scheinbaren Fe-Schwund von 8%.

Versuch 1641 und 1642: Zur Ermittlung des optimalen  $\text{CO}$ -Druckes bei der Formierung in flüssigen Medium wurde je eine Formierung bei 1 atü (Versuch 1642) und bei 10 atü (Versuch 1641) durchgeführt. 1 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (K 291).

Tafel 2: Formierungsverlauf bei 1 und 10 atü  $\text{CO}$ -Druck:

1642 1 atü 4,5 NI/10 g Fe			1641, 10 atü 4,7 NI/10 g Fe		
Zeit Stdn.	Temp. °C	$\text{CO}_2$ %	Zeit Stdn.	Temp. °C	$\text{CO}_2$ %
0			0	130	13,0
1	230	14,2	1	205	3,6
2	265	6,0	2	228	5,7
3	275	13,1	3	270	11,0
5	273	13,1	5	270	13,8
6	272	15,6	6	270	12,8
8	272	13,2	8	270	11,8
10	272	11,3	10	274	10,6
15	272	6,0	15	274	8,0
19	271	4,2	20	274	8,0
					6,2

Syntheseverlauf im Einstufenverfahren:

Beide Versuche wurden zunächst einstufig betrieben mit Wassergas bei 10 atü mit folgendem Ergebnis:

Tafel 3

Stdn.	1642			1641		
	Temp. °C	Belastung NL/10g Fe	CO-Umsatz %	Temp. °C	Belastung NL/10g Fe	CO-Umsatz %
3	197	5,5	0	194	5,0	0
15	220	5,0	45	232	7,1	88
20	221	6,6	91	231	8,0	94
40	219	6,5	85	219	7,0	92
60	224	6,0	78	220	6,7	87
80	228	6,2	85	222	7,2	88
100	abgestellt			221	7,0	89
140				222	8,4	89

Als Ergebnis der Formierungsversuche kann festgestellt werden, daß die Formierung bei 1 atü weniger wirksam ist als bei 2 (Versuch 1639) oder 10 atü. Bisher scheint es, als ob die Formierung mit 2 atü CO am wirksamsten ist.

2-Stufenversuch:

Versuchsanordnung: Das Endgas des Ofens 2 (Versuch 1642) wurde nach Abkühlung auf 15 ° ohne Entspannung durch Ofen 5 (Versuch 1641) geleitet und ein 70-stündiger 2-Stufenversuch damit durchgeführt.

Ergebnis:

> Tafel 4: 2-Stufenversuch im flüssigen Medium mit Wassergas (1,28 H<sub>2</sub>/1 CO) bei 10 atü.

Betr.- Stdn.	Temperatur °C		R.G.I.+ II.Stufe NL/L	Belastg. I.+II.St. NL/10g Fe	CO-Umsatz %		H <sub>2</sub> /CO-Br. I.+II. Stufe	OH <sub>2</sub> g/100m Co+H <sub>2</sub>
	1.Stufe 1642	2.Stufe 1642			I.St.	I.+II.		
8	228	225	36	5,7	69	96,2	0,72	147
14	228	224	58	8,0	49	89,5	0,75	143
31	235	232	34	5,6	52	95,5	0,70	145
52	239	237	105	20,5	50	91,8	0,89	156
63	240	236	101	19,8	51	93,0	0,88	157

Bereits bei der im flüssigen Medium üblichen Raumeschwindigkeit von 34 = 58 (jedoch auf den Gesamtraum beider Stufen bezogen) stieg mit dem rd. 1,28 H<sub>2</sub> auf 1 CO enthaltenden Wassergas das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis von 0,65 auf 0,73 und die Ausbeute an Flüssigprodukten von 138 auf 145 g (Methan wurde nicht gebildet). Durch Erhöhen der R.G. auf 75 stellte sich der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch auf 0,83 und bei der R.G. 103 auf 0,89, wobei 156 g/Hobm CO+H<sub>2</sub> Flüssigprodukte und Gasol gebildet wurden.

Mit diesem Versuch ist ein Weg angedeutet, selbst unter Anwendung des trägerfreien Kontaktes auch mit Wassergas bei der Flüssigphasensynthese zu annehmbarer Ausbeute zu gelangen. Das aus der R.G.- und der Kubikmeterausbeute errechnete Ausbringen beträgt hierbei bis zu 3,3 Tagestonnen verwertbare Produkte je 10 cbm Kontaktraum.

#### Anmerkung betr. Kontaktsedimentation.

Bei allen 3 Versuchen mit Flüssigphasen-CO-formierten Kontakt wurde im Gegensatz zu anderen Formierungsarten eine rasche und vollständige Abscheidung des Kontaktes aus der Suspension nach der Synthese beobachtet. Durch Stehenlassen der Suspension bei 100° wurde so die flüssige Phase als hellgelbes Paraffin gewonnen.

#### 3) Versuch 1643, Formierungsversuch des Kieselgurkontaktes Ho 38 mit CO bei 2 atü.

Versuchszweck: Feststellung, ob das Wasserbildungsvermögen dieses Trägerkontaktes nach der an trägerfreien Kontakten bewährten CO-Formierung im flüssigen Medium erhalten bleibt, um gegebenenfalls den beabsichtigten Dauerversuch im 120-Liter-Synthesofen (F.P.-Ofen 4) mit wasserstoffreichem Synthesegas durchführen zu können.

Das Ergebnis des Versuchs 1643 war negativ:

1. mißlang trotz einwandfreier Bedingungen die CO-Formierung (1. Maximum 9,8% CO<sub>2</sub>, 2. Maximum 5% CO<sub>2</sub>).
2. mußte infolgedessen die Synthesetemperatur bis 272° erhöht werden, um 85 % CO-Umsatz zu erzielen (gewissermaßen Nachformierung mit Wassergas).
3. lag das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis trotz niederen CO-Umsatzes

bei 0,66 - 0,72 und

4. betrug die  $\text{CH}_4$ -Bildung je nach  $\text{CO}$ -Umsatz zwischen 8 und 15 % der verwertbaren Produkte.

