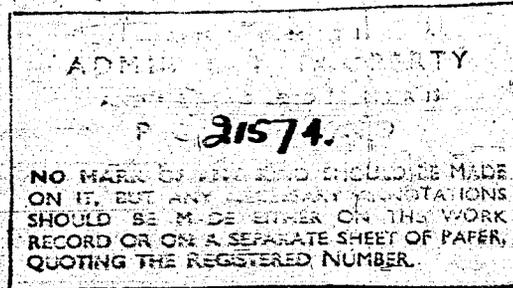


Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr



Aussprache-Vortrag

über Eisenkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese.

Gehalten von Dr. Helmut Pichler.

mit einem Vorwort des Direktors, Geheimrat Professor

Dr. Franz Fischer.

Mülheim-Ruhr, den 10. September 1940.

Einleitung des Direktors zu dem Aussprache-Vortrag über die Eisenkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese am 10. September 1940.

Meine Herren!

Am 23. Mai d. J. fand hier vor ungefähr dem gleichen Kreis ein Aussprachevertrag statt, den unser Herr Dr. Koch über die Herstellung klopfester Spezialbenzine durch Umwandlung von Kogasin hielt. Damals kündigte ich bereits einen Vortrag mit Aussprache über die Eisenkatalysatoren für die Mitteldrucksynthese an, der ebenso wie der eben erwähnte den Zweck hat, wenigstens einem kleinen besonders interessierten Kreis Aufschluß über die Fortschritte des Instituts während des Krieges zu geben.

Mit der Verwendung von Eisenkatalysatoren für Treibstoffsynthesen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff haben Hans Tropsch und ich uns schon vor mehr als 15 Jahren beschäftigt. Damals untersuchten wir die synthetischen Produkte, die sich an alkalisierten Eisendrehspänen bei Drucken von 100 at und darüber und bei relativ hohen Temperaturen in der Nähe von 400° bildeten. Wir machten damals die gegenüber der übrigen Literatur neue grundsätzliche Beobachtung, daß sich unter diesen Umständen keine Kohlenwasserstoffe, sondern nur sauerstoffhaltige Produkte bilden. Sie bestanden aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren. Eine große Zahl der Individuen haben wir damals identifiziert und haben dem Gesamtgemisch den Namen "Synthol" gegeben. Im Laufe dieser Untersuchungen fanden wir weiter, daß an Eisenkatalysatoren mit fallendem Gesamtdruck immer mehr Kohlenwasserstoffe neben den sauerstoffhaltigen Produkten auftraten. Als wir dann Katalysatoren entwickelt hatten, welche das Arbeiten bei gewöhnlichem Druck und

niedrigeren Temperaturen gestatten, da sie sich von den früheren alkalisierten Eisendrehspänen durch eine viel höhere Aktivität unterschieden, zeigte es sich, daß nunmehr fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe auftraten. Die drei Metalle, welche wir als aktive Bestandteile der Katalysatoren im Laufe der Entwicklung der Synthese vor allem benutzten, waren Eisen, Nickel und Kobalt. Alle drei zeigten sich grundsätzlich zur Synthese brauchbar, am besten erwies sich jedoch das Kobalt.

Als ich mich viele Jahre später entschloß, den Bereich zwischen der Kogasinsynthese bei gewöhnlichem Druck und niedriger Temperatur und der Bildung des Synthols bei Drucken über 100 at und höheren Temperaturen in der Abteilung Pichler genauer untersuchen zu lassen, begannen wir diese Mitteldrucksynthesen mit Kobaltkatalysatoren. Zu unserer Überraschung fanden wir damals, daß hinsichtlich der Produkte kein kontinuierlicher Übergang zwischen dem Bereich des Kogasins und des Synthols stattfindet, sondern daß in einem Bereich von etwa 4 - 20 at bei Verwendung möglichst niedriger Temperaturen und dementsprechend aktiver Katalysatoren ein Optimum an festem Paraffin, ein Optimum an Ausbeute und ein Optimum an Lebensdauer des Katalysators liegt. Es war nur natürlich, daß wir die an Kobalt gefundenen Ergebnisse auch an Nickel und Eisen prüften. Nickel aber schied aus, wie wir schon länger wußten, weil es bei erhöhtem Druck und den für die Synthese in Frage kommenden Temperaturen als Nickelcarbonyl aus dem Kontakt herausgetragen wird. Dagegen zeigte sich Eisen geeignet. Auch bei ihm zeigte sich in dem angegebenen Druckbereich eine sprunghafte Erhöhung der Ausbeute und der Haltbarkeit des Katalysators. Hierüber wird Ihnen nun Herr Dr. Pichler selbst berichten.

Es liegt auf der Hand, daß die Weiterentwicklung der Kogasinsynthese in der Richtung der Anwendung von Eisenkataly-

satoren gehen muß, wenn die so viel billigeren Eisenkatalysatoren dieselben Ausbeuten an Produkten und die gleiche Lebensdauer wie die Kobaltkatalysatoren zeigen.

Diese Forderung wird indessen durch die Ergebnisse übertroffen. Es werden mindestens die gleichen Ausbeuten wie bei den Kobaltkatalysatoren erzielt. Die Lebensdauer der Eisenkatalysatoren ist eine Vielfache der der Kobaltkatalysatoren. Ein Jahr Lebensdauer bei voller Leistungsfähigkeit kann leicht erreicht werden. Infolge ihrer Billigkeit ist eine Wiederaufarbeitung solcher Katalysatoren gar nicht mehr nötig. Die Eisenkatalysatoren arbeiten bei etwas höheren Temperaturen als die Kobaltkatalysatoren, was eine erhöhte Druckfestigkeit der Räume für das zirkulierende Wasser bedingt gegenüber den Verhältnissen bei der Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren. Dafür aber steht die Reaktionswärme in Dampf von höherer Spannung zur Verfügung. Das für die Eisenkatalysatoren notwendige Gasgemisch, welches mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff enthalten muß, ist mindestens ebenso leicht herzustellen wie das wasserstoffreiche Synthesegas für die Kobaltkatalysatoren. Die Eisenkatalysatoren scheinen sogar in besonderem Maße die Fähigkeit zu besitzen, auch Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff statt solcher von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zu verarbeiten.

Vor drei Jahren habe ich vor Ihrem Kreise ganz in Kürze den damaligen Stand der Frage der Eisenkatalysatoren angedeutet. Heute nun wird Herr Dr. Pichler ausführlicher über die ganze Frage und vor allem über die Fortschritte in den letzten drei Jahren berichten. Ich erteile ihm hiermit das Wort zu seinem Vortrag.

Aussprach-Vortrag:

Die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren.

I. Teil: Einleitung.

Nachdem unsere Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren bezüglich der Höhe der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen und der Lebensdauer der Katalysatoren gegenüber der Normaldrucksynthese wesentliche Verbesserungen gebracht hatte¹⁾, trat die Frage an uns heran, ob es möglich ist, bei der Mitteldrucksynthese das zumindest bei uns in Deutschland kostbare Kobalt durch Eisen zu ersetzen. Seit Beginn der Arbeiten Franz Fischers und seiner Mitarbeiter über Synthesen von Kohlenwasserstoffen wurde in unserm Institut immer wieder unter neuen Gesichtspunkten versucht, als Katalysatoren der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff anstelle von Kobalt und Thorium leichter zugängliche und billigere, in ähnlicher Weise katalytisch wirkende Stoffe zu verwenden. Im Jahre 1923 erhielten Franz Fischer und Tropsch²⁾ beim Überleiten von Wassergas über alkalisierte Eisenspane bei Drucken von etwa 100 at und Temperaturen von 350 - 450° ein Gemisch verschiedenartigster sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, dem sie den Namen Synthol gaben. Arbeiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾, welche ähnliche Drucke und Temperaturen verwendeten und bis auf das Jahr 1913 zurückgehen, führten 1925 bekanntlich zur Synthese des Methanols. Franz Fischer und Zerbe⁴⁾ zeigten, ebenfalls 1923, daß an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator mit von 100 at ab fallenden Drucken die Menge der entstehenden Kohlenwasserstoffe zu- und die der sauerstoffhaltigen Verbindungen abnimmt.

Im Jahre 1926 berichteten Franz Fischer und Tropsch⁵⁾ anlässlich ihrer ersten Veröffentlichung über die Erdölsynthese,

daß man bei Temperaturen von 300° und darüber an Eisenkatalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff auch bei Atmosphärendruck unter Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Auf dieser Erkenntnis aufbauend, wurde in der Folgezeit immer wieder versucht, durch Veränderungen der Herstellungsbedingungen sowie durch gewisse Zusätze die Aktivität der Eisenkatalysatoren zu erhöhen zwecks Erniedrigung der Reaktionstemperatur und damit Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Im Jahre 1928⁶⁾ wurden bei Atmosphärendruck je cbm Wassergas 30 - 40 g Benzin und Öl erhalten. Die Temperaturen konnten bis auf $240 - 250^{\circ}$ gesenkt werden. Die Lebensdauer der Katalysatoren betrug aber nur einige Tage.

Franz Fischer und Tropsch⁷⁾ hatten 1927 auch versucht, Wassergas bei 10 - 15 at Druck und $250 - 280^{\circ}\text{C}$ umzusetzen. Die durch Glühen der Nitrats hergestellten Eisen-Kupfer-Katalysatoren wurden mit Wassergas direkt unter Druck in Betrieb genommen. Als Reaktionsprodukte wurden wässrige und ölige Substanzen im Verhältnis 3 : 2 bis 1 : 1 erhalten. Es wurde damals von den Autoren veröffentlicht, daß die Ergebnisse schlechter waren als beim Arbeiten bei Atmosphärendruck. Noch im Jahre 1934 aber wurden von Franz Fischer⁸⁾ anläßlich eines zusammenfassenden Vortrages über die Benzinsynthese als höchste mit einem Eisenkatalysator bei Atmosphärendruck je cbm Mischgas erzielbare Ausbeute 30 - 35 g angegeben (dies entspricht etwa 40 - 45 g je cbm inertfreies Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch), wobei gesagt wurde, daß diese Anfangsleistung innerhalb von 8 Tagen um 20 % absinkt.

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

erhalten bei einer maximalen Lebensdauer der Katalysatoren von 4 - 6 Wochen.

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

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



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

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

Die uns im Jahre 1936 im Rahmen der Synthese an Eisenkatalysatoren gestellte Aufgabe erforderte somit eine wesentliche Erhöhung der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen, zumindest auf das Doppelte, und eine Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren um ein Vielfaches. Erwünscht schien ferner eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur und schließlich die Möglichkeit, die Art der Reaktionsprodukte besser den jeweiligen Bedürfnissen anpassen zu können.

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

Gegen Ende des Jahres 1937 hat Herr Geheimrat Fischer vor Ihrem Kreise bereits über den günstigen Verlauf unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese an Eisenkatalysatoren berichtet. Es sollte damals im Rahmen der vertraglichen Zusammenarbeit u. im Interesse einer schnellen Verwirklichung unserer Arbeiten den Vertretern der an der Benzinsynthese interessierten Werke die Möglichkeit gegeben werden, in ihren Laboratorien unsere Ergebnisse zu überprüfen und u. U. durch zusätzliche Arbeit das gemeinsame Arbeitsgebiet zu bereichern. Unsere diesbezüglichen Arbeiten wurden in der Zwischenzeit auf Wunsch von Herrn Geheimrat Fischer fortgesetzt und ganz besonders im letzten Jahr intensiv weiter verfolgt.

Der wesentliche Inhalt dieser Arbeiten wurde auf den Namen der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. zum Patent angemeldet. Die Anmeldungen, die bis auf das Jahr 1937 zurückreichen, wurden, wie Ihnen bekannt ist, der Ruhrchemie AG. zur gemeinsamen Patentbearbeitung übergeben. Mittlerweile sind in einer Reihe von Auslandsstaaten diesen Anmeldungen entsprechende Patente erteilt und veröffentlicht worden. Diese Umstände

haben zur Folge, daß manches, worüber im folgenden berichtet wird, Ihnen nicht neu sein dürfte. In Anbetracht der großen Bedeutung, die den Eisenkatalysatoren bei der weiteren Entwicklung der Synthese zukommen wird, erscheint jedoch eine Aussprache über das gesamte Problem im Kreise der nächsten Interessenten geboten zu sein.

II. Teil: Der Katalysator.

A. Fällung des Katalysators.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Eisenkatalysatoren wurden im allgemeinen Eisensalzlösungen verwendet, die durch Auflösen von technischem Eisen in Salpetersäure selbst hergestellt worden war.

Das Eisen wurde dann zumeist mit Soda oder mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag heiß filtriert, gewaschen, evtl. alkalisiert und getrocknet.

Die Katalysatoren waren nach geeignetem Trocknen schwarz-braun bis schwarz.

Da diese Katalysatoren in einer den notwendigen Anforderungen genügenden Festigkeit herzustellen sein dürften, sei von der Besprechung von Versuchen, die mit Pastillenkontakten ausgeführt wurden, hier abgesehen. Bei ihrer Herstellung müssen, wenn die Aktivität durch den Preßvorgang nicht beeinträchtigt werden soll, bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Weiterhin kann ich mich auf die Besprechung reiner Eisen-Katalysatoren beschränken, d.h. solcher, die außer geringfügiger Mengen an Alkali keine Zusätze enthielten, und zwar deshalb, weil gerade diese Besondere Aussicht besitzen, erfolgreich in den technischen Betrieb eingeführt zu werden.

Die mit Natriumcarbonat gefällten Ferrikontakte, worunter wir solche verstehen, die aus Lösungen hergestellt werden, welche

das Eisen vorwiegend in der 3-wertigen Form enthalten, erwiesen sich im allgemeinen den Ferrokontakten überlegen. Diese Ferrikon-
takte wurden daher für die meisten Versuche verwendet und als Eisen-
Normal-Katalysatoren bezeichnet.

Zwei Punkte waren bei ihrer Herstellung besonders zu beachten, erstens die Vorneutralisation der Eisenlösung in der Kälte, da ohne diese beim Erwärmen oder auch beim längeren Stehen unter Trübung der Lösung unlösliche Salze ausgeschieden werden, welche die Reproduzierbarkeit eines guten Katalysators beeinträchtigen und zweitens die Tatsache, daß es für die Aktivität und die Lebensdauer des Katalysators von Wichtigkeit ist, daß der Eisenniederschlag vor dem Abfiltrieren zum Sieden erhitzt wird.

B. Vorbehandlung des Katalysators.

Der frisch gefällte und getrocknete Eisenniederschlag ist ebenso wie ein noch nicht reduzierter Kobaltkatalysator als Katalysator der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zunächst völlig inaktiv. Während aber in Falle des Kobalts durch Behandlung mit Wasserstoff bei etwa 360° eine weitgehende Reduktion zu Metall und gleichlaufend mit dieser ein Aktivwerden des Katalysators für die Kohlenwasserstoffsynthese bei niedrigen Temperaturen bewirkt wird, kann ein Eisenkatalysator durch eine Vorbehandlung mit Wasserstoff nicht in einen für die Synthese bei niedrigen Temperaturen geeigneten Zustand gebracht werden. Das 3-wertige Eisen geht bei einer Vorbehandlung mit Wasserstoff bei beispielsweise 300 - 400° in schwarzes ferromagnetisches Fe_3O_4 über, welches die Umsetzungen von Kohlenoxyd mit Wasserstoff noch nicht katalysiert. Bei einer Vorbehandlung mit Kohlenoxyd hingegen (das bekanntlich neben einer je nach den Temperaturverhältnissen mehr oder minder weitgehenden Reduktion die Bildung von Carbiden und durch den Einbau von Kohlenstoff eine Auflockerung des Eisengefüges bewirkt) kann der

Eisenkata-

lysator bei Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen in eine für die Synthese höchstaktive Form gebracht werden. Die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen wird im folgenden meist als Formierung bezeichnet.

I. Formierung mit Kohlenoxydwasserstoffgemischen während der Synthese.

Es erscheint zweckmäßig, zwischen einer Formierung, die unter den Bedingungen der Synthese vor sich geht, und einer Formierung, die vor Beginn der Synthese unter besonderen Bedingungen durchgeführt wird, zu unterscheiden.

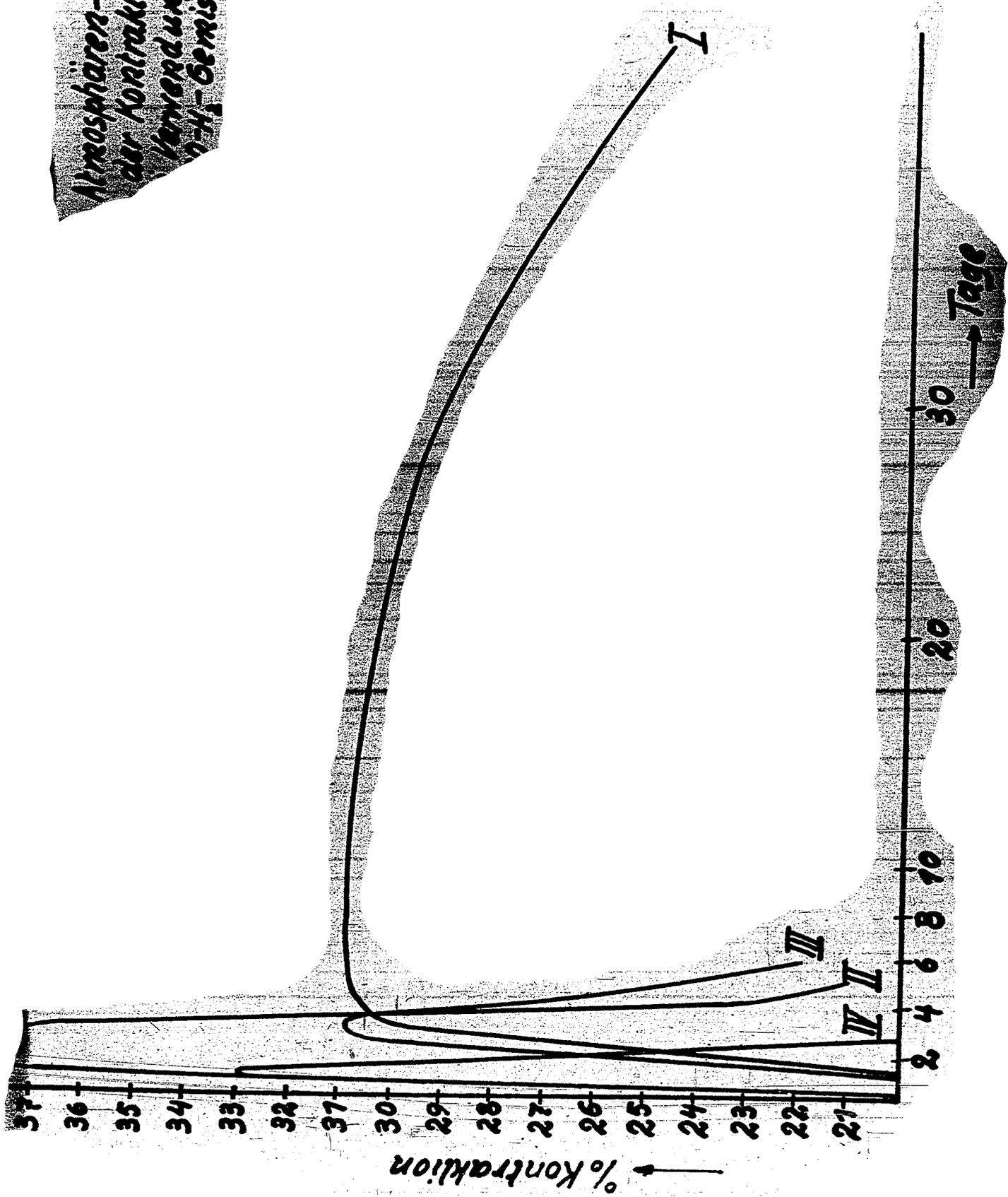
a) Versuche bei Atmosphärendruck.

Zunächst sei nochmals auf die Verhältnisse beim Arbeiten bei Atmosphärendruck hingewiesen. Abbildung 1 bringt das Ansteigen und Abfallen der Kontraktionswerte (als Maß des Umsatzes) mit der Zeit beim Arbeiten mit wasserstoffreichem und mit kohlenoxydreichen Synthesegas.

Werden die durch Fällung hergestellten Eisenkatalysatoren mit Mischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) bei Atmosphärendruck in Betrieb genommen, dann steigt bei 235° (und einem Durchsatz von 4 Ltr. Mischgas je Stunde und 10 g Eisen) die Kontraktion innerhalb von 3 - 4 Tagen auf 30 %. Diese Zeit, während welcher der Katalysator durch die Einwirkung des Synthesegases allmählich auf volle Aktivität gebracht wird, entspricht der Formierungsperiode (Abbildung 1, Kurve 1). Bei Atmosphärendruck kann man während 3 - 4 Wochen bei einer maximalen Kontraktion von rd. 30 % mit Durchschnittsausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen von 50 g je cbm arbeiten. Das Kohlenoxyd des Mischgases wird annähernd aufgearbeitet, während ein großer Wasserstoffüberschuß im Endgas verbleibt

Wird am Eisenkatalysator nicht wasserstoffreiches Mischgas, sondern ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch zur Umsetzung ge-

Atmosphären-
zur Kontraktion
Anwendung
(H_2 -Gemische).



bracht, dessen Zusammensetzung besser dem Verhältnis entspricht, in welchem die Komponenten miteinander reagieren, dann tritt, wie die Kurven 2 - 4 zeigen, beim Arbeiten bei Atmosphärendruck keine Verbesserung sondern eine Verschlechterung des Umsatzes ein. Bei Verwendung eines kohlenoxydreichen Gases ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) stieg die Kontraktion bei 235° in 3 Tagen auf 31 % (Kurve 2), bei 245° in einem Tag auf 38 % (Kurve 3) und bei 255° in einem Tag auf 33 % (Kurve 4). In allen drei Fällen finden die Umsätze nach Erreichung dieser Höchstwerte wieder schnell ab. Der Katalysator wurde beim Arbeiten bei Atmosphärendruck durch das kohlenoxydreiche Gas in seiner Wirksamkeit geschädigt.

b) Kohlenoxydreiches Gas und erhöhter Druck.

Tafel 1 bringt einen durch 5 Monate betriebenen Dauer-versuch mit einem Eisen-Normalkatalysator, der mit kohlenoxydrei-chem Synthesegas ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) direkt, also ohne vorherige For-mierung, bei einem Druck von 15 at in Betrieb genommen wurde. (je 10 g Eisen strömten, bezogen auf 1 at, 4 Ltr. Synthesegas über den Katalysator).

Tafel 1.

Formierung und Synthese bei einem Druck von 15 at.

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

Bei 245° betrug die Kontraktion nach einem Tag 4 %, nach 4 Tagen 10 % (gegen 30 - 35 % nach derselben Zeit bei 1 at). Die Temperatur wurde allmählich gesteigert und jeweils einige Tage der Anstieg der Kontraktion beobachtet. Am 11. Tag wurden bei 260° 24 % Kontraktion erreicht. Eine Steigerung der Temperatur auf 270° brachte zunächst keine weitere Erhöhung des Umsatzes. Bei 275° wurden 37 % gemessen und bei 280° 36 %. Erst bei 290° stieg die Kontraktion auf 50 %, was einem annähernd vollständigen Umsatz in Richtung einer Bildung von Kohlenwasserstoffen und Kohlensäure entsprach. Es wurde dann versucht, ob dieser einmal erreichte Umsatz nach einer Senkung der Temperatur erhalten bleibt. Bei 268° fiel die Kontraktion wieder auf 37 %, bei 280° wurde aber in dritten Betriebsmonat ein besserer Umsatz festgestellt als nach einem Monat. In der Zwischenzeit ist eine langsame Formierung des Katalysators eingetreten. Im vierten und fünften Betriebsmonat mußte die Temperatur zur Erhaltung einer Kontraktion von 40 - 50 % wieder gesteigert werden. Sie betrug nach Beendigung des Versuches (nach 5 Monaten) 300°.

Im dritten Monat ergab eine bei 280 ° durchgeführte Ausbeutebestimmung je Ncbm Idealgas 3 g festes Paraffin, 93 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 32 g Gasol-Kohlenwasserstoffe.

Gegenüber der bei Atmosphärendruck ausgeführten Synthese wurde bei der direkten Inbetriebnahme des Katalysators bei erhöhtem Druck der Formierungsvorgang, und zwar besonders das Ingangkommen der Reaktion bei niedrigen Temperaturen, gehemmt. Andererseits konnte bei einem Synthesedruck von 15 at bei Verwendung von kohlenoxydreichem Synthesegas die Temperatur bis auf 280 - 290° gesteigert werden, ohne daß diese Temperatursteigerung wie bei 1 at ein schnelles Inaktivwerden des Katalysators zur Folge gehabt hätte. Für eine technische Durchführung der Synthese erschienen die Temperaturen aber zu hoch und die Lebensdauer der Katalysatoren noch zu niedrig.

II. Formierung in einem von der Synthese getrennten Vorgang.

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

a) Formierung bei gewöhnlichem und Synthese bei erhöhtem Druck.

Tafel 2 bringt Ergebnisse eines Versuches, der während der Formierungsperiode mit Mischgas bei Atmosphärendruck und 245° betrieben wurde.

Tafel 2.

Formierung bei 1 at und Synthese bei 15 at.

Tag	Druck at	Temp. °C	Kontr. %
1	1	245	15
2	1	245	22
3	1	245	28
4	1	245	30
5	1	245	31
	15	245	55
6	15	245	48
8	15	250	53
9	15	250	49
14	15	252	46
24	15	256	51
50	15	255	51
100	15	265	55

Als nach 5 Tagen die Kontraktion einen maximalen Wert von 31 % erreicht hatte, wurde auf kohlenoxydreiches Synthesegas und 15 at umgestellt. Die Kontraktion stieg sofort von 31 auf 55 %. Zur Erhaltung höchster Ausbeuten und dementsprechend von

Kontraktionswerten von ungefähr 50 % wurde die Temperatur allmählich erhöht. Nach 100 Betriebstagen wurde bei 265° noch eine Kontraktion von 55 % erhalten.

Ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit der früher wiedergegebenen, bei welcher, ohne vorherige Formierung bei gewöhnlichem Druck, direkt bei 15 at in Betrieb gegangen wurde, zeigt, daß durch die vorherige Formierung bei Atmosphärendruck eine Herabsetzung der durchschnittlichen Synthesetemperatur um 30 - 40° ermöglicht würde. Die durch die Formierung bei dem niedrigeren Druck von 1 at bewirkte Aktivitätserhöhung des Katalysators blieb während der gesamten Dauer des Versuches erhalten.

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

Zur Prüfung des Einflusses des Formierungsdruckes auf die Synthese bei Atmosphärendruck sei auch die in Tafel 3 wiedergegebene Versuchsreihe angeführt. Es wurde bei 255° durch 20 Stunden mit 4 Ltr. (bezogen auf 1 at, je Stunde und 10 g Eisen) CO-reichem Gas ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) formiert. Die Höhe des Umsatzes bei der darauf folgenden mit Mischgas ($1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$, 4 Ltr./Std./10 g Eisen) bei Atmosphärendruck ausgeführten Synthese wurde 1 1/2 Stunden nach dem Umschalten, ebenfalls bei 255° gemessen.

Tafel 3.

Einfluß des Formierungsdruckes

auf die Synthese bei 1 at.

Formierung Druck (at)	Synthese Kontr. (%)
9	5
3	12
1	28
0,1	30

Die Versuche zeigen wieder, daß erhöhter Druck den Formierungsvorgang behindert. Nach einer Formierung bei 9 at betrug

die Kontraktion 5 %, nach einer Formierung bei 3 at 12 %, nach einer Formierung bei 1 at 28 % und nach einer Formierung bei 0,1 at 30 %.

c) Einfluß der Formierungstemperatur auf den Verlauf der Synthese.

Nachdem gefunden worden war, daß ein niedriger Formierungsdruck sich günstig auf die Aktivität der Eisenkatalysatoren auswirkt, wurden Eisen-Normalkatalysatoren mit kohlenoxydreichen Gas bei 1/10 at und verschiedenen Temperaturen formiert. Nach der 25 Stunden dauernden Formierung bei Temperaturen im Bereich von 250 - 350° wurde die Aktivität des Katalysators bei der Synthese ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$, 15 at und 235°) während längerer Zeiträume geprüft. Abbildung 2 bringt das Absinken der Kontraktion mit der Zeit bei einer konstanten Synthesetemperatur von 235° (4 Ltr. Gas / 10 g Eisen/Std.).

Nach einer Formierung bei 255° sank die Kontraktion schon am dritten Tag der Synthese unter 50 %, mit steigender Formierungstemperatur trat eine Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators ein, bei einer Formierungstemperatur von 315° wurde die Grenze von 50 % Kontraktion erst nach mehr als einem Monat unterschritten. Bei höheren Formierungstemperaturen nahm die Beständigkeit des Eisenkatalysators ab.

Abbildung 3 bringt eine analoge Versuchsreihe, bei welcher die Formierung nicht mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch, sondern mit reinem Kohlenoxyd durchgeführt wurde.

Nach der Formierung mit Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325° blieb der Umsatz bei der darauffolgenden Synthese durch 4 Monate (bei einer Temperatur von 235° und einem Druck von 15 at) konstant. Die Ergebnisse sind somit noch besser als bei der Formierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen.

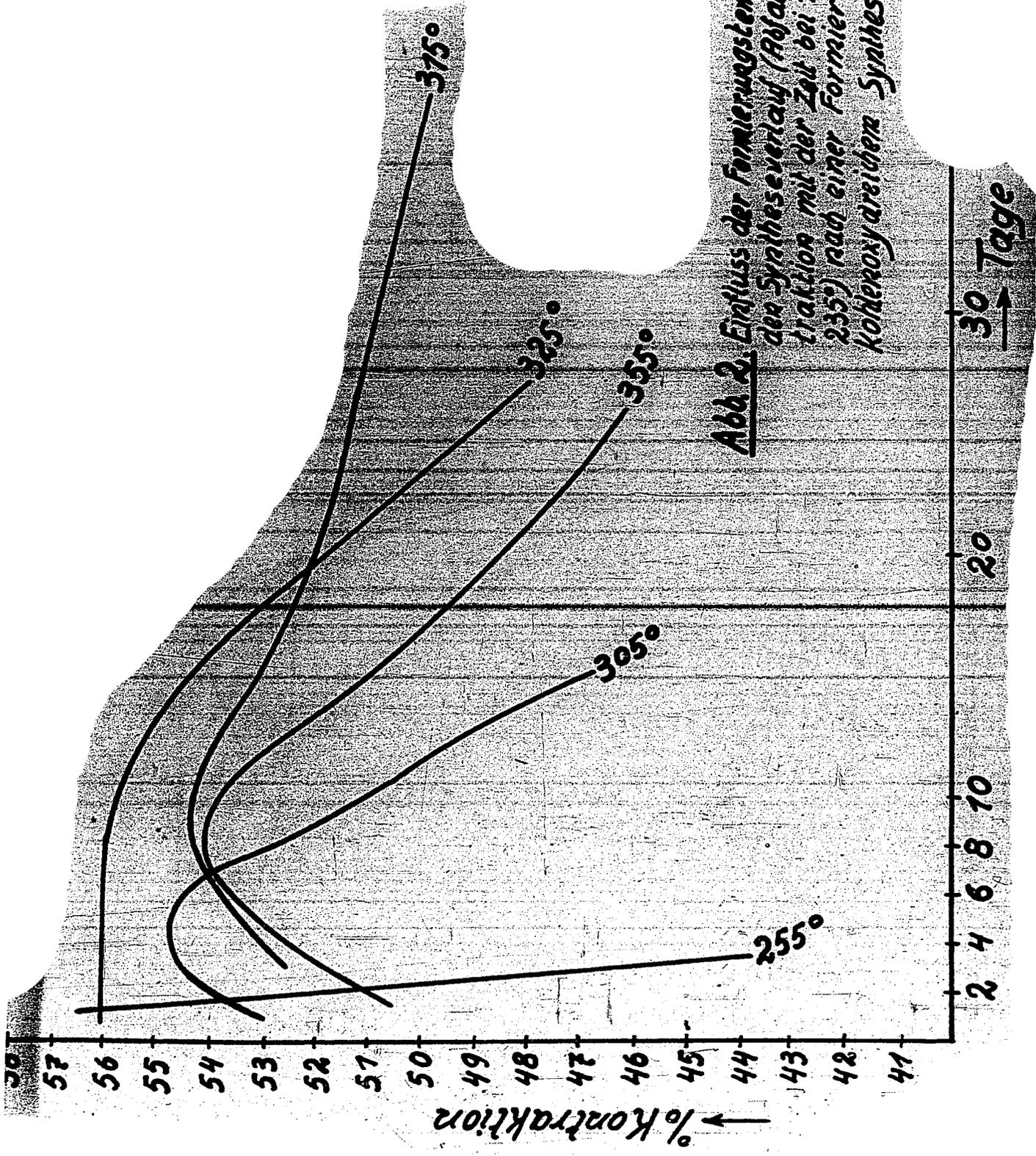


Abb. 2. Einfluss der Fermentierungstemperatur auf den Syntheseverlauf (Abfall der Kontraktion mit der Zeit bei 15 at und 235%) nach einer Fermentierung mit Kohlenoxydreichem Synthesegas bei 70 at.

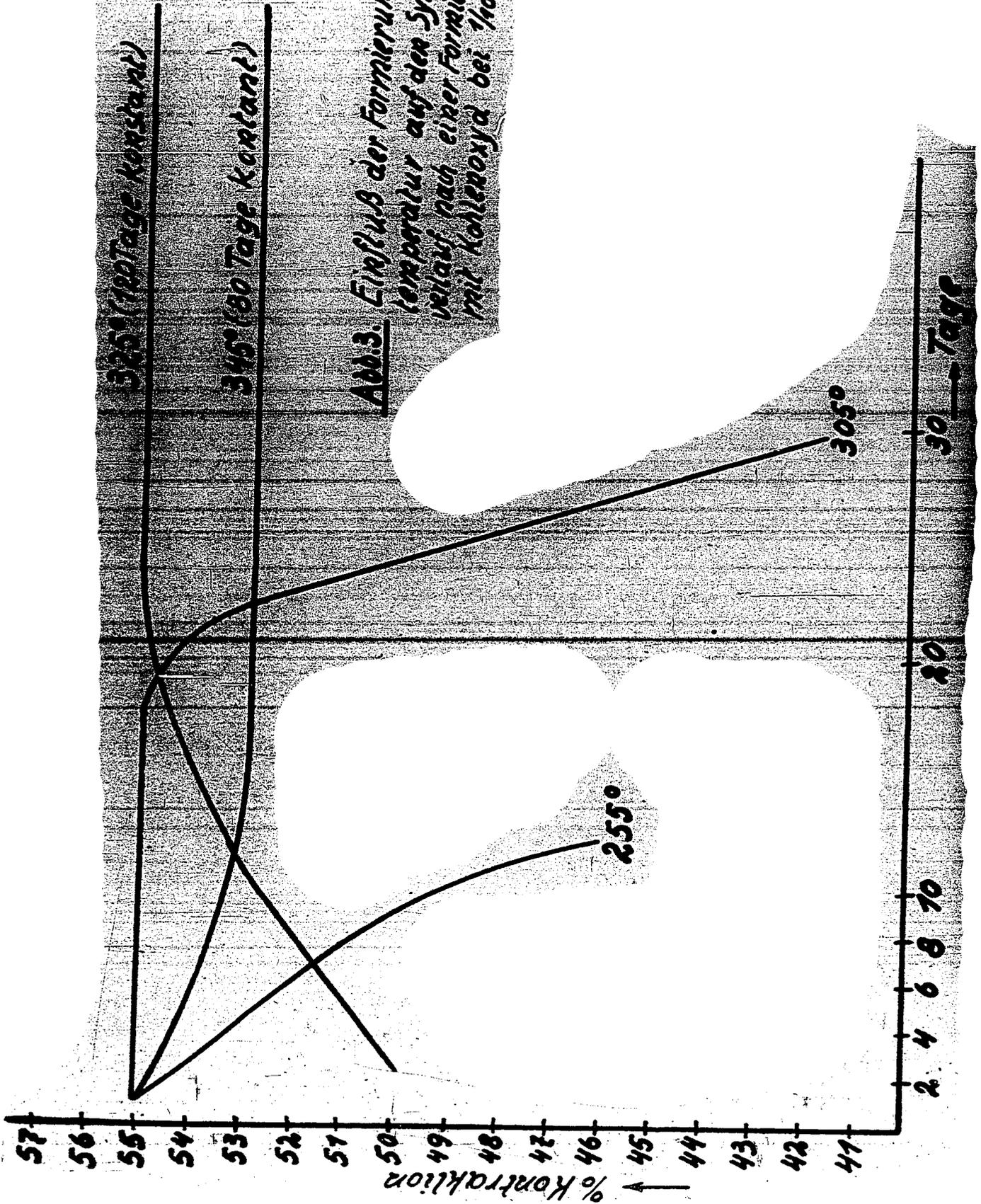


Abb. 3. Einfluß der Formierungs-
temperatur auf den Synthese-
verlauf nach einer Formierung
mit Kohlenoxyd bei 1/10 at.

e) Der Einfluß der Formierung auf die Synthesetemperatur

Ein zusammenfassendes Bild des Einflusses der Formierung auf den Gang der Synthese gibt Abbildung 4. In Richtung der Abszisse ist die Betriebsdauer in Monaten, in Richtung der Ordinate sind die Betriebstemperaturen und die diesen Temperaturen entsprechenden Wasserdampf-sättigungsdrucke angegeben. Alle Versuche wurden mit einem Synthesegas durchgeführt, das Kohlenoxyd und Wassergas im Verhältnis 3 : 2 enthielt (4 Ltr./10 g Eisen/Std.).

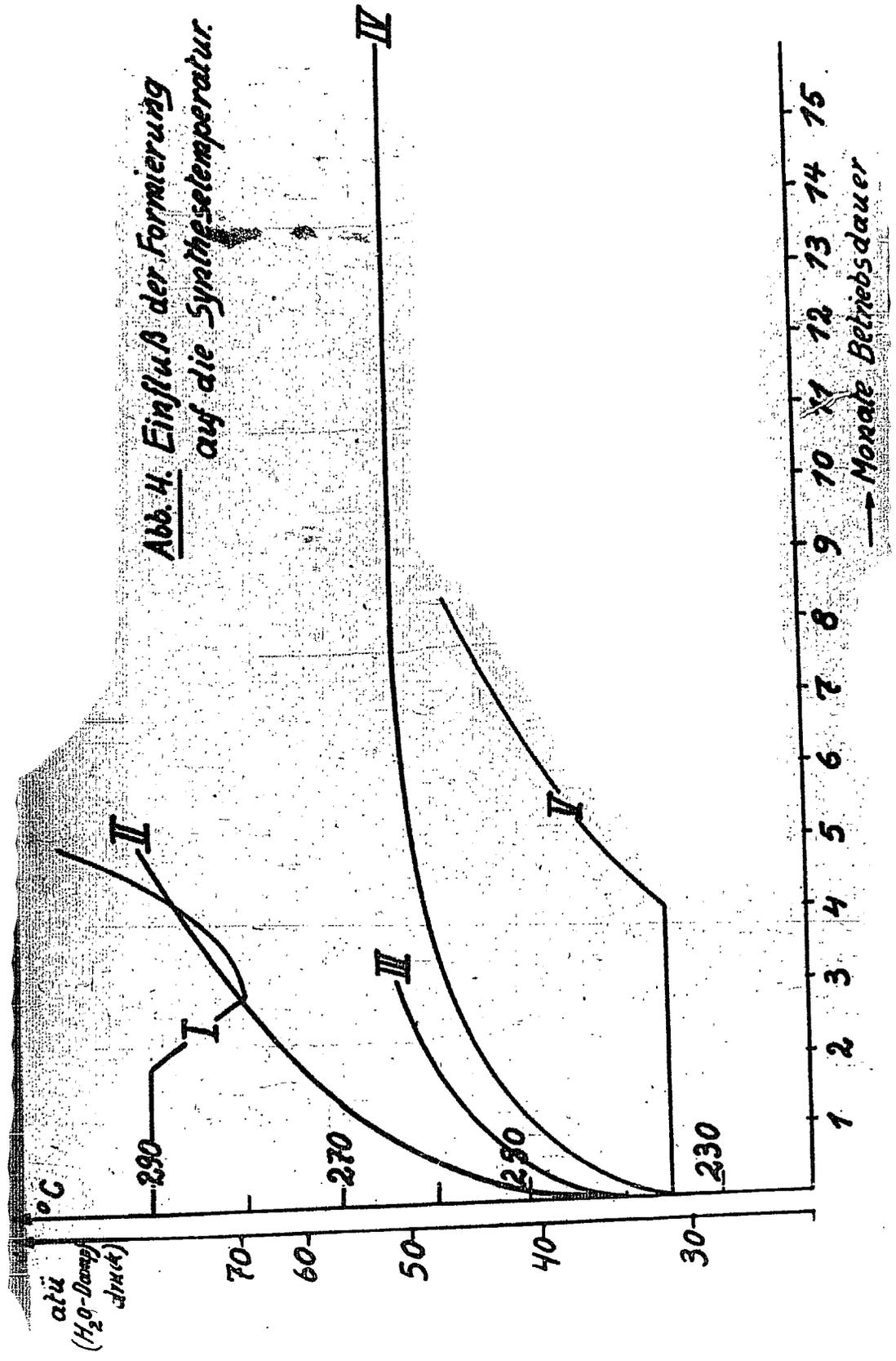
Kurve I bezieht sich auf einen ohne vorherige Formierung direkt bei einem Druck von 15 at in Betrieb genommenen Eisenkatalysator. Zur Erzielung einer maximalen Kontraktion mußte die Temperatur bis auf 290° gesteigert werden. Die Kontraktion betrug zunächst 45 %, im Laufe des zweiten Betriebsmonats stieg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

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

Kurve III bezieht sich auf einen kupferfreien Eisenkatalysator, der zunächst bei Atmosphärendruck und 245° durch 5 Tage formiert und dann bei 15 at in Betrieb genommen wurde.

Kurve IV stellt den Temperaturverlauf bei einem Versuch mit einem ebenfalls kupferfreien, vorformierten Katalysator dar,

Abb. 4. Einfluss der Formierung auf die Synthesetemperatur.



vor Inbetriebnahme unter Druck bei 1/10 at und 255° während 5 Stunden mit reinem Kohlenoxyd behandelt wurde. Dieser Versuch ergab noch nach 16 Monaten bei 260° eine Kontraktion von 50 %.

Kurve V bezieht sich auf einen bei 325° mit Kohlenoxyd bei 1/10 at vorbehandelten Katalysator. Die Formierung bei 325° ermöglichte während der ersten Monate ein besonders gleichmässiges Arbeiten bei niedrigen Temperaturen. Die Kontraktion blieb durch 16 Monate bei 235° konstant 50 - 54 %. Dann mußte die Temperatur gesteigert werden.

Die Kurven der Abbildung zeigen die Bedeutung der Vorbehandlung der Eisenkatalysatoren für die Reaktionstemperatur bei der Synthese. Dieser Einfluß der Formierung bleibt auch nach vielmonatiger Betriebsdauer erhalten.

a) Die Formierungsdauer.

Neben Druck und Temperatur sind die Geschwindigkeit, mit welcher das Kohlenoxyd über den Katalysator streicht, und die Dauer der Formierung von Wichtigkeit. Da die bei der Formierung auftretenden Reduktions- und Kohlunsvorgänge mit einer Bildung von Kohlensäure verbunden sind, kann der Ablauf des Formierungsvorganges durch Bestimmung des Kohlensäuregehaltes des Endgases der Formierung beobachtet werden. Die Formierung ist beendet, wenn die Kohlensäurebildung nach Durchschreitung eines Maximums einen ungefähr konstant bleibenden Mindestwert erreicht (siehe Abbildung 5). Die weitere Kohlensäurebildung entspricht einer Bildung von freiem Kohlenstoff, die nach Möglichkeit verhindert werden soll. Diese Kohlenstoffbildung ist bei großen Strömungsgeschwindigkeiten des Kohlenoxyds geringer als bei kleinen.

Die Arbeiten über die Vorbehandlung oder Formierung der Eisenkatalysatoren zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Vorbehandlung bei niedrigen Drucken, aber höheren Tempera-

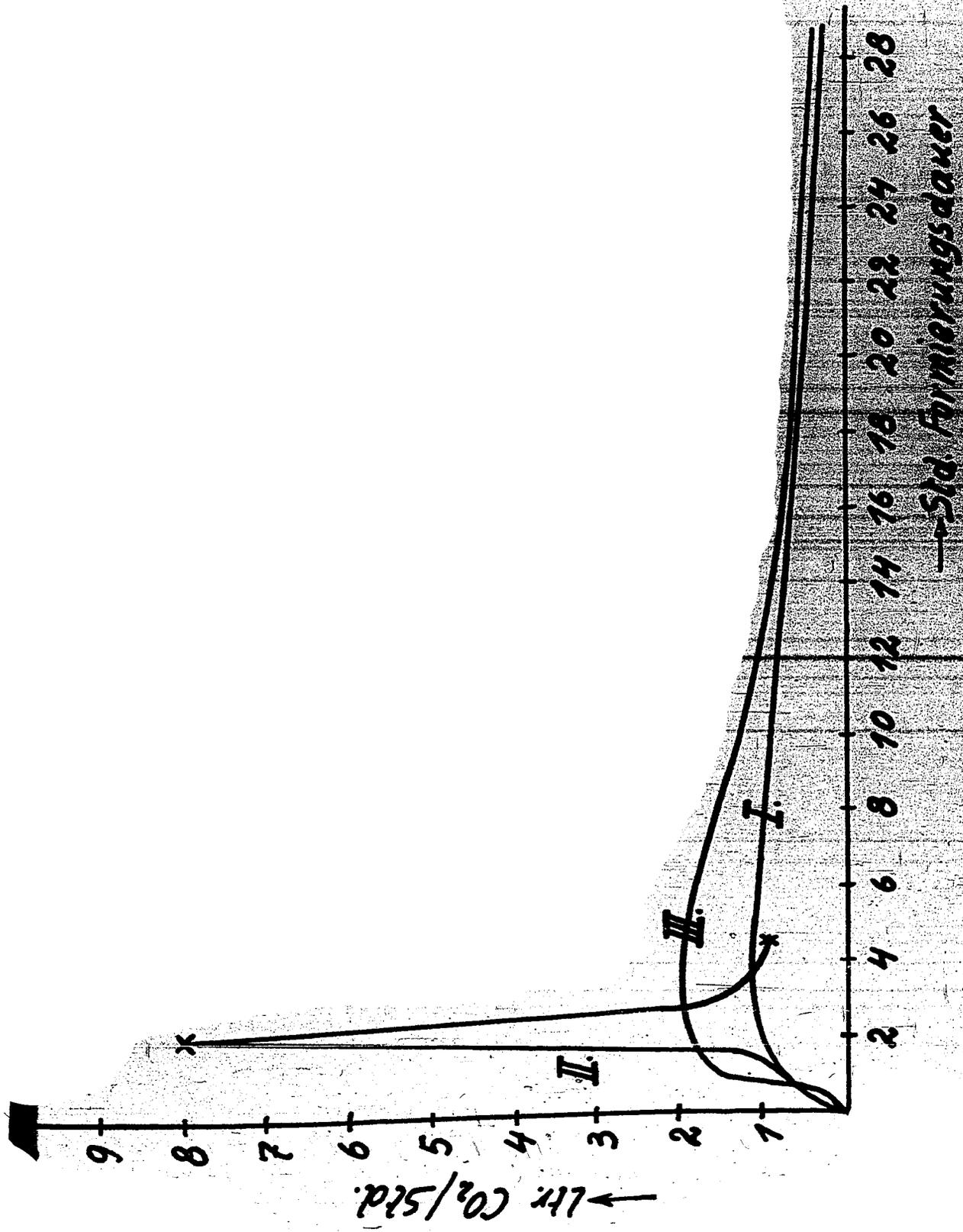


Abb. 5. Kohlensäurebildung während des Fermentationsvorganges

turen als die darauffolgende Synthese durchgeführt werden muß, wobei es zweckmäßig ist, mit reinem Kohlenoxyd und großen Gasgeschwindigkeiten zu arbeiten. Während des Formierungsvorganges stellen sich in der festen Phase Gleichgewichte ein. Sie sind von der Zusammensetzung der Gasphase abhängig. Je weniger Kohlenensäure diese enthält, desto mehr wird die Reduktion des Eisens und die Bildung von Carbiden begünstigt. In diesem Sinn ist die vorteilhafte Wirkung eines niedrigen Formierungsdruckes bei großer Gasgeschwindigkeit erklärt werden.

Untersuchungen über die in der festen Phase, also im Katalysator während der Formierung und der Synthese sich abspielenden Vorgänge, sind im Gange. Sie werden für die Praxis der Katalyse, insbesondere für eine schnellere Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren, einen, wie wir hoffen, wertvollen Bei-

III. Teil: Die Synthese.

A. Das Synthesegas.

Die optimale Synthesegaszusammensetzung ist theoretisch stets jene, die dem Verhältnis entspricht, in welchem die beiden Reaktionspartner Kohlenoxyd und Wasserstoff verbraucht werden. Voraussetzung ist hierfür, daß der Katalysator bei Verwendung eines derartigen "theoretischen Gemisches" eine genügende Lebensdauer besitzt. Die Zusammensetzung dieses theoretischen Gemisches hängt bekanntlich in der Hauptsache von dem Mengenverhältnis ab, in welchem bei der Reaktion Kohlensäure und Wasser gebildet werden.

Abbildung 6 bringt für 0 und 15 atü den Anteil des Kohlenoxyd-Sauerstoffs, der bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen zu Wasser und zu Kohlensäure umgesetzt wird. Bei einem Gehalt von beispielsweise 30 % Kohlenoxyd im Anfangsgas werden bei Atmosphärendruck 7 % und bei 15 at 25 % des Kohlenoxyd-Sauerstoffs zu Wasser umgesetzt. Bei 60 % Kohlenoxyd im Anfangsgas tritt bei Atmosphärendruck praktisch nur eine Umsetzung unter Bildung von Kohlensäure in Erscheinung, während bei 15 at noch 4 % des Kohlenoxyd-Sauerstoffs zur Bildung von Wasser verbraucht werden. Neben erhöhtem Druck begünstigt somit eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Synthesegases die Wasserbildung.

Die Abbildungen 7 a und 7 b bringen den Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Höhe der Ausbeuten an festen und flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen. Die gestrichelten Geraden bringen berechnete Ausbeuten unter Zugrundelegung einer ausschließlichen Kohlensäurebildung. Die strichpunktierten Kurven bringen die entsprechenden Ergebnisse bei Berücksichtigung der nebenher auftretenden Wasserbildung. Die ausgezogenen Kurven bringen die wirklich erhaltenen Ausbeuten (4-Wochedurchschnitt). Theoretisch könnten, wie aus der Abbildung zu sehen ist, mit

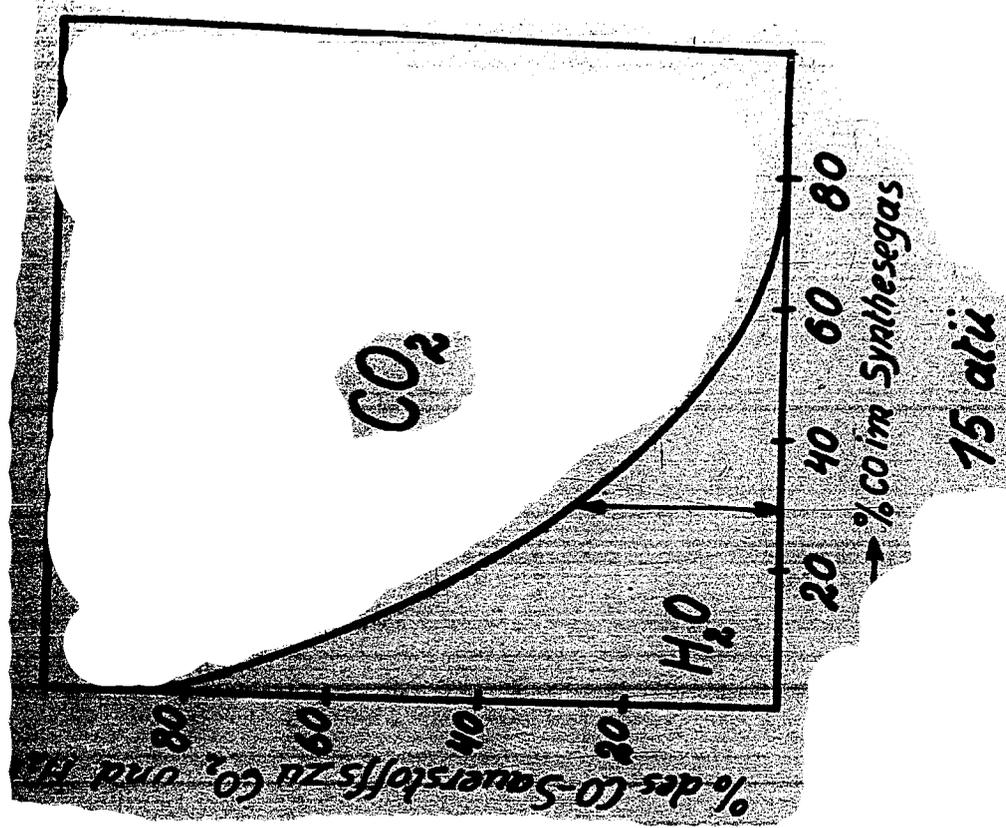
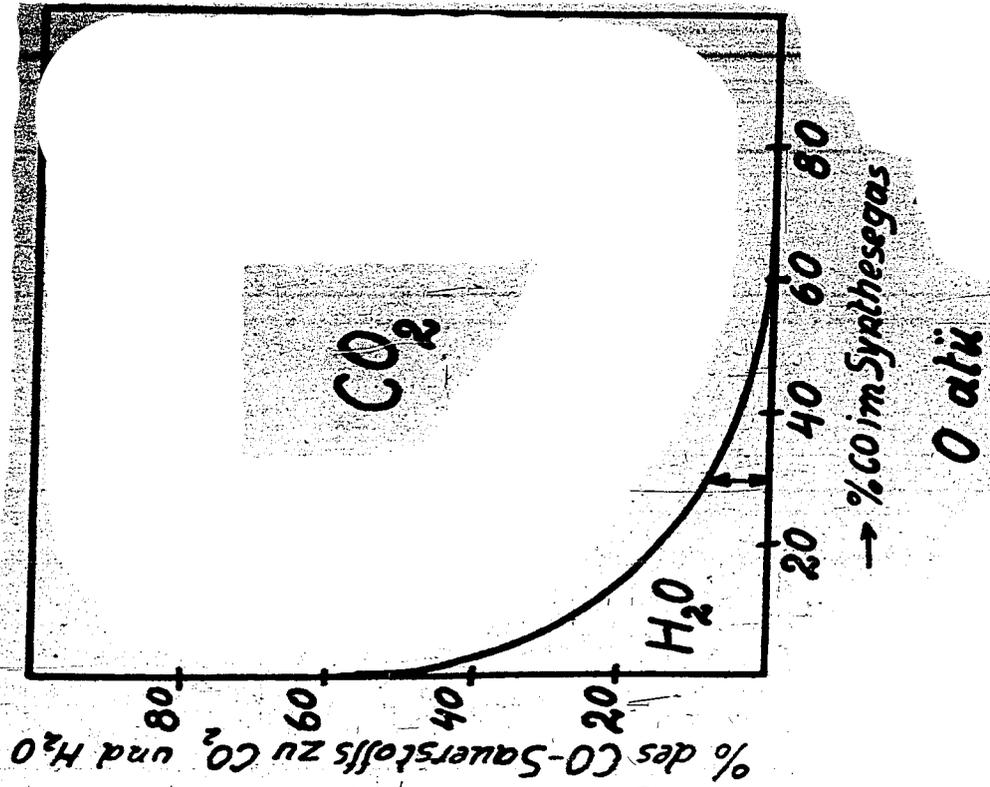


Abb. 6. Umsetzung des Kohlenoxydsauerstoffs zu CO_2 bzw. H_2O bei verschiedener Synthesegaszusammensetzung bei 0 u. 15 atü

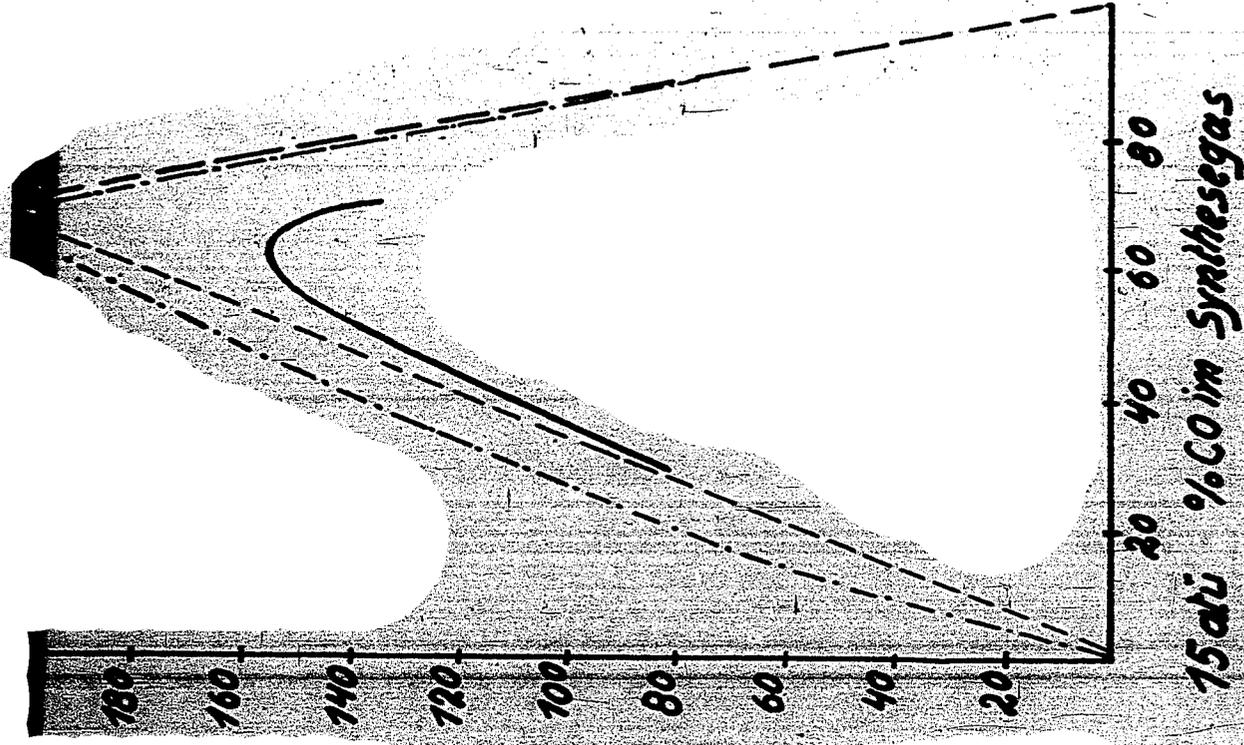
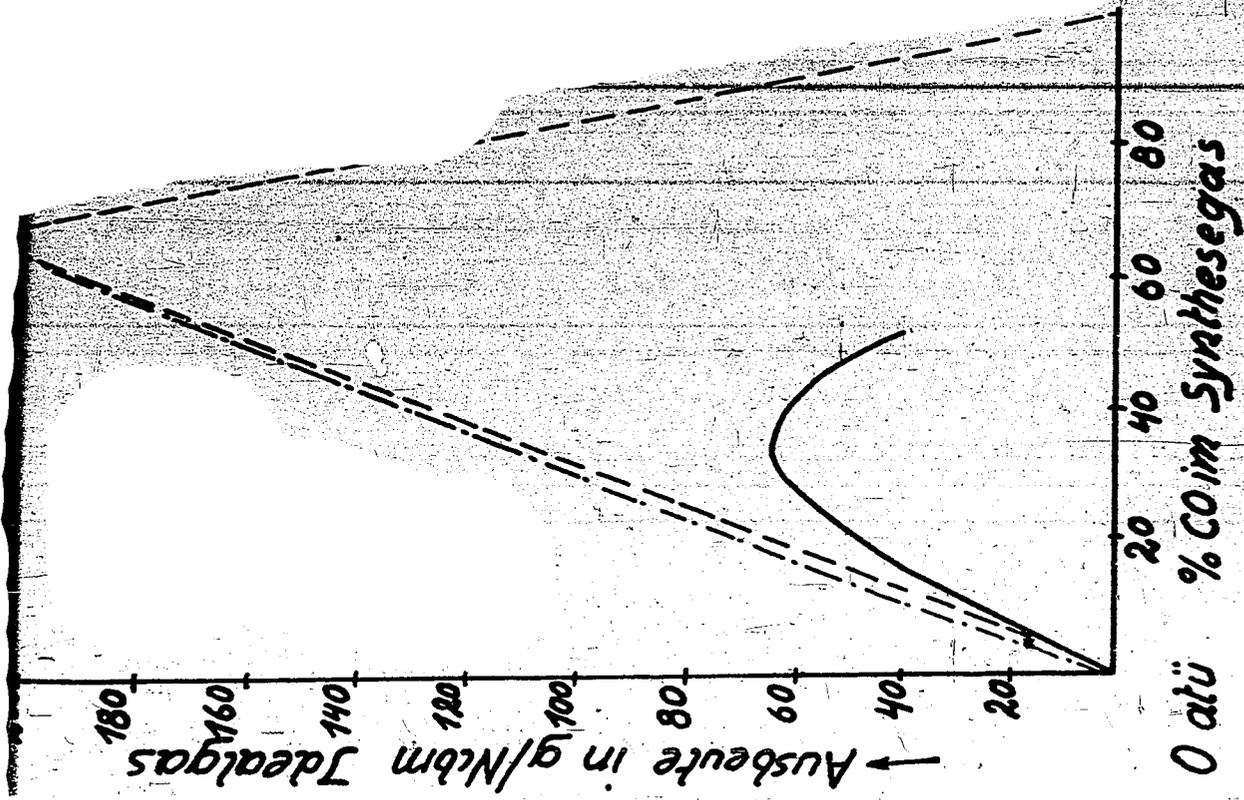


Abb. 7. Einfluß der Zusammensetzung des Synthesegases auf die Ausbeuten.

und ohne Wasserbildung 208 g Kohlenwasserstoffe je Ncbm Synthesegas erhalten werden. Bei Atmosphärendruck würde unter alleiniger Berücksichtigung der Kohlensäure- und Wasserbildung das theoretische Optimum der Gaszusammensetzung bei einem Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff = 2 : 1 liegen, bei 15 atü bei 1,85 : 1.

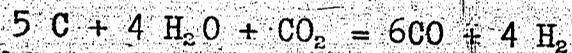
Der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Arbeiten bei Atmosphärendruck und demjenigen bei 15 at besteht, worauf bereits hingewiesen wurde, darin, daß man bei Atmosphärendruck mit dem theoretischen Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch nicht arbeiten kann, weil seine Verwendung zum schnellen Erlahmen der Aktivität des Katalysators führt, während dies bei der Mitteldrucksynthese nicht der Fall ist. Die Abbildung zeigt, daß bei 1 at Synthesedruck sich ein Gas mit 1 CO : 2 H₂ am besten verhielt. Es lieferte im Durchschnitt der ersten vier Betriebswochen rund 60 g feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe. Diese Ausbeuten sanken aber in der fünften und sechsten Woche stark ab. Bei 15 at Synthesedruck konnte dagegen mit einem für den vollständigen Umsatz theoretisch notwendigen Gasgemisch während vieler Monate mit gleichbleibenden Ausbeuten von etwa 150 g gearbeitet werden.

Da vor allem für die niedrigen gesättigten Homologen des Methans mehr Wasserstoff verbraucht wird, als einer Bildung von CH₄ entspricht und da auch die Bildung von Methan nicht im Verhältnis 1,85 : 1, sondern im Verhältnis 1,6 - 1,8 : 1 verbraucht. Schließlich scheint es für die Lebensdauer des Katalysators von Vorteil zu sein, wenn das Endgas der Synthese noch einen kleinen Wasserstoffüberschuß enthält. Das ideale Synthesegas enthält somit etwa

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

Bei dieser Gelegenheit können ein paar Worte zur Herstellung des Synthesegases eingeschoben werden. In der Versuchs-

Anlage unseres Institutes wurde dieses Gasgemisch in einem normalen Wassergasgenerator erzeugt, indem gemeinsam mit dem Wasserdampf Kohlensäure über den glühenden Koks geleitet wurde. Eine derartige Arbeitsweise dürfte sich mancherorts auch bei der großtechnischen Durchführung des Verfahrens empfehlen, da bei der Synthese am Eisenkatalysator weit mehr an Kohlensäure gebildet wird, als zur Herstellung des Synthesegases erforderlich ist. Aus 1 cbm Synthesegas mit einem CO - H₂ Verhältnis 3 : 2 entstehen nämlich bei normalem Umsatz rd. 250 Ltr. Kohlensäure, während nach



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

Der durch die Gleichung geforderte Kohlenstoffbedarf ist nicht größer als bei der Gewinnung von normalem Wassergas.

Die Herstellung des kohlenoxydreichen Gases im 100-cbm Stundenleistung besitzenden Wassergasgenerator des Instituts und seine Reinigung verläuft seit mehreren Jahren ohne jede Störung.

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

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

B. Der Synthesedruck.

Im Abschnitt über das Synthesegas wurden bereits die Gründe dargelegt, warum bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen an Eisenkatalysatoren das Arbeiten bei Atmosphärendruck praktisch ausscheiden muß. Tafel 4 bringt einige zum Vergleich gegenüber gestellte Versuche, bei welchen die Synthese mit demselben Katalysator bei verschiedenen erhöhten Drucken durchgeführt wurde.

Es wurde ein Eisen-Normal-Katalysator verwendet, der 24 Stunden bei 1/10 at und 325° mit kohlenoxydreichem Synthesegas formiert worden war. Tafel 4 bringt Ergebnisse von bei 5, 10, 30 und 60 at durchgeführten Versuchen. Alle wurden bei einer Temperatur von 235° begonnen.

Bei Atmosphärendruck wurde mit diesem Katalysator bei 235° kein Umsatz erzielt, ebensowenig wie am zweiten Tag bei 250° (nach einer darauffolgenden Umsehaltung auf 15 at und 235° ergab dieser Versuch sofort 53 % Kontraktion).

Tafel 4.

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

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

Nach Umsehalten
auf 15 at und 235°
50 % Kontraktion

Bei 5 at lagen die Kontraktionen bei 30 - 40 %, der Umsatz war somit noch unvollständig, auch bei einer am neunten Tag durchgeführten Temperaturerhöhung bis auf 270°. (Eine Umschaltung auf 15 at brachte auch hier schon bei 235° 50 % Kontraktion.)

Bei 10 at wurde bei 235° eine Kontraktion von 50 % erreicht. Dies war auch bei 30 und 60 at der Fall, doch trat bei 30 at und 235° schon am dritten Tag und bei 50 at und 235° schon nach einem Tag ein starker Rückgang des Umsatzes ein. Bei 60 at konnte am sechsten Tag erst bei 254° eine Kontraktion von 52 % erreicht werden.

Der optimale Druckbereich liegt zwischen 10 und 30 at bzw. bei etwa 15 at. (Bei 15 at ergab derselbe Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 237° noch nach einem Monat vollen Umsatz, d.h. annähernd 50 % Kontraktion.)

C. Die Reaktionstemperatur.

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

Der Einfluß der Formierung auf die Synthesetemperatur wurde eingehend besprochen.

Der Einfluß der Synthesezusammensetzung ist derart, daß wasserstoffreichere Gase das Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen gestatten als kohlenoxydreichere.

So wurden bei einem Versuch mit wasserstoffreichem Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) noch am zweiten Betriebstag bei 184° 47 % Kontraktion gemessen. Das Verhältnis des Verbrauches von Kohlenoxyd zu Wasserstoff wies hierbei auf eine Lenkung der Reaktion nach einer Bildung von Kohlenwasserstoffen und Wasser. Bei derartig niedrigen Reaktionstemperaturen fällt jedoch der Umsatz nach wenigen Tagen ab und die Ergebnisse sind dann interessanterweise auch nach einer Erhöhung der Temperaturen ungünstiger, als wenn von Anfang bei höheren Temperaturen gearbeitet worden wäre.

Mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthält, konnte aber bei 210° durch mehrere Monate bei praktisch vollkommene Kohlenoxydumsatz mit einer Kontraktion von durchschnittlich 47 % und einer Ausbeute von 90 g/Ncbm schon gearbeitet werden. Die flüssigen und festen Produkte waren hierbei vollkommen farblos. Wesentlich größere Ausbeuten können mit einem derartigen Gas an Eisenkatalysatoren nicht erhalten werden.

Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Gas wurde im allgemeinen bei Temperaturen von $225 - 235^\circ$ zu arbeiten begonnen (zur Erzielung guter Dauerleistungen), obwohl direkt nach der Formierung auch schon bei Temperaturen von $210 - 220^\circ$ guter Umsatz zu erzielen gewesen wäre.

Von wesentlichem Einfluß ist die Reaktionstemperatur auf die Art der Reaktionsprodukte. Tafel 5 zeigt durchschnittliche Ausbeuten, die an Eisenkatalysatoren mit 1/4 % Kaliumcarbonat bei $235, 270$ und 280° erhalten wurden. Von 235° auf 270° fielen die Ausbeuten an festem Paraffin von 39 auf 4 kg je Ncbm. Die Menge der flüssigen, besonders der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe und der Gasol-Kohlenwasserstoffe nahm gleichzeitig zu. Bei 280° waren die Paraffinausbeuten noch kleiner, bei dieser Temperatur sanken aber auch die Ausbeuten an flüssigen und an Gasol-Kohlenwasserstoffen.

Tafel 5 .

Art der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Temperaturen.

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

D. Der Einfluß des Alkaligehältes des Eisenkatalysators.

Die Herstellung der Katalysatoren ist eingangs besprochen worden. Die nächste Tafel zeigt den Einfluß des Alkalizusatzes auf die Synthese.

Tafel 6.

Ausbeuten an verschieden alkalisierten Eisenkatalysatoren.

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

Die angegebenen Alkalizusätze verstehen sich bei Kaliumcarbonat auf Gewichtsprozent Kaliumcarbonat, bezogen auf Eisenmetall. Bei den anderen Alkalisalzen (Permanganat, Fluorid usw.) soll die Angabe "1 % KMnO₄" bedeuten; daß soviel Kalium angewandt

wurde, als 1 % K_2CO_3 entspricht.

Tafel 6 bringt die Menge und Art der Reaktionsprodukte, die an verschiedenen alkalisierten Katalysatoren bei 235° und 15 at Synthesedruck erhalten wurden. Die Ausbeuten in g je Ncbm Idealgas schwanken im ersten Betriebsmonat, entsprechend der nicht vollkommen gleichen Kontraktion, zwischen 140 und 160 g. Die Versuchsreihe zeigt, daß Alkali, wenn von der Art der Reaktionsprodukte abgesehen wird, zur Herstellung eines aktiven Katalysators nicht erforderlich ist. Der vollkommen alkalifreie mit Ammoniak gefällte Katalysator brachte durch lange Zeiträume Ausbeuten, die nicht wesentlich unter jenen eines Eisenkatalysators mit 1/4 % K_2CO_3 liegen. Einen sehr wesentlichen Einfluß besitzt der Alkaligehalt aber auf die Art der Reaktionsprodukte. Der Anteil des nach der Butanon-Methode bestimmten festen Paraffins betrug (bezogen auf die Gesamtausbeuten an festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen) bei Abwesenheit von Alkali 12 %, bei Zusatz von 1/4 % Kaliumcarbonat 26 %, bei 1 % Kaliumcarbonat 42 %, bei 2 % Kaliumcarbonat 43 % und bei 5 % Kaliumcarbonat 45 - 46 %. Die Menge der flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffe sinkt entsprechend mit steigendem Alkaligehalt.

Die Tafel 6 zeigt schließlich, daß es für die Menge und Art der Reaktionsprodukte während der ersten Betriebswochen unerheblich war, in Form welchen Salzes das Alkali dem Katalysator zugesetzt wurde. Die Versuche mit 1 % Kaliumcarbonat und den entsprechenden Mengen an Kaliumpermanganat, Kaliumsilikat, Kaliumfluorid und Kaliumphosphat ergaben innerhalb der Abweichung derartiger Versuche den gleichen Reaktionsverlauf.

Die Lebensdauer der Katalysatoren ist bei geringem Alkaligehalt, beispielsweise bei 1/4 % K_2CO_3 (Normalkatalysator), größer als bei hohen Alkaligehalten.

E. Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der Vorbehandlung oder Formierung des Katalysators ein Ersatz des Kohlenoxyds durch Wasserstoff nicht möglich ist. Mit Wasserstoff allein vorbehandelte bzw. reduzierte Eisenkatalysatoren sind für die Synthese bei niedrigen Temperaturen inaktiv. Eine vor die Formierung mit Kohlenoxyd geschaltete Wasserstoffbehandlung bringt keine Verbesserung des Katalysators, ebensowenig, eine zwischen die Formierung und die Synthese geschaltete Behandlung des Eisenkatalysators mit Wasserstoff.

Einen bemerkenswerten Einfluß hat die Behandlung mit Wasserstoff aber, wenn sie bei einem Eisenkatalysator, dessen Aktivität nicht befriedigt, während der Synthese durchgeführt wird. Die Verhältnisse sind dann bis zu einem gewissen Grade ähnlich wie bei den Kobaltkatalysatoren.

Ein Katalysator, der zur Erhaltung seiner vollen Aktivität bei einer um einige Grade höheren Temperatur hätte betrieben werden müssen, wurde bei 235° unter normalen Bedingungen (15 at, 4 Ltr. CO-reiches Gas je Stunde) in Betrieb genommen. Er ergab am ersten und zweiten Tag 52 % Kontraktion (siehe Abb. 8), nach 2 Tagen 50 % und nach 3 Tagen 47 % Kontraktion. Wie die einem Vergleichsversuch entnommene gestrichelte Kurve zeigt, wäre der Versuch nach einer Woche bei 235 ° bei einer Kontraktion von 40 % angelangt. Der Versuch wurde aber nach 3 Tagen einer Wasserstoffbehandlung (15 Std., 8 Ltr./Std, 1 at, 325°) unterworfen. Nach dieser Wasserstoffbehandlung stieg bei der darauffolgenden Synthese die Kontraktion auf 55 %. Sie fiel dann wieder, blieb aber bis zum 12. Tag auf 51 %. Hierauf wurde wieder eine Wasserstoffbehandlung (gleiche Bedingungen) eingeschaltet. Die Kontraktion stieg dann auf 57 % und fiel bis zum 19. Tag auf 50 %. Nach der

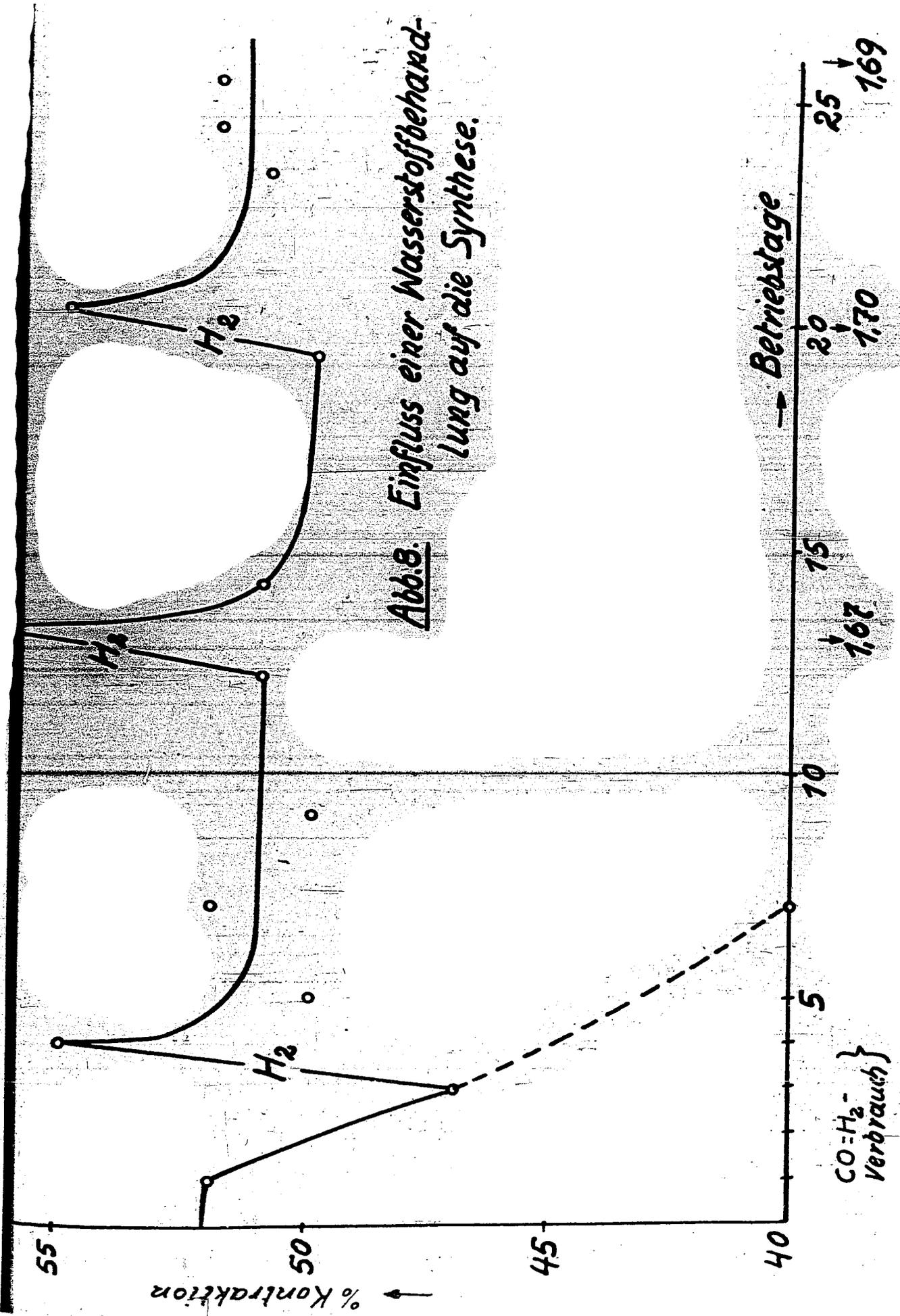


Abb. 8. Einfluss einer Wasserstoffbehandlung auf die Synthese.

CO=H₂-
Verbrauch }

→ Betriebstage

25 ↓ 1,69
20 ↓ 1,70

dritten Wasserstoffbehandlung wurden zunächst 55 %, nach drei Tagen 51 % und nach 4 Tagen 52 % Kontraktion gemessen. Der Versuch gab dann bei 235° ohne weitere Wasserstoffbehandlung durch zwei Monate Kontraktionswerte von 50 - 53 %.

Abbildung 8 zeigt, daß eine während der Synthese eingeschobene Wasserstoffbehandlung eine Erhöhung der Aktivität des Eisenkatalysators bringt. Diese war besonders groß in den ersten Stunden nach der Wasserstoffbehandlung, sie brachte aber auch eine nachhaltige Besserung des Katalysators. Bei den direkt nach der Wasserstoffbehandlung auftretenden Aktivitätsspitzen war das Verhältnis des Verbrauches von Kohlenoxyd zu Wasserstoff nicht anders als bei dem normalen Verlauf der Synthese bei 50 - 52 % Kontraktion. In beiden Fällen wurden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,67 - 1,70 : 1 verbraucht. Die Spitzen entsprachen somit nicht etwa einer Kohlhung des Katalysators.

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

Es sei an dieser Stelle nochmals besonders darauf hingewiesen, daß die im Anfang meiner Ausführungen angeführten Dauerversuche, welche Betriebszeiten von vielen Monaten, ja sogar von mehr als einem Jahr aufwiesen, eine derartige Wiederbelebung oder Regeneration nicht notwendig hatten.

F. Die Wirkung eines Zusatzes Kieselgur.

Von den vielen Zusätzen, deren Wirkung auf die Aktivität und die Reaktionslenkung der Eisenkatalysatoren erprobt wurde, sei neben dem bereits besprochenen Alkali nur die Kieselgur kurz erwähnt, und zwar deshalb, weil ihr bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen an Kobaltkatalysatoren als Träger des Katalysators eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Gute Ausbeuten konnten nur mit Kieselgur enthaltenden Kobaltkatalysatoren erzielt werden.

Beim Eisenkatalysator ist dies nicht so! Die besten Ergebnisse wurden hier mit kieselgurfreien Katalysatoren erzielt. Ein Zusatz von Kieselgur käme aber unter Umständen aus apparativen Gründen zur Auflockerung des Eisenkatalysators und zur Verminderung der Gefahren, die mit einer Bildung von Kohlenstoff verbunden sind, in Frage. Die Kieselgur bringt im übrigen bei den Eisenkatalysatoren eine Erhöhung der Aktivität im Sinne der Bildung leichter siedender und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

G. Apparative Fragen.

Die besprochenen Dauerversuche wurden in horizontalen bzw. schwach geneigten Reaktionsrohren ausgeführt. Eine geringe Ausdehnung des Katalysators infolge von Kohlenstoffaufnahme kann bei einer derartigen Anordnung ohne die Gefahr, daß irgendwelche Störungen eintreten, stattfinden. (Abbildung 9, schematische Zeichnung 1.) Wird das Reaktionsrohr senkrecht gestellt, dann bringt eine Ausdehnung des Katalysators eine Verengung der zwischen den Kontaktkörnern befindlichen Gasräume und damit eine Verkürzung der Aufenthaltsdauer der reagierenden Gase (Abbildung 9, schematische Zeichnung 2). Zur Beseitigung der hierdurch möglichen Störungen haben wir Untersuchungen chemischer und apparativer Art noch im Gange.



Abb. 9

*Schematische Darstellung
verschieden gefüllter
Kontaktrohre.*

Nach Abbildung 9, Zeichnung 2 ist (bei einem Durchsatz von 4 Ltr. Synthesegas je Stunde und 10 g Eisen) die Raum-Zeit-ausbeute rund doppelt so groß wie bei einem normalen Kobalt-Kieselgur-Katalysator. Auf der Seite der Kühlflüssigkeit muss der Apparat (wie Abbildung 4 zeigt), falls Wasser zur Kühlung verwendet wird, Drucken bis zu 50 - 60 at standhalten. (Verwendet man Salzlösungen anstelle von Wasser oder würde man ein gewisses Temperaturgefälle innerhalb der Katalysatorschicht zulassen, dann sind die notwendigen Wasserdampfdrucke entsprechend geringer).

IV. Teil: Die Reaktionsprodukte.

Bei der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren entstehen Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe verschiedenster Molekülgröße, vom Methan und niedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu hochmolekularen festen Paraffinen. Es besteht im besonderen Maße die Möglichkeit, nach Wunsch die Bildung der einen oder der anderen Reaktionsprodukte in den Vordergrund treten zu lassen. Nebenher entstehen sauerstoffhaltige organische Verbindungen von der Art des schon vor einer Reihe von Jahren von Franz Fischer und Tropsch beschriebenen Synthols.

A. Flüssige Kohlenwasserstoffe.

Das roh anfallende flüssige Gesamtprodukt ist im allgemeinen, vor allem bei Verwendung CO-reicher Gase und alkalischer Katalysatoren, nicht völlig farblos, sondern hat einen Stich ins grünlichgelbe. Nach einer Destillation erhält man aber wasserklares, farbloses Benzin, während die geringen Mengen an gelblichem Öl im Rückstand bleiben. Das Benzin ist beständig, es bleibt auch nach monatelangem Lagern farblos.

Die Menge der bis 180° siedenden flüssigen Kohlenwas-

serstoffe, also der Benzinfraktion, ist je nach den Arbeitsbedingungen verschieden, sie kann 80 %, aber auch 40 % und weniger der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe betragen.

Tafel 7 bringt einige Eigenschaften eines stabilisierten und mit Natronlauge gewaschenen Benzins. Seine Klopfestigkeit wurde im I.G.-Prüfmotor bestimmt.

Rund 2/3 der gesamten flüssigen Produkte des zugrunde liegenden Versuchs siedeten im Bereich von 30 - 180°. Tafel 7, Nr. 1 entspricht dem Primärbenzin. Seine Oktanzahl beträgt 61.

Tafel 7.

Eigenschaften von bei der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren erhaltenem Benzin (ohne und mit zusätzlicher Polymerisation).

Nr.	d _{15°}	Olef. %	Siedeverhalten				p _{37,8°}	OZ
			Beginn °C	10 % °C	50 % °C	90 % °C		
1	0,696	64	30	46	88	145	0,54	61
2	0,705	65	32	53	100	150	0,48	67
3	0,700	65	34	60	95	130	0,55	71

Die unter 2 und 3 angeführten Benzine seien an dieser Stelle nur kurz erwähnt. Bei ihrer Synthese wurde das gesamte Endgas (also einschl. der Kohlensäure) bei dem Synthesedruck von 15 at über einen Phosphorsäurekatalysator geleitet. Es entstand zusätzlich aus den vorhandenen ungesättigten Gasol-Kohlenwasserstoffen Polymerbenzin, das dem Primärbenzin zugemischt wurde. Ein derartiges bis 180° siedendes Mischbenzin hatte die Oktanzahl 67 (Benzin Nr. 2). Würde es bei 150° abgeschnitten, dann betrug die Oktanzahl 71 (3).

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

Wird die Benzinfraktion nicht einer Natronlaugewäsche unterworfen, bei welcher neben sauren Bestandteilen auch die übrigen wasserlöslichen, sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen

(wie Alkohole) entfernt werden, dann erhält man höhere Oktanzahlen des Primärbenzins. Der hohe Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen macht sich für die Klopfestigkeit des Benzins sehr vorteilhaft bemerkbar. Sollten diese ungesättigten Anteile aber für die Herstellung von Schmierölen herangezogen werden, dann müßten sie noch einem Aufbereitungsverfahren unterworfen werden, weil z.B. schon verhältnismäßig kleine Mengen an vorhandenen sauerstoffhaltigen Bestandteilen die Polymerisation mit Aluminiumchlorid stören.

B. Paraffin.

Von den festen und flüssigen Reaktionsprodukten bestehen (nach der Butanonmethode) rund 5 - 50 % aus festem Paraffin.

Das Paraffin ist bei Verwendung wassersäurefreier Synthesegase und alkaliarmer Katalysatoren weiß bis hellgelblich, bei Verwendung von kohlenoxydreichen Gasen und Katalysatoren mit einem und mehr Prozenten Kaliumcarbonat hell- bis dunkelgelb. Die färbenden Substanzen können von Eisen bzw. Eisensalzen herrühren, im allgemeinen sind es jedoch geringe Mengen eines höhersiedenden Öles, das durch Extraktion entfernt oder durch Hydrierung farblos gemacht werden kann.

Die Schmelzpunkte der Paraffine erstrecken sich über den gesamten Bereich der bekannten Paraffine, Das im Katalysator zurückbleibende sog. Kontaktparaffin enthält besonders hochschmelzende Anteile.

Die Verwendungsmöglichkeiten des Paraffins sind sehr groß. Es ist nicht notwendig, dieselben an dieser Stelle zu erörtern. An eine Verwendung für die Oxydation zu Fettsäuren für die Seifenindustrie war bei den Produkten der Eisen-Mitteldruck-Synthese zunächst weniger gedacht. Das Eisenparaffin, das beispielsweise ungesättigte Bindungen enthält (die allerdings leicht abgesättigt werden können) müßte einer Verbesserung unterworfen

werden, um ein für die Seifenindustrie ähnlich ideales Ausgangsmaterial darzustellen wie die Produkte der Paraffinsynthese an Kobaltkatalysatoren. (Nicht geklärt ist noch die Frage, ob das "Eisen-Paraffin" mehr verzweigte Kohlenwasserstoffe enthält als das "Kobalt-Paraffin").

C. Gasol.

Menge und Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist auch von der Art des Katalysators und der Reaktionstemperatur abhängig. Tafel 8 bringt Ausbeuten an Gasol-Kohlenwasserstoffen mit ihrem Gehalt an ungesättigten Bestandteilen unter verschiedenen Synthesebedingungen. Sämtliche Versuche beziehen sich auf ein Synthesegas mit $3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ und einem Synthesedruck von 15 at. Die Gasolausbeuten sind wesentlich größer als am Kobaltkatalysator.

Tafel 8.

Ausbeuten an Gasol-Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Katalysatoren.

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

An den mit Ammoniak oder Soda gefällten Eisenkatalysatoren betrug bei einer Synthesetemperatur von 235° die Menge der je Ncbm Idealgas anfallenden Gasol-Kohlenwasserstoffe 20 - 30 g und ihr Gehalt an ungesättigten Bestandteilen 70 - 80%. Mit steigendem Alkaligehalt fällt bei den im übrigen gleichen Arbeitsbedingungen der ersten vier Versuche die Menge des anfallenden Gasols.

Bei höheren Reaktionstemperaturen stieg die Menge der Gasol-Kohlenwasserstoffe, es wurde aber auch ihre Hydrierung begünstigt, so daß die je Ncbm Idealgas entstandene Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, auch bei einer Reaktionstemperatur von 270° rd. 20 g betragen.

Die an Eisen-Kieselgur-Katalysatoren entstandenen Gasol-Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von anderen bei der gleichen Synthesetemperatur von 235° entstandenen durch einen niedrigeren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Neben den eigentlichen Gasol-Kohlenwasserstoffen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen im Molekül entstehen an Eisenkatalysatoren auch C₂-Kohlenwasserstoffe. So wurden bei einem Versuch, dessen gasförmige Reaktionsprodukte einer fraktionierten Tieftemperatur-Destillation mit nachfolgender Bestimmung der ungesättigten Anteile unterworfen wurden, je Ncbm Synthesegas neben 11 g Propylen und 6 g Butylen 5 g Äthylen erhalten. Die verhältnismäßig hohen Ausbeuten an ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffen sind sehr vorteilhaft in Anbetracht der verschiedenen Möglichkeiten ihrer Weiterverarbeitung zu besonders hochwertigem Benzin.

D. Sauerstoffhaltige Produkte.

Am Eisen-Kieselgur-Katalysator entstanden bei 235° (kohlenoxydreiches Gas, 15 at) je Ncbm rd. 1,2 g wässrige Produkte. Sie enthielten Säuren (Nachweis von Ameisensäure negativ, Nachweis von Essigsäure positiv), Aldehyde (Nachweis mit fuchsin-schwefliger Säure positiv) und Ester (auf Grund einer Verseifung je Ltr. Reaktionswasser als Essigsäure-Äthylester gerechnet 5,2 g) sowie Alkohole (Methylalkohol wenig, Äthylalkohol durch Siedepunkt und Jodoformreaktion nachgewiesen). Abbildung 10 bringt beispielsweise eine Siedeanalyse der unter 90° siedenden Anteile (28 % des gesamten Reaktionswassers) des Reaktionswassers. Die

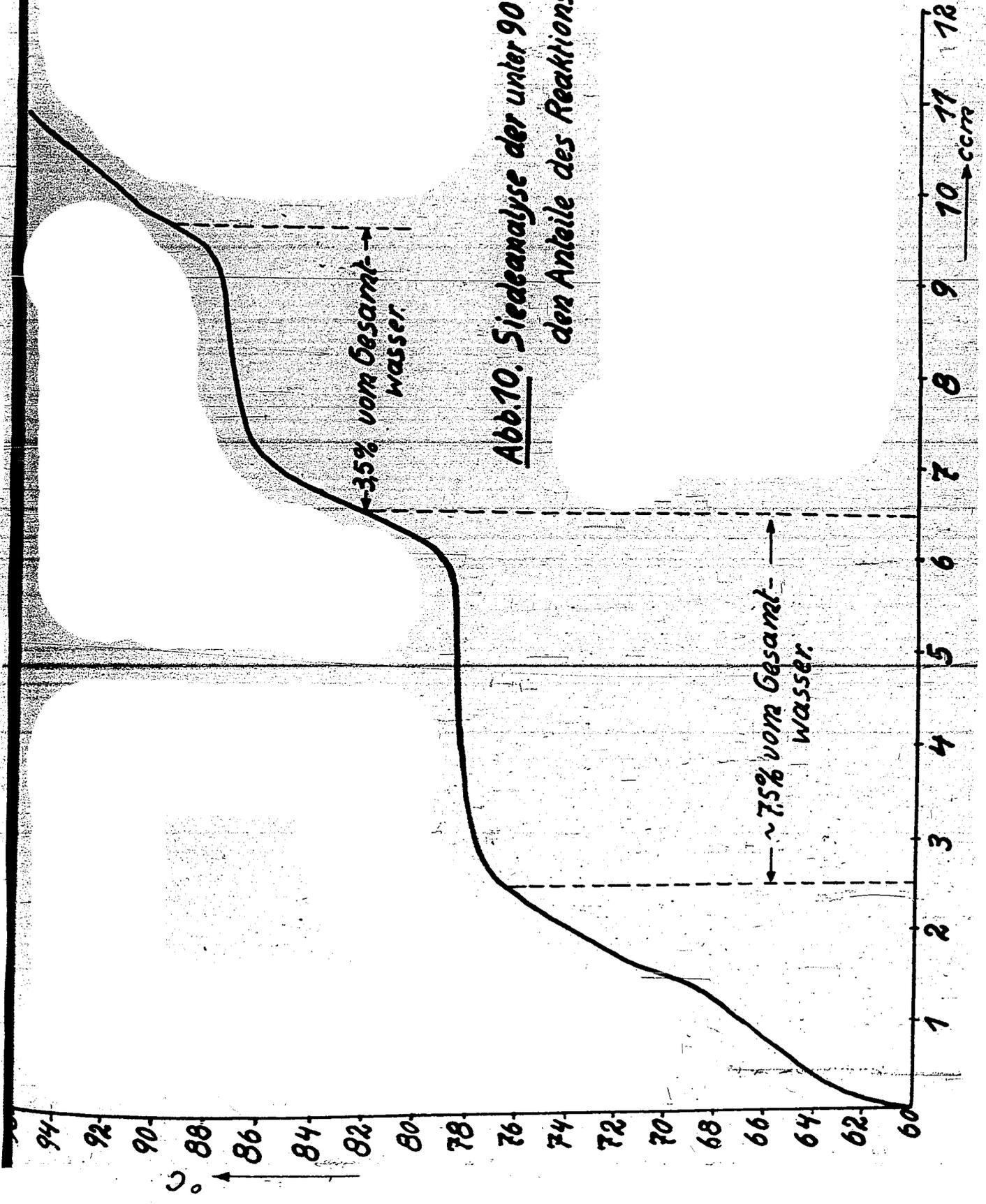


Abb. 10. Siedeanalyse der unter 90° siedenden Anteile des Reaktionswassers.

Destillation wurde mit Hilfe einer Mikrokolonne mit rotierendem Band durchgeführt.

Die Siedekurve zeigt sehr deutlich die Äthylalkoholfraktion (Sp = $78,3^{\circ}\text{C}$); sie entspricht 7,5 % des gesamten Reaktionswassers. Der zweite Haltepunkt entspricht einem azeotropen Propylalkohol-Wassergemisch ($87,7^{\circ}$) (28,3 % Wasser).

Wie im Reaktionswasser so sind verständlicherweise auch in den Kohlenwasserstoffen sauerstoffhaltige, syntholartige organische Verbindungen enthalten, und zwar sowohl in den leichtsiedenden als auch in