

1 / Bericht Dr. Ackermann

1717

XVII MITTEILUNG

Benzinsynthese  
am Eisenkatalysator  
in der Gasphase

Bericht über Laboratoriumsversuche  
von Februar 1942 bis Februar 1945

Bernd Ackermann *M. P. B.*  
Oktober 1946

Einleitende Übersicht über die Versuchsarbeiten .....	1
I. Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Synthesegas unter normalen Bedingungen an Katalysatoren verschiedener Herkunft und Herstellung.....	2
1.) Versuche mit Gasreinigermassen.....	2
2.) Trägerfreie Fällungskatalysatoren mit verschiedenen Alkaligehalten.....	5
3.) Übertragung der Druckformierung der Synthese im flüssigen Medium auf den trockenen Katalysator.....	7
4.) Eisenpulver als Katalysator.....	8
5.) Wasserglaskatalysatoren.....	9
II. Mitteldruck-Kreislaufversuche mit CO- oder H <sub>2</sub> -reichem Synthesegas.....	12
1.) Mit CO-reichem Synthesegas am trägerfreien Katalysator.....	12
2.) Mit H <sub>2</sub> -reichem Synthesegas am Dolomitträger Katalysator.....	13
III. Kreislaufversuche mit Wassergas bei Mitteldruck.....	14
a) An normal formierten Katalysatoren.....	14
1.) Dolomitzkatalysator, Kreislauf 1:1.....	14
2.) Kreislauf und 2-Stufenversuch.....	15
b) An CO-unterdruckformierten Katalysatoren (z.T. auch mit H <sub>2</sub> -reichem Synthesegas ausser Wassergas).....	17
1.) Vorversuch mit verschiedenen Kreislaufverhältnissen (z.T. H <sub>2</sub> -reiches Synthesegas, verschiedene Drücke).....	17
Einfluss verschiedener Kreislaufverhältnisse auf den H <sub>2</sub> /CO-Verbrauch.....	19
Kreislaufversuch mit wasserstoffreichem Synthesegas.....	21
Kreislaufversuch bei niederem Druck.....	25
2.) Kreislaufversuch unter Inbetriebnahme des CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf 1:5.....	28
3.) Kreislaufversuch unter Inbetriebnahme des CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf 1:2,5.....	29
4.) Kreislaufversuch mit hoher Anfangstemperatur.....	31
5.) Versuche zur Verminderung der Methanbildung	33
Durch sehr niedrige Anfangstemperatur.....	33
Durch höheren Alkaligehalt und vorsichtige Inbetriebnahme.....	34

c) Kreislaufversuche am Kieselgurkatalysator.....	37
Vergleichsversuch im geraden Gasdurchgang.....	39
IV. Vorversuche über Formierung.....	40
1.) Anwendung der CO-H <sub>2</sub> -Formierung auf den träger- freien Katalysator.....	41
2.) Anwendung der CO-Unterdruckformierung auf den trägerfreien Katalysator.....	41
3.) Direkte Druckformierung des Dolomitmatalysators mit Wassergas oder wasserstoffreichem Synthesegas.....	42
4.) Nachformierung eines H <sub>2</sub> -reduzierten Dolomitkontaktes mit Wassergas.....	43
5.) Lurgi-Formierung.....	43
V. Taifun-Formierung.....	44
1.) Dolomitmatalysatoren mit 1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	45
2.) Dolomitmatalysatoren mit 2 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	49
3.) Kalk-Katalysatoren.....	53
4.) Trägerfreier Katalysator.....	54
5.) Kobaltkatalysator.....	55
VI. Normaldruck-Syntheserversuche.....	56
1.) Trägerfreier Katalysator, R.G. 100.....	56
2.) Kreislaufversuche bei Normaldruck.....	57
Vorversuch mit trägerfreiem Katalysator mit Wassergas ohne Gastrocknung.....	58
Kieselgurkatalysator, H <sub>2</sub> -reichem Gas ohne und mit Gastrocknung.....	58
Kieselgurkatalysator, normal formiert, Kreislauf mit H <sub>2</sub> -reichem Synthesegas mit Gastrocknung.....	60
Kreislaufversuch mit kreislaufformiertem Katalysator..	61
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.....	64

Die ersten Versuche synthetisierten die mit den  
Beschreibung des Verfahrens, die bei Mitteldruck (d.h. etwa  
10-25 atm) durchgeführt wurden. Bei der ersten Versuchsreihe, beson-  
derer Bedeutung waren die aus dem Verhalten des Mitteldruck nicht  
ausgewählten, sondern die der Hochdruckverarbeitung beschrieben.

Die Versuche sind durch die Größe der Katalysatoren verschieden-  
artig geordnet oder dargestellt, die folgende bei Mitteldruck mit  
CO-Verfahren synthetisiert wurden. Die in ist besonders auf das Verhalten  
des Katalysators bei Hochdruckverarbeitung hin untersucht.

Die ersten Versuche, die bei Mitteldruck durchgeführt wurden, wurden mit  
CO-Verfahren synthetisiert. Die Katalysatoren sind synthetisiert.

Die Versuche sind durch die Größe der Katalysatoren verschieden-  
artig geordnet oder dargestellt, die folgende bei Mitteldruck mit  
CO-Verfahren synthetisiert wurden. Die in ist besonders auf das Verhalten  
des Katalysators bei Hochdruckverarbeitung hin untersucht.

Die Versuche sind durch die Größe der Katalysatoren verschieden-  
artig geordnet oder dargestellt, die folgende bei Mitteldruck mit  
CO-Verfahren synthetisiert wurden. Die in ist besonders auf das Verhalten  
des Katalysators bei Hochdruckverarbeitung hin untersucht.

Die Versuche sind durch die Größe der Katalysatoren verschieden-  
artig geordnet oder dargestellt, die folgende bei Mitteldruck mit  
CO-Verfahren synthetisiert wurden. Die in ist besonders auf das Verhalten  
des Katalysators bei Hochdruckverarbeitung hin untersucht.

I. Mittelreine Masse mit 30-reichem Synthesegas unter normalen Bedingungen  
 wird in folgenden verschiedener Formellen oder Herkunft.

1) Luft aus dem Gasreinigeranlagen: Masse 1113-1123

Alkalische Verflüchtung: Der Katalysator wurde in einer liegenden Stahlkammer, die sich in einer Illuminablockofen befand, und 10 cm dicke Wirtel aus 10-150-200-mesh-aktive Luft gebracht. Der Katalysator 0,2 g pro Liter je 100 cm<sup>3</sup> feingemaltes Synthesegas wurde durch einen Drahtgitter über einen Druck-Lader erhalten und dann in einer Aufhängung über den Katalysator geleitet. Die Gasspannung des Gases wurde in einer Abscheidevorlage für Öl, Karaffin, abgefangen.

Katalysatoren: Die Katalysatoren wurden aus Gasreinigermassen hergestellt, die durchweg als eisenoxydhaltige Rückstände beim Bauxit-aufschluß anfallen.

Ihre Präparierung zu Katalysatoren ist im folgenden kurz beschrieben.

K 269, aus <sup>Luxmasse</sup> Masse von der Braunkohle-Benzin-A.G. in Ruhland, eine hochporöse Feinreinigermasse mit 70 % Porenvolumen, die sich nach einem Bericht von Dr. Meyer (vgl. Erfahrungsaustausch-Sitzg. Essen 3.10.1941) für die Benzinsynthese besonders geeignet gezeigt haben soll. 200 g dieser Masse wurden in 1,5 Liter Wasser aufgeschlämmt und heiß filtriert, dann 13 mal heiß gewaschen. Insgesamt wurden dadurch 39 g Soda = 19,5 % entfernt. Der feuchte Rückstand wurde mit 5 %  $K_2CO_3$  bezogen auf den mit 50 % angenommenen Eisengehalt feucht alkalisiert.

K 270, Grobreiniger-Masse (= Luxmasse) vom Treibstoffwerk, wurde zunächst bei 110° getrocknet und wie zuvor mit heißem Wasser gewaschen. Es wurden 5,5 % Soda entfernt. Alkalisierung bezogen auf den mit 60 % angenommenen aber später mit 33 % festgestelltem Eisengehalt mit 11 %  $K_2CO_3$ ; beabsichtigt 5 %.

K 271, Feinreiniger-Masse (Luxmasse) vom Treibstoffwerk, Präparierung wie K 269 und 270.

K 274a u. b, Grobreiniger-Masse vom Treibstoffwerk, durch Waschen von der Soda befreit und bei 110° getrocknet. Fe-Gehalt des trockenen Rückstandes 27 %.

Umfällen: 490g trockene Masse wurden mit 500g  $HNO_3$  in 1 Ltr. Wasser behandelt, aufgeköcht und mit 516g  $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$  in Wasser gelöst, heiß gefällt. Nach 10maligem Waschen wurde alkalisiert.

K 274a mit 0,25 %  $K_2CO_3$   
K 274b mit 5,0 %  $K_2CO_3$ .

Trockener Katalysator hellbraun, mittelfester Korn. 10g Fe = 36 g Kontakt.

K 280, stellt die Wiederholung von K 270 in größeren Ansätzen dar. Zum Unterschied von diesem ist K 280 mit 5 %  $K_2CO_3$  alkaliert.

K 281 wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie K 280 aber nur einmal ausgeföhren.

K 282, Kontakt aus Grobporiniger Masse wie die vorgenannten aber mit Leuchtgaswasser bewaschen.

In der vorläufigen Bewertung bei 235° mit  $H_2$ -reichen,  $CO_2$ -freiem Synthesgas gaben die Katalysatoren folgende höchsten Konzentrationen in %:

K 280	271	274a	274b	280
12	3,4	9,5	15,7	11

Mitteldrucksynthese-Verfahren. Die Förderrate erfolgte durch 40-50-Strömung von  $CO$ -reichen,  $CO_2$ -freiem Synthesegas bei 250° und 100-1200 mm Hg. Die Mitteldrucksynthese wurde bei 130° ausgeführt und Druck und Temperatur entsprechend den Synthesegaseigenschaften variiert.

*und Abgasanalyse*

Verfahren, 14.2.-10.11.1932

K 283, 50 g Fe bei 245° und 90-95 %  $CO$ -Umsetzung. Starke Verstopfungen. Starke Dampfentwicklung.

K 284, 50 g Fe bei 243° nur 40 %  $CO$ -Umsetzung. (500-800 mm Hg) bei 260° statt. Viel weisses Pulver.

K 285, 50 g Fe bei 243° nur 40 %  $CO$ -Umsetzung. (500-800 mm Hg) bei 260° statt. Viel weisses Pulver.

K 286, 50 g Fe bei 243° nur 40 %  $CO$ -Umsetzung. (500-800 mm Hg) bei 260° statt. Viel weisses Pulver.

1120: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1121: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1122: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1123: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1124: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1125: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

1126: 100 Stm. 250°, 17-21. CO-Umsatz  
 von 100 Stm. bei 1. 92, 341. 252°, 92-95. CO-Umsatz.  
 Berechnete Mittelwerte: durchschnittlich 175g/Lehr CO+H<sub>2</sub>, davon 20g  
 CH<sub>4</sub>.

Balanzanalyse: 2.910 Stm.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	zahl
300 Stm. 10-12. 250°	5,2	0,3	34,1	34,5	0,4	4,6
300 Stm. 10-12. 250°	56,5	3,3	11,9	5,6	2,4	13,2
50% Forts.	+ 23,0	+ 1,4	- 43,9	- 51,2	+ 3,6	

300 Stm. 10-12. 250°  
 CO-Umsatz für CO<sub>2</sub> = 23,0  
 CH<sub>4</sub> = 25,9 = 131g/Lehr CO+H<sub>2</sub>  
 H<sub>2</sub>O = 2,9

CO-Umsatz = 39,4; H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch = 0,4  
 CH<sub>4</sub>-Bildung = 17g/Lehr CO+H<sub>2</sub>.

4% unverwerteten Produkten Wasser nach dieser Durchschnitts-  
 Analyse 1,4g/Lehr CO+H<sub>2</sub>.

Ergebnis: Wasserlöslicher-Luzidolose eignet sich nach einfacher Vorbehandlung als Katalysator selbst für den Dauerbetrieb.

Versuch 1122. Z 231. Grobreinigermasse, wenig gewaschen 5  $K_2CO_3$  (15.3.-24.9.1942)

Betriebsdauern 737 Stdh. Temperatur 252-265°, CO-Umsatz 35-88% konnte nach Absch. 30min. der Belastung von 4 auf 3 Liter je 10g Fe erreicht werden. Ab 200 Stdh. hat sich viel Paraffin in der Gliraktion.

Ergebnis: Der Katalysator ist weiterhin aktiv als bei gründlicher Wäsche.

Versuch 1123. Z 232. Grobreinigermasse, mit Leitungswasser wenig gereinigt, 5  $K_2CO_3$  (31.9.-3.10.42)

Betriebsdauern 240 Stdh. Der Katalysator zeigte etwa dieselbe Wirksamkeit wie 231. Erst bei 252° wurden 90% CO umgesetzt, der Umsatz ließ sich bei 260° kaum noch nicht halten, er ging zum Schluß auf 85% zurück.

2) Einwirkung von Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Alkaligehalten:

Versuch 1124 - 1132.

Diese Versuchsreihe wies den Einfluß des Alkaligehaltes auf Dauerhaftigkeit, CO-Umsatz, Paraffin- und Alkoholbildung bei verschiedenen Eisenkatalysatoren mit CO-reichem Synthesegas bei 10 Atm. die Versuchsbedingungen mit Ausnahme von Versuch 1128, wo der gewählte Katalysator direkt unter Druck in Betrieb genommen wurde, wurden durch 20-dm. Durchmesser mit 4 ltr/je 10g Fe CO-reichem, 30% reicher Synthesegas.

Versuch 1123. Katalysator aus Flüssigphasen-Versuch 1616, mit Benzin erhaltend,  $K_2CO_3$ -Gehalt vor der Extraktion ca. 2-3%, nach der Extraktion verhältnißmäßig niedrig. Betriebsdauern 1154, Gesamtalter des Katalysators nach Versuchsreihe 2450 Stdh.

Zusammenfassung: Feststellung der Wirksamkeit in der Gasphase und ob dieselbe wesentlich so geringfügig in der Flüssigphase ist.

Temperatur 256-260°, CO-Umsatz 36-38% bei 10 Atm. und 100% Gasraumausnutzung bei 90.



2. Versuch: Katalysator

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Zahl
S. 1. Versuch	56,4	3,7	13,2	13,2	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	1,5
S. 2. Versuch	56,8	3,7	13,2	13,2	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	1,5
CO-Umsatz	= 2,3									
CH <sub>4</sub> -Umsatz	= 2,1									
H <sub>2</sub> -Umsatz	= 2,1									
H <sub>2</sub> O-Umsatz	= 2,1									
CO-Umsatz	= 2,1									

CO-Umsatz = 87 % H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis = 0,55, CH<sub>4</sub>-Umsatz = 5,1  
 3. Auswertung: In diesem Versuch wurde die CO-Umsatzrate an verschiedenen  
 Temperaturen (100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700, 720, 740, 760, 780, 800, 820, 840, 860, 880, 900, 920, 940, 960, 980, 1000) untersucht.  
 Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Ergebnis: Die CO-Umsatzrate steigt mit der Temperatur an. Die CO-Umsatzrate ist bei 100°C am niedrigsten und bei 1000°C am höchsten. Die CO-Umsatzrate ist bei 1000°C um das 10-fache höher als bei 100°C.

Versuch 1029: Katalysator

CO-Umsatz = 2,3, H<sub>2</sub>O-Umsatz = 2,1, CH<sub>4</sub>-Umsatz = 2,1, H<sub>2</sub>-Umsatz = 2,1  
 CO-Umsatz = 87 %, H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis = 0,55, CH<sub>4</sub>-Umsatz = 5,1  
 3. Auswertung: In diesem Versuch wurde die CO-Umsatzrate an verschiedenen  
 Temperaturen (100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700, 720, 740, 760, 780, 800, 820, 840, 860, 880, 900, 920, 940, 960, 980, 1000) untersucht.  
 Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Zahl
S. 1. Versuch	55,9	3,1	13,7	13,7	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	1,54
S. 2. Versuch	55,7	3,1	13,7	13,7	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	1,54
CO-Umsatz	= 23,7									
CH <sub>4</sub> -Umsatz	= 24,1									
H <sub>2</sub> -Umsatz	= 24,1									
H <sub>2</sub> O-Umsatz	= 2,4									

CO-Umsatz = 87 %, H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis = 0,55, CH<sub>4</sub>-Umsatz = 5,1  
 3. Auswertung: In diesem Versuch wurde die CO-Umsatzrate an verschiedenen  
 Temperaturen (100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700, 720, 740, 760, 780, 800, 820, 840, 860, 880, 900, 920, 940, 960, 980, 1000) untersucht.  
 Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Ergebnis: Die CO-Umsatzrate steigt mit der Temperatur an. Die CO-Umsatzrate ist bei 100°C am niedrigsten und bei 1000°C am höchsten. Die CO-Umsatzrate ist bei 1000°C um das 10-fache höher als bei 100°C.

Versuch 1132, K284b, 2 %  $K_2CO_3$  (25.1. - 7.2.43)

Infolge einer Überhitzung bei 34 Betr.-Std. trat frühzeitige Verstopfung ein, so dass der Versuch mit 290 Std. abgestellt werden musste. Der CO-Umsatz, der bei 265° auf 98 % gestiegen war, fiel auf 40 % ab. Die Produkte waren stark paraffinhaltig, Die Methanbildung war ähnlich niedrig wie im Versuch 1129.

Versuch 1130, K 284c, 5 %  $K_2CO_3$  (30.12.42 - 6.1.43)

Der Versuch lief (nach glatt verlaufener 20stündiger Formierung) bei Mitteldruck nur 153 Std. Der CO-Umsatz konnte erst nach Temperatursteigerung auf 260° nach 50 Std. auf 92 % gebracht werden. Er fiel bis 153 Std. bei 265° auf 55 % ab. Verstopfung des Kontaktraumes war noch nicht eingetreten. Der Katalysator war aber durch Paraffin stark verbacken, er enthielt 20 g Paraffin je Neben Synthesegas. Methanbildung war sehr gering.

Versuch 1131, K 284d, 10 %  $K_2CO_3$ , (13.1. - 25.1.43)

Bereits die Normaldruckformierung zeigte schon <sup>na. 2</sup> 2 Std. eine  $CO_2$ -Spitze von 36 % im Endgas und einen raschen Abfall auf 7 %, weshalb die Formierung nach 7 Std. beendet wurde.

Bei der Mitteldrucksynthese war es nicht möglich, trotz schneller Temperatursteigerung auf 265°, den CO-Umsatz über 80 % zu bringen, nach 278 Std. war dieser bei 266° noch 52 %. Deswegen und infolge Rohrverstopfung wurde der Versuch abgebrochen.

Ergebnis der Alkalisierungsversuche: Der Trägerfreie Ferrinitratfällungskatalysator bringt bei 1 %  $K_2CO_3$ -Gehalt die besten Ergebnisse. Die bei 0,25 %  $K_2CO_3$ -Gehalt noch beobachtete starke Methanbildung von 8-10 % der Gesamtprodukte geht annähernd auf Null zurück. Die absolute Höhe der Paraffinbildung wurde nicht ermittelt. Höhere Alkalisierung als 1 % liefert zwar paraffinreichere Produkte, doch ist die Lebensdauer des Katalysators unzufriedenend. Im Gegensatz zur Synthese im flüssigen Medium wurde keine wesentliche Nebenbildung von sauerstoffhaltigen Produkten beobachtet.

3) Übertragungsversuch des Druckformierverfahrens der Flüssigmediumsynthese aus dem trockenen Katalysator.

Es wurde versucht, die im flüssigen Medium bewährte Formierungsbart, wonach der Katalysator bei 270° mit dem CO vom  $CO_2$  nicht befreiten,

1727

Synthesegas direkt unter Druck formiert wird, auf den trockenen Katalysator zu übertragen.

In Versuch 1133 wurde der Katalysator 236 (100 Fe, 0,3 Cu, 5  $L_2CO_3$ ) mit dem CO-reichen Synthesegas bei 10 atü schon während des Aufheizens beheizt (R.Z. 100). Der höchste CO-Umsatz von 40 % wurde erst nach 30 Stdn. bei 254° erzielt. Nach 30 Stdn. stieg der Umsatz auf 30 % und nach 50 Stdn. trotz allmählicher Temperatursteigerung auf 200° auf 5 % zurück.

Die Formierung ist sonst nicht gelungen. Deshalb wurde im Versuch 1134 der Katalysator 237 in gleicher Anfertigung an das Verfahren der Eiseneisenschmelze überführt und erst im 2-Strom auf 270° beheizt und erst bei dieser Temperatur mit Synthesegas unter Druck beheizt. Diese Maßnahme brachte aber keine Wirkung. Die Analyse des Katalysators blieb ebenso gering wie im Versuch 1133.

Die Versuche mit Katalysator 237 zeigten, dass die Formierung des Eiseneisens bei 270° nicht gelungen ist. Diese im 2-Strom durchgeführte Katalysatorformierung bei dem Synthesegasdruck (270°) war ebenfalls erfolglos.

2) Eiseneisenschmelze als Katalysator

Vorbereitung (R.Z. 1112/1114)  
Eiseneisenschmelze wurde im Eisenschmelz mit 0,5 % Cu als Katalysator bei 1100° getrocknet.

Die Katalysatorformierung wurde bei 10 atü vorgenommen. Bei der Katalysatorformierung wurde ein Gasgemisch aus Synthesegas verwendet. Bei der Katalysatorformierung wurde der Katalysator bei 245°-90° beheizt. Nach 70 Stdn. trat Verstopfung ein. Der Katalysator wurde nach 70 Stdn. durch einen neuen Katalysator ersetzt. Er wurde bei 250° mit dem Gasgemisch (100 Fe, 0,5 ltr je 10 g Fe) weiter beheizt. Dieser fiel bis zum Ende der Versuche bei 230° auf 35 % ab. Der Katalysator war wieder durchgebrannt.

Beispiel eines für mittleren CO-Gehalt: 135 g Std. 26000.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Startgas	7,5	0,1	33,1	49,0	0,7	6,3	
Endgas	51,0	1,0	12,5	43,0	1,3	9,3	1,53
Bei 20% Konv.	11,7	1,0	23,3	22,4	0,4		

CO-Verbrauch für CO<sub>2</sub> = 11,7  
 H<sub>2</sub> = 10,3 = 122 g/Std für CO+H<sub>2</sub>  
 H<sub>2</sub>O = 4,9

CO-Umsatz = 43,7%, H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch 0,73, CH<sub>4</sub>-Bildung = Null.

Ergebnis: Biscupalves eignet sich ausschließlich für die CO-Hydrierung. Die Aktivität ist aber nicht befriedigend. Auffallenderweise bildete der Katalysator auch bei hohem CO-Umsatz kein Methan.

5) Wasserglaskontakte.

Versuchsverlauf: Stark kalilwasserglasartige Katalysatoren sollen nach einem Patent (D.R.P. 742 376) als Katalysatoren für die Olefin- und Paraffin-Hydrierung geeignet sein und einen hohen H<sub>2</sub>-Verbrauch zu Wasser verfestigen. Zur Nachprüfung wurde nicht nur der Katalysator des Patentes nachgearbeitet sondern auch Versuche bewährter Katalysatortypen mit Wasserglaszusatz durchgeführt.

Versuch 1131. A 20% Kalil-Wasserglaskontakt mit 42% K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Vorbereitung: 100 g Fe, 50 Kieselgur, 42 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 3,2 gdl.  
 In Nacharbeitung des Versuchs wurde 100 g Fe als Ferrinitrat und 5,2 g Kalil-Nitrat in 1000 ccm Wasser gelöst und die siedende Nitratlösung zu einer heißen Lösung von 142 g K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in 2000 ccm Wasser, in die 50 g Kieselgur ein gerührt worden waren, eingetragen. Nach dem Aufkochen mit Absuchen wurde noch mit 2 ltr. Wasser gewaschen, waschbarer 33 Katalysator. Der Fe-Gehalt (Mittelwert) wurde mit 140 g 30%-igem K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> vermischt und bei 110° getrocknet. Kontaktkorn fest, 100 g Fe = 230 g Kontakt = 134 ccm.

Schwefelversuch: Nach 20-stündiger Förmierung mit CO<sub>2</sub>-freiem Wasser bei 220° (mit 2% CO<sub>2</sub> im Endgas) wurde der Katalysator mit Wasser bei 10 ccm/h Betrieb genommen. Bei der Raumgeschwindigkeit 100 wurde selbst bei 200° nur 45% CO umgesetzt. Der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch lag bei 0,3 + 1,0, im Hinblick des geringen CO-Umsatzes nicht hoch. Methan wurde nicht gebildet. Nach 152 Std. wurde der Versuch abgebrochen. Der Katalysator liess sich nicht abkühlen.

Angabe: Sehr wenig wirksamer Katalysator.

Versuch 1162, K 300, Dolomitskatalysator mit 30 % Kieselgur.

Herstellung: 100 Fe, 7,5 Cu, 60 Dolomit, 30  $K_2SiO_3$ .

Nach Vorschrift von Dr. Ruschenburg wurde der  $Na_2CO_3$ -Bedarf für die Fällung durch Titration zunächst bestimmt. 100 g Fe und 7,5 g Cu als Nitrate sowie 60 g Dolomit wurden in 1000 ccm gelöst und aufgeköcht, bis der Dolomit gelöst war. Dann wurde rasch mit eingestellter Sodabösung heiss gefällt, aufgeköcht, getüpfelt (Lackmus schwach blau) und filtriert. 9mal mit je 1 Ltr. siedendem Wasser gewaschen, Dauer 42 Minuten. Der Filterkuchen wurde mit 100 g 30 %igem Kaliwasserglas angeteigt und bei 110° getrocknet. Kontaktkorn mittelfest. 100 g Fe = 256 g Kontakt = 410 ccm.

Syntheseverhalten: 12.2. - 22.2.44, Betriebsdauer 235 Stdn.

Nach 18-stündiger Formierung mit  $CO_2$ -freiem Wassergas bei 250° (22 %  $CO_2$  im Endgas). Inbetriebnahme bei 10 atü mit  $CO_2$ -haltigem Wassergas zunächst bei 200°. Höchster CO-Umsatz von 74 % erst bei 245° nach 40 Stdn. erzielt. Langsame Abnahme des CO-Umsatzes bei 245° auf 64 % nach 230 Stdn. R.G. durchweg 100. Methanbildung trat nicht ein.  $H_2/CO$ -Verbrauch 0,8 - 0,85, Wassergas enthält 1,25  $H_2/CO$ . Keine Anzeichen für vermehrte Paraffinbildung.

Versuch 1163, K 302, trägerfreier Katalysator mit 30 %  $K_2SiO_3$ , 0,3 % Cu.

Herstellung wie Normalkontakt, nach dem Waschen Wasserglas eingerührt. Kontaktkorn hart wie Normalkontakt.

Syntheseverhalten: Betriebsdauer 235 Stdn. (12.2. - 22.2.44).

Nach 16-stündiger Formierung mit  $CO_2$ -freiem Wassergas bei 250° (Endgas- $CO_2$  23 %). Inbetriebnahme mit  $CO_2$ -haltigem Wassergas von 10 atü bei 200°, R.G. 140. Nach 40 Stdn. 76 % CO-Umsatz bei 235°. Bis 235 Stdn. bei 245° 80 - 70 % CO-Umsatz,  $H_2/CO$ -Verbrauch 0,8 bei einem Gehalt von 1,25 im Wassergas. Methanbildung sehr gering.

Ergebnis: Aktivitätsminderung durch hohen  $K_2SiO_3$ -Gehalt, keine sichtbare vermehrte Paraffinbildung.

Versuch 1173, K 306, trägerfreier Katalysator mit 30 % Kaliwasserglas und 1 % Cu. (10. - 24.3.44) Betriebsdauer 289 Stdn.

Formierung: Bei 320° 24 Stdn. mit einem Gemisch von 1 CO : 9 N<sub>2</sub> mit der R.G. 1000 formiert. CO<sub>2</sub> im Endgas 4 - 5 %.

Syntheseverhalten: Wassergas 1,3 H<sub>2</sub> : 1 CO, 10 atü.

Bei 120 Stdn. 220 - 230°, 60 - 70 % CO-Umsatz, H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch 0,8, keine CH<sub>4</sub>-Bildung.

Ab 125 Stdn. auf Kreislauf 2,5 Rücklauf : 1 Frischgas umgestellt.

Kreislaufgas wurde dabei nicht entsaamt, sondern mit einem Druckströmungsmesser geessen.

Von 125 bis 270 Stdn. bei 225 - 240° durchschnittlich 67 % CO-Umsatz H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch 1,1, Methanbildung 5 - 7 % der Gesamtprodukte. Ausbeute bei 67 % CO-Umsatz 122 g Gesamt-CH<sub>4</sub>/Ucbm CO+H<sub>2</sub>.

Ergebnis: Der Versuch ist wenig aufschlussreich, weil mehrere neue Variablen zu berücksichtigen sind: Cu-Gehalt, Formierung, Kreislauf. Bei geradem Durchgang entspricht der Umsatz demjenigen von Versuch 1169. Der Kreislaufversuch brachte eine Steigerung des H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchs von 0,8 auf 1,1. Die Aktivität liess, vielleicht wegen des hohen Wassergasgehaltes, zu schnell nach. Auffallend war das Ausbreiten von Methanbildung während des Kreislaufbetriebes. Die Rücklaufmessung mit dem Stauschrauben-Strömungsmesser ist nicht einwandfrei. Bei der sehr wahrscheinlichen Verdünnung der Kapillare durch Produkte zeigt er zu hoch an. Das Kreislaufverhältnis wird vermutlich die meiste Zeit geringer gewesen sein, als angenommen.

Versuch 1172, K 303, Dolomitkatalysator mit 5 % Kaliwasserglas.

Formierung mit CO<sub>2</sub>-freiem Wassergas bei Atmosphärendruck, R.G. 100, Endgas CO<sub>2</sub> 31 %, nach 22 Stdn. beendet.

Betriebsdauer bei 10 atü mit Wassergas 148 Stdn., beginnend bei 115°.

Nach 50 Stdn. 220° erreicht mit 75 % CO-Umsatz, H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch 1,0. Um den CO-Umsatz auf 75 % zu steigern, musste die Temperatur

bis 220° erhöht werden, bei welcher Temperatur die vorher ausgebliebene Methanbildung eintrat mit 4 - 5 % der Gesamtprodukte.

Der Versuch brachte kein bemerkenswertes Ergebnis.

Versuch 1171, K 304, Dolomitkatalysator mit 10 % Kaliwasserglas.

Die 22-stündige Formierung verlief normal, 11 % CO<sub>2</sub> im Endgas.

Im Synthesebetrieb mit 10 atü Wassergas wurde bereits bei 213°

(50 Stdn.) 55 % CO-Umsatz erzielt. Infolge geringerer Betriebsdauer bei 55 Stdn. wurde noch kein Wiederanlauf bei dieser Umsatz nicht mehr erzielt. Die zum Betriebsende (143 Stdn.) waren die Ergebnisse: 212 - 213%, CO-Umsatz 75 - 76 %,  $H_2/CO$ -Verbrauch 0,95 - 0,9, Methanbildung durchschschnittlich 0,5 - 0,6 g.

Der Katalysator enthält 15 g/Atom Paraffin.

Versuch 1177, K 300, Kobaltkatalysator mit 20 g Kaliumwasserglas. Formierung mit CO-freiem Wasser, sowie bei den vorherigen Versuchen, K 35-00, 12 %.

Reaktion mit Versuches bei 10 atm, nach 45 Stdn. bei 205% 55 % CO-Umsatz. In diesem Umsatz soll die Temperatur bis 250° erhöht werden. Bis Versuchsende (310 Stdn.) wurde die Temperatur auf 250° gehalten. Der CO-Umsatz blieb bis 145 Stdn. auf 70% und fiel dann langsam auf 65% ab. Der  $H_2/CO$ -Verbrauch lag zwischen 1,0 und 0,9. Durchschnittlich 12% Gasol- $C_2$  gebildet, davon waren 2 - 3% Methan.

Der Katalysator enthält viel Wasser Paraffin.

Ergebnis der Katalysator-Versuche: Die Versuche erfüllten die in die gesetzten Erwartungen nicht. Man kann zwar eine grössere Menge  $K_2CO_3$  im Katalysator einbauen, als das bei  $K_2SO_4$ , sondern Katalysator zu schmelzen. In der Fall ist, doch konnte eine besondere Wirkung in Richtung  $H_2/CO$ -Verbrauch und Paraffinbildung nicht beobachtet werden.

## II. Mitteldruck-Versuche mit CO-reichem oder $H_2$ -reichem Synthesegas.

1) Versuch 1177, Formierung mit CO-reichem Synthesegas.

Betriebsdauer 302 Stdn. Katalysator trägerfreier Ferrikonkakt K 350, 0,25 g  $K_2CO_3$ . Die mit CO-reichem,  $CO_2$ -freiem Synthesegas bei 700° und 10 atm für 45 Stdn. formierte Katalysator wurde zunächst im geraden Geschwindigkeit mit der R.G. 100 unter schrittweiser Drucksteigerung auf 10 atm mit CO-reichem Gas in Betrieb genommen. Die Reaktion bis 170 Stdn. 240%, 170 - 300 Stdn. 235 - 240%.

Das Kristallgas wurde nach Passieren eines wahlweise ausschaltbaren Aktivkohle-Granulatfilters entsorgt und zusammen mit dem Frischgas mittels eines Kolbenkompressors auf 10 atü komprimiert.

Der Kristallumdruck wuchs mit dem Verhältnis 0,5, 1 und 3 Vol. Rücklagegas zum Vol. Frischgas gefahren. Ein besonderer Einfluss des Kristallumdrucks auf den  $\text{CO}$ -Verbrauch wurde nicht festgestellt. Die Frischgasumlaufgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 150.

Die Ammoniak-Verfahrenstechnik, welche wegen der starken Absorption von  $\text{CO}_2$  in der A.-Kohle bereits Schwiekrigkeiten. Annäherungsweise wurde festgestellt, dass der  $\text{CO}$ -umsatz, der bei geradem Durchgang 93 % betragen sollte, bei Kristall auf 98 - 99 % anstieg. Die Kontraktion des  $\text{CO}$ -stroms auf  $\text{CO}_2$ , wie auch die  $\text{H}_2$ -Zielbestimmung zeigte. Unter Berücksichtigung der  $\text{CO}_2$ -Absorption ergab sich hieraus eine <sup>Wirkliche</sup> weitere Schlusskontraktion von rund 50 - 55 %.

Die durchschnittliche Ausbeute an  $\text{NH}_3$  betrug durch den Kreislaufbetrieb von 110 auf 100 - 120 g / (300 g  $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Durch Ausbartebestimmungen wurden 110 - 125 g erfasst. Der Rest ist Rechnung mit ca. 15 g  $\text{NH}_3$   $\text{CO} + \text{H}_2$ . Zwischenstufe sind die  $\text{NH}_3$ -mengen wieder auf 50 g, die durch Abstellen des  $\text{CO}$ -stroms auf 0 g. Eine Verbesserung des Katalysatorverbrauches wurde durch allmähliches Gas reinen und keine Kühlen (ca. nicht extraktierten  $\text{NH}_3$ -stroms) bewirkt.

Derzeitige  $\text{CO}$ -umsatz, der Kreislaufbetrieb lag neben der Umsatz- und Ausbeuteleistung von der Erhöhung des  $\text{CO}$ -gehaltes der Gesamtpro-  
dukte von 10 auf 12 g. Infolge des Versuchs war der Katalysator noch voll aktiv, er sollte bei 240° weiter betrieben werden können.

2. Versuch 1135, Dolekalkkatalysator mit  $\text{H}_2$ -reichem Synthesegas.  
Kristallumdruck: 1. Betriebsdruck 324 Stk. (4.3. - 12.4.45)

Ergebnisse: Es sollte untersucht werden, warum die Rührchemie und die Erzielung des Kristallumdrucks verbleibt zum Teil Kobaltkatalysator charakteristisch, insbesondere inwieweit bei Eisenkatalysator die Olefin-  
katalyse beobachtet wird oder inwieweit auch andere Störstoffe auftreten. Es sollte dabei die Temperatur möglichst nicht über 235° gesteigert werden. Deshalb wurde auch die Formulierung abweichend von der sonstigen Übung, mit reinerer Zusammensetzung, nämlich bei 250° und zwar ohne Ammoniak aus  $\text{CO}_2$ -reinem ergasandten  $\text{H}_2$ -reichem Synthesegas. Der  $\text{CO}$ -umsatz erreichte bei der Formulierung maximal 60 %.

Synthesebetrieb: Bei 200° Beginn wurde stufenweise auf Drucksynthese umgestellt. Bei 145 Stk. wurde der volle Druck von 10 atü an-



1733.

geblaus, wobei bei 200° 40% CO umgesetzt wurden. Bei 250° Stand-  
zeiten 22,5 Minuten. 30-Umsatz im geraden Gasdurchgang mit  
4 Liter/10 g Fe beladene (R.G. 110) 50 g.

Katalysatorbetrieb: Nach Einstellung auf Normalbetrieb I : I.  
wurde bei unveränderter Frischgasbelastung keine Änderung des  
CO-Umsatzes erzielt.

Umschaltung der Frischgasbelastung: um 2 Liter/10 g Fe  
(R.G. 50) blieb bei gleichem Kreislaufverhältnis der  
30-Umsatz bei 72% (300 Std.) im Gesamtdruckprodukt plus  
200 g/min. 90 g Fe beladene Katalysator eingestellt,  
wobei Frischgas um 2 Liter/10 g Fe wurde.

Bei 200° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 200° ab. Bei 250° wurde bei  
22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion  
lief bei 250° ab. Bei 300° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz  
von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion lief bei 300° ab.  
Bei 350° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 350° ab.

III. Frischgasbelastung: Die Frischgasbelastung des Katalysators im-  
mer bei 200° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 200° ab. Bei 250° wurde bei  
22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion  
lief bei 250° ab. Bei 300° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz  
von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion lief bei 300° ab.  
Bei 350° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 350° ab.

III. Frischgasbelastung: Die Frischgasbelastung des Katalysators im-  
mer bei 200° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 200° ab. Bei 250° wurde bei  
22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion  
lief bei 250° ab. Bei 300° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz  
von 40% erzielt. Die Gesamtreaktion lief bei 300° ab.  
Bei 350° wurde bei 22,5 Minuten ein Umsatz von 40% erzielt.  
Die Gesamtreaktion lief bei 350° ab.

- a) An 100% beladene Katalysator
- 1) Versuch 1140, beladene Katalysator, 3 340, 7,5 g Fe,  
R.G. 100, 30-Umsatz.  
Frischgasbelastung 2 Liter/10 g Fe unter Druck,  
30-Umsatz bei 200° unter Stufenweiser  
Druck- und Temperaturerhöhung, bei 200° bei 100 Std. mit 3 atü  
und 2 Liter/10 g Fe beladene. Bei 100 Std. bei 210° und  
10 atü wurden 90% CO-Umsatz erreicht.

Kreislaufbetrieb: 154 - 450 Stdr. unter Herausnahme der Produkte aus dem Rücklaufgas.

Bedingungen: Rücklauf: Frischgas I: 1, Frischgasbelastung 2,6 - 3,4 Btr/10 g Fe, R.G. des Frischgases 70 - 100.

Versuchsvorlauf: vgl. Tafel 1.

Tafel 1: Versuch 1140, Kreislauf-Wassergas-Synthese

Betr.- Stdr.	Temp. °C	CO-Um- satz %	H <sub>2</sub> /CO- Verbrauch	Produkte CH <sub>2</sub> -Ges.	g/Nebm davon CH <sub>4</sub>	CO+H <sub>2</sub> Cl+Benzin+Gasol gefunden
176	222	78	-	-	-	-
203	222	75	0,79	130	9	-
218	222	78	0,78	135	10	96
230	221	85	-	-	-	-
276	222	84	0,88	152	20	97
294	223	86	0,84	160	17	-
347	222	82	0,84	142	17	102
398	227	82	0,84	149	19	106
450*)	226	84	0,63	150	18	-

x) Betrieb im geraden Gasdurchgang.

Bei gleichbleibender Temperatur konnte infolge schwacher Senkung der Frischgasbelastung auf R.G. 70 der CO-Umsatz auf 84 % gehalten werden. Etwa 20 % der errechneten Flüssigprodukte wurden in der Ausbeutebestimmung erwischt, wobei die Rücklaufgas eine Aktivkohle passierte und die Kohlenstaube, mit Wasser gemessen, mit der H<sub>2</sub>-Kontraktion auf 1 - 2 % vermindert wurde.

Wichtig: Die Reaktion über Wasser ist gegenüber dem geraden Durchgang bevorzugt.

## 2) Kreislaufbetrieb 2. Stufe (1140b, 1140c)

Bedingungen: 1. Stufe Kreislauf, 2. Stufe gerader Durchgang.

Versuchsvorlauf: Für die 1. Stufe wurde der bereits in Versuch 1140 erprobte, mit Kupfer gewasene Katalysator mit einem Fe-Gehalt von 40 % eingesetzt.

Das aus der 1. Stufe erhaltene Gas wurde durch Aktivkohle von den kondensierbaren Kohlenwasserstoffen befreit und unter Normaldruck mit Wassergas in einer Mischflasche gemischt. Das Mischgas wurde auf einen Kompressor mit 10 atm aufkomprimiert und über ein Druckaktiv-

Die Stufe der 1. Stufe wurde durch Erhöhung der 2. Stufe zugeführt.  
 Die 2. Stufe war von großem Interesse. Die 2. Stufe arbeitete mit 30 g  
 Fe-Schmelze verfahren.

Der Katalysator von Komplexverbindungen auf die Wasserstoffmessung  
 wurde von der Katalysatorfabrik ein 50-Str.-Schmelzglas geschaltet,  
 dessen Gluckdruck mit dem Druck Quecksilberüberdruck vor der  
 2. Stufe gleichgestellt war. Diese Maschine bewirkte ein  
 gleichmäßiges Durchströmen des Wasserstoffes durch die Katalysator- und  
 die 2. Stufe durch genaue Schmelze.

Tag 1: Der Katalysator der 2. Stufe wurde 25 Stdn. lang  
 bei 200° mit 50-Str.-Schmelze bei Atmosphärendruck mit  
 4 - 5 Str./30 Min./10 g Fe belastet und bei 200° unter  
 5 at Druck in Betrieb genommen. Der Druck wurde innerhalb 9 Stdn.  
 allmählich auf 10 at erhöht. Der vollständigen Erzielung von mi-  
 nimum 0,5-0,6 in 2 Stdn. musste die Temperatur runder 25. bis  
 auf 25. 30. auf 100° erhöht werden.

Tag 2: Der Katalysator wurde unter konstantem Druck, Tem-  
 peratur 200° und 10 at. gehalten. Temperatur 1. Stufe 220°  
 2. Stufe 200°. Belastung 5 Str./10 g Fe = 5 Str./10 g  
 Fe 2. Stufe.

Von 2 - 77 Stdn. wurde in dieser Richtung bis 131 Stdn. mit  
 Belastung 1 : 1, bis 137 Stdn. mit dem Erhöhen des Durchgangs 1, bis  
 200 Stdn. in der Richtung 1 : 2, anschließend bis 307 Stdn. mit  
 Belastung 1 : 2 gehalten. Bei der Einstellung konstanten 50-  
 Str.-Druck die Temperatur der 2. Stufe innerhalb 150 Stdn. um 50°  
 auf 250° erhöht wurde. Von 307 bis 308 Stdn. wurde in der  
 2. Stufe die Temperatur auf 250° erhöht, der 3. Phase Druck  
 auf 5 at gesetzt.

Tag 2: Fraktionierung des Benzolproduktes (Vorsatz 11+0a + 1b)

Str.-	Druck	Temper.	Belastung	Produkte	CO+H <sub>2</sub>	gef. Öl+
307	1,0	200°	5 Str./10 g Fe	bes. CH <sub>2</sub>	Javon CH <sub>4</sub>	Benzin+ Gasol
%						
29	-	145	89	0,73	160	20,5
30	-	14	89	0,83	164	22
170	0,8	44	85	0,52	149	25,2
177	0,8	47	83	0,54	154	25,2
178	1,0	52	84	1,03	163	31,5
180	1,0	48	87	1,03	150	29,3
181	1,0	48	87	1,03	149	29,3
182	1,0	51	87,5	1,0	157	24,3
183	-	44	84	0,84	131	24,5

Versuchsordnung: Das Wassergas wird einer Druckleitung entnommen und auf den Synthesedruck (z.B. 10 atü) entspannt. Hinter dem Druckminderer trifft das Kreislaufgas mit dem Frischgas zusammen. Das Kreislaufgas passiert zwecks besserer Vermischung ein Druckrohr von 200 ccm Inhalt, anschliessend das Syntheserohr mit etwa 100 ccm Kontaktfüllung. Bei der Kontraktion entsprechender Anteil des Endgases wird nach dem Passieren von zwei Druckvorlagen auf Normaldruck entspannt und über einen Strömungsmesser durch ein Normaldruck-Aktivkühlerrohr der Restgasuhr zugeführt.

Das Kreislaufgas tritt vor der Entsammlung über ein Verteilerstück entweder direkt oder über ein ausschaltbares Druckaktivkühlerrohr in die Kreislaufpumpe, die aus einem druckgezapften, mit Elektromotor angetriebenen, 3-zylindrigen Pressluftmotor besteht. Zwecks Regelung des Kreislaufverhältnisses ist die Kreislaufpumpe mit einem steuerbaren Gaslauf versehen. Zwischen Pumpe und Eintritt des Gases in die Frischgasleitung ist die Gasleitung durchführbar zu machen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Kreislaufgases wird hinter der Pumpe an einem Druckströmungsmesser gemessen. Die Druckverhältnisse werden mit 4 Manometern am Frischgaseintritt, Endgas vor der Entsammlung, vor und hinter der Kreislaufpumpe überwacht.

Versuchsvorlauf von 1142

Normalbetrieb (vgl. Tafel 4)

Bis zur 154 Stdn. wurde das Wassergas im geraden Durchgang bei 10 atü und 2150 mit 3,4 Dtr./10 g Pe stündlicher Belastung über den Katalysator geleitet. Das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis betrug bei durchschnittlich 93,3 % CO-Aufarbeitung etwa 0,86. Die Durchschrittsausbeute an Gesamt-CO<sub>2</sub> 154 g/obm angewandtes CO+H<sub>2</sub>.

Kreislaufbetrieb mit Wassergas. (vgl. Tafel 4)

Bei 164 Stdn. wurde auf Kreislaufbetrieb umgestellt, nachdem das gesamte Kreislaufsystem vorher bis zum Synthesedruck von 10 atü allmählich mit Endgas aus dem geraden Durchgang gefüllt worden war. Infolge vorläufiger Regelung eines Druckströmungsmessers wurde nach anfänglichen Versuchen, das Kreislaufverhältnis blind zu regeln, die Kreislaufpumpe durch Schliessen der Umföhrleitung an der Pumpe auf volle Leistung eingestellt, so dass

Ergebnis: Die Wirkung von Kreislauf und 2-Stufenbetrieb ist zunächst am  $H_2/CO$ -Verbrauch zu erkennen. Beim Vergleich mit dem Kreislaufversuch 1140 muss das unterschiedliche  $H_2/CO$ -Verhältnis im angewandten Wassergas berücksichtigt werden. Dort war dieses 1,05, im vorliegenden Versuch dagegen 1,20. Leider scheint ein Teil des  $H_2$ -Meherverbrauches der verstopften Methanbildung zuzuschreiben zu sein. Diese beträgt, bezogen auf die gebildeten Gesamtprodukte bei einstufigem Kreislauf 10,7%, beim 2-Stufenverfahren im geraden Durchgang 15,5 und beim 2-Stufenkreislauf 17,0%.

Die Olefingehalte bewegen sich unabhängig von der Fahrweise in normalen Grenzen, wie die Tafel 3 zeigt:

Tafel 3: Olefingehalte der Flüssigerprodukte in Abhängigkeit von der Fahrweise (Versuch 1140a + b)

Betr.- Stdn.	Fahrweise	Fraktion	% der Ges- produkt.	Olefine- Vol. %
101-126	Gerader Durch- gang	Ges.-Prod.	100	43,5
398-452		31 - 120°	52	56
"	"	120 - 200°	23	30,5
92-101	Kreislauf 1:1	Ges.-Prod.	100	48,5
126-178		35 - 120°	48	56,5
"		120 - 200°	23	45,5
"		200 - 320°	22	25,5
263-397	Kreislauf 1:2	Ges.-Prod.	100	48,5
"		35 - 120°	51	56,5
"		120 - 200°	22	42,5
"		200 - 300°	15	24,5

b) Kreislaufversuche mit Wassergas (auch  $H_2$ -reichem Gas) an Dolomitkatalysatoren, die mit CO bei 0,1 atm formiert wurden.

1) Versuch 1142. Vorversuch unter verschiedensten Bedingungen, z.T. auch mit  $H_2$ -reichem Synthesegas: (1.7. + 30.8.1943)

Katalysator: E.G.D. Ruhland, Dolomitträgerkatalysator.

Formierung: Unterdruckformierung mit CO von 0,2 atm bei 300°; 4 Normalliter/Stda., 15 Stunden.

Vorbemerkung: Durch Anwendung einer gegenüber den früheren Versuchen technisch verbesserten Kreislaufapparatur wurde in Versuch 1142 die überraschende Feststellung gemacht, dass das  $H_2/CO$ -Aufarbeitsverhältnis von Synthesegasen mit  $H_2/CO$ -Gehalten von 1,1 bis 1,9 durch entsprechende Kreislaufführung des Restgases diesen Gehalten angepasst werden kann.

solange keine Verstopfung vorlag, das Kreislaufverhältnis etwa 10 bis 12 zu 1 Frischgas betrug. Bei diesem Kreislaufverhältnis wurde nun überraschenderweise mehr Wasserstoff verbraucht, als dem  $H_2/CO$ -Verhältnis im angewandten Wassergas entsprach, wie folgende Analysenbeispiele zeigen: (vg. auch Tafel 4)

	$CO_2$	sKw	CO	$H_2$	KW	$N_2$	$O_2$	$H_2/CO$ -Gehalt
Wassergas	7,5	0,0	39,2	44,6	0,7	8,0		1,14
Mischgas	31,5	0,2	25,7	22,0	5,0	15,5		0,86
Endgas	37,7	0,6	21,7	17,5	6,2	16,3	1,38	0,81

Bei 55 % Kontraktion errechnet sich der CO-Umsatz zu 75 %, woraus sich folgende Werte ergeben:

$$\begin{aligned} \% \text{ CO-Verbrauch für } CO_2 &= 9,4 \\ CH_2 &= 20,0 = 149 \text{ g/Ncbm CO+H}_2 \\ H_2O &= 10,6 = 102 \text{ g/Ncbm CO+H}_2 \end{aligned}$$

Wasserstoff wurden 36,7 %, CO 29,4 % verbraucht, entsprechend einem Verbrauchsverhältnis  $H_2/CO = 1,25$ . Die Methanbildung wurde unter der Annahme dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe infolge Adsorption an der Kreislaufgas-A.-Kohle relativ stärker abgenommen haben als die gesättigten K-H-Stoffe aus den Analysen zu etwa 12 g/Ncbm CO+H<sub>2</sub> errechnet.

Der Versuch mit Wassergas unter Anwendung des hohen Kreislaufverhältnisses von 1 : 10 wurde bis 268 Stdn. fortgesetzt, wobei die Temperatur auf 218° erhöht wurde. Die Durchschnittswerte sind: 77 % CO-Umsatz, 155 g CH<sub>4</sub>, davon 14 als Methan. Die berechnete Wassermenge wurde gewichtsmässig tatsächlich erfasst.

#### Einfluss verschiedener Kreislaufverhältnisse auf den $H_2/CO$ -<sup>Verbrauch</sup>Umsatz

(Tafel 4, 435 - 493 Stdn.)

Diese Versuche wurden nach Einbau des inzwischen fertiggestellten Druckströmungsmessers ermöglicht. Zwischendurch wurden, angeregt durch die vorstehend beschriebenen Versuche zu hohem  $H_2$ -Verbrauchs am Wassergas beim Kreislauf 1:10, Versuche mit  $H_2$ -reichem Synthesegas durchgeführt, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben sind.

Der Vergleich der Ergebnisse von 435 bis 493 Stunden mit denjenigen von 189 - 268 Stdn. (Tafel 4) zeigt eine starke Abhängigkeit des optimalen Kreislaufverhältnisses vom jeweiligen  $H_2/CO$ -Gehalt im Frischgas. Während beim Wassergas mit dem  $H_2/CO$ -Verhältnis von etwa 1,12 der Kreislauf 10:1 noch wesentlich zu hoch war, ist dieser für ein Wassergas mit dem  $H_2/CO$ -Gehalt von 1,21 praktisch optimal. So wurde dieses Gas (bei 475 Stdn.) im Verhältnis 1,23 aufgearbeitet, wobei mit nur 84 % CO-Umsatz 175 g/Ncbm

1739

Tafel 4. Kreislaufbetrieb mit Wasser gas. Einfluss des Kreislaufverhältnisses auf H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch. Druck 10 atü, Belastung 3-4 Itr/10 g Fe, je Stde. Versuch 1142

Betr.- Stdu.	Kreis- Verhält.	H <sub>2</sub> /CO im Frise gas	H <sub>2</sub> /CO- Verbrauch	CO-Un- satz, %	Prod. g/Wcbm CO+H <sub>2</sub> Ges. CH <sub>2</sub> hiervon	Kontr. H <sub>2</sub> O g/Wcbm CO+H <sub>2</sub> % berechn. er lässt	Bemerk
24	-	1,20	0,79	96	153	45	50
25	-	1,25	0,86	95,8	150	45	52
117	-	1,23	0,94	92,5	157	50	71
141	-	1,15	0,83	87	159	46	68
189	10	1,14	1,25	75	149	55	86
212	10	1,12	1,19	82	164	58	108
234	10	1,09	1,21	78	153	56	95
268	12	1,10	1,27	73	153	54	114
477	8,5	1,18	1,20	82	174	57	146
471	7,2	1,19	1,22	84,5	172	59	138
473	10	1,21	1,25	84	175	60	158
487	3	1,27	1,05	67	124	39	81
493	3	1,27	1,05	67	124	39	81

Region einer Verstopfung im Kontaktraum

angewandtes CO+H<sub>2</sub> an Gesamt-CH<sub>2</sub> gebildet wurden

1740

Weiter ist aus der Tafel 4 zu ersehen, dass beim  $H_2/CO$ -Verhältnis im Wassergas von 1,18 das Kreislaufverhältnis 7,2 noch reichlich hoch, ist. Unerfreulich ist bei der Kreislaufsynthese die offenbar verstärkte Neigung zur Methanbildung.

Kreislaufversuch mit wasserstoffreichem Synthesegas (Tafel 5, 275 - 425 Stdn.)

Der Versuch wurde bei sonst unveränderten Bedingungen (10 atü, 4-5 Ltr/10 g Fe Frischgas, Druck-A.-Kohle im Kreislauf, volles Kreislaufverhältnis 1:10) dadurch begonnen, dass statt Wassergas  $H_2$ -reiches Synthesegas verwendet wurde. Die erste, bei 275 Stdn. gezogene Gasanalyse brachte nun das ganz überraschende Ergebnis:

	$CO_2$	sKW	CO	$H_2$	KW	$N_2$
Synthesegas %	9,3	0,0	29,1	53,3	0,5	7,5
Endgas %	34,9	1,5	14,4	23,5	7,6	19,0
Bei 67% Kontr.	11,2	0,5	4,8	7,7	2,5	6,3
Veränderung	+ 1,9	+0,5	-24,3	-45,6	+2,0	

CO-Verbrauch für  $CO_2 = 1,9$ .

$CH_4 = 22,4 = 170 \text{ g/Ncbm } CO+H_2$

$H_2O = 20,5 = 199 \text{ g/Ncbm } CO+H_2$

CO-Umsatz = 83,8 %,  $H_2$ -Umsatz = 85,2 %,  $H_2/CO$ -Verbrauch = 1,88

$H_2/CO$ -Gehalt im Frischgas = 1,84;  $CH_4$ -Bildung = 12 g/Ncbm  $CO+H_2$

Zum Vergleich sei das Endgas II. Stufe der Kobalt-Normaldruck-Synthese des Betriebs vom selben Tag wiedergegeben:

	$CO_2$	sKW	CO	$H_2$	KW	$N_2$
Synthesegas %	9,3	0,0	29,1	53,3	0,5	7,5
Endgas %	34,2	2,0	9,0	11,7	15,8	16,2
Bei 65 % Kontr.	11,9	0,7	3,2	4,1	5,4	5,7
Veränderung	+ 2,6	+0,7	-25,9	-49,2	+4,9	

CO-Verbrauch für  $CO_2 = 2,6$

$CH_4 = 23,5 = 177 \text{ g/Ncbm } CO+H_2$

$H_2O = 20,9 = 203 \text{ g/Ncbm } CO+H_2$

CO-Umsatz = 89 %,  $H_2$ -Umsatz = 92 %,  $H_2/CO$ -Verbrauch = 1,90

$CH_4 = 23 \text{ g/Ncbm } CO+H_2$

Man ersieht aus der Gegenüberstellung den ganz ähnlichen  $H_2/CO$ -Umsatz. Ab 300 Stdn. stand der Druckströmungsmesser zur Verfügung, und es konnten Versuche mit verschiedenen, kontrollierten Kreislaufverhältnissen durchgeführt werden. Zunächst wurde beim Kreislaufverhältnis 9:1



Tafel 5: Kreislaufbetrieb mit  $H_2$ -reinem Synthesegas (Versuch 1142, 275 - 425 Std.)

Betr.- Stdn.	Temp. °C	Kreis- l. Verhältn.	$H_2/CO$ -Verhältnis Frischgas Verbr.	CO-Um- satz %	Korrtr. %	Zrod. Ges.	s/ dav.	g/ CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O g/ b. COH <sub>2</sub>	COH <sub>2</sub>	berechn. erfasst	1741
275	218	11	1,84	1,88	33	65	172	14	183	178		
306	"	9	1,96	1,86	93,5	68	174	22,5	200	208		
335	213	7	2,01	1,8	80	53	120	22	100			
346	217	6,5	1,96	1,7	92	58	146	23	125			
354	"	5	1,96	1,61	95	61	153	24	137			
385	"	7	1,92	1,78	88,5	60	156	25	160			
399	219	7,5	1,9	1,76	88,4	60	164	22	177			
403	"	10	1,9	1,86	93	63	174	24	192			
407	"	17	Frischgasbelastung auf 3 l/10 g Re. gesetzt									
409	"	13	1,89	1,87	90,4	67	177	25	210	226		
425	"	15	1,93	1,92	94,8	71	180	26	209	214		

Gerätet. Der  $H_2/CO$ -Verbrauch wurde mit 1,66 korrigiert.  
den Gehalt im Synthesegas

der in dieser Zeit (308 Stdn.) bei 1,86 und damit höher lag als beim Versuch zuvor. Gesamt-CH<sub>2</sub> wurden 174 g gebildet, hiervon waren 21,5 g Methan. Die berechnete Wasserbildung von 200 g wurde tatsächlich gefunden.

Infolge Verstopfung des Kreislaufsystems wurde bei 220 Stdn. abgestellt und nach Beseitigung der durch Paraffinnebel bewirkten Verstopfung bis 331 Stdn. im geraden Durchgang bei 215° gefahren.

Ab 332 Stdn. wurde versucht, bei 213° im Kreislauf 1 : 7 zu fahren, die Temperatur erwies sich als zu niedrig. Das CO wurde nur zu 80 % umgesetzt. Der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch lag bei 1,8 gegenüber einem Frischgasgehalt von 2,01.

Es schien, als ob die Beurteilung der Wirksamkeit eines bestimmten Kreislaufverhältnisses durch die schwankenden H<sub>2</sub>/CO-Werte des Synthesegases erschwert wird. Zudem schlugen trotz zwischengeschalteter Druckaktivkohlebehälter Syntheseprodukte mindestens bis zur Umlaufpumpe durch, was die gewichtsmässige Ausbeutebestimmung sehr erschwerte. Das Wasser wurde verhältnismässig leicht abgeschieden, so dass nur ein geringer Bruchteil wieder in den Reaktionsraum gelangt sein wird. Wegen des noch nicht geklärten Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes im Synthesegas auf den Reaktionsverlauf musste diese Möglichkeit jedoch beachtet werden.

Die weiteren bis 406 Stdn. durchgeführten Versuche zeigen, dass die Kreislaufverhältnisse 6,5; 5; 7 und 7,5 für das angewandte Gas für entsprechende Aufarbeitung zu niedrig liegen. Dass aber mit dem Verhältnis 5:1 (354 Stdn.) noch 153 g CH<sub>2</sub> erzeugt werden, ist immerhin beachtenswert.

Von 407 - 425 Stdn. wurde durch Senken der Frischgasbelastung und Erhöhen des Kreislaufverhältnisses auf 15 der Versuch gemacht, maximale Ausbeuten zu erzwängen. Bei 425 Stdn. entstanden mit einem Synthesegas mit dem 1,93 H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis bei 94,8 % CO-Umsatz und H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch von 1,92-180 g CH<sub>2</sub>.

Einer gewichtsmässigen Ausbeutebestimmung über die Versuchsperiode ab 407 Stdn. ergab in g/Kaba CO+H<sub>2</sub>:

Flüssigprodukte	116
Gasol	14
Verwertbare Produkte	132
Methan	26
Gesamtprodukte	158
Fehlbetrag	20

Ergebnis: Die Kreislaufversuche mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas können dahingehend beurteilt werden, dass unter Anwendung von dem H<sub>2</sub>/CO-Ge-

halten des Frischgases angepassten Kreislaufverhältnissen von etwa 8 - 12 nahezu ertgerechte Umsätze und damit Ausbeuten erzielt werden können, die denjenigen am Kobaltkatalysator schon sehr nahe kommen. Die Methanbildung ist zwar schon wesentlich höher als beim Wassergas, aber nicht höher, als vom Kobaltkatalysator bekannt. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, dass die Ergebnisse dieser ersten Testversuche bei Anwendung eines noch geeigneteren Eisenkatalysators und nach Klärung der in diesem Abschnitt angedeuteten Fragen noch übertriften werden.

Kreislaufversuch mit einem frischen Katalysator.

Der Versuch mit dem vorstehend beschriebenen Katalysator wurde bei 496 Stdn. abgebrochen, nachdem eine Verstopfung im Kontaktraum weitere Kreislaufversuche unmöglich gemacht hatte. Die Verstopfungsstelle lag in der Mitte der 60 cm langen Kontaktschicht. Das Korn der Verstopfungszone war vollständig zerstört. Eine frische Probe derselben Kontaktcharge (E.G.D. Ruhland), die bei 325° 24 Stdn. mit CO bei 0,1 atü formiert worden und zuletzt mit Wassergas bei 10 atü im geraden Gasdurchgang mit 94 % CO-Umsatz bei 219° betrieben worden war, wurde in derselben Versuchsanordnung wie zuvor für die Fortsetzung der Kreislaufversuche verwendet. Von 23 - 71 Stdn. wurden verschiedene Kreislaufversuche angewandt, z.T. in Anpassung an den unterschiedlichen H<sub>2</sub>/CO-Gehalt im Wassergas. (vgl. Tafel 6).

Mit dem Kreislaufverhältnis 1:3 können noch 158 g Gesamt-CH<sub>2</sub> erzielt werden, wenn das Wassergas normales H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis aufweist. (23 Stdn.)

Aus dem Gas 1,37 H<sub>2</sub> : 1 CO wurden beim Kreislaufverhältnis 1 Frischgas zu 9 Rücklauf 183 g CH<sub>2</sub> gebildet (79 Stdn.). Dieselbe Ausbeute könnte mit dem Gas dieser Zusammensetzung bei vollständiger Trocknung des Rücklaufgases mit Chlorcalcium bereits mit dem Kreislaufverhältnis 7,5 erzielt werden. (88 Stde.).

Eine praktische Ausbeutebestimmung aus den letzten 10 Stunden des alten Kontaktes zusammen mit 94 Stdn. des neuen Kontaktes ergab je Ncbm angewandtes CO+H<sub>2</sub> 156,3 g Flüssigprodukte und Gasol und 151 g Wasser.

Die Produkte setzen sich zusammen aus:

42,2 g Öl aus der Vorlage  
 25,7 g Öl u. Benzin aus der Vorlaufpumpe  
 71,8 g Benzin aus Aktiv-Kohle (75 % hiervon aus dem Kreislaufgas, 25 % aus dem Endgas)  
 16,7 g Gasolkohlenwasserstoffe (davon 30 % aus dem Kreislaufgas u. 70 % aus dem Endgas)  
 22,5 g Methan

178,9 g

Ein bei 95 Stdn. durchgeführter Kurzversuch zeigte, dass die Belassung der Gasol- und Benzinkohlenwasserstoffe im Kreislaufgas für kurze Zeit den Reaktionsverlauf keineswegs ungünstig beeinflusst. Es wurden sogar 190 g/Nochm Gesamtprodukte gebildet.

Tafel 6: Kreislauf mit Wassergas am frischen Katalysator. 10 atü, 4 NL/10 g Fe. Frischgas, (Kontakt aus Versuch 1144, 377 Stdn. im geraden Durchgang bei 10 atü betrieben, zuletzt 94 % CO-Umsatz bei 219°).

Betr.-Stdn.	Temp. °C	Kreislauf	H <sub>2</sub> /CO Frischg.	Verbr.	CO-Umsatz %	g/Nochm Ges. CH <sub>2</sub>	CO+H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>
23	222	3	1,21	0,98	86,4	168	18
40	225	5,5	1,3	1,26	82,2	163	11
61	226	6	1,3	1,23	89,3	178	18
70	225	7	1,37	1,23	91	180	17
79	227	9	1,37	1,33	91,8	183	17
Restliche Trocknung des Kreislaufgases durch Chlorcalcium							
88	227	7,5	1,37	1,36	90	183	15
95 Kurzversuch ohne Herausnahme von Gasol u. Benzin aus dem Kreislauf							
95	225	9	1,37	1,35	93	190	17

Kreislaufversuch bei 2,2 atü. (vgl. Tafel 7)

Von 114 Stdn. an wurde der Synthesedruck allmählich von 10 auf 2,2 atü gesenkt. Zur Erzielung eines 90 %igen CO-Umsatzes musste die Temperatur von 225° auf 230° erhöht werden. Gleichzeitig wurde die Frischgasbelastung wegen der infolge des geringeren Druckes verminderten Pumbelastung von 4 auf 3 NLtr/10 g Fe gedient, um wenigstens ein Kreislaufverhältnis von 1:7 zu erzielen. Bei diesem Versuch mit 2,2 atü machte sich bereits eine geringere H<sub>2</sub>/CO-Aufarbeitung bemerkbar, ebenso eine verstärkte Methanbildung. An Gesamt-CH<sub>2</sub> wurden 164 - 174 g erzeugt. Der Versuch zeigte jedenfalls dass eine Wirksamkeit des Kreislaufverfahrens auch bei niedrigen Drücken noch vorhanden ist.

Bei 210 Stdn. wurde der Druck wieder auf 10 atü erhöht. 1745)

Kreislaufversuch bei 10 atü, Einfluss des Kreislaufverhältnisses auf den  $H_2/CO$ -Umsatz, Ausbeutebestimmungen. (vgl. Tafel 7, ab 232 Stdn.)

Durch die Druckerhöhung auf 10 atü konnte die Temperatur wieder auf etwa 225° gesenkt werden.

Kreislauf 1:8: Eine Ausbeutebestimmung von 301 - 368 Stdn. ergab 153 g Flüssigprodukte u. Gasol und 142 g Wasser. Die errechnete Ausbeute wurde also auch praktisch erreicht.

Kreislauf 1:4,6: Die Ausbeutebestimmung ergab 157 g/100cm Flüssigprodukte u. Gasol je 100cm angewandtes  $CO+H_2$ , die sich aus folgenden Bilanzbestandteilen zusammensetzen:

	g/100cm $CO$	
Öl	37,6	aus der Vorlage
Benzin	25,0	aus der Endgas-A.-Kohle
Benzin	51,0	aus der Kreislauf-Druck-A.-Kohle
Gasol	10,0	aus der Endgas-A.-Kohle
Gasol	14,0	aus der Kreislauf-Druck-A.-Kohle
	<hr/>	
	137,6	
Methan	24,5	

Gesamtprodukte: 152,3, berechnet: 162

Die berechnete Wassermenge wurde ebenfalls quantitativ gefunden.

Die Ausbeute ist beim Kreislauf 4,6 bereits erkennbar niedriger als beim Kreislauf 3.

Kreislauf 1:3: Von 430 - 475 Stdn. wurde aus technischen Gründen zunächst bei geradem Durchgang gearbeitet, wobei die Temperatur um 30° auf 218° gesenkt werden konnte.

Bei 475 Stdn. wurde auf Kreislauf 1:3 umgestellt. Zunächst wurde versucht, bei 213° zu arbeiten, doch war der  $CO$ -Umsatz zu gering. Die Temperatur wurde deshalb auf 224° erhöht. Es entstanden bis 154 g Gesamtprodukte. Die gegenüber dem Kreislauf 4,6 verschlechterte  $H_2/CO$ -Aufarbeitung ist deutlich zu erkennen.

Von 570 - 700 Stdn. wurde dann wieder ohne technische Störung das Kreislaufverhältnis 1:3 eingehalten und bei 226° eine Durchschnittsausbeute an Gesamt- $CH_4$  von 164 g erzielt, wovon 25 g Methan in Abzug zu bringen sind. Das Wassergas war in dieser Versuchszeit viel zu wasserstoffreich. Die praktischen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen lagen meist 15 - 20 % unter den berechneten, während die berechneten Wasserausbeuten immer quantitativ erfasst wurden.

Kreislauf 1:4

Vom 754 bis 845 Stdn. wurde das Kreislaufverhältnis 1:4 angewandt. Infolge des z.T. sehr hohen Wasserstoffgehaltes des aus dem Grossbetrieb gewonnenen Wassergases (bis 1,67 H<sub>2</sub> auf 1 CO) wurde bei 227° nur ein CO-Umsatz von 86 % erzielt.

Die praktische Ausbeutebestimmung über diese Versuchsperiode ergab in g/Ncbm angewandtes CO+H<sub>2</sub>:

Flüssigprodukte	127
Gasol	27
zusammen	154
Methan	27
Gesamtprodukte	181

Der Wert liegt 10 g über dem Berechneten.

Bei 856 Stdn. wurde die Versuchsreihe 1142 abgeschlossen. Beim Entleeren des Rohres fiel der Katalysator mit vollkommen erhaltenem Korn vollständig heraus.

Tafel 7 : Einfluss von Synthesedruck und Kreislaufverhältnis auf den

*H<sub>2</sub>/CO-Umsatz von Wassergas. Frischgasbelastung 3 l/10 g Fe.  
Vom 150-204 Stdn. 2,32 bis 2,32 H<sub>2</sub> auf 1 CO bis 808 Stdn.*

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	Kreisl. H <sub>2</sub> /CO	verhältn. Gehalt	Verbr. Gehalt	CO-Um- satz %	g/Ncbm Ges. CH <sub>2</sub>	CO+H <sub>2</sub> davon CH <sub>4</sub>	Bemerkg.
150	230	6,4	1,28	1,15	89,5	174	27	Trocknung des Rück- laufgases
172	230	5,5	1,16	1,13	90	171	24	
204	230	7,-	1,29	1,14	90	164	28	
232	230	8,2	1,30	1,22	91,5	178	27	
247	220	8,3	1,4	1,34	87,5	169	25	
293	224	8,2	1,35	1,32	85,-	161	23,5	
341	225	8,-	1,38	1,33	88,5	173	27	
405	225	4,7	1,36	1,27	84	154	23	
418	226	4,6	1,38	1,29	85	165	26	
492	218	3	1,39	1,19	82,3	146	18	
527	224	3	1,26	1,11	87	164	26	
543	224	3	1,3	1,17	84	150	25	
562	217	-	1,33	0,94	86	129	21	
609	226	3	1,39	1,21	87	163	27	
623	226	3	1,59	1,29	94,5	165	24	
760	227	3	1,56	1,33	89	162	25	
760	226	3	1,46	1,26	90	164	26	
808	227	4	1,46	1,29	86	165	27	

2.) Mitteldruck-Kreislaufsynthese mit Wassergas:  
Inbetriebnahme des CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf  
1:5. Versuch 1150, 9. - 29.9.43.

Versuchsordnung und Katalysator:

Die Versuchsordnung ist dieselbe wie in Versuch 1142. In das Kontaktrohr wurde in 80 cm Schichtlänge die 40 g Fe. entsprechende Kontaktmenge von 105 g = 170 ccm eingefüllt. Der angewandte Dolomitträgerkatalysator B.G.D - Ruhland 1943 war mit CO bei 0,1 atü formiert worden.

Inbetriebnahme: erfolgte bei 10 atü mit Wassergas, aus dem die CO<sub>2</sub> nicht entfernt wurde, unter sofortiger Anwendung eines Kreislaufverhältnisses von 1 Frischgas zu 5 Rücklaufgas, bei einer Frischgasbelastung von 3,6 - 4 Liter je 10 g Fe und Stunde entsprechend einer R.G. von 90.

Bei 191° trat die erste Reaktion ein mit 12 % CO<sub>2</sub> im Endgas. Die Temperatur wurde innerhalb 2 Stdn. weiter auf 217° erhöht, wodurch die Endgas CO<sub>2</sub> auf 37 % und sich nach 3 Stdn. auf 44 %, entsprechend 92 % CO-Umsatz, erhöhte. Anschliessend konnte die Temperatur bis zur 22. Stde. auf 211° gesenkt werden, ohne dass sich der CO-Umsatz veränderte.

Versuchsverlauf: (vgl. Tafel 8). Der Versuch konnte nun unter Beibehaltung vollkommener konstanter Betriebsbedingungen bei gleichbleibendem CO-Umsatz 380 Stdn. weiter betrieben werden. Bei 470 Stdn. wurde der Versuch beendet, weil die Apparatur für den Versuch 1152 freigemacht werden musste. Der Katalysator liess sich ohne Klopfen vollkommen entleeren.

Ergebnis: Die Inbetriebnahme des mit CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf brachte gegenüber der Inbetriebnahme im geraden Durchgang (Versuch 1142) eine Senkung der Synthesstemperatur von etwa 8 - 10°. Aus den fast konstanten CO-Umsatz bis 400 Stdn. wird man auf eine gute Dauerwirksamkeit bei nur geringer Temperatursteigerung schliessen können. Der etwas plötzliche Abfall des Umsatzes bei 417 Stdn. war durch Überbelastung infolge Undichtigkeit der Druckaktivkohle bedingt.

Mit dem angewandten Wassergas mit einem mittleren H<sub>2</sub>/CO-Gehaltsverhältnis von 1,28 reicht, wie Tafel 8 zeigt, der Kreislauf 1:5 noch nicht für eine artgerechte Aufarbeitung aus. Trotzdem wurden durchschnittlich 178 g CH<sub>4</sub> je Ncbm angewandtes CO+H<sub>2</sub> erzeugt. Hiervon waren allerdings etwa 25 g Methan. Die Mehrfach durchgeführte Asbestbestimmung ergab mit 20 g Fehlbetrag, sodass an Flüssigprodukten und Gas nur etwa 152 g erfasst wurden. Die

errechnete Synthesewassermenge wurde hingegen praktisch immer ziemlich genau erfasst.

Tafel 8 : Betriebsergebnisse mit Wassergas im Kreislauf 1 : 5 nach Inbetriebnahme im Kreislauf nach der CO-Unterdruckformierung Versuch 1150. 10 atü

Betr.- Stdn.	Betr.- Temp. °C	H <sub>2</sub> /CO Gehalt	CO-Verbr.	CO-Umsatz %	g/Ncbm Ges. CH <sub>2</sub>	CO+H <sub>2</sub> dav. CH <sub>4</sub>
10	216	1,30	1,22	89,4	176	22
19	211	1,26	1,17	89,2	176	23
34	212	1,27	1,26	92	175	25
56	211	1,25	1,15	92	179	23
79	211	1,32	1,2	94	182	22
96	211	1,29	1,16	94,5	185	24
156	212	1,24	1,12	95	185	26
179	211	1,26	1,16	96	184,5	30
207	211	1,26	1,15	94	181	27
300	211	1,31	1,2	93	176	28
365	211	1,25	1,15	91	174	27
390	211	1,26	1,16	91	172	27
422	211	1,29	1,24	87	168	27
465	210,5	1,28	1,25	83	168	21

Beleganalysen: z.B. bei 156 Stdn.:

	CO <sub>2</sub>	skW	CO	H <sub>2</sub>	KW	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Wassergas %	8,2	0,0	36,4	46,4	0,5	8,5	-
Endgas %	45,8	1,8	4,3	18,2	12,0	18,8	1,55

3) Inbetriebnahme des CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf 1 : 2,5. (Versuch 1152, 30.9. - 19.10.43)

Die Versuchsanordnung, der Katalysator und die Formierung waren dieselben wie in Versuch 1150.

Inbetriebnahme erfolgte bei einer Frischgasbelastung von 4 Ltr/10 g, bei 10 atü im Kreislaufverhältnis 1:2,5 zunächst durch Aufheizen auf 185°. Hier trat die erste Reaktion ein. Der weitere Versuchsverlauf ist in der Tafel 9 wiedergegeben:



Tafel 9: Betriebsergebnisse mit Wassergas bei 10 atü im Kreislauf 1:2,5. Nach Inbetriebnahme des CO-unterdruckförmierten Katalysators im selben Kreislaufverhältnis.

Stdn.	Temp. °C	H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis in Frischg.	Kontraktion Verbr. %	CO-Umsatz %	g/Wcbm Ges. CH <sub>2</sub>	CO+H <sub>2</sub> dav. als CH <sub>4</sub>	
10	193	1,28	1,49	42	53	112	6
22	195	1,28	1,42	38	54	97	11
40	200	1,26	1,33	44	65	121	13
56	205	1,27	1,18	55	86	166	27
112	205	1,26	1,04	56	94,5	174	24
116	205	1,26	1,07	54	90,5	168	20
140	208	1,34	1,22	52	87	162	19
157	208	1,27	1,12	57	91	175	20
212	208	1,28	1,14	57	90,5	176	20
351	214	1,26	1,20	52	79	154	20
393	217	1,27	1,20	56	86,5	170	20
418	217	1,24	1,13	55	86	161	23

Zunächst ist bis 40 Betriebsstunden der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch als der Gehalt in Frischgas, bedingt durch zwei Umstände:

- 1) noch geringer CO-Umsatz
- 2) H<sub>2</sub>-Meherverbrauch für Carbidhydrirung.

Weiter könnte man aus der Tafel 9 herauslesen, dass das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis, trotz konstantem Kreislaufverhältnis bei geringerem CO-Umsatz höher liegt als bei hohem CO-Umsatz. Dasselbe Beobachtung wurde auch beim Kreislaufversuch 1150 gemacht.

Insgesamt wurde der Versuch 1152 450 Stdn betrieben. Am Schluss des Versuches wurden bei 218° noch 83 % CO-Umsatz erzielt. Der Versuch wurde beendet, weil die Apparatur für den Versuch 1153 berüstigt wurde. Der Katalysator liess sich leicht entleeren. Er enthielt 36 g Paraffin, entsprechend 8,3 g/Wcbm CO+H<sub>2</sub>.

Gegenüberstellung der Ergebnisse von Kreislauf 1:5 und 1:2,5

Versuch-Nr.	Kreislauf	Synthesetemperatur in °C			CO-Umsatz %	g/Wcbm Flüssig- produkte	CO+H <sub>2</sub> als CH <sub>4</sub>
		Anfang	Mitte der Betriebszeit	Ende			
1150	1:5	216	211	211	91,5	149,9	25,1
1152	1:2,5	193	205	218	88	146	21,5

Der Vergleich der beiden Versuche, in welchen jeweils der Katalysator aus gleicher Herstellung und gleicher Formierung angewandt wurden

ergibt folgende Unterschiede:

1. Der erforderliche laufende Temperaturanstieg bei 1152 könnte durch zu niedrige Anfangstemperatur bedingt sein.
2. Trotz geringeren CO-Umsatz wurden beim Kreislauf 1:2,5 nahezu ebensoviel Flüssigprodukte erzeugt wie beim Kreislauf 1:5, dank der vorzüglichen Methanbildung.

4.) Mitteldruck-Kreislaufversuch mit Wassergas am CO-unterdruck-  
erzielten Dolomit-Katalysator, - Kreislauf 1:2,5.

Inbetriebnahme im Kreislauf unter Anwendung hoher Anfangstemperatur  
Vorwuch 1155 ( 29.11. - 17.12. 43).

Unter Berücksichtigung der mit 1152 und 1150 gemachten Erfahrungen wurde im Versuch 1155 absichtlich eine höhere Anfangstemperatur nämlich von 200° angewandt und zwecks Erzielung von 90% CO-Umsatz nach 24 Stdn. auf 215° erhöht. Nach 50 Stdn. wurde die Temperatur auf 220° gesenkt, musste aber nach 90 Stdn. verhältnismässig schnell wieder heraufgesetzt werden. Nach 280 Stdn. wurden bereits 220° erreicht.

Die Ergebnisse der gesamten Betriebszeit zeigt die Tafel 10.



Die beiden Versuche unterscheiden sich außer dem Temperaturunterschieden durch verschiedene Raugeschwindigkeit. Die in beiden Versuchen Versuchen noch starke Methanbildung, sowie die erforderliche laufende Temperatursteigerung lässt die Ergebnisse als noch nicht befriedigend erscheinen. Die Methanbildung scheint vornehmlich eine Katalysatoreigenschaft zu sein; denn sie ist bei geradem Gasdurchgang bei gleichem CO-Umsatz ebenso hoch wie beim Kreislauf (vgl. Tafel 10 ab 290 Stdn.).

5) Versuche zur Minderung der Methanbildung bei der Mitteldruckkreislaufsynthese mit Wassergas.

Versuch 1157: Durch sehr niedrige Anfangstemperatur und nur langsame Temperatursteigerung. (29.12.43 bis S.1.44)

Während in den bisherigen Kreislaufversuchen der CO-Umsatz meist innerhalb der ersten 24 Stdn. auf mindestens 85 % eingestellt wurden, sollte in dem vorliegenden Versuch die  $CH_4$ -Bildung dadurch von Anfang unterdrückt werden; dass durch Einhaltung besonders niedriger Temperatur der CO-Umsatz in der 1. Woche unterhalb 60 % gehalten wurde. Diese Massnahme wirkte sich anfangs tatsächlich im gewünschten Sinne aus, wie aus der Tafel 12 hervorgeht.

Der Katalysator E.C.D. Ruhland war wie bisher mit CO bei 0,1 atü. forniert worden. Die Inbetriebnahme erfolgte ebenfalls wie bisher im Kreislauf 1:2,8 bei 10 atü. Schichtlänge des Kontaktes 80 cm.

Tafel 12 : Mitteldrucksynthese im Kreislauf 1:2,8 mit Wassergas bei niedrigegehaltenem CO-Umsatz. Versuch 1157:

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis Frisch- gas	Verbr.	Frischg. R. G. NL/h	Kon- trak- tion	CO-Um- satz %	g/Nochm Flüss.	CO+H <sub>2</sub> Methan oder Flüss. Prod.	
5	190	1,29	1,65	65	26	31	58	4,4	7,6
19	195	1,27	1,49	100	42	54	111	7,4	6,7
23	196	1,33	1,71	107	44	51	110	5,2	4,7
41	198	1,36	1,74	106	46,5	51,5	113	4,5	4,0
47	202	1,30	1,54	113	48,5	55,6	123	3,0	2,4
97	202	1,27	1,45	119	50	61,3	131,5	4,5	3,4
125	205	1,26	1,36	115	48	62,5	133,5	4,5	3,3
141	205	1,25	1,31	109	45	62,5	120	9,5	7,9
146	204	1,25	1,31	109	45	61,5	118	10	8,5
159	204	1,29	1,43	104	45,5	70	119	6,1	5,1
163	206	1,27	1,33	100	42	60	117	9,0	7,7
185	206	1,27	1,44	95	39	50	100	6,8	6,8
Beginn einer Undichtigkeit in der Kreislaufpumpe, folglich zu starke Frischgasbelastung und zu geringes Kreislaufverhältnis.									
193	207	1,29	1,17	(107)	37	60	110	13	11,8
212	210	1,28	1,26	(106)	37	56	96	12	12,5
239	216	1,31	1,20	(100)	39	62,4	105	10,2	9,7

Von 185 Stdn. an trat eine erst später erkannte Undichtigkeit an der

Kreislaufpumpe auf, was höhere Frischgasbelastung und geringeres Kreislaufverhältnis als berechnet zur Folge hatte. Dementsprechend sank der  $H_2/CO$ -Verbrauch, und die Temperatur musste unverhältnismäßig schnell gesteigert werden. Der Versuch wurde bei 239 Stdn. abgebrochen. Beim Entleeren zeigte sich keine Verstopfung des Kontaktrohrs. Der Katalysator hatte 14 g/Nbcm  $CO+H_2$  an Paraffin angesammelt.

Von 19 bis 185 Stdn. betrug die  $CH_4$ -Bildung im Durchschnitt nur 5,5%, bezogen auf die Flüssigprodukte und stieg dann auf 11,3%.

Besonders auffallend an diesem Versuch ist der  $H_2/CO$ -Verbrauch, der höher liegt als der  $H_2/CO$ -Gehalt des Frischgases, offenbar eine Wirkung des niederen  $CO$ -Umsatzes.

Versuch 1158: Wassergaskreislaufsynthese, Verhinderung der  $CH_4$ -Bildung durch höheren Alkaligehalt des Katalysators und vorsichtige Inbetriebnahme. Katalysator nachalkalisiert

Der Dolomitskatalysator E.G.D. Ruhland, der 1%  $K_2CO_3$  enthält, wurde für diesen Versuch nachalkalisiert. Hierzu wurde das trockene Grünkorn mit einer  $K_2CO_3$ -Lösung getränkt und durch Rücktitrieren des in der abgelaufenen Lösung verbliebenen  $K_2CO_3$  die Alkalienahme ermittelt.

Der Versuch wurde so gefahren, dass erst nach 48 Stunden der  $CO$ -Umsatz von 88% erreicht wurde. Bei 160 Stdn. wurde der Versuch abgestellt, weil die Kreislaufpumpe zu überholen war und die Apparatur für einen Versuch mit einem von vornherein mit 3%  $K_2CO_3$  alkalisierten Dolomitskatalysator freigemacht werden musste. Die Ergebnisse des Versuches zeigt Tafel 13.

Tafel 15: Mitteldruckkreislaufsynthese mit Wassergas am nachalkalisierten Dolomitskontakt, 2,7%  $K_2CO_3$ -Gehalt. Kreislauf 1:2,6, Katalysator  $CO$ -unterdruckformiert.

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	$H_2/CO$ -Verhältn. Frischg.	Kontr. Verbr.	CO-Um- satz %	g/Nbcm $CO+H_2$ Flüss. $CH_4$ +Gasol	$CH_4$ in % der Flüss- Produkte	
13	205	1,27	1,40	44	60	121 8,9	7,3
18	204	1,27	1,26	48	67	126 8,2	6,3
39	209	1,35	1,35	55	75	151 6,0	4,0
63	210	1,32	1,20	56	89	152 20,0	13,2
72	210	1,32	1,08	50	87	141 16,8	11,9
91	210	1,31	1,08	53	89	147,6 17,4	11,8
98	210	1,29	1,07	53	89,5	148,5 16,5	11,1
114	210	1,29	1,07	53,5	87	148,7 16,3	11,0
133	211	1,28	1,14	53,5	85	147,4 17,6	11,9

Sieht man von der anfänglich geringen  $CH_4$ -Bildung bei niederm  $CO$ -Umsatz ab, so muss diese (von 63 - 133 Stdn.) mit 11,8%, bezogen auf die verwertbaren Produkte veranschlagt werden.

Eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen gleichen Betriebsalters an dem nur mit 1 %  $K_2CO_3$  alkalisierten Katalysator des Versuchs 1151 ergibt folgendes Bild (Tafel 14):

Tafel 14: Mittelwerte der Kreislaufbetriebsergebnisse mit 1 %  $K_2CO_3$  und 2,7 %  $K_2CO_3$  in Dolomitzkontakt.

Versuchs-Nr.	1152, 1 % $K_2CO_3$	1158, 2,7 % $K_2CO_3$
Betr.-Stdn.	66 - 167	63 - 133
Temperatur $^{\circ}C$	205 - 208	210
Raumgeschwindigkeit	87	97
CO-Umsatz	89	87,7
Flüss. Prod. + Gasol g/100cm $CO+H_2$	146,7	147,4
$CH_4$ in % der Fl.-Prod.+Gasol	14,7	11,8
Verwertbare Prod. (Flüss. + Gasol) Tato je 10 cbm-Ofen	2,58	2,85

Ergebnis: Die Verbesserung des Verflüssigungsgrades durch höheren Alkaligehalt ist noch unbefriedigend. Es ist hierzu noch zu bemerken, daß die Nachalkalisierung ein Ablätzen der äusseren Schicht der Kontaktkörner zur Folge hatten und der dabei anfallende Staub nicht mit verwendet wurde. Deshalb ist wahrscheinlich der Alkaligehalt der zur Verwendung gelangten Kontaktkörner geringer als 2,7 %. Der Katalysator enthielt 21 g/100cm  $CO+H_2$  an Paraffin.

Versuch 1160: Kreislauf-Mitteldrucksynthese mit Wassergas. Verhinderung der Methanbildung durch 3 %  $K_2CO_3$ -Gehalt des Katalysators.

Katalysator: Normaler Dolomitzkontakt, aber von vornherein mit 3 %  $K_2CO_3$  alkalisiert, CO-unterdruckformiert.  
Apparatur: wie bisher. Liegendes Kontaktpöhr, 160 ccm Kontaktraum, 80 cm Schichtlänge, Kreislauf 1:2,5.  
Indetriebsnahme sehr vorsichtig, 88 % CO-Umsatz erst nach 220 Std. bei 211 $^{\circ}$  erreicht.

Versuchsvorlauf und Ergebnis: Nur 245 Std. Betriebsdauer, weil nach Angaben Dr. Ruschedouge besserer Kontakt aus kleintechnischer Herstellung bessere Ergebnisse erwarten liess (vgl. Versuch 1164). Die Ergebnisse sind in Tafel 15 zusammengestellt. Die Methanbildung ist nur anfangs und bei geringem CO-Umsatz niedrig. Bei hohem CO-Umsatz ist sie fast ebenso hoch wie an 1 %  $K_2CO_3$ -Kontakt. Bestes Paraffin trat nach 230 Std. aus. Der Katalysator war gut entleerbar. Im Katalysator hatten sich 16 g/100cm  $CO+H_2$  an Paraffin angesammelt.

Tafel 15 : Kreislaufmitteldrucksynthese mit Wassergas mit 3 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltendem Dolomitkontakt. Sehr vorsichtige Inbetriebnahme im Kreislauf 1:2,5. Frischgas R.G. 90 H<sub>2</sub>/CO-Gehalt 1,88 (Versuch-1160).

Stdn.	Temp. °C	H <sub>2</sub> /CO-Verbr.	Kontr. %	CO-Umsatz %	g/Hcbm Flüs.+ Gasol	CO+H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> in % d. Flüss. Produkte
14	189	1,32	40,5	56,6	109	7,4	6,3
19	193	1,4	46	50,3	119,2	6,8	5,7
27	193	1,33	48	55	123,5	10,5	8,6
37	193	1,34	50	68	135,8	8,3	6,1
45	190	1,32	48	65	131,7	5,3	4,1
53	195	1,22	46	66	114	12,0	10,5
55	196,5	1,21	53	76,5	141,5	7,9	5,6
104	196	1,34	47,5	63,5	131	3,0	2,3
112	199	1,19	50,5	60,5	145	7,0	4,8
118	198	1,24	49	73,5	138	8,5	6,1
147	203	1,16	44	67,5	123	7,0	5,7
184	206	1,10	49	80	135	12,5	9,3
217	211	1,05	51	88	140	15,0	10,6
238	211	1,06	51	86	132	18,4	14,0

Versuch 1164 : Kreislauf-Mitteldrucksynthese mit Wassergas. Verhinderung der Methanbildung durch 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kontakt kleintechnischer Herstellung.

Versuchsordnung wie 1160. Katalysator: CO-unterdruckformierter Dolomitkontakt, 3 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Inbetriebnahme so, dass nach 48 Stdn. 90 % CO-Umsatz erreicht.

Versuchsverlauf und Ergebnis: (vgl. Tafel 16).

Das Ergebnis ist nicht ungünstig. Die CH<sub>4</sub>-Bildung war bis 140 Stdn. nur 9 % der Flüssigprodukte trotz des hohen CO-Umsatzes von 85 - 90 %, stieg bis 263 Stdn. auf 11 % an. Der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch war etwas geringer als vom 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kontakt bekannt, deshalb wurde ab 175 Stdn. das Kreislaufverhältnis von 1: 2,5 auf 1:4 erhöht. Mit 263 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen, weil der Aktivierungseffekt auf die Senkung der CH<sub>4</sub>-Bildung doch nicht den erwarteten Grad erreichte und der Synthesofen für einen in diesem Sinne geplanten Formierungsversuch benötigt wurde.

Die Rohrentleerung ging schwer vonstatten wegen Paraffinverhartung des Katalysators, der 12 g/Hcbm CO+H<sub>2</sub> Paraffin enthält. In der Ölfraktion trat Paraffin erst nach 150 Stdn. sichtbar auf.

Tafel 16 : Kreislaufmitteldrucksynthese mit Wassergas mit 3 %  $K_2CO_3$  enthaltendem Dolomitkontakt. Inbetriebnahme mit hohem CO-Umsatz: R. 9. 90. Kreislauf 1:2,5, ab 175 Stdn. 1:4. Frischgas  $H_2/CO$ -Gehalt 1,28.

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	$H_2/CO$ - Verbr.	Kontr. %	CO-Um- satz %	g/Kcbm CO+H <sub>2</sub> Flüss.+Methan Gasol.	Methan in % d. Flüss. Prod.+Gasol
14	197	0,97	48	65,4	137	8
22	200	1,14	46	77	129	7,7
26	204	1,09	52	85	148	8,1
43	203	1,02	51	92	147	8,8
61	205	1,13	54	87	158	4,1
79	207	1,15	56	87	156	7,7
92	203	1,11	56	90,5	157	7,8
116	207	1,15	55	87	155	8,2
140	210	1,13	56	89	152	8,3
160	210	1,19	50	75	135	10,0
172	214	1,15	52	80,2	143	9,5
181	215	1,19	52	79	142	10,3
202	215	1,19	52	82	130	10,5
236	214	1,17	51	79	132	11,4
244	215	1,18	52	82	136	10,8

Ergebnis der Kreislaufversuche am unterdruckformierten Dolomitkatalysator mit Wassergas.

Das Hauptergebnis ist zu Beginn der Beschreibung des Versuchs 1142 (III.b.) bereits vorweggenommen. Es besteht darin, dass durch geeignete Kreislaufführung das angewandte Synthesegas artgerecht aufgearbeitet und somit das Optimum an Gesamt- $CH_4$  erzielt wird. Die Synthesetemperaturen liegen dank der besonderen Formierungsart schon recht niedrig, im Durchschnitt bei 215°. Mit Wassergas ist auch bei dem niedrigen Kreislaufverhältnis 1:3 der  $H_2/CO$ -Verbrauch noch nahezu artgerecht. Noch ungünstig ist die verhältnismässig starke Methanbildung, die am 1 %  $K_2CO_3$  enthaltenden Katalysator etwa 18 % der Gesamtprodukte ausmacht und durch Verwendung von Katalysatoren mit 3 %  $K_2CO_3$  auf etwa 8 % gesenkt werden konnte. Weil die verwendete Katalysatortype auch bei geradem Gasdurchgang zur Methanbildung neigt, blieb es noch offen, ob die Methanbildung durch verfahrenstechnische Massnahmen z. B. Formierung überhaupt unterdrückt werden konnte oder ob mit andersartigen Katalysatoren bessere Erfolge zu erwarten waren.

IIIc: Kreislaufversuch am Kieselgurkatalysator.

Versuch 1153, Kieselgurträgerkatalysator He. 38a, 1%  $K_2CO_3$ .

Versuchszweck: Feststellung, ob die am dem Kieselgur-Kontakt bei der



Normaldruckkreislaufsynthese beobachtete hohe Wasserstoffaufarbeitung dieses Katalysator für die Mitteldruck-Kreislaufsynthese mit Wassergas bei geringem Kreislaufverhältnis als besonders geeignet erscheinen lässt.

Katalysator, Formierung: Der Katalysator Me 38 a mit der Zusammensetzung 100 Fe, 10 Cu, 20 Mg, 50 Kieselgur, 1  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde, ohne dass hierüber Erfahrungen vorlagen, nach der für den Dolomitkontakt als optimal festgestellten Methode mit CO bei 0,1 atm formiert. Der Verlauf der von Abtlg. Dr. Ruschenburg vorgenommenen Formierung war normal.

Syntheseverlauf: (vgl. Tafel 17) Der Katalysator wurde im Kreislaufverhältnis 1:5 in Betrieb genommen und nach 73 Stdn. im Verhältnis 1:2,5 weiterbetrieben. Zur Erzielung eines CO-Umsatzes von mehr als 30 % erwies es sich als erforderlich, die Synthesetemperatur bereits nach 19 Stdn. auf  $215^\circ$  zu erhöhen. Nach 67 Stdn. wurden bei  $219^\circ$  87 % CO-Umsatz erzielt.

Das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis, der Verflüssigungsgrad und die  $\text{CH}_4$ -Bildung sind mit denjenigen des Dolomitkontaktes praktisch identisch. Es liegen keinerlei Anzeichen für erhöhten  $\text{H}_2$ -Verbrauch vor.

Der Versuch wurde mit 572 Stdn. beendet. Der Katalysator zeigte in der Mitte und am hinteren Rohrende Verbackung. Eingefüllt waren 74 g Grünkorn (34,5 g Fe), ausgefüllt wurden 119,5 g.

Tafel 17: Kreislauf-Mitteldrucksynthese mit Wassergas am Kieselgur-Katalysator. Kreislauf 1:2,5.

Inbetriebnahme des CO-unterdruckformierten Katalysators im Kreislauf 1:5 bei 10 atü. Frischgasbelastung 4.1/10 g-Fe. Liegendes Rohr. Schichtlänge 80 cm. Ab 70 Stdn. Kreislauf 1:2,5 bis 527 Stdn., dann wieder Kreislauf 1:5.

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	H <sub>2</sub> /CO-Verhältn. Frischg. Verbr.	Kon- trak- tion%	CO-Um- satz %	g/Nobm Flüss.+ Gasol	CO+H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> in % der Flüss. prod.+Gasol	
4	205	1,28	1,32	47	64,5	126,5	9,5	7,5
15	210	1,29	1,25	53	79	141	16	11,4
24	215	1,26	1,13	58	88	157	15	9,6
44	217	1,26	1,20	53	87,5	151,5	18,6	12,1
65	216	1,26	1,17	57	87	151,5	16,5	10,8
87	218	1,29	1,15	57	87,2	150	18,0	12,0
133	213	1,26	1,10	55,5	88	151,5	19,5	12,8
204	213	1,27	1,13	56	90	156	19,0	12,2
235	218	1,25	1,18	54	84	145	16	11,0
294	219	1,31	1,18	58	92	151	21	13,8
315	218	1,32	1,19	56	89,5	143	25	17,5
360	218	1,31	1,20	55	86	140	23	16,4
412	218	1,25	1,13	54	86	139	26	18,0
506	220	1,23	1,18	51	77	136	12	13,2
545	220	1,33	1,19	55	86	141,5	20,5	14,5
572	220	1,29	1,28	57	82,3	140	25	17,8

Von 70. - 527. Stdn. wurde das Kreislaufverhältnis auf 1:2,5 gehalten. Über diese Betriebszeit ist der Gasaussatz vergleichbar mit dem entsprechenden Dolomitkontaktversuch 1152, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Versuchs-Nr.	Kreislauf	Mittl. Kontakt- alter, Stdn.	Mittl. Synthesetemp. °C	CO-Um- satz %	g/Nobm Flüss.+ Gasol	CH <sub>4</sub>
1152	1:2,5	210	210	88	146,5	21,5
1153	1:2,5	290	219	87	146	20,6

Versuch 1154: Vergleichsversuch 1153 mit dem Kieselgur-Kontakt bei geradem Durchgang.

Der Versuch 1153 brachte gegenüber dem Dolomitkontakt bei geradem Gasdurchgang ebenfalls keine Besonderheiten. Gegenüber dem Kreislaufverfahren ist es auffallend, dass die Synthesetemperatur schneller erhöht werden musste. Wie der Tafel 18 zu entnehmen ist, wurde schon bei 480 Betr.-Stdn. die 225° Grenze erreicht. Weil eine Fortführung des Versuches unter Normalbelastung zwecklos erschien, wurden anschliessend

noch einige Tastversuche mit verschiedener Belastung angestellt. Auffallend ist das starke Ansprechen des  $H_2/CO$ -Verbrauches auf die Gasbelastung. Dieser beträgt bei normaler Belastung rund 0,95, bei halber Belastung 0,77 und bei 3-facher rund 1,14 bei einem  $H_2/CO$ -Gehalt im Wassergas von 1,27.

Tafel 18: Versuch 1154. Mitteldrucksynthese im geraden Gasdurchgang am Kieselgur-Kontakt mit Wassergas.

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	$H_2/CO$ -Verhältn. Frischg. Verbr.	R.G. l/h	CO-Um- satz %	$\frac{g}{kg}$ Norm Ges. $CH_4$	$CO+H_2$ hiefv. $CH_4$	
18	215	1,26	0,90	101	91,4	152	12
38	215	1,26	0,93	101	90	158	7
63	215	1,26	0,93	92	90	157	13
108	217,5	1,27	0,90	93	89,5	155	14
208	219,5	1,27	0,89	91	93,6	162	24
255	219,5	1,28	0,90	88	91,5	154	19
351	221	1,32	0,99	84	80,3	140	16
394	223	1,30	0,93	78	82	132	15,5
450	223	1,26	0,97	84	73	127	10,3
495	225,5	1,23	0,77	40	95,6	145	17,6
511	226,5	1,26	1,05	300	42	79	3,6
566	226	1,27	1,18	320	37	64	5,8
615	225	1,28	1,13	270	40	72	5,7
662	225	1,24	1,11	340	52	96	2,0

Die Methanbildung beträgt bei normaler Belastung 10 - 15 %, bezogen auf die Flüssigprodukte und sinkt auf 6 % ab bei 3-facher Belastung, wobei sowohl der geringe CO-Umsatz als auch die kurze Berührungszeit von Einfluss sein werden.

Während des Überbelastungsversuches trat bei 696 Betr.-Stdn. ohne erkennbare Ursache plötzliche Methanbildung mit 40 % der Gesamt- $CH_4$  auf. Es wurde vermutet, dass die 3-fache Raumgeschwindigkeit noch nicht ausreicht, um Selbstüberhitzung des Kontaktes zu verhindern.

Ergebnis der Versuche mit Kieselgurkontakten: Der Kieselgurträgerkatalysator verhält sich beim Kreislaufverfahren mit Wassergas genau so wie der Dolomitkontakt.

7. Vorversuche über Formierung.

In diesem Abschnitt sind einige Versuche beschrieben, die den Zweck hatten, die bisher bekannten Formierungsarten durch Variation zu verbessern oder um von aussen her bekannt gewordene

1) Anwendung der CO-H<sub>2</sub>-Formierung auf den trägerfreien Katalysator, Versuch 1141. (17.5. - 31.7.1943)

Betrieb mit CO-reichem Synthesegas im geraden Gasdurchgang bei 10 - 12 atü.

Formierung: Der Katalysator K 250, (aus Ferrinitrat mit Soda gefällt, 0,25 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) wurde unter Normaldruck bei 250° 24 Stdn. mit trockenem CO<sub>2</sub>-freiem Kohlenoxyd mit der R.G. 500 behandelt. CO<sub>2</sub> im Endgas: 2 Stdn. 7,9 %, 5 Stdn. 7,5 %, 23 Stdn. 3,8 %. Anschliessend wurde mit Wasserstoff behandelt bei 250°, R.G. 450, 14 Stdn.

Syntheseverlauf: Beginn der Behandlung mit CO-reichem Synthesegas (1;56 CO + 1 H<sub>2</sub>) bei 200°, 90 % CO-Umsatz. Dieser Umsatz wurde über die ganze Versuchszeit von 1500 Stdn. gehalten. Hierfür musste die Temperatur nach 70 Stdn. bis 220°, und nach 160 Stdn. bis 230° erhöht werden. Von 100 bis 1650 Stdn. betrug die erforderliche Temperatur 237°. Der Katalysator zeigte das für die Mitteldrucksynthese am trägerfreien Katalysator normale Verhalten. Gesamtprodukte 168 - 178 g/obm CO+H<sub>2</sub> Methan 15,7 - 22 %. Die Belastung betrug 3 1/10 g Fe entsprechend einer stündlichen R.G. von 140 ml je Liter Kontaktraum.

Ergebnis: Gegenüber der gewöhnlichen Formierung mit CO-reichem, CO<sub>2</sub>-freiem Synthesegas bei Normaldruck brachte die CO-H<sub>2</sub>-Formierung eine Temperaturerhöhung in der Synthese von etwa 10 - 15°.

2) Anwendung der CO-Unterdrukformierung auf den trägerfreien Normalkontakt. Versuch 1145, Mitteldrucksynthese im geraden Gasdurchgang mit Wassergas. (9.7. - 6.10.1943)

Formierung: Der Katalysator K 250 wurde bei 322° mit trockenem, CO<sub>2</sub>-freiem Kohlenoxyd von 0,1 atü und der Raumgeschwindigkeit 200 ml/h 22 Stdn. Formiert. Die CO<sub>2</sub>-bildung stieg sofort auf 60 % im Endgas und fiel nach 10 Stdn. rasch auf 6 %.

Syntheseverlauf: Bei der Inbetriebnahme mit Wassergas (R.G. 120) bei 10 atü trat 90 %-iger CO-Umsatz nach 6 Stdn. bei 220° ein, der sich trotz Temperaturerhöhung auf 209° nach 24 Stdn. auf 98 % erhöhte. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 200° erwies sich als nachteilig; denn es musste anschliessend die Temperatur innerhalb 60 Stdn. auf 220° erhöht werden, um 90 % CO-Umsatz zu halten. Bis 1450 Stdn. lief der Versuch bei 220 - 225°, von 1450 - 2100 Stdn. bei 230 - 232°.

Im Durchschnitt wurden mit dem 1,3 % auf 1 CO enthaltendem Wassergas bei 90% CO-Umsatz 15% Gesamt-CH<sub>4</sub> gebildet, wovon 17 % je nach CO-M<sub>2</sub> Methan sind.

Ergebnis: Die Unterdruckformierung scheint auch beim trägerfreien Katalysator eine Temperaturerhöhung von etwa 100 zu bewirken. Bei gleicher Raumgeschwindigkeit (aber geringerer Kontaktbelastung, wegen des höheren Fe-Gehaltes) scheinen nämlich niedrigere Synthesekontaktemperaturen ansetzbar zu sein, wie bei den Trägerkontakten. Der CO-Umsatz ist gleich hoch, ebenfalls der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch von durchschnittlich 0,9. Die Ausbeute an Ethansyntheseprodukten wird aber geschwächt durch die erhöhte Methanbildung (17 % gegenüber 10 - 12 % bei Trägerkontakten). Eine Senkung der Methanbildung scheint durch eine stärkere Alkalisierung möglich.

3) Direkte Druckformierung des Dolomithkontaktes mit Wassergas oder wasserstoffreichem Synthesegas.

Versuchsziel: In Anbetracht der Tatsache, dass CO-reiches Synthesegas für die direkte Druckformierung von Eisenkatalysatoren infolge Übercarbonatisierung sich als ungeeignet erwiesen hat, konnte es als nicht auszuschließen erscheinen, dass diese bei welcher der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenoxyd überwiegt, die Druckformierung bewirken können.

Versuchsdurchführung: Das jeweils angewandte Formierungsgas wurde im Druckschalter mittels Natronkalk von Kohlenoxyd befreit. Angesetzt wurden jeweils 35 g Fe enthaltender Dolomithkontakt von 150 nach Raumhalt (Kontakt 3. d. D. Rundlauf 100 Stn. 75 Dolomit, 7,5 Cu. l C<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>).

Druckformierung mit Wassergas (Versuch 1169).

Temper. zur 240°, Druck 10 atü, Wassergas 1,3 H<sub>2</sub>: 1 CO, R.G. 80, Umsatz nach 30 min. nur 6 % CO<sub>2</sub> im Endgas. Temperaturerhöhung auf 250° als 58. Stn. nur 9 % CO<sub>2</sub> im Endgas. Versuch abgestellt.

Druckformierung mit CO-reichem Synthesegas (Versuch 1170).

Temperatur 250 - 260°, R.G. 80, Druck 10 atü, Synthesegas 3 H<sub>2</sub>: 1 CO, Endgas-CO<sub>2</sub> maximal 14 %, Formierungsdauer 45 Stn.

Synthesegas bei 136°, kein CO-Umsatz, Temperatursteigerung allmählich innerhalb 60 Stn. auf 260°, Endgas-CO<sub>2</sub> maximal 13 %.

Ergebnis: Die Druckformierung auch mit wasserstoffreichen Gasen.

brachte ein negatives Ergebnis.

1762

4) Nachformierung eines  $H_2$ -reduzierten Dolomitzkontaktes bei Atmosphärendruck mit Wassergas. Versuch 1159 (29.2.-3.3.44)

Der Katalysator war auf der Braunkohle-Benzin A.G. in Ruhland unter den für den Kobaltkatalysator optimalen Bedingungen mit Wasserstoff reduziert worden. Es sollte versucht werden, die gegenüber dem  $CO$ -unterdruckformierten Katalysator noch vorhandene Minderaktivität durch Nachbehandlung mit  $CO_2$ -freiem Wassergas bei Atmosphärendruck und  $250^\circ$  unter Anwendung der Raumgeschwindigkeit 100 auszugleichen. Diese Nachbehandlung wurde 17 Stdn. durchgeführt, wobei die nach 2 Stdn. auf 27 - 29 % gestiegene  $CO_2$ -Bildung sich über die gesamte Behandlungsdauer konstant hielt.

Die Synthese mit dem 35 % Fe enthaltenden Katalysator von 150 ccm Inhalt im liegenden Stahlrohr in 80 cm Schichtlänge wurde mit  $CO_2$ -haltigen Wassergas bei 10 atm mit der R.G. 100 durchgeführt. Bei  $190^\circ$  war Reaktionsbeginn feststellbar. Nach 24 Stdn. bei  $220^\circ$  69 %  $CO$ -Umsatz. Nach 40 Stdn.  $222^\circ$ , 62 %  $CO$ -Umsatz.  $H_2/CO$ -Verbrauch anfangs 1,08, am Schluss 0,93.  $CH_4$ -Bildung 4 - 6 % der Flüssigprodukte. Mit 40 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen.

Ergebnis: Durch die beschriebene Nachbehandlung des reduzierten Katalysators wurde keine Verbesserung erzielt.

5) Lurgi-Formierung. Versuch 1175 (15.-18.3.1944)

Anlässlich der Genesellschaftsversuche in Ruhland, wurde uns bekannt, dass die Metallgesellschaft (Lurgi) ihre Kontakte dadurch formiert, dass sie diese zunächst im Wassergasstrom bei Atmosphärendruck mit der R.G. 100 auf  $250^\circ$  aufheizt und nach einer einstündigen Behandlung bei gleicher Gasbelastung die Temperatur auf  $225^\circ$  absinken lässt. Die Behandlung bei dieser Temperatur soll insgesamt 24 Stunden dauern. Ein unter diesen Bedingungen mit einem Dolomitzkontakt (BGD-Ruhland, 1 %  $K_2CO_3$ ) durchgeführter Versuch erbrachte keinen Vorteil gegenüber der gewöhnlichen Formierung unter Normalbedingungen. Nach Umstellung auf Drucksynthese bei  $161^\circ$  wurde es nämlich erforderlich, die Synthesetemperatur innerhalb von 22 Stdn. auf  $225^\circ$  zu erhöhen, um 85 %  $CO$ -Umsatz zu erzielen. Nach weiteren 20 Stdn. waren bereits  $344^\circ$  erreicht, und der  $CO$ -Umsatz lag dann bei 88 - 89 %. Das bei der Formierung angewandte Wassergas war absichtlich nicht von der Kohlensäure befreit worden, weil in Ruhland für diesen Zweck ebenfalls das  $CO_2$ -haltige Wassergas zur Anwendung kam. Der Unterschied von 8 %  $CO_2$  in unserem Wasser-

gas zu 6% im Rohlead-Wassergas kann den Misserfolg unseres Versuches nicht erklären. Möglichst spielt eben die Katalysatorart eine wesentliche Rolle.

#### V. Leifan - Formierung

Normaldruckformierung mit wasserstoffreichem Synthesegas und sehr hoher Raumgeschwindigkeit für Mitteldrucksynthese.

Auf Grund der Überlegung, dass es für den Formierungseffekt von grösster Bedeutung ist, die Reaktionsprodukte der Formierung, insbesondere das  $\text{CO}_2$ , schnellstens vom Kontakt zu entfernen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, welche im Rahmen der Erfordernisse der Verwertung von technisch zur Verfügung stehendem Gas und der vorhandenen technischen Einrichtungen durch die Anwendung von  $\text{H}_2$ -reichem Synthesegas mit sehr hoher Raumgeschwindigkeit bei der Formierung unter Normaldruck gekennzeichnet sind.

Die Bedingungen der neuartigen Formierung waren allgemein folgende:

Hohe Temperatur von mindestens  $280^\circ$ , schon deshalb, um die Aufheizung der grossen Gasmenge zu gewährleisten. Bei der Durchführung der Versuche wurden nacheinander folgende Massnahmen erprobt:

Zunächst wurde ein mit Wasserstoff reduzierter Katalysator mit  $\text{CO}_2$ -freiem Gas behandelt. (Versuch 1172). Nachdem dieser Versuch ein positives Ergebnis erbracht hatte, wurde statt reduziertem Katalysator Gaskorn genommen (1174). Das Ergebnis war noch besser als mit dem reduzierten Katalysator. Das Nächstliegende war aus, das Kohlendioxid im Formierungsgas zu belassen, d.h. das  $\text{H}_2$ -reiche Synthesegas so zu verwenden, wie es aus dem Betrieb zur Verfügung steht (Versuch 1176). Dieser Versuch brachte die ausserst erfreuliche Erkenntnis, dass das Kohlendioxid aus dem Synthesegas nicht entfernt zu werden braucht.

Bei diesen Versuchen waren Raumgeschwindigkeiten von 2000 und Formierungszeiten von etwa 6 Std. mit nicht vorgeheiztem Formierungsgas angewandt worden. Anschliessend wurde sofort dazu übergegangen, den Einfluss der Formierungstemperatur (unter genauer Temperaturkontrolle am Kontakt), der Formierungsdauer und der Vorheizung des Gases vor dem Auftreffen auf den Kontakt zu untersuchen. Die Ergebnisse sind aus den einzelnen Versuchsbeschreibungen zu ersähen.

Nach Vorliegen unserer ersten Versuchsergebnisse mit der neuen Formierungsart nahm Herr Dr. Langheim sofort entsprechende Versuche unter Verwendung des Reduktionstrog vor, vor allem mit Hinblick darauf, die in den Kontaktfabriken vorhandenen Reduktionseinrichtungen für die Taifun-Formierung zu verwenden. Diese Versuche brachten, obwohl sich im Reduktionstrog bezüglich Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Formierungsdauer extremere Bedingungen anwenden liessen bzw. einstellten, die Bestätigung der Richtigkeit des Grundgedankens unserer ersten Versuche.

Zur Sicherstellung unserer Ergebnisse wurde am 3.4.1944 eine Gemeinsame Patentanmeldung über die neue Aktivierung von Eisenkatalysatoren durchgeführt.

Beschreibung der Versuche:

1) Dolomitskatalysatoren mit 1 %  $K_2CO_3$  (10.3. - 1.7.44)

Taifun-Formierung eines  $H_2$ -reduzierten Katalysators.

mit  $H_2$ -reichem,  $CO_2$ -freiem Synthesegas bei  $320^\circ$ , Raumgeschwindigkeit 3300. Versuch 1172.

Es wurde eine Probe des auch in Versuch 1169 verwendeten Katalysators zur Anwendung gebracht. Das Formierungsgas wurde nicht vorgeheizt. Einzelheiten sind der Tafel 19 zu entnehmen.

Syntheseverlauf, vgl. Tafel 20. Sämtliche Syntheseveruche wurden mit Wassergas bei 10 atü und normaler Belastung durchgeführt. Bei Versuch 1172 zeigte sich, dass die vorherige  $H_2$ -Reduktion ungünstig ist, was aus dem Vergleich mit Versuch 1174 hervorgeht, wo Grünkorn unter denselben Bedingungen formiert wurde.

Versuch 1174. Formierung von Grünkorn, E.G.D.-Ruhland, 1 %  $K_2CO_3$ , mit  $CO_2$ -freiem Gas., R.G. 3000, Gas nicht vorgeheizt (vgl. Tafel 19).

Syntheseverlauf (vgl. Tafel 20). Das Gesamtverhalten war ebenso günstig wie bei  $CO$ -Unterdruckformierung, aber die  $CH_4$ -Bildung war wesentlich niedriger. Dass die Entfernung des  $CO_2$  aus dem Formierungsgas nicht notwendig ist, zeigt

Versuch 1176, in welchem Grünkorn (E.G.D.-Ruhland, 1 %  $K_2CO_3$ ) mit einem 8,4 %  $CO_2$  enthaltendem  $H_2$ -reichem Synthesegas formiert wurde. Bei der Synthese mit Wassergas bei 10 atü war kein Unterschied gegenüber 1174 festzustellen. (Vgl. Tafel 19 und 20).

Im Versuch 1177 (Tafel 19 und 20) wurde eine Senkung der Formierungs-



temperatur von 320° auf 270° untersucht bei gleichzeitiger Vorheizung des Gases auf 200 - 220° und Messung der Kontakttemperatur. Für die Vorheizung wurde das Formierungsgas durch ein mit Cu-Drantnetz ausgelegtes und im Al-Blockofen befindliches Glasrohr von 80 cm Heizlänge geleitet. Die Temperatur des vorgeheizten Gases beim Auftreffen auf den Katalysator lag etwa 50% unter der Kontaktofentemperatur.

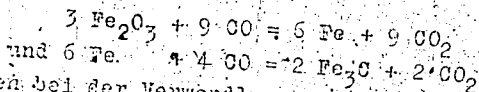
Die Temperatur des Kontaktes selbst wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement in 1. Drittel der Schicht gemessen. Diese Messung wies eine ausgesprochene Formierungswelle aus in der Weise, dass die Kontakttemperatur von anfangs niederen Werten meist innerhalb weniger Sekunden auf und über die Ofentemperatur anstieg, sich, je nach den angewendeten Bedingungen längere Zeit 20 - 40° über der Ofentemperatur hielt und sehr langsam wieder zurückging.

Die CO<sub>2</sub>-Werte im Endgas zeigen nach dem Abklingen des meist heftigen CO<sub>2</sub>-Stosses beim Aufheizen ein Minimum, springen dann auf ein Maximum (tatsächliche Formierung) an und klingen ebenso lang wie die Kontakttemperatur wieder ab.

Die prozentuale Zunahme des Kohlendioxyds im Formierungsgas ist wegen der hohen Raumgeschwindigkeit gering; sie liegt unabhängig vom CO<sub>2</sub>-Gehalt des Eingangsgases zwischen 3 und 6 Vol.-%. Dass die gebildete CO<sub>2</sub>-Menge aber zur Gewährleistung einer vollständigen Formierung ausreichen musste, geht aus einer überschlagsrechnung im Beispiel des Versuchs 1176 hervor.

Der Kontakt mit 30 g Fe-Gehalt wurde in 6 Stdn. mit 1500 ml Synthesegas behandelt, wobei 45 l CO<sub>2</sub> neugebildet wurden:

Nach den Reaktionen:



werden bei der Verwandlung von 5 Grammatom Fe von oxydischen Zustand in das Carbid 11 Mol CO<sub>2</sub> gebildet. Hieraus folgt, dass bei der entsprechenden Umwandlung von 30 g Fe nur etwa 20 Normalliter CO<sub>2</sub> gebildet zu werden brauchen. Die tatsächliche CO<sub>2</sub>-Bildung ist mit 45 Liter wesentlich höher, was damit zu erklären ist, dass bereits während der Formierung Synthesereaktion einsetzt, wie die Tatsache der sichtbaren Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen beweist.

Bei der angewandten Versuchsanordnung bei der Formierung im Versuch 1177 erwies es sich für erforderlich, die Raumgeschwindigkeit auf das Doppelte (4000 - 5000) zu erhöhen, um das vorgeheizte Gas ohne zu grossen Wärmeverlust auf den Kontakt zu

1765A

bringen. Die Formierungswelle erreichte dabei Temperaturen bis 318°. Nach 3 Stunden wurde die Formierung abgebrochen. Dem Verhalten in der Synthese scheint der so formierte Kontakt nicht ganz so wirksam zu sein, wie die bei 320° Ofentemperatur formierten.

Tafel 19.: Bedingungen der Taifun-Formierung von Dolomitskatalysator  
 : H<sub>2</sub>-reiches Synthesegas, Liegendes Stahlrohr, 80 cm Schichtlänge, 13 mm lichte Weite. R.G. = Raumschwindigkeit des Formierungsgases, l/l/h stündlich

Vers. Nr.	Katalysator	Formierungszustand	Bauer-Stdh.	Temperatur °C Ofen	Temperatur °C Kontakt	R.G.	Endgas CO <sub>2</sub> %	Vorbehandlung
1172	H <sub>2</sub> -reduziert	0,0	0,5	224	-	3300	6,2	nein
		"	1	312	-	3300	3,8	
		"	3	312	-	3100	4,2	
		"	4	317	-	3100	6,0	
		"	5	319	-	3300	5,5	
		"	6	223	-	3200	1,8	
1174	Grünkorn	0,0	0,5	300	-	2500	8,8	nein
		"	1	320	-	2900	5,2	
		"	3	322	-	2900	4,0	
		"	4	321	-	3100	3,2	
		"	6	322	-	2300	4,0	
1176	Grünkorn	8,4	0,5	318	-	1920	19,8	nein
		8,4	1	318	-	1950	13,0	
		9,4	4	321	-	2150	10,6	
		9,4	6	321	-	2150	10,0	
1177	Grünkorn	9,1	0,5	175	65	2500	11,5	Ja
		9,1	1,0	270	256	4000	10,9	245°
		9,1	1,3	270	286	4009	10,5	
		9,1	1,6	270	318	4000	15,8	
		9,1	1,8	270	312	5500	13,9	
		9,1	3,0	272	306	5000	12,1	

1765B

Tafel 20: Verhalten der saifun-formierten Katalysatoren in der Mitteldruck-Synthese mit Wassergas, R.G.100 Mittelwerte über je 200 Stan.

Vers. Nr.	Betriebs-Stdn.	Temp. °C	CO-Um- Satz %	H <sub>2</sub> /CO- Verbr.	g/100cm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub> Fluss.-Produkt.	CH <sub>4</sub> in% d. Fluss.-Produkte	Fluss.-Prod. Tato je 10 <sup>3</sup> cbm-Ofen
1172	36	209	80	0,95	127	7	2,7
	100	215	85	0,38	138	5	2,8
	200	215	84	1,0	140	6,5	3,0
	300	213	81	1,02	132	7,5	2,7
	400	220	76	0,86	119	8,6	2,1
1174	35	210	85	1,07	147	1,5	3,4
	100	211	85	1,03	150	1,0	3,1
	200	214	85	1,05	147	2,1	3,5
	400	215	82	0,92	141	2,5	2,9
	600	218	83	0,94	137	3,0	2,7
	800	220	86	0,88	142	6,5	2,6
	1000	220	89	0,93	149	4,5	2,8
	1200	220	88	0,89	144	4,8	3,0
	1400	220	85	0,90	140	4,5	2,9
	1600	220	90	0,92	150	3,3	3,3
	1800	220	83	0,94	147	3,5	3,2
	2000	220	85	0,83	142	4,0	2,8
	2200	220	84	0,89	137	4,7	2,6
1175	30	209	85	0,97	148	2,0	3,4
	100	209	78	0,93	140	3,8	3,1
	200	215,5	81	0,92	138	3,3	3,0
	400	219	79	0,94	135	2,8	2,4
	600	220	86	0,84	143	7,0	2,6
	800	220,5	84	0,90	137	6,5	3,1
	1000	220	90	0,89	143	7,0	3,3
	1200	220	91	0,88	148	5,2	2,9
	1400	220	90	0,85	145	3,8	3,2
	1600	220	90	0,92	151	2,3	3,2
	1800	220	91	0,89	149	5,6	2,7
	2000	220	89	0,89	146	4,5	2,8
	2153	220	89	0,87	144	5,4	3,2
1177	30	211	77	1,02	138	1,0	3,0
	100	211	75	0,99	137	1,0	3,1
	200	216	81	0,99	139	3,4	3,2

Zur Schluss seien 2 kennzeichnende Analysenbeispiele aus dieser Versuchsreihe mit saifunformiertem Dolomithkatalysator mit 1% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt wiedergegeben:

Versuchs-Nr.	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	KV	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -Zahl
1174	Wassergas % 7,7	0,0	36,9	47,5	0,3	7,5	-
	Endgas % 38,6	1,9	7,2	35,0	4,1	13,1	1,72
1176	Wassergas % 7,7	0,2	36,6	47,9	0,4	7,3	-
	Endgas % 40,3	1,5	5,4	33,1	5,1	14,6	1,84

Syntheseverhalten mit Wassergas bei 10 at: Nach 25 Stdn. bei 215  
93 % CO-Umsatz, Abfall auf 88 % nach 90 Stdn. Nach 210 Stdn. 80 %  
CO-Umsatz bei 120°.

Ergebnis: Die Formierungstemperatur von 360° ist zu hoch gewählt,  
weil der Katalysator nicht so aktiv war, wie bei 320° Formie-  
rungstemperatur. Die CH<sub>4</sub>-Bildung war bei hohem CO-Umsatz verhält-  
nismäßig hoch (5 - 8 % der Flüssigprodukte bei 96 % CO-Umsatz),  
bei 80 % CO-Umsatz dagegen nur 1 bis 3 % der Flüssigprodukte.

Versuch 1187 (7.6. - 20.7.1944).

Katalysator B 445, 2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

In diesem Versuch wurde eine Durchschnittsprobe von 10 Formie-  
rungen verwendet, die bei 320° mit H<sub>2</sub>-reichem, CO<sub>2</sub>-haltigem Syn-  
thesegas mit der R.G. 2000 für einen von Dr. Ruschenburg beab-  
sichtigten Kreislaufversuch im 5-m-Ofen durchgeführt wurden.

Syntheseverhalten mit Wassergas bei 10 at, R.G. 100, gerader  
Gasdurchgang (wie bei allen bisherigen Taifun-Versuchen)

Wie das in Tafel 21 dargestellte Ergebnis zeigt, scheint die For-  
mierungstemperatur von 320° den optimalen Bedingungen schon sehr  
nahe zu kommen.

Das E<sub>2</sub>/30-Verbrauchsverhältnis, aber auch die CH<sub>4</sub>-Bildung, sind  
anscheinend etwas geringer als beim 1 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kontakt. (Versuche  
1174, 1176). Hohe CH<sub>4</sub>-Bildung wurde nur unmittelbar nach der  
Wiederinbetriebnahme ab 440 Stdn. beobachtet, die aber schnell  
auf niedere Werte zurück ging. Infolge Feindeinwirkung wurde der  
Versuch bei 440 und 525 Betriebsstunden (26. Juni, 1. Juli) unter-  
brochen.

Im Vergleich zu Versuch 1185, wo derselbe Katalysator bei 360°  
formiert worden war, ist im Versuch 1187 der Katalysator bedeu-  
tend aktiver. Anhaltspunkte über die Ursache hierfür liefert  
die Tafel 22 mit den Ergebnissen der Kontaktanalysen. Danach  
enthält der bei 360° formierte Katalysator auffallend viel frei-  
en Kohlenstoff (11 - 12 %) und sehr wenig Carbid. (0,5 %). Bei  
320° Formierungstemperatur erreicht der Carbid-Gehalt 2,01 %, und  
der freie Kohlenstoff geht auf 7,04 % zurück.

Beide Kontakte ließen sich ohne Extraktion nach leichtem Klopfen restlos entleeren. Eine Verbackung von Kontaktkörnern durch Paraffin zeigte nur der Kontakt aus 1174 in etwa 3 cm Schichtlänge.

#### Einfluss der Formierungstemperatur.

Die geringe Wirksamkeit des in Versuch 1177 bei 270° formierten Katalysators ließ an sich schon vermuten, dass die optimale Taifun-Formierungstemperatur höher liegen muss. Trotzdem und zur Klärung der Frage, inwieweit für die Taifun-Formierung die Syntheseverfahren der Grossbetriebe selbst verwendet werden können, wurden 2 Formierungsversuche bei 235° und darunter durchgeführt.

In Versuch 1184 wurde bei 210° mit auf 210° vorgeheiztem, H<sub>2</sub>-reichem, CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas mit der R.G. 2000 formiert. Die CO<sub>2</sub>-Bildung trat wesentlich schwächer ein als bei höherer Temperatur. Der Katalysator war nach der Formierung allerdings schwarz.

Das Syntheseverhalten mit Wassergas bei 10 atü war ebenso schlecht wie wenn Erthrona direkt unter Druck in Betrieb genommen wird. Nach 45 Std. wurde der Versuch abgestellt.

In Versuch 1185 wurde bei 235° mit auf 220 vorgeheiztem, H<sub>2</sub>-reichem, CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas mit der R.G. 2000 etwa 24 Std. formiert. CO<sub>2</sub>-Bildung war schwächer als bei höherer Formierungstemperatur. Syntheseverhalten mit Wassergas bei 10 atü: 60 % CO-Umsatz erst bei 215° erzielbar, Abfall des Umsatzes, Temperatursteigerung auf 225° (52 Std.) erforderlich. Bei Versuchsdauer (19 1/2 Std.) bei konstanter Temperatur von 225° statt Abnahme des CO-Umsatzes von 36 auf 74%.

#### Ergebnis der Taifun-Formierungsversuche bei niedriger Temperatur:

Formierungstemperatur von 210° ist ohne Wirkung. 235° Formierungstemperatur ist zur Erzielung voller Wirksamkeit noch zu niedrig.

#### 2. Taifun-Formierungs- und Syntheseveruche mit 2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltenden Dolomitskatalysatoren.

Der Zweck der Versuche war, durch Kombination von Taifun-Formierung und starker Alkalinisierung die Methanbildung bei der Mitteldruck-Synthese mit Wassergas noch weiter zu senken.

In Versuch 1186 wurden 120 cm Katalysator (E 445 - 449) mit 2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt mit vorgeheiztem, CO<sub>2</sub>-haltigem, H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas mit der R. G. 2000 bei 300° formiert. Sehr starke CO<sub>2</sub>-Bildung.

Tafel 21 : Mitteldrucksynthese mit Wassergas an 2 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltendem Dolomitskatalysator nach der Taifun-Formierung bei 320°.  
Versuch 1187. Gerader Gasdurchgang, R.G. 100 - 10 %.

Betriebs- Std.	Temp. °C	CO-Um- satz %	H <sub>2</sub> /CO- Verbr.	g/Ncbm CO+H <sub>2</sub> Flüss.- Produkt.	CH <sub>4</sub> in % d. Flüss. Produkt.	Flüss. Produkt. Tato.
22	208	90	0,866	153,5	1,5	3,4
29	208	83,5	0,90	145	1,0	3,4
43	208	90,6	0,90	141	5,0	3,6
78	208	80,6	1,07	142	3,6	3,4
115	212	78,2	0,89	128	3,0	2,5
140	212	81,5	0,77	129	3,0	2,5
160	215	84,8	0,83	135,5	4,3	2,9
200	215	87	0,76	139	0,5	2,8
250	215	88,8	0,84	146,5	3,1	2,9
312	215	91,5	0,87	149,5	2,5	3,0
360	215	88,3	0,91	150	1,5	3,1
404	215	89,2	0,97	160	1,0	3,8
440 x)						
469	215	89,8	0,8	138	8,5	2,6
485	215	92,3	0,85	144	5,2	2,8
493	215	91,7	0,85	145	4,3	2,8
511	215	92,3	0,76	144	1,3	2,7
516	215	92,3	0,76	144	1,3	2,7
525 x)						
533	215	88,9	0,75	133	9,8	2,2
580	214	90	0,97	143	4,8	2,7
618	214	86,5	0,78	141	1,6	2,5
650	214	89	0,94	156	1,6	3,4
695	214	82	0,8	139	3,8	2,4

x) Durch Feineinwirkung unterbrochen.

Tafel 22 : Kohlenstoffbestimmung in Dolomitskontakten nach der Taifun-Formierung mit H<sub>2</sub>-reichem, CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas, das auf 200 - 240° vorgeheizt war.

Versuch Nr.	Kontakt	Formierungs- bedingungen Ofen R.G. °C	Ges. C %	Carbid C %	Carbonat C %	Freier C %	Ges. Fe %	Ges. C- Eisen
1177	EGD 1% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270 / 4000	7,03	0,97	3,83	2,23	40,07	33,8
1186	E 445 - 447 2% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	360 / 2000	14,5	0,5	2,88	11,12	36,02	19,4
1187	E 445 - 447 2% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	320 / 2000	12,17	2,01	3,12	7,04	37,4	75,0
1188	E 463 2% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	380 / 2000	6,25	2,15	3,02	4,12	43,7	67,5

Es würde man in 1188 versucht, durch Anwendung noch niedrigerer Formierungstemperatur (280°) noch günstigere Ergebnisse zu erzielen.

Versuch 1188: Mitteldrucksynthese mit Wassergas an einem Dolomitkontakt (E 463) mit 2 %  $K_2CO_3$ -Gehalt nach der Taifun-Formierung bei 280° mit  $H_2$ -reichem,  $CO_2$ -haltigen, auf 220° vorgeheiztem Synthesegas.

Der Syntheseversuch mit Wassergas bei 10 atü wurde 2 mal durch Fliegenschäden unterbrochen (25.5., 24,00 Uhr, 30.6., 24,00 Uhr). Die Wirksamkeit ist etwa dieselbe wie bei Versuch 1187. Erst ein Dauerversuch wird zeigen können, ob die Formierung bei 280° gegenüber 320° Vorteile bringt. Nach der Kohlenstoffbilanz der Tafel 22 ist auf gute Wirksamkeit zu schliessen; denn trotz hohem Carbidkohlenstoffgehaltes (2,15 %) ist der Gehalt an freiem C noch sehr niedrig.

Tafel 23 bringt das Versuchsergebnis, das infolge der plötzlichen Unterbrechungen vermutlich die Kontaktaktivität nicht richtig kennzeichnet.

Tafel 23: Versuch 1188: Mitteldrucksynthese mit Wassergas an 2 %  $K_2CO_3$ -Dolomit-Kontakt E 463 nach der Taifunformierung bei 280° mit vorgeheiztem,  $H_2$ -reichem,  $CO_2$ -haltigen Synthesegas. R.G. 100 ± 10 %.

Betriebs- Std.	Temp. °C	$CO$ -Um- satz %	$H_2/CO$ - Verbr.	Flüss. Prod. g/Hcbm $30 \pm H_2$	$CH_4$ % bezogen auf Fl.-Prod.
10	190	69	1,10	130	0,4
30	195	70	0,9	125	0,9
40	195	71	0,9	117	8,5
57	204	59	0,9	115	4,5
105	215	79	1,0	136	3,7
117	215	81	0,89	135	2,2
133	216,5	75	0,82	118	9,3
170	216	72	0,94	120	3,8
202	217	77	1,02	138	2,7
222	217	78	0,97	138	2,6
262	220	76	1,02	133	6,8

x) Versuch zuvor durch Feindeinwirkung unterbrochen gewesen.

Versuch 1189: Taifun-Formierung bei 280° mit nicht vorgeheiztem,  $H_2$ -reichem,  $CO_2$ -haltigem Synthesegas. R.G. 2000.  
Vergleichsversuch zu 1188.

Ein Unterschied gegenüber 1188 war bereits in der Formierung im

Syntheser.esultate: (Vgl. Tafel 25)

Versuch 1182, die bereits erwähnt, bei 350° formiert, wobei wegen der starken CO<sub>2</sub>-Bildung die Formierung bereits nach 3 Stdn. abgebrochen wurde.

In Synthesebetrieb, bei welchem übrigens sofort die hohe Anfangstemperatur von 215° angewandt wurde, verhält sich der Katalysator ebenso ungünstig wie der bei hoher Temperatur formierte.

Tafel 25: Wassergasmitteldrucksynthese am taifunformierten Kalkkontakt. R.C. 100; H<sub>2</sub>/CO-Gehalt 1,3

Versuchs-Nr.	Betriebs-Stdn.	Temp. °C	90-Um-satz %	H <sub>2</sub> /CO-Verh.	Flüssg. Prod. g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> % bez. a. Fl. Pr.
1178	30	207	89	0,89	147	0,0
	120	220	70	0,79	112	0,0
	200	220	82	0,69	122	0,0
	300	220	73	0,75	114	0,0
Vers. Ende	360	225	63	0,60	82	1,0
1182	30	215	98	0,85	167	0,0
	60	215	91	0,65	144	0,0
	100	215	60	0,70	110	0,0
	150	225	77	0,85	129	0,0
	Vers. Ende	217	225	75	0,65	111

Ergebnis: Auffallend ist bei beiden Kalkkontaktversuchen die äußerst geringe, praktisch 0 % betragende Methanbildung, offensichtlich in erster Linie eine Kontaktengenschaft. Der viel zu schnelle Aktivitätsabfall dieses Kontaktes würde von Dr. Ruschenburg auch nach CO-Unterdrukformierung festgestellt.

Kennzeichnende Gasanalysen aus diesen Versuchen belegen die geringe Methanbildung.

Versuch-Nr.	Betr. Stdn.	Gasart	CO <sub>2</sub> sKw	CO %	H <sub>2</sub> %	KW	N <sub>2</sub> %	zahl
1182	34	Wassergas %	8,2	0,1	36,1	47,6	0,6	7,2
		Endgas %	43,2	1,8	1,7	37,7	2,3	13,2
1178	30	Wassergas %	8,5	0,0	36,1	48,0	0,6	6,6
		Endgas %	37,8	1,4	7,2	37,3	1,6	14,6

4. Taifunformierung eines trägerfreien Katalysators.

Versuch 1181. K 250, 0,25 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Formierung: 131g Katalysator = 81g Fe = 120 cm<sup>3</sup> wurden 5 Stdn. lang mit auf 230° vorgeheiztem H<sub>2</sub>-reichem, CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas mit der R.C. 2000 behandelt. Ofentemperatur 300°, Kontakttemperatur, mit Thermoelement gemessen. Durchlauf zwischen 0,5 und 4 Stdn. einen Höchstpunkt von 350° und glückte sich ab 4 Stdn.



geringeren maximalen  $CO_2$ -Gehalt des Formierungsendgases von 19,5 % gegen 22,7 % bei 1188 zu erkennen. Die Gesamtmenge der in 5 Stdn. gebildeten  $CO_2$  ist aber fast gleich hoch.

Die Kontaktanalyse auf C-Gehalte wurde durch Fliegerschaden gestört. Es wurde lediglich ein auffallend geringer Gesamtkohlenstoffgehalt festgestellt. Auch der Synthesversuch mit Wassergas bei 10 atü wurde gestört. Es schien normale Wirksamkeit vorzuliegen: Bei 248 Stdn., 215°, R.G. 90,  $CO$ -Umsatz 84 %,  $H_2/CO$ -Verbrauch 0,69, Fluss.-Prod. 136 g/Nochm  $CO/H_2$ , Methan 4 % bezogen auf die Fluss.-Prod.

Ergebnis der Synthesversuche an taifunformierten alkalireichen Dolomitkontakten.

Die Verwendung von Dolomitkatalysatoren mit 2 %  $K_2CO_3$  brachte gegenüber den nun mit 1 %  $K_2CO_3$  alkaliserten keinerlei Vorteil. Die Methanbildung ist nicht niedriger, dagegen ist, bedingt durch den höheren Alkali-gehalt, das  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis bereits merkbar geringer, wodurch eine geringere Ausbeuteverschlechterung an verwertbaren Produkten festzustellen ist. Über die geeignetste Formierungstemperatur wurden in Verbindung mit Katalysatoranalysen wesentliche Beobachtungen gemacht, aus welchen der Bereich von 230 - 320° als geeignetste Formierungstemperatur hervorgeht.

3. Taifun-Formierung von Kalkkontakten. Mitteldrucksynthese mit Wasser-  
gas.

Es wurden mit 2 Proben eines statt Dolomit Calciumcarbonat enthaltenden Katalysators (3,453, 100 Fe, 90  $CaCO_3$ , 1  $K_2CO_3$ ) Versuche durchgeführt. Im Versuch 1178 wurde bei 295° 6 Stdn. mit der R.G. 2000 und im Versuch 1182 bei 350° 3 Stdn. mit der R.G. 1750 formiert, wobei das  $H_2$ -reiche,  $CO_2$ -haltige Formierungsgas jeweils vorgeheizt wurde. (Vgl. Tafel 24)

Tafel 24: Bedingungen der Taifun-Formierung eines Kalkkontaktes.

Vers. Nr.	Formie- rungsgas % $CO_2$	Stdn.	Formierungs- temperatur °C		R. G.	Endgas $CO_2$ %	Vorhei- zung
			Ofen	Kontakt			
1178	9,4	1	235	235	1830	12,4	245°
		2	290	306	1900	17,2	"
		3	236	312	2100	13,2	"
		5	296	316	2000	14,5	"
		6	296	318	2000	13,3	"
		6	296	318	2000	13,3	"
1182	9,8	1	315	338	1700	20,4	290°
		2	350	370	1750	17,0	"
		3	358	365	1750	22,0	"

der Ofentemperatur an. CO<sub>2</sub>-Bildung hatte 2 Maxima; nach 10 Minuten und nach 1 Std. CO<sub>2</sub>-Neubildung 7-9 %, also höher als bei Trägerkontakt aber bezogen auf den höheren Eisen Gehalt etwa gleich hoch.

Syntheseverhalten mit Wassergas bei 10 atü in Tafel 25 wiedergegeben:

Tafel 26: Mitteldruckwassergassynthese von <sup>an</sup>trägerfreiem Katalysator; nach der Taifunformierung. Wassergas 1,25 H<sub>2</sub> : 1 CO.

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	R.G.	CO-Um- satz %	H <sub>2</sub> /CO- Verbr.	Flüss. Prod. g/M <sup>2</sup> CO+H <sub>2</sub>	% CH <sub>4</sub> bez. a. Fl.Pr.	Flüssigprod. Tato/10cbm. Ofen
4	196	116	89	0,80	126	3,2	3,0
28	200	128	74	0,89	122	1,6	3,1
59	211	122	76	0,98	127	2,4	3,1
93	216	133	83	0,90	137	3,2	3,6
150	215	130	81	0,90	141	0,4	3,7
164	215	115	84	0,85	139	3,6	3,5
212	215	134	85	0,93	143	4,2	4,1
240	215	112	78	0,83	124	5,2	2,5
260	217	125	84	0,81	149	0,7	3,8
286	217	110	84	0,98	146	1,4	3,2
310	217	100	75	0,79	118	1,3	2,3
336	215	121	74	0,93	123	2,8	3,0

Der Versuch wurde nicht weiter verfolgt, nach dem er den günstigen Effekt der Taifunformierung auch bei trägerfreiem Kontakt sowohl auf die Senkung der Synthesetemperatur als auch der CH<sub>4</sub>-Bildung gezeigt hatte. Interessant ist, daß auch das Wasserbildungsvermögen ähnlich groß ist wie bei Trägerkontakten, vermutlich bewirkt durch den niederen Alkaligehalt des Kontaktes (0,25 %), die niedrigere Synthesetemperatur, die Formierungsart und; wie bekannt, den ermäßigten CO-Umsatz.

V. 5. Taifunformierung eines Kobaltkatalysators.

Versuchsweck: Feststellung der universellen Anwendbarkeit der Taifunformierung.

Ein etwa 5 Jahre alter Kobaltkatalysator von der Ruhrchemie mit der Zusammensetzung 100 CO, 5 FeO<sub>2</sub>, 8 MgO 200 Kieselgur wurde als Grünkorn mit H<sub>2</sub>-reichen, CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas mit der Raumgeschwindigkeit 2000 formiert. Bei 300° Ofentemperatur stieg die Kontakttemperatur in den ersten 3 Stunden auf 314°, trotzdem war keine CO<sub>2</sub>-Zunahme im Endgas zu beobachten. Erst nach Temperaturerhöhung auf 350° im Ofen stieg die Endgas-CO<sub>2</sub> kurze Zeit auf 12,4 %, um bald wieder auf

den Anfangswert abzufallen. Nach 5 Stunden herausgenommen zeigte der Katalysator ein graues Aussehen. Dementsprechend war die Aktivität des Kontaktes in der Synthese nur verschwindend gering. Es wurden bei Normaldruck und 185° nur 2-4 % Kontraktion erzielt.

Die Ursache des Versagens ist noch ungeklärt. Möglicherweise war das im übrigen schon alte Grünkorn nicht mehr aktivierungsfähig oder die Formierungsart ist für den Kobaltkontakt ungeeignet, wozu noch bemerkt werden muß, daß selbst über das Verhalten von taifunformierten Eisenkatalysatoren in der Normaldrucksynthese keine Erfahrungen vorliegen.

vi. 8. Normaldruckversuche

In diesen Abschnitt wurden nur diejenigen Normaldruckversuche aufgenommen, deren Betriebsbedingungen absichtlich von den herkömmlichen abweichend gehalten wurden. Die gewöhnliche Aktivitätsprüfung mit Synthesegas bei Normaldruck und meist 235° sowie 4 NL/10g Fe Gasbelastung, die an den zahlreichen, in der Berichtszeit hergestellten Katalysatoren durchgeführt wurde, wurde also nicht berücksichtigt. Diese findet sich, soweit erforderlich <sup>in der Zusammenfassung der Einzelversuche</sup> im Kapitel über Katalysatoren.

- 1. Normaldrucksynthese mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas am trägerfreien Katalysator mit der Raugeschwindigkeit 100. Versuch 1136.

Versuchszweck: Es sollte festgestellt werden, inwieweit sich der trägerfreie Eisenkatalysator für die Normaldrucksynthese in den großtechnischen Normaldrucköfen eignet. Der bekannte Nachteil dieses Katalysators, der in der erforderlich hohen Temperatur und der schnellen Ermüdung besteht, sollte versuchsweise durch geringere Gasbelastung behoben werden. Bekanntlich wird der trägerfreie Katalysator bei der normalen Gasbelastung von 4 NL/10g Fe infolge seiner hohen Eisendichte mit der R.G. 250 betrieben.

Versuchsverlauf: Der trägerfreie Katalysator K 244/0,85 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde zwecks Formierung zunächst bei 225° mit CO<sub>2</sub>-freiem H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas mit normaler Kontaktbelastung (41/10g Fe) entsprechend der Raugeschwindigkeit 280 in Betrieb genommen. Nach 40 Stdn. wurde die R.G. auf 100 gesenkt. Der CO-Umsatz stieg auf 88 %. Nach 190 Stdn. wurde die Synthesetemperatur auf 215° gesenkt, wodurch der CO-Umsatz auf 74 % fiel. Von 250 Stdn. an wurde die CO<sub>2</sub> im

Filterpapier-schichteln gefüllte Gefässe bewahrt. 1774

Vorversuch mit überfreiem Katalysator mit Wassergas. (Versuch 1146, K 250) ohne Gastrocknung.

Der Versuch brachte nur einen geringen Effekt, vermutlich weil Frisch- und Kreislaufgas nicht getrocknet wurden.

Versuchsverlauf. Der Katalysator wurde mit  $CO_2$ -freiem,  $H_2$ -reichem Synthesegas bei  $235^\circ$  66 Stdn. formiert und bis 77 Stdn. bei  $225^\circ$  gefahren, dann bei dieser Temperatur auf Wassergas umgestellt. Durch gleichzeitige Senkung der Gasbelastung auf 2 l/10 g Fe (R.d. 130) wurden mit Wassergas 85 %  $CO$ -Umsatz erzielt. Die  $H_2/CO$ -Aufarbeitung mit dem 1,38  $H_2$ :1  $CO$  enthaltenden Wassergas lag bei 0,57. Es wurden 116 g/10cm  $CO+H_2$  an Gesamt- $CH_4$  gebildet, hiervon waren 6 g Methan.

Kreislaufversuch. Bei 115 Stdn. wurde bei sonst unveränderten Bedingungen auf Kreislauf 1:5 ohne Trocknung des gemischten Gases umgestellt. Der  $H_2/CO$ -Verbrauch erhöhte sich durch diese Massnahme nur auf 0,68 bei 74 %  $CO$ -Umsatz. Durch Erhöhen des Kreislaufverhältnisses auf 1:10 bei 130 Betr.-Stdn. stieg der  $H_2/CO$ -Verbrauch auf 0,92. Es entstanden bei 70 %  $CO$ -Umsatz 106 g/10cm  $CO+H_2$  an Gesamt- $CH_4$ , davon 11 g  $CF_4$ . Eine weitere Erhöhung des Kreislaufverhältnisses auf 1:15 bzw. 1:20 blieb ohne stärkere Wirkung. Der Versuch wurde bei 280 Stdn. abgestellt.

Hörmuldruk-Kreislaufsynthese mit  $H_2$ -reichem Synthesegas am Nickelkontakt ohne und mit Trocknung des Frisch- und Rücklaufgases. Versuch 1147 (15.8. - 25.8.1943) Katalysator Ne 39 normal formiert.

Formierung: 158 ccm des Katalysators = 110 g entsprechend 40 g Fe wurden im liegenden Glasrohr 14-80 cm schichtlänge mit  $H_2$ -reichem,  $CO_2$ -freiem Synthesegas bei  $235^\circ$  60 Stdn. formiert ( $CO$ -Umsatz 94 %) und anschliessend die Temperatur langsam bis 89 Stdn. auf  $270^\circ$  gesenkt. Der  $CO$ -Umsatz sank dabei auf 23 %. Der  $H_2/CO$ -Verbrauch betrug durchschnittlich 0,7.

Synthesegas belassen, was keinen Einfluß auf den CO-Umsatz hatte. Durch allmähliche Temperatursteigerung auf 222° nach 600 Stdn. stieg der CO-Umsatz auf 85 %. Bei 900 Stdn. trat durch Überhitzung leichte Kontaktschädigung ein, weshalb von da an bis zum Versuchsende bei 1320 Stdn. die Temperatur auf 232° gehalten wurde um über 80 % CO-Umsatz zu halten. An Produkten entstanden nach den Gasanalysen durchschnittlich 96 bis 114 g/Nbcm CO+H<sub>2</sub>. Methan wurde nur sehr wenig gebildet.

Ergebnis: Der Versuch zeigte, daß auch der trägerfreie Katalysator über längere Zeit unterhalb 225° befriedigenden Gasumsatz bewirkt, wenn er nur mit der im Großbetrieb üblichen Raugeswindigkeit beaufschlagt wird.

## 2) Kreislaufversuche bei Normaldruck.

Im Anschluss an den Mitteldruck-Kreislaufversuch 1142 wurden im August und September 1943 Normaldruckkreislaufversuche durchgeführt nachdem der bereits früher beschriebene Kreislaufmitteldruckversuch bei geringem Überdruck von nur 2 atm einen zwar abgeschwächten, aber noch merklichen Einfluss der Kreislauführung auf den H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch gezeigt hatte.

Versuchsanordnung: Das der Normaldruckleitung entnommene, gemessene Synthesegas in einer 1/2-Liter Flasche mit dem Rücklaufgas gemischt und dem in einem liegenden Glasrohr befindlichen, in 100 cm Schichtlänge angeordneten Katalysator zugeführt. Das Endgas wurde durch eine Vorlage und einen wasserbeschickten Schlangenkühler einer Kapselvacuumpumpe zugeführt. Das Restgas wurde vor dieser Pumpe über einen Strömungsmesser und eine Gasuhr abgeleitet. Die Rücklaufgasströmung wurde hinter der Kreislaufpumpe durch Drosselung eingestellt und mittels eines Strömungsmessers, den eine Gasuhr zur zeitweisen Kontrolle parallelgeschaltet war, überwacht.

Zwecks gelegentlicher Vornahme vollständiger Trocknung des Frisch- und Kreislaufgases waren beiden Leitungen je ein mit CuCl<sub>2</sub> gefüllter Trockenturm vor der Mischflasche parallelgeschaltet. Zur Produktgewinnung waren Aktivkohlenrohre in die Kreislauf- und Restgasleitung einbaufähig angebracht. Im Verlaufe der Versuche erwies es sich als erforderlich, zur Verhinderung der häufig auftretenden Verstopfung der Strömungsmesserkapillare durch die hartnäckigen Ablagerungen diese vorher niederzuschlagen. Hierfür haben sich mit

Belastungsversuch im geraden Gasdurchgang:  
 Von 99 - 131 Stdn. wurde bis 235° ein Belastungsversuch im geraden Gasdurchgang mit 5-facher Strömungsgeschwindigkeit (20 l/10 g Fe) durchgeführt, ohne dass das Synthesogas getrocknet wurde. Der CO-Umsatz fiel auf 22 % ab. Mit Absteigen des H<sub>2</sub>/CO-Verbrauches war nicht festzustellen.  
 Erst bei Wiederholung des Belastungsversuches (148 - 159 Stdn.) stieg der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch bei 20 % CO-Umsatz auf 0,9 schwach an. Zwischen- durch bei normaler Belastung hätte der CO-Umsatz 34 % betragen bei einem H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch von 0,6.

Kreislaufversuch mit getrocknetem Frisch- und Kreislaufgas:  
 Der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch stieg nun sprunghaft an, als (bei normaler Frischgasbelastung) auf Kreislauf 1:17 umgestellt wurde. (167 Stdn.). Mit dieser Synthesoga, das H<sub>2</sub>/CO im Verhältnis 1,93:1 enthält, wurden bei 20 % CO-Umsatz 1,72 l auf 1 CO verbraucht unter Bildung von 240 g CO<sub>2</sub>, wobei 7 g Kohlen waren.  
 Die folgenden sind die komparativen Daten Anlagen wieder gegeben (167 Stdn.)

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	EW	N <sub>2</sub>	Ar
Synthesogas	1,72	0,9	0,6	27,4	54,3	0,3	3,4	0,2
Kreislauf	1,5	1,5	0,1	11,4	37,3	4,1	24,2	2,05
3:1 bei 22 % CO-Umsatz	1,2	0,9	0,1	5,5	16,0	1,95	11,5	
Verbrauch	2,5	2,7		11,9	49,3	1,66		
24-Stunden H <sub>2</sub> /CO-Verbrauch für CO <sub>2</sub>						2,5		
						34,3	19,3	149 g/100g CO-Umsatz
						15,0	16,7	

H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch = 1,75  
 CO<sub>2</sub>-Umsatz = 7,5 g/100g Fe

Nach weiterer 14 Stdn. sank der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch auf 1,15 ab, blieb bei 22 % Umsatz.  
 Von 188 Stdn. an wurde das Kreislaufverhältnis auf 1:10 erhöht, der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch stieg folglich auf 1,61 an bei einem CO-Umsatz von 75 %.  
 Infolge dieses Anstieges kam es mit dem CO<sub>2</sub> lief abschliessend der Versuch mit dem Kreislaufverhältnis 1:10, wobei 1,41 H<sub>2</sub> auf 1 CO verbraucht wurde bei einem CO-Umsatz von 75 % (235°).  
 Nach Abklingen des CO<sub>2</sub> und der CO<sub>2</sub>-Bildung, liess der Katalysator sich bei Absteigen von 750 bis 1000 oder anderen Veränderungen auf 1000 Stdn. schenke, was mit dem Kreislaufverhältnis 1:10 ange-

mit einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 1,45 erzielt  
bei 75 %  $CO$ -Umsatz und 141 g  $CH_4$  pro Kubikmeter.

Infolge leichter Kontaktverschlechterung durch abstrahlende Luft wurde  
der Versuch am 23. Sept. abgebrochen.

Versuchsreihe: Kreislaufversuch mit beschriebenen Fäul- und  
Kreislauf bei mit normal regeneriertem Katalysator.

Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens der Erzeugung des Misch-  
gases  $H_2/CO$ -Verhältnis 1,45 wurde in Versuch  
114 unter dem Äußersten Versuchsdruck (100 Atmosphären) auf einem  
Katalysator (Katalysator Nr. 1) der Fäulraum mit  $CO_2$ -  
gas im Spätstadium des Kreislaufbetriebes sowohl  
Fäulraum als auch Fäulgas abgeleitet.

Der Fäulraum wurde für Katalysator Nr. 3 mit der Zusammen-  
setzung  $H_2$  34,  $CO$  50,  $N_2$  16,  $CH_4$  10 in 100 cm  
Betriebsdruck, unter einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 1,22, Katalysator =  
140 Betr. Der  $H_2/CO$ -Verhältnis stellte sich bei 235° mit  $CO_2$ -  
Gasem,  $CO_2$ -reicher Synthesegas 67 Betr. mit der  $H_2/CO$  100 für-  
nert, die dann die Komposition der Fäulgas Nr. 140 36h. auf  
220° abkühlt; Der  $CO$ -Umsatz fiel hierbei von 60 auf 77 %. Der  
zweite Versuchsvorlauf in Kreislaufbetrieb ist der Tafel 27  
zu entnehmen.

In dem beschriebenen Falle der  $H_2/CO$ -Verbrauch, abgesehen  
von dem nicht regenerierten Zeit bei 135 Betr., nicht über  
0,7. Die  $CO_2$ -Temperatur bei 225° hatte einen Abfall  
auf  $CO_2$ -Umsatz von 89,5 auf 74 % zur Folge.

Bei 280 Betr. wurde wieder auf Kreislauf I : 10 umgestellt.  
Sofort stellte sich das  $H_2/CO$ -Verhältnis von 1,7 ein.  
Bei gleichbleibender Synthesetemperatur stieg der  $CO$ -Umsatz  
bis auf 83 %. Tatsächlich durchschnittlich 145 g Gesamt- $CH_4$  sp-  
bildet bei etwa 11 - 12 % Methanbildung. Ab 230 Betr. wurde die  
Synthesetemperatur auf 225° herabgesetzt. Bei 600 Betr. Stan-  
dard Kontaktverschlechterung ein, vermutlich durch Ansammeln von Luft  
aus der Saugleitung, dadurch hervorgerufen, daß das Synthes-  
gas aus dem Betrieb ausließ (23. Sept. 1943).

Nach der Wiederinbetriebnahme von 629 bis 673 Betr. wurden bei  
225° noch 75 %  $CO$  umgesetzt, der  $H_2/CO$ -Verbrauch stellte sich auf 1,7.

Tafel 27: Normaldruckkreislauf mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas, Kreislauf  
 1 : 10, Frischgas 4 1/10g Fe, Trocknung des Frisch- u. Misch-  
 gases, Versuch 1143 (23.8.27.9.1943)

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	Kreislauf- verhältnis	H <sub>2</sub> /CO-Verh. Frischg.	CO-Um- setz Vorbr.	g/Mm <sup>2</sup> CO+H <sub>2</sub> Gesamt.	hierv.		% CH <sub>2</sub> -Bildung über	
						CH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
36	235	-	1,96	0,67	89,5	104	14,6	89	11
135	235	-	1,91	0,97	78	110	0,5	50	49,8
160	220	-	1,89	0,64	75	94	5,0	74	26
187	220	-	1,97	0,7	74	91	3,5	78	22
200	222	15	1,88	1,70	82	161	10,6	10,4	89,6
211	220	10	1,93	1,61	77	141	14,0	17	83
227	220	11	1,97	1,80	83	155	12,4	12	88
242	235	10	2,02	1,80	81,5	148	11,0	14	86
271	225	13	1,94	1,72	82,5	148	10,0	18	82
313	224	10	1,92	1,68	79	140	6,0	19	81
366	224	12	1,94	1,70	82	151	14,7	16	84
417	225	10	1,94	1,53	75	142	8,0	17	83
473	225	11	2,02	1,51	78	140	8,0	17	83
509	225	10	1,97	1,67	81,5	146	9,0	18	82
537	225	11	1,87	1,52	85	154	10,0	18	82
587	225	10	1,92	1,67	84	157	11,0	19	81
610	225	10	1,96	1,37	69	114	10,0	29	71
670	225	10	1,97	1,71	75	135	7,0	16	84

Gegenüber dem Versuch 1147, bei welchem der Kreislauf anfangs ohne Gastrocknung durchgeführt wurde, lag beim Versuch 1148 die Temperatur 10° niedriger.

Technisch ist noch zu bemerken, daß die restlose Gewinnung der gebildeten Kohlenwasserstoffe auch beim Versuch 1148 nicht gelang. Die kondensierbaren Produkte schlugen als Nebel durch die Vorlagen durch, was öftmaliges Abstellen des Kreislaufs erforderlich machte.

Kreislaufversuch unter Kreislaufumformierung des Katalysators mit trockenem, CO<sub>2</sub>-freiem, H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas. Versuch 1151:

In der selben, wie im Versuch 1148 angewandten Kreislaufapparatur wurde der Versuch unternommen, den Kieselgur-Magnesium-Kontakt-He 39a



als Grünkorn unter Anwendung von Gaskreislauf bei gleichzeitiger Herausnahme des Kohlendioxyds aus dem Frisch- und Kreislaufgas mit wasserstoffreichem Synthesegas zu Formieren.

### Formierung:

Die 35 g Fe entsprechende Katalysatormenge von 182 ccm Volumen wurde im liegenden Glasrohr in 100 ccm Schichtlänge bei einer stündlichen Frischgasbelastung von 4 Ltr/10 g Fe mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas unter Anwendung eines Kreislaufverhältnisses von 1 : 7 auf die Formierungstemperatur von 235° gebracht. Das Frisch- und Kreislaufgas wurden mittels Natronkalk und Chlorcalcium von CO<sub>2</sub> und Wasser befreit. Bereits nach 1 Std. war ein sichtbarer CO-Verbrauch festzustellen, der sich innerhalb weiterer 8 Stunden über 95 % erhöhte, weshalb die Temperatur anschließend gesenkt wurde.

Den Formierungs- und Syntheseverlauf gibt die Tafel 28 wieder, in der statt der Auswertung die Analysen selbst aufgeführt sind, weil die Auswertung wegen der Herausnahme des CO<sub>2</sub> aus dem Kreislaufgas nicht einwandfrei möglich war.

### Syntheseverlauf:

Von 9 bis 86 Betr. Stdn konnte die Synthesetemperatur laufend gesenkt werden bis auf 205°, ohne daß der CO-Umsatz unter 90 % sank. Inwieweit die Synthese über die Wasserbildung verlief läßt sich in etwa wie folgt berechnen: Nimmt man das 10-fache des im Endgas gefundenen CO<sub>2</sub>-wertes als wirkliche CO<sub>2</sub>-Bildung an, so ist die reine Synthesekontraktion durchschnittlich etwa 56-58 %.

Die hiernach rekonstruierte Endgasanalyse beispielsweise bei 91 Betr.-Stdn. hat etwa folgende Zusammensetzung:

CO <sub>2</sub>	sKw	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	KW	N <sub>2</sub>
15,6	0,8	0,0	7,4	49,2	3,1	26,0

Bei 58 % Kontraktion errechnet sich dann ein CO-Umsatz von 90 % und eine Ausbeute an Gesamt-CH<sub>2</sub> von 150g/NoBm CO+H<sub>2</sub>, ein H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch von 1,40 und eine CH<sub>4</sub>-Bildung von 3 g.

Im Vergleich zum Versuch 1148, bei welchem normal formiert und das CO<sub>2</sub> nicht entfernt worden war, wurde im Versuch 1151 durch Kreislaufformierung mit CO<sub>2</sub>-freiem Gas bei gleicher Ausbeute eine Temperatur-

1780

Tafel 28: Versuch 1151, Kreislaufformierung und -Synthese bei Normaldruck mit CO<sub>2</sub>-freiem Frisch- und Kreislaufgas. Kreislaufverhältnis 1 : 10

Betriebs- Stdn.	Temp. °C	Synthese + CO <sub>2</sub> -Kon- traktion	Gasart	CO <sub>2</sub>	Gasanalyse %					Czahl
					SKW	CO	H <sub>2</sub>	KW	N <sub>2</sub>	
1	235	31,5	End-	1,3	0,0	15,5	51,4	-	-	-
1	235	31,5	Synth.	0,0	0,0	29,5	57,5	0,5	8,2	-
5	235	60	End-	0,8	0,4	5,1	64,1	-	-	-
9	235	64	"	1,0	0,4	2,7	59,2	16,4	20,2	1,69
14	230	65	"	1,1	0,3	2,4	55,3	19,6	21,3	1,68
21	220	66	"	0,9	0,4	2,7	60,6	15,1	20,3	1,72
24	215	67	"	1,1	0,4	3,6	58,3	13,7	23,0	1,70
32	212	66	"	0,4	0,3	3,6	60,3	12,1	22,8	1,66
42	210	67	"	1,1	0,2	6,7	60,1	8,5	23,3	1,5
61	210	68	"	0,8	0,2	4,2	60,1	10,6	23,9	1,4
79	207	70	"	1,2	0,3	6,3	62,9	-	-	-
86	205	68	"	0,6	0,3	8,7	60,3	6,6	23,2	1,4
			Synth.	0,0	0,0	30,5	60,0	0,6	8,8	-
107	205	67	End-	1,7	0,6	7,7	63,7	4,4	21,8	1,3
134	205	68	"	1,1	0,3	12,6	60,8	5,0	20,1	1,4
158	205	65	"	1,3	0,3	8,5	61,2	4,8	23,9	1,4
185	205	60	"	0,5	0,3	16,6	60,7	2,6	19,2	2,3
203	211	60	"	0,6	0,4	9,9	63,0	5,6	20,6	1,7
205			Synth.	0,0	0,1	30,6	59,5	0,6	9,2	-

Senkung von 220 auf 205° erzielt. Bei 187 Stdn. mußte die Temperatur erhöht werden. Bei 206 Stdn. wurde der Versuch abgestellt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der CO-Hydrierung in der Gasphase. 1781

I. Bei der Mitteldruckprüfung von Eisenkatalysatoren verschiedener Herkunft mit CO-reichem Synthesegas wurde gefunden:

1) Gasreinigermasse, sowohl Lux- als auch Lautamasse, eignet sich nach geringfügiger Präparierung für die Kohlenwasserstoffsynthese. Die Temperatur liegt zwar noch höher als bei wirklichen Katalysatoren, erscheint aber durch Anwendung verbesserter Formierungsmethoden senkbar.

Zum Beispiel gibt Grobreiniger-Luxmasse, durch Trocknen, Waschen und Alkalieren präpariert, im 3000-stündigen Betrieb mit CO-reichem Synthesegas von 10 atm bei 248° und normaler Belastung 180 g Kohlenwasserstoffe, wovon 164 g verwertbare Produkte sind.

2) Der Einfluss des Alkaligehaltes auf trägerfreie Katalysatoren wurde erneut untersucht im Hinblick auf Lebensdauer, Olefin-, Paraffin- und Alkoholbildung.

Ein 2500 Stdn alter Katalysator aus der Flüssigphasensynthese mit 2 %  $K_2CO_3$ -Gehalt gibt in der Gasphase bei 256° und 87 % CO-Umsatz 175 g verwertbare Produkte, wobei kein Methan gebildet wird. Die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte ist nur etwa  $\frac{1}{3}$  derjenigen in der flüssigen Phase.

Der Vergleich von Ferrinitfällungskatalysatoren, die mit 0,25 bis 10 %  $K_2CO_3$  alkalisiert wurden, zeigt, dass 1%  $K_2CO_3$  die besten Ergebnisse bringt. Gegenüber der bisher üblichen Alkalisierung von 0,25 % ist bei gleicher Dauerwirksamkeit die Methanbildung von 18 auf 3 g je Norm  $CO+H_2$  ermässigt. Die absolute Höhe der Paraffinbildung wurde nicht ermittelt. Höhere Alkalisierung als 1 % liefert zwar paraffinreichere Produkte, doch fällt die Lebensdauer im selben Grade. Im Gegensatz zur Synthese im flüssigen Medium ist der Einfluss der Alkalisierung auf die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten nur gering.

3) Der Versuch, das in der Flüssigphasensynthese bewährte direkte Druckformierungsverfahren auf die Synthese in der Gasphase zu übertragen, brachte einen Misserfolg.

4) Eisenpulver, mit Kupfer und Alkali aktiviert, eignet sich für die CO-Hydrierung. Die Wirksamkeit ist allerdings nicht befriedigend. (80 % CO-Umsatz bei 250°). Auffallenderweise wird auch

bei hohem Umsatz kein Methan gebildet.

5) Kaliwasserglas als Aktivator anstelle von  $K_2CO_3$  an trägerhaltigen und trägerfreien Katalysatoren angewandt, erfüllte die auf Grund eines Patentes in <sup>die</sup> gesetzten Erwartungen in Richtung  $H_2/CO$ -Verbrauch und Paraffinbildung keineswegs. Man kann zwar eine grössere Menge  $K_2SiO_3$  in den Katalysator einbauen, als das bei  $K_2CO_3$  ohne Katalysatorschädigung der Fall ist, doch konnte eine besondere Wirkung in Richtung  $H_2/CO$ -Verbrauch und Paraffinbildung nicht beobachtet werden. Für die Versuche wurde Wassergas verwendet.

II. Mitteldrucksyntheserversuche unter Kreislaufführung des Endgases bei niederem Kreislaufgas-Frischgasverhältnis unter Verwendung von CO-reichem oder  $H_2$ -reichem Synthesegas brachten folgende Ergebnisse:

1) Mit CO-reichem Synthesegas (am trägerfreien Katalysator) ist die Kreislaufführung (0,6 bis 3 Rücklaufgas : 1 Frischgas) erwartungsgemäss auf den  $H_2/CO$ -Verbrauch fast ohne Einfluss. Der stärkste Effekt liegt neben der Umsatz- und Ausbeutesteigerung von 170 auf 190 g/Ncbm  $CO+H_2$  in der Erhöhung des Olefingehaltes der Gesamtprodukte von 65 % auf 78 %.

2) Ein Kreislaufversuch am Dolomit-Trägerkatalysator mit Synthesegas  $2 H_2 : 1 CO$  mit dem Kreislaufverhältnis 1:1 brachte wegen auftragsgemässer Beschränkung der Betriebsbedingungen keinerlei Lösung der gestellten Fragen.

IIIa. Kreislaufsyntheserversuche bei Mitteldruck an herkömmlich formierten Katalysatoren mit Wassergas oder wasserstoffreichem Synthesegas, zunächst zum Zweck der Erhöhung des CO-Umsatzes, damit der Ausbeutesteigerung, sowie der Steigerung der Olefinanteile, unternommen, brachten folgende Hinweise:

1) Am Dolomit-Katalysator steigt mit Wassergas  $1,05 H_2 : 1 CO$  bei Kreislauf 1:1 der  $H_2/CO$ -Verbrauch auf 0,84 gegenüber 0,63 bei geradem Gasdurchgang. Damit war erstmalig ein Weg angezeigt, auf welchem artgerechte Gasanarbeitung und damit optimale Ausbeuten am Eisenkontakt auch mit wasserstoffreichen Gasen möglich erscheint.

2) Am Dolomit-Katalysator steigt mit Wassergas  $1,20 H_2 : 1 CO$  der  $H_2/CO$ -Verbrauch bei 88 % CO-Umsatz von 0,80 beim Einstufenverfahren

über 0,85 bei 2 Stufen auf 0,96 bei Kreislauf 1. Stufe 1:1 und 1,02 bei Kreislauf 1. Stufe 1:2. Die Methanbildung ist noch sehr hoch, bezogen auf die gebildeten Gesamtprodukte 11 bis 17 %, je nach Fahrweise. Der Olefinanteil ist durch Kreislauf schwach gesteigert, von 43,5 % auf 48,5 %.

IIIb. Kreislaufversuche bei Mitteldruck mit Wassergas oder H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas mit an Dolomit-Katalysatoren, die mit Kohlenoxyd bei 0,1 atü formiert worden waren, brachten bei geeigneten Betriebsbedingungen die vermutete artgerechte Gasaufarbeitung.

1) Ein Vorversuch unter den verschiedensten Bedingungen brachte Aufschluss über die jedem H<sub>2</sub>/CO-Gehalt anzupassende Verfahrensweise.

Folgende Kreislaufverhältnisse (Vol. Rücklaufgas : Vol. Frischgas) bei normaler Frischgasbelastung (100 NL Frischgas je Stde. und Ltr. Kontaktvolumen) waren geeignet, um das angewandte Frischgas artgerechte aufzuarbeiten:

Synthesegas. H <sub>2</sub> /CO	Kreislaufverhältnis etwa
1,18	6
1,37	7
1,56	8
1,84	10
1,90	11
1,93	13

Auf diese Weise wurden mit jedem der oben angeführten Synthesegase bis 180 g/Nehm CO+H<sub>2</sub> und darüber an Kohlenwasserstoffen erzeugt, was unseres Wissens zu jener Zeit noch niemandem ausser uns gelungen war.

Die oben angeführten Kreislaufverhältnisse erscheinen aber für technische Zwecke unerwünscht hoch. Versuche über Ausbeuten bei Anwendung niedrigerer Kreislaufverhältnisse ergaben mit Wassergas selbst beim Kreislauf 3 : 1 Frischgas noch annehmbare Ausbeuten von 160 - 165 g bei 86 % CO-Umsatz.

Durchführung des Kreislaufverfahrens bei erniedrigtem Überdruck brachte den ersten Hinweis auf Wirksamkeit des Verfahrens selbst bei Atmosphärendruck insofern, als der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch bei 2 atü nur unwesentlich geringer war als bei 10 atü.

2) Wird bei der Mitteldruckkreislaufsynthese mit Wassergas das Kreislaufverfahren, ohne Zwischenschaltung einer Synthesepériode im geraden Gasdurchgang, direkt nach der Formierung an-

gewandt, so kann die Synthesetemperatur um etwa  $10^\circ$  auf  $210 - 212^\circ$  gesenkt werden. Mit Wassergas 1,28  $H_2/1$  CO werden beim Kreislaufverhältnis 5 durchschnittlich 175-g Kohlenwasserstoffe erzeugt, obwohl der  $H_2/CO$ -Verbrauch nicht mehr ganz artgerecht ist.

3) Selbst mit dem Kreislaufverhältnis 1 : 2,5 entstehen mit Wassergas noch 167 g Kohlenwasserstoffe bei 88 % CO-Umsatz. Die Methanbildung, die bei hohem Kreislaufverhältnis stärker ist als bei niedrigerem, beträgt auch beim Kreislauf 1 : 2,5 immer noch 19 - 21 g.

4) Der Einfluss hoher ( $210^\circ$ ) oder niedriger ( $190^\circ$ ) Anfangstemperatur bei der Kreislaufinbetriebnahme nach der CO-Unterdruckformierung auf die Temperaturhaltung im Dauerbetrieb ist nicht eindeutig festzustellen. Hohe Anfangstemperatur scheint weniger schnelle Temperaturerhöhung zur Folge zu haben.

5) Besondere Versuche zur Senkung der Methanbildung bei der Kreislaufwassergas-Synthese am Dolomitträgerkatalysator wurden durchgeführt, nachdem die befriedigende Ausbeute an Gesamt- $CH_4$  sichergestellt war. Es wurde festgestellt:

Durch sehr niedrige Anfangstemperatur und sehr geringer Temperatursteigerung und niedriger CO-Umsatz unter 70 % wird die  $CH_4$ -Bildung von normalerweise 14 % auf 5 % der Flüssigprodukte herabgedrückt. Erhöhte Alkalisierung wirkt sich ebenfalls günstig aus, aber nicht im erwarteten Maße.

Es scheint, dass die Neigung zur Methanbildung eine Eigentümlichkeit des verwendeten Dolomit-Träger-Katalysators ist. Unter 10% konnte die Methanbildung im Dauerbetrieb bei 90 % CO-Umsatz auch bei sehr starker Alkalisierung nicht gesenkt werden.

IIIc. Mitteldruckkreislaufsynthese am Kieselgur-Magnesium-Katalysator mit Wassergas zeigte, dass dieser Katalysator mit Bezug auf  $H_2/CO$ -Verbrauch, Belastbarkeit, CO-Umsatz, Synthesetemperatur und Methanbildung genau so verhält, wie der Dolomitskatalysator.

Die Nachprüfung der Anwendbarkeit bei verschiedener bekannt gewordener Formierungsverfahren für die Mitteldrucksynthese auf verschiedene Katalysatoren ergab folgendes:

1) Gegenüber den gewöhnlichen Formierung brachte die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Formierung beim trägerfreien Katalysator in der Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Synthesegas eine um 10% erniedrigte Synthesetemperatur.

peratur.

2) Die CO-Unterdruckformierung bewirkt auch beim trägerfreien Katalysator im Synthesebetrieb bei Mitteldruck mit Wassergas eine Temperatursenkung von  $10^\circ$ . Bei gleicher Raugeschwindigkeit scheinen ähnlich niedere Synthesetemperaturen anwendbar zu sein, wie bei den Trägerkontakten. Bei gleich hohem CO-Umsatz ist auch der  $H_2/CO$ -Verbrauch gleich hoch, P.L. 0,9 mit Wassergas. Der zu niedrig-alkalisierte Katalysator (0,25 %  $K_2CO_3$ ) bildete lediglich mehr Methan (17 g).

3) Versuche zur direkten Druckformierung des Dolomit-Katalysator mit wasserstoffreichem, CO-freiem Synthesegasen brachten nur negative Ergebnisse:

4) Die Nachformierung von  $H_2$ -reduziertem Dolomit-Katalysator mit Wassergas bei  $250^\circ$  erwies sich als wirkungslos für die Aktivität in der Mitteldrucksynthese.

5) Die Nachprüfung einer von der Lurgi angewandten Formierungsweise, wonach mit Wassergas kurze Zeit bei  $250^\circ$ , anschliessend bei  $225^\circ$  gearbeitet wird, ergab einen weniger aktiven Katalysator als unsere einfache herkömmliche Formierung.

#### "Taifun-Formierung".

Formierungen, mit sehr hoher Raugeschwindigkeit mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Atmosphärendruck und Temperaturen von  $280 - 320^\circ$  durchgeführt, brachten die bisher günstigsten Ergebnisse. Das auch grosstechnisch in einfachster Weise durchführbare Verfahren schafft für die Mitteldrucksynthese besonders geeignete Aktivitätszustände, die sich in niedriger Synthesetemperatur und stark verminderter Neigung zur Methanbildung auswirken.

In Einzelversuchen wurde festgestellt:

#### 1) Dolomitkatalysator mit 1 % $K_2CO_3$

Die Nachformierung von  $H_2$ -reduziertem Katalysator nach dem Taifun-Verfahren ist erfolgreich.

Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn man für die Taifun-Formierung Grünkorn verwendet.

Das Anfangs aus dem Formierungsgas vorsichtshalber entfernte Kohlendioxid kann ohne Nachteil in diesem belassen werden.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit des Formierungsgases, soweit sie oberhalb 2000 liegt, ist gering.

Vorheizen des Formierungsgases ist nicht erforderlich.

Die Formierungstemperatur soll möglichst zwischen 300 und 350° liegen.

Bei dicken Kontaktschichten ist die beträchtliche Eigenerwärmung des Katalysators zu beachten.

Die Methanbildung beträgt bei 90 % CO-Umsatz nur 4 - 5 % der Flüssigprodukte.

2) Die Verwendung von höher alkalisiertem Dolomit-Katalysator brachte keine weitere Senkung der Methanbildung bei der Mitteldrucksynthese im geraden Gasdurchgang. In der verringerten Dauerwirksamkeit und dem verminderten  $H_2/CO$ -Verbrauch werden bereits Nachteile der hohen Alkalisierung festgestellt.

3) Taifunformierte Kalkkontakte zeichnen sich durch vollständiges Ausbleiben der Methanbildung aus. Die Lebensdauer dieser Katalysatoren ist aber unbefriedigend.

4) Der trägerfreie Katalysator zeigt nach der Taifunformierung ähnlich günstiges Verhalten in der Wassergas-Mitteldruck-Synthese wie die Trägerkatalysatoren. Auch hier ist die Methanbildung auf ein Minimum herabgedrückt.

5) Ein versuchsweise taifunformierter Kobaltkatalysator blieb nahezu inaktiv.

6) Der Zusammenhang zwischen Carbid- und freiem Kohlenstoff taifunformierter Eisenkatalysatoren und Aktivität wurde untersucht.

#### VI. Normaldruckversuche unter besonderen Betriebsbedingungen.

1) Auch der trägerfreie Katalysator kann längere Zeit mit befriedigendem CO-Umsatz unterhalb 225° betrieben werden, wenn er nur mit der im Grossbetrieb üblichen niederen Raumgeschwindigkeit betrieben wird. In den ersten 1000 Stdn. entstehen mit  $H_2$ -reichem Gas bei 85 % CO-Umsatz 105 g  $CH_2$ .

2) Durch Kreislaufführung des Endgases wurde am Eisenkatalysator erstmalig mit wasserstoffreichem Synthesegas auch bei Normaldruck ertragreicher



H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch erwirkt und Ausbeuten wie am Kobaltkatalysator erzielt.

Das Kreislaufverhältnis muss für artgerechtem H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch von H<sub>2</sub>-reichem Gas sehr hoch, etwa bei 12 - 14 gehalten werden. Mit niedrigerem Kreislaufverhältnis ist der H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch weniger artgerecht, es können aber damit auch noch brauchbare Ausbeuten ~~erzielt~~ werden. Zur Verhinderung der schädlichen Wassergasreaktion muss das Synthesegas möglichst trocken auf den Kontakt gelangen. Die Synthesetemperaturen liegen zwischen 205 und 225°.

3) Kurzversuche mit erhöhter Raumeschwindigkeit. (Überbelastung) im geraden Gasdurchgang liessen dieses Verfahren mit Bezug auf Katalysatorlebensdauer und H<sub>2</sub>/CO-Verbrauch weniger vorteilhaft erscheinen als das Kreislaufverfahren.