Eine Erklärung des Misserfolges ist vielleicht dadurch gegeben, daß infolge des geringen  $\text{Co}$ -Gehaltes des Kontaktes nur  $1/3$  des Eisengehaltes in der Suspension angewandt werden konnte und die Belastung des Eisens mit  $\text{CO}$  bzw. Wassergas zur Verhinderung der Sedimentation doppelt so hoch gehalten werden mußte wie beim Normalkontakt, wozu Laufgeschwindigkeiten von 30 - 40 angewandt wurden.

Zur Schluß des 70-stündigen Versuchs wurde die R.C. auf 90 erhöht. Es konnte hierbei erwartungsgemäß ein Anstieg des  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses auf 0,92 festgestellt werden (249°, 42 %  $\text{CO}$ -Umsatz).

#### IV. Syntheseversuche chemisch in der Gasphase unterdrückter Formierter Katalysatoren.

##### 1) Versuch 1544, Syntheseversuch mit in der Gasphase $\text{CO}$ -unterdrücktem Dolomit- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kontakt.

Der Versuchszweck war derselbe wie bei Versuch 1543. Es wurde jedoch ein bereits in der Gasphase mit  $\text{CO}$  von 0,1 atm formierter Kontakt (R.C.S.-Zufluß; 1 %  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , Sogardierung 0,12, vgl. entspr. Bericht Dr. Fischerburg) angewandt. Die verwendete Suspension des unter  $\text{CO}_2$  in der Gasphase in Gegenwart von Schwefelwasserstoff formierten Kontaktes enthält etwa 5 %  $\text{Fe}$ .

Versuchverlauf: Bei einer Gasbelastung von etwa 9  $\text{H}_2/10$   $\text{CO}$  trat bereits bei 195° Reaktion auf. Bei 207° (15 Stunden) wurden 66,5 %  $\text{CO}$ -Umsatz erzielt. Dieser stieg auf 82,5 bei 214° (35 Stdn.) und auf 87% bei 228° (6 Stunden).

Ergebnisse: Abgesehen von der niedrigen Anfangstemperatur, die jedoch nicht gehalten werden konnte, brachte der Versuch keinerlei Ergebnisse in erwarteter Richtung.

So lag das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis nicht über 0,64 (R.C. 35), während die Methanbildung mit  $\approx 10\%$  der verwertbaren Produkte sehr hoch war.

hohe  
Sicht Methanbildung; voranschaulicht  
eht sehr klar den Einfluß des



Alkaligehaltes auf die  $C_2H_4$ -Bildung auch bei Trägerkontakten. Diese betrug nämlich bei derselben Kontakttype, die jedoch mit 3%  $K_2CO_3$  alkalisiert war, im Versuch 1630 bei der P.P.-Synthese mit Wassergas nur 3% der verwertbaren Produkte.

2) Versuch 1645, Synthese in flüssigen Medium mit in der Gasphase CO-Unterdruckformierten trägerfreien Normalkontakt (K. 299, 2%  $K_2CO_3$ )

Synthesetemperatur  $230^\circ$ , infolgedessen kein Vorteil dieser Formierungsweise gegenüber der Flüssigphasenformierung. Gesamtbetriebsdauer 301 Stunden. Ab 88 Stdn. Zusatz von 5, später 10 und 15% Acetylen zum Wassergas: Keine Schädigung des Kontaktes, vollständiger Umsatz des Acetylen, vermehrter Wasserstoffverbrauch für Hydrierung, jedoch keine vermehrte Acetylenbildung. Hauptsächliches Umwandlungsprodukt des Acetylen anscheinend in Benzol.

Vollständige Auswertung war nicht möglich, weil keine Benzolbestimmung gemacht wurde. Die durch Absinkenlassen in der Wärme vom Kontakt befreite Suspension (301 Stdn. Synthesebetrieb) wurde durch Vakuumdestillation zerlegt. Werte in g/Kobal angewandtes  $CO+H_2$ :

Leichtöl bis $280^\circ$	18,5
280 - $330^\circ$	59,5
330 - $420^\circ$	26,2
420°	49,3
	149,3
Angewandtes Kobal	63,0 (280 - $330^\circ$ )
Neugebildete Produkte	81,3, ohne Benzol u. Gasol
Angewandtes $C_2H_2$	28,8
Berechnetes Gesamt- $OH_2$	104,0 aus $CO$ -Umsatz <sup>x)</sup>
Summe	132,8
gefunden	81,3
Fehlbetrag	51,5 (Benzol, Gasol)

x) In der Gasbilanz mußte die Tatsache berücksichtigt werden, daß während des Acetylenversuches die Wasserbildung auf 2 - 3 g zurückging. Setzte man dementsprechend die Synthesereaktion als fast reine  $CO_2$ -Synthese ein, so verblieb je Mol.  $C_2H_2$  etwa 0,8 Mol.  $H_2$ , die für die Acetylenhydrierung verbraucht wurden.

Es wäre natürlich auch denkbar, daß die verminderte Wasserbildung auf starke Alkoholbildung zurückzuführen wäre.

Der Fehlbetrag von 51,5 g ist noch ungeklärt, weil keine Benzinbestimmung gemacht wurde. Die erfaßten Produkte besitzen den unangenehmen Geruch von Acetylenpolymerisaten. Ihre physikalische Beschaffenheit unterscheidet sich nicht von derjenigen der normalen F.F.-Wassergasprodukte.

#### V. Inbetriebnahme durch Wasserstoffbehandlung im flüssigen Medium.

Versuch 1648: Zum Vergleich mit den guten Ergebnissen der CO-Formierung wurde ein Versuch mit Wasserstoffbehandlung des Grünkorns durchgeführt.

Bedingungen: 230 g Fe (K 291, 2 %  $K_2CO_3$ ) in 5000 ccm Suspension 3 m Schichthöhe. 150 l/h Wasserstoff bei 250° und 7 atü 5 Stunden einwirken lassen. Kontaktschlamm bereits nach 30 Minuten und 231° schwarz. Temperatur auf 200° gesenkt und auf 200 l/h Wassergas von 10 atü umgestellt.

#### Syntheseverlauf und Ergebnis:

Bei 200° kaum Umsatz. Erst bei 250° nach 20 Stunden 90% CO-Umsatz erreicht. Keine Temperatursenkung möglich, jedoch Umsatz konstant bei 250°.  $H_2/CO$ -Verbrauch normal (0,65), keine  $CH_4$ -Bildung. Nach 260 Stdn. abgestellt.

Ergebnis: Bei diesem Versuch war die  $H_2$ -Behandlung ungünstiger als CO- oder Wassergasdruckformierung.

#### VI. Syntheseverversuche mit wasserstoffreichem Synthesegas im geraden Gasdurchgang.

##### 1) Formieren mit $H_2$ -reichem Synthesegas im flüssigen Medium.

Versuch 1649: (23.2. bis 3.3.1944)

Der Zweck des Versuches war, diejenigen Bedingungen bzw. das Gas zu erproben, das für den 120-liter-Ofen unbeschränkt zur Verfügung stehen

würde und gleichzeitig festzustellen, ob ein Versuch mit dem 8 obm-Ofen der Anlage 200 vor Fertigstellung der Gasreinigungsanlage allein unter Verwendung des feingereinigten Synthesegases aus dem Betrieb möglich ist.

Katalysator und Formierung: Es wurde der trägerfreie Katalysator 291 verwendet, der 1%  $K_2CO_3$  enthielt und mit 2%  $K_2CO_3$  vor der Formierung nachalkalisiert wurde. Die Formierung wurde im flüssigen Medium (F.P.-Ofen 5) nach dem Aufheizen der Suspension auf 250° im  $H_2$ -Strom von 1 atü bei 270° mit der Raumgeschwindigkeit 80 mit  $CO_2$ -haltigem (9,5%  $CO_2$ ) wasserstoffreichem Synthesegas durchgeführt und war nach 12 Stunden beendet.

Syntheseverlauf: Die Synthesetemperatur konnte auf 229° gesenkt und während des 200 stündigen Betriebes gehalten werden bei 90%  $CO$ -Umsatz und 7 NL/10 g Fe Gasbelastung sowie 11 atü Gasdruck. Das  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis durchlief nach 20 Stunden ein Maximum von 1,1 und fiel nach 200 Stunden auf 0,65 ab. Unter diesen Bedingungen wurden zwischen 104 und 112 g/100m  $CO+H_2$  an verwertbaren Produkten gebildet. Methan entstand nicht. Infolge Verstopfung der Endgasleitung durch Kontaktschlamm wurde der Versuch mit 211 Stunden abgebrochen.

Ergebnis: Formierung und Synthese mit wasserstoffreichem Synthesegas im flüssigen Medium ist unter den beim Wassergas bewährten Bedingungen unter Inkaufnahme einer geringeren Ausbeute durchführbar. Die Methanbildung wurde durch genügend hohe Alkalisierung des Katalysators unterdrückt.

Versuch 1653: Verwendung von nicht gereinigtem Kogasin als Anreibeöl.

Der Versuch diente zur Feststellung, ob auf die bisher geübte Reinigung des Kogasins als Anreibeöl verzichtet werden kann. In allen bisherigen Versuchen war das als Anreibeöl vorgesehene Schwerekogasin durch Erwärmen mit ca. 10% frischreduzierten Kobaltkatalysator während 5 Stunden auf 140° einer Vorbehandlung zur Entfernung etwaiger Kontaktgifte unterworfen worden. Der vorliegende Versuch diente zur Ermittlung der Notwendigkeit dieser Maßnahme.

Katalysator, Versuchsanordnungen, Formieranr.

Die 200 g Fe entsprechende Menge des 2%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthaltenden normalen, trägerfreien Katalysators 308 wurden mit direkt dem Betrieb entnommene Schwerkohgasin vermahlen und danach in insgesamt 3000 g Schwerkohgasin, das also nicht vorherbehandelt war, aufgeschlämmt in Syntheseeofen V im  $\text{H}_2$ -Strom von 100 l/min. bei 1 atü aufgeheizt. Bei 250° wurde auf 10 atü  $\text{H}_2$ -reiches Synthesegas umgestellt und hiermit bei 250° mit 7,9 ml/10 g Fe formiert. Die Formierung war nach 12-stündiger Einwirkung beendet.

Syntheseverlauf: Bei 10 atü Gasdruck und einer Belastung von 9 ml Synthesegas je 10 g Fe konnte die Temperatur auf 235° erhöht werden. Nach 60 Betriebsstunden sank der  $\text{CO}$ -Umsatz von anfangs 91% langsam aber stetig bis auf 58% bei 300 Stunden trotz Erhöhen der Synthesetemperatur auf 242°. Methanbildung trat nicht auf. Der  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauch verhielt sich infolge des niedrigen Umsatzes zwischen 0,9 und 1,3.

Ergebnis: Dem Versuch mußte man entnehmen, daß eine Reinigung des Kohgasins wie bisher üblich zweckmäßig ist, zum mindesten solange die Möglichkeit der Verunreinigung durch nicht aus der Synthese stammenden Elemente ausgeschaltet ist. Allein mit dem während des Versuchs öfters auftretenden Temperaturrückwärtigen um mehrere Grad wird man jedenfalls den schnellen Wirksamkeitsabfall des Katalysators nicht erklären dürfen.

Versuch 1654: Formierung mit  $\text{CO}_2$ -freiem Synthesegas.

Angeregt durch die bei der Gasphasensynthese gemachten Erfahrungen über die günstige Wirkung der vorherigen Entnahme des Kohlendioxids aus dem Formierungsgas führten wir einen Formierungsversuch mit wasserstoffreichem Synthesegas durch, aus welchem der ca. 7,9% betragende  $\text{CO}_2$ -Gehalt restlos entfernt wurde. Die Bedingungen waren im übrigen normal gehalten:

Aufheizen im  $\text{H}_2$ -Strom von 1 atü, bei 240° auf  $\text{CO}_2$ -freies  $\text{H}_2$ -reiches Synthesegas von 10 atü umgestellt. Formieren bei 270° mit 11 Liter Belastung je 10 g Fe. Formierung nach 10 Stunden offensichtlich beendet, wobei das Maximum von 22%  $\text{CO}_2$  im Endgas erreicht wurde.

Syntheseverlauf: Mit 22 Betr.-Stunden wurde die  $\text{CO}_2$ -Fische ausgeschaltet und mit dem  $\text{CO}_2$ -haltigen Synthesegas weiter betrieben. Die

Endgas-CO<sub>2</sub> stieg hierbei auf 29-30%. Bei einem H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis von 0,98 (zwischen 0,76 und 1,27 schwankend) und rund 90% CO-Umsatz wurden ohne Methanbildung über 180 Betriebsstunden bei einer Synthesetemperatur von konstant 230° durchschnittlich 114 g/Normal Reingas an verwertbaren Kohlenwasserstoffen gebildet. Von 170 Stunden an war ein schwacher Aktivitätsabfall zu beobachten. Die Gasbelastung wurde auf 6 l/10 g Fe gehalten.

Ergebnis: Durch Formieren mit CO-freiem Synthesegas wird die Wirksamkeit des Katalysators nicht sichtbar gesteigert. Es scheint demnach nicht erforderlich, beim Formieren mit Synthesegas im flüssigen Medium die CO<sub>2</sub> vorher zu entfernen.

2) Formieren mit Kohlenoxyd von 2 atü im flüssigen Medium.

Versuch 1650: Trägerfreier Normalkontakt.

Katalysator, Formierung:

Die 390 g Fe entsprechende Kontaktmenge des 2% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltenden Katalysators 299 wurde in 3550 g Schwerkogasin aufgeschlämmt im F.P.-Ofen II in 4 m Schichthöhe nach dem Aufheizen im Stickstoffstrom von 1 atü (100 ltr/h) von 230° an mit ca. 170 l/h. CO bei 2 atü behandelt und die Temperatur bis auf 265° gesteigert. Die CO<sub>2</sub>-Werte des Endgases waren: 20 % bei 230°, 5 - 8% von 2 bis 6 Stdn. bei 230 - 260°, von 7 - 10 Stdn. anstieg auf 17 %, dann allmählich Abfall auf 8 % bis 18. Stunde bei konstant 260°.

Syntheseverlauf: Nach Temperatursenkung auf 203° wurde auf 6 l/h Synthesegas von 10 atü umgestellt und, da der Umsatz noch gering war, die Temperatur auf 225° erhöht. Nach wenigen Stunden wurde das CO zu etwa 96 % umgesetzt.

Bei einer mittleren Raumbeschwindigkeit von 50 hielt sich bei gleichbleibender Temperatur der CO-Umsatz 300 Stunden über 90%. Der H<sub>2</sub>-CO-Verbrauch lag nach dem anfänglichen Absinken von 1,2 bei 0,7 bis 0,8 und stieg bei zwischengeschalteten Überlastungsversuchen, wobei Raumbeschwindigkeiten bis 120 angewandt wurden, bis 1,2 an.

Der Katalysator bildete sehr viel fast weisses Paraffin, das sich nach der Herausnahme der Suspension aus dem Synthesofen (nach

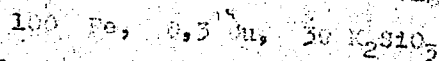
600 Betriebsstunden) in der Mitte von selbst vom Katalysator rasch trennte.

Versuch 1651: Wiederholung von Versuch 1650

Dieser Versuch erwies die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von 1650. Katalysator, Formierung und Betriebsbedingungen waren dieselben. Das  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis lag bei 0,72 bei 95 - 98 %  $CO$ -Umsatz. Hierbei wurden 110 - 115 g/Kont. reines an verwertbaren Produkten gebildet. Methan entstand nicht. Nach 130 Stunden wurde der Versuch abgebrochen.

Versuch 1652: Wasserglaskatalysator (16.3. - 4.4.1944)

In Nacharbeit eines Patentes der Metallgesellschaft (D.R.P. 742376), nach welchem durch starken Wasserglassatz die Methanbildung stark vermindert werden soll, wurde u.a. ein Katalysator hergestellt, der nach dem Füllen mit Forminidrat und Auswaschen mit 3%  $K_2SiO_3$  angefeuchtet wurde. Der Katalysator (K302) hatte folgende Zusammensetzung:



Das Korn war hart.

In der Gasphasen-Normaldruckprüfung bei  $240^\circ$  mit 0,4 ltr.  $CO$ -freiem,  $N_2$ -reichem Synthesegas betrieben, zeigte er ein schnelles Auspringen der Aktivität (27 % Kontraktion nach 5 Stunden), die aber nach 150 Stunden bereits auf 15 % Kontr. abgesunken war.

In die Flüssigphasensynthese wurde dieser Katalysator mit dem Zweck eingesetzt, das Verhalten eines in milden Korn (durch das Wasserglas) besonders hoch aktivierten Katalysators mit Bezug auf Methanbildung, Paraffinbildung und  $H_2/CO$ -Verbrauch zu untersuchen. Dieser Katalysator hatte nämlich bei der Normaldrucksynthese in der Gasphase unter Normalbedingungen: 4 NL Wassergas / 10 g Fe, 10 atü,  $245^\circ$  (Versuch 1163) 6,8  $H_2$  auf 1  $CO$  umgesetzt.

Formierung: Der in Schwarkogeln genannte Katalysator wurde in 7 Liter Synthesegas in  $N_2$ -...-... nach dem Aufheizen im Stickstoffstrom von 1 atü auf  $240^\circ$  mit 3 NL / 10 g Fe Kohlenoxid von 2 atü bei  $265 - 270^\circ$  formiert. Gesamtdauer der Formierung 20 Stunden. Die absolute Höhe des Endgases -  $CO_2$  - Gehaltes war bedeutend niedriger als bei der  $CO$ -Formierung von Normalkontakt. Die Maxima und Minima hatten folgende Werte: in %: 10,4 - 7 - 3 - 0,3.

Syntheseverhalten: Über die Gesamtlaufzeit von 450 Stunden hielt sich das  $H_2/CO$ -Verbrauchverhältnis zwischen 1,1 und 1,25 bei Raumgeschwindigkeiten von stündlich 50 bis 70 NL je Liter Kontaktreaktor und etwa 30 %  $CO$ -Umsatz. Die Synthesetemperatur lag zwischen 232 und 240°. Methan wurde keines oder zeitweise nur in Spuren gebildet. Die Ausbeute an verwertbaren Produkten wurde zu 114 bis 120 g/leber  $CO+H_2$  errechnet. Es entstand sichtlich sehr viel Paraffin.

Nach der Formierung war mit  $H_2$ -reicher Synthesegas eine Endgasanalyse erreicht worden, aus der sich bei 71 %  $CO$ -Umsatz ein  $H_2/CO$ -Verbrauch von 2,66 errechnete. Offenbar handelte es sich dabei um Wasserstoffüberschussverbrauch für die Carbihydrisierung; denn die 4 Stunden später gemessene Analyse zeigte, allerdings bei 93 %  $CO$ -Umsatz, nur ein  $H_2/CO$ -Verbrauch von 1,12.

2-Stufenversuch: Ein zwischen 95 und 100 Betr.-Stunden durchgeführter 2-Stufenversuch mit einer, bezogen auf beide Stufen, Raumgeschwindigkeit von 157 brachte bei allerdings nur 50 %  $CO$ -Umsatz eine Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses auf 1,72.

Ergebnis des Versuchs 1552: Der Wasserglaskatalysator benötigt wegen seiner etwas geringeren Aktivität eine um 3° höhere Synthesetemperatur als der Normalkontakt. Der Reaktionsverlauf geht etwas stärker über Wasser. Er erscheint jedenfalls für die Synthese in flüssiger Medien geeignet.

VII. Syntheseversuch im 12,5-Liter-Ofen nach Formieren mit wasserstoffreicherem Synthesegas. Rotaschabfiltration während der Synthese. Versuch 1655.

Versuchsordnung: 4 000 g  $Co$  enthaltender Normalkontakt (K 308 2 %  $H_2O_3$ ) in 45 Liter Kogasin suspendiert, Schichthöhe im Ofen 240 cm.

Formierung: Suspension im Ofen auf 260° innerhalb von 5 Stdn. aufgeheizt bei 2 300 NL Synthesegasdurchgang. Druck anfangs 1 atü, bei Erreichen der Formierungstemperatur auf 3 atü gesteigert.

Nach 11 Stunden trat technische Störung durch Platzen des Wasserstandslasses am Tauchkühler ein, wodurch die Temperatur unbeabsichtigt gesenkt wurde. Die Formierung unterbrochen wurde.

Nach 20 Stunden wurde die Formierung als beendet angesehen. Gasumsatz am Ende der Formierung bei 260° Und R.G. 88:

	$\text{H}_2$	SKW	CO	$\text{H}_2$	KW	$\text{V}_2$	$\text{C}_2$
Synthesegas	9,0	0,0	27,3	53,9	0,5	9,1	—
Endgas	30,6	1,0	3,5	51,7	1,2	12,0	1,88
Kontr. 41 %	18,1	0,6	2,1	30,4	0,7	7,1	
Veränderg. $\pm$	9,1	+0,6	-25,2	-23,5	+0,2		

% CO-Verbrauch für  $\text{CO}_2 = 9,1$   
 $\text{CH}_2 = 16,1 = 100,5 \text{ g/Nachm} = 124 \text{ g/Nachm CO+H}_2$   
 $\text{H}_2\text{O} = 7,0$

CO-Umsatz = 92 %,  $\text{H}_2/\text{CO-Verbrauch} = 0,93$   
 $\text{CH}_4$ -Bildung = 0,0, R.G. = 88.

Synthesebetrieb: Vermutlich wegen der gestörten Formierung war Temperatursenkung nicht unter 235° möglich.

Bis 14 $\frac{1}{2}$  Stunden fiel der CO-Umsatz ab von 90 auf 75 % infolge auftretender Undichtigkeit in der Endgasleitung vor der Entspannung. Der Ofen wurde entleert, die Suspension hatte um 30 Liter abgenommen. Auf der Gasverteilerfritte befand sich noch sehr viel nicht formierter brauner Kontaktschlamm.

Der Kontakt wurde wieder eingefüllt in 65 Liter Suspension. Bei 230° war noch wenig Umsatz. Deshalb wurde eine Nachformierung bei 265° durchgeführt bis 170 Betr.-Stunden.

Rotaschabfiltration mit Suspensionsumlauf von 215 - 225 Stunden:

Es wurden 2 Liter/Stunde abfiltriert. Filtrat Paraffinhaltig, anfangs schwarz (Glückstand 0,219 %) wurde im Verlaufe der Filtration heller. Von 237 - 241 Stunden wurden 5 Ltr./Stda. abfiltriert, (Fe-Gehalt des Filtrats 0,16 %).

Das Ergebnis der Filtrierversuche war nicht befriedigend im Vergleich zu früheren (vgl. Bericht II). Der Austrag an Kontaksubstanz war noch zu hoch. Bei längerem Dauerbetrieb, der aber wegen des Fehlens einer kontinuierlich arbeitenden Nachfüllvorrichtung nicht durchgeführt wurde, wäre vermutlich mit weniger Fe-haltigem Filtrat zu rechnen gewesen.

Wasserbildungsreaktion: Bei 264 Betr.-Stunden waren 15 Liter Schwerkogasien, in welchem 40 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gelöst wurden, in den Synthes-



raum nachgefüllt worden. Zunächst ging der CO-Umsatz auf 55 % zurück trotz der hohen Synthesetemperatur von 265°. H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch lag um 1,2.

Bei 290 Betr.-Stunden trat nun plötzlich bei unveränderten Bedingungen (260° R.G., 100) Umschlag der Synthesereaktion auf Wasserbildung ein, wie folgende beiden bei 292 und 294 Betr.-Stunden gezogene Analysenbeispiele beweisen:

Umsatz bei 292 Betr.-Stunden:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Synthesegas	9,5	0,0	26,7	55,1	0,5	7,8	—
Analys	24,9	1,0	10,0	57,4	0,0	23,2	1,9
50% Kontr.	12,45	0,5	5,0	18,7	0,4	14,1	—
Veränderung ±	+ 2,95	+ 0,5	- 21,7	- 36,4	—	—	—
CO-Verbrauch für:	CO <sub>2</sub> = 2,55	—	—	—	—	—	—
	CH <sub>2</sub> = 19,75	—	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> O = 15,0	—	—	—	—	—	—
				119,5 g/ncbm			146 g/ncbm CO/H <sub>2</sub>

CO-Umsatz = 81,3 % H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch = 1,66.

Umsatz bei 294 Betr.-Stunden:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Synthesegas	2,2	0,0	37,3	54,9	0,5	7,7	—
Analys	33,0	1,7	10,2	36,4	0,0	26,1	1,8
51% Kontr.	12,2	0,65	5,0	17,2	0,4	12,3	—
Veränderung ±	+ 3,0	+ 0,65	- 22,3	- 37,1	—	—	—
CO-Verbrauch für:	CO <sub>2</sub> = 3,0	—	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> O = 12,3	—	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> O = 15,3	—	—	—	—	—	—
				122,5 g/ncbm			146 g/ncbm CO/H <sub>2</sub>

CO-Umsatz = 82 % H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch 1,66.

Nach 8 Stunden, innerhalb deren mehrere derartige Analysen erhalten wurden, sank das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis innerhalb von 20 Stunden auf 1,2 ab und hielt sich bei einer mittleren R.G. von etwa 80 bis zum Schluss des Versuchs bei 540 Stunden. Der Effekt war also nur vorübergehend. Auffallend ist der hohe Stickstoffwert in der Endgasanalyse, der eine noch höhere Kontraktion bedeutet, als sie für die Berechnung eingesetzt wurde. Selbst Analysenfehler ausgeschlossen erscheinen - es würden zwischen diesen Analysen mit den selben Gerät und Sauerstoff-Synthesegas- und Endgasanalysen anderer Versuche durchgeführt,



150 g Flüssigprodukte sind jedenfalls schon mit geringem Kreislaufverhältnis ohne weiteres zu erzielen.

**Tafel 5:** Versuch 1656, Kreislauf mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas im flüssigen Medium bei 12 atü trägerfreier Kontakt.

Betriebs- Stdn.	Kreislauf- Temp.verhältnis °C	Frischgas R.G.	CO- Ums. %	H <sub>2</sub> /CO- Verbr.	Flüss.- Prod. + Gasol & NcbmCO+H <sub>2</sub>	Bemerkungen	
24	242	--	131	92,4	1,45	155	Gerader Durchgang
30	230	1,4	95	93	1,47	165	
41	230	1,7	76	96	1,18	145	Ab 26 Stdn. Kreislauf
47	230	1,1	114	94	1,29	144	"
52	230	1,2	100	91	1,30	145	"
65	230	1,7	91	95,5	1,27	149,5	"
69	230	2,1	91	95,5	1,25	150	"
88	229	1,3	90	94,8	1,39	159	"
140	226	1,4	75	92	1,03	145	"
183	228	1,5	75	93	1,35	154	"
201	227	1,6	70	91,7	1,43	150	"
233	227	1,8	77	92,8	1,14	140	"
257	227	1,7	77	93,8	1,30	148	Kreislauf Undich-
323	227	2,4	40	91,8	1,21	142,5	tigkeit besei- tigt. (50 Liter Gasverlust)
390	228	--	45	85	1,12	126	Ab 330 Stdn. auf geraden Durchgang um- gestellt.)
410	230	--	49	87	1,24	132	
451	231	--	54	83	0,98	115	
475	230	--	42	82	0,90	106	
513	230	--	70	90	0,75	107	x)
595							Versuch beendet.

x) Auffüllung des Syntheseraumes mit Produkten erzeugte so hohen Widerstand, daß der Pumpendruck für Kreislauf nicht mehr ausreichte.

Ein Dauerbetrieb ist auch hier wie allgemein bei der Synthese im flüssigen Medium nur dann gewährleistet, wenn durch laufende Entnahme der nichtflüchtigen Syntheseprodukte für konstante Kata-



Versuch 1667: Kreislaufversuch mit erhöhtem Kreislaufverhältnis.

Mit dem Versuch wurde ansich eine Reproduktion des Versuchs 1556 mit etwas erhöhtem Kreislaufverhältnis bezweckt, wozu eine Lampe mit ca 30 W erhöhter Leistung eingebaut worden war. Die Versuchsvorrichtung war sonst dieselbe wie im Vorversuch: F.F.-Ofen 2 trichterförmiger Porzinfrastrahlrohrkatalysator 2 300, 2 g  $K_2CO_3$ , Porzinfuß mit 20 cm flüssigen Medium bei 1-2 atd und 270 °.

Vorbereitung: Bei 271 ° wurden anfangs mit dem Frischgas R.G. 130, dem Kreislaufverhältnis 2,4 Vol. Rücklaufgas: 1 Vol. Frischgas bei einem  $H_2/O_2$ -Verbrauchsverhältnis von 1,4 und 87 %  $CO$ -Umsatz 152 g/Sebun  $CO+H_2$  gebildet. Solange noch ein nennenswerter Kreislauf erzielt werden konnte, wurde ein hohes Aufarbeitungsverhältnis gehalten, wie folgendes Beispiel bei 55 %  $H_2$ -Itab. zeigt:

	$CO_2$	$CH_4$	$CO$	$H_2$	$N_2$	$H_2O$	$O_2$
Frishgas	10,9	0,0	27,1	54,9	0,5	7,6	--
Rückgas	27,2	2,2	3,4	55,3	3,0	18,2	
Konst. S	14,9	0,9	1,4	14,7	1,3	7,3	
Verbrauch	+ 4,4	+ 0,9	- 25,1	- 50,3	+ 0,6	-	
$CO$ -Verbrauch für	$CO_2$	=	4,0				
	$CH_4$	=	21,5 = 154 g/Sebun = 155 g/Sebun $CO+H_2$				
	$H_2O$	=	17,6				

$H_2$ -Umsatz = 14,5      $H_2/O_2$ -Verbrauch = 1,54  
 $H_2$ -Umsatz = 87%     R.G. = 94  
 Kreislaufverhältnis: = 2 : 1

Es ist damit nachgewiesen, daß die Ausbeute des Kobaltkatalysators nach der triphenylfreien Nickelkatalysator im flüssigen Medium selbst mit wasserstoffreicher Synthesegas mindestens kurzzeitig erreicht wird.

Wegen Schwierigkeiten im Kreislaufsystem (Verstopfung der Kapillare) mußte der Versuch schon im 120 Stunden abgebrochen werden und konnte infolge der dortschreitenden Kriegereignisse nicht wieder aufgenommen werden.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

— Synthese mit Wassergas —

- 1) Aus einigen Vorversuchen über die Reaktionsbeteiligung des Schwergasins ging die Notwendigkeit der gründlichen Aufwirbelung der Katalysatorsuspension während der Aufheizperiode hervor, solange, bis die Formierung eingesetzt hat. Der formierte Katalysator scheint, vermutlich infolge von Kornspaltung, eine wesentlich bessere Schwebefähigkeit zu besitzen als das "Grünkorn".
- 2) Die Frage des in den meisten Versuchen festgestellten Eisenschwundes von bis zu 45 % der im Grünkorn eingesetzten Eisenmenge wurde eingehend geprüft. Durch Endgasverbrennungen und einem Blindversuch mit Eisen-carbonyl-haltigem Gas wurde nachgewiesen, daß der Eisenschwund nicht auf Carbonylaustragung während der Formierung oder Synthese zurückzuführen ist. Spätere Versuche mit genauer Erfassung der eingesetzten und nach dem Versuch ausgebrachten Eisenmenge erbrachten einen wesentlich geringeren oder gar keinen Eisenschwund.
- 3) Es wurde nachgewiesen, daß das als Anreiböl verwendete Schwergasin beim Arbeiten mit stärker alkalisiertem Katalysator sich wesentlich an der Bildung von festem Paraffin beteiligt, unabhängig vom ursprünglichen Olefingehalt des Gases.
  - a) Mit Wassergas als Synthesegas entstehen unter normalen Arbeitsbedingungen (230 - 250°, gerader Durchgang, R.S. 50 - 70) bei einer mittleren Gesamtausbeute von 135 g/Nebm  $CO+H_2$  an verwertbaren Produkten 75 g festes Paraffin aus der Totalsynthese und zusätzlich aus dem Kogasin 44 g. Durch Synthese und Kogasinansatz können somit aus einem Nebm Idealgas 119 g festes Paraffin erzeugt werden. Hierbei wurden in 390 Betr.-Stunden 72 % des eingesetzten Kogasins in Paraffin umgewandelt, obwohl es ursprünglich nur 11 % Olefine enthielt.
  - b) Hydriertes Kogasin wird unter denselben Synthesebedingungen ebenfalls und in demselben Ausmaß in Paraffin umgewandelt wie nicht hydriertes. Bei 138 g/Nebm  $CO+H_2$  Gesamtausbeute an verwertbaren Totalsyntheseprodukten, sind 95 g Paraffin gebildet worden, ausserdem 57 g aus dem Kogasin, so daß je Nebm angewandten Reingas 152 g festes Paraffin erzeugt wurden. Dieser besonders hohe Betrag ist in einer kurzen Laufzeit erzielt worden. Mit der Betriebsdauer nimmt die Ausbeute allmählich ab.

- 4) Durch einen Versuch mit normalen Bedingungen, aber unter Verwendung von Stickstoff anstelle von Synthesegas, wird wahrscheinlich gemacht, daß das Schwerkohgasin dehydriert wird, bevor es sich an der Paraffinbildungsreaktion beteiligt. Unter den Bedingungen dieses Versuches ging ein wesentlicher Teil des Stickstoffes Ammoniaksynthese mit dem naszierenden Wasserstoff ein.
- 5) Aromatische Kohlenwasserstoffe als flüssiges Medium beteiligen sich unter Normalbedingungen nicht in erkennbarem Ausmaß an der Bildung höhermolekularer Produkte. Von den untersuchten K.W-Stoffen Tetralin und Naphthalin, zeigte das erstere keine nachteilige Beeinflussung des Syntheseverlaufs, während Naphthalin die Bildung von festem Paraffin aus  $\text{CO} + \text{H}_2$  verhinderte und eine schnelle Schädigung des Katalysators hervorrief.
- 6) Die Inbetriebnahme von trägerfreiem Eisenkatalysator führt zu einem besonders aktiven Zustand, wenn diese Formierung mit Kohlenoxyd im flüssigen Medium bei 1 - 2 atü und  $250 - 270^\circ$  erfolgt. Die Formierungszeit beträgt bei etwa  $8 \frac{1}{10}$  g Fe Gasbelastung etwa 20 Stunden. Mit Wassergas geben mit CO-formierte Katalysatoren schon von  $215^\circ$  an 90 % CO-Umsatz. Der CO-formierte Katalysator bleibt während der Synthese gut in der Schwebe und sedimentiert auffallend gut beim Stehen, woraus auf gute Filtrierbarkeit geschlossen werden kann.
- 7) Im 2-Stufenverfahren gibt der CO-formierte Katalysator bei der Raumgeschwindigkeit 50 bis 145 g und bei der R.G. 100 bis 157 g verwertbare Produkte je Kubm  $\text{CO} + \text{H}_2$ ; wobei der  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauch 0,75 bzw. 0,83 beträgt. Im Normalbetrieb werden beim selben CO-Umsatz 138 - 140 g Produkte erzeugt bei einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauch von 0,68.
- 8) Ein Versuch, einen Trägerkatalysator (Kieselgurkontakt He 38) durch die vorherbeschriebene CO-Formierung für die Synthese in flüssigen Medium geeignet zu machen, misslang ebenso wie frühere Versuche, Trägerkatalysatoren mit Synthesegas zu formieren.
- 9) In der Gasphase mit CO bei 0,1 atü formierter Dolomitträgerkatalysator ist im flüssigen Medium zwar bei wenig über  $200^\circ$

schon ...  
...  
...

10) ...  
...  
...

...  
...  
...

11) ...  
...  
...

...  
...  
...

12) ...  
...  
...

13) ...  
...  
...

14) ...  
...  
...

15) ...  
...  
...



- 16) Ein in flüssigen Medium mit 30-Formierter, 30 % Salzwasser Glas enthaltender trägerfreier Katalysator erscheint für die Synthese in flüssigen Medium geeignet. Der  $H_2/CO$ -Verbrauch liegt schon beim Normalbetrieb bei 1,1 bis 1,3. Die Synthesetemperatur muss um etwa  $10^\circ$  höher gehalten werden als beim Normalkontakt.
- 17) Einzelversuche im halbtägigen Maßstab unter Verwendung eines Syntheseeisens mit 100 Liter Kontaktstrom wurden während der Synthese laufende Filtrierversuche mit dem Flüßschaber zur Gewinnung der übermaltbaren Produkte durchgeführt.
- 18) Kreislaufversuche an mit in flüssigen Medium mit Kohlenoxyd formierten Normalkontakt erbrachten mit  $H_2$ -reichem Synthesegas (zusammengesetztes Gas von 220 g Gas pro Liter) auf 170 g bei Kreislaufverhältnis 1,5 : 1 bzw. auf 165 g/Ncbm  $CO+H_2$  beim Kreislaufverhältnis 2,4 : 1, wobei das  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis bis 1,35 bzw. 1,54 anstieg.

#### IX. Herstellung und Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren.

- 1) Trägerfreie, sogenannte Normalkatalysatoren sind durchweg nach folgenden Verfahren hergestellt worden: In der 5 % Fe-enthaltenden Ferrinitratlösung, hergestellt durch Auflösen von Schmiedeeisen, wird 0,3 %, bezogen auf den Fe-Gehalt, Kupfer als Nitrat aufgelöst, die gemeinsame Lösung der Nitrate auf Siedetemperatur erhitzt und mit der stöchiometrischen Sodamenge in 20 %iger Lösung in der Siedehitze unter Rühren gefüllt. Hierzu wird die Sodamenge in die Nitratlösung einfließen gelassen. Es ist dabei sorgfältig auf den Neutralpunkt zu achten, der nur so weit überschritten werden darf, daß das Füllungsgemisch nach dem Aufkochen rotes Lackmuspapier soeben violett färbt. Das filtrierte und 8 mal mit je der 10-fachen Wassermenge, bezogen auf den Fe-Gehalt, gewaschene Niederschlag wird feucht mit gelöstem  $K_2CO_3$  imprägniert und bei  $110^\circ$  getrocknet. Für die Synthese in flüssigen Medium wird der Katalysator trocken oder zweckmäßig in Kogasin in der Kugelmühle bis zur Korngröße unter 0,1 mm vermahlen.
- 2) Kieselgur - Trägerkatalysator (im Versuch 1643, S. 24 verwendet)  
Zusammensetzung: 100 Fe, 10 Cu, 20 Mg, 50 Kieselgur, 1  $K_2CO_3$ .

Herstellung: Die verdünnte Nitratlösung, die 50 g Fe im Liter enthält, wird mit dem folgenden Gemisch und mit 10% mehr als der stöchiometrischen Menge Soda, die in 25 Liter Wasser verbleibt, in der Kälte umgesetzt, das heißt, durch Auflösen der Nitratlösung in die Sodalarung gefüllt. Durch Erhitzen auf 100°C, Filtrieren und 7 mal mit Wasser mit je 100 ml Wasser waschen, siedendes Wasser, bezogen auf das Gewicht des Niederschlages, wird leicht alkalisiert und bei 110°C getrocknet. Der trockene Niederschlag enthält 100% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) Dolomit - Katalysator (Versuch 1641, S. 2).

Der Dolomit-Katalysator wurde durch Aufarbeitung angegeben in den Berichten von Dr. Guseinburg veröffentlicht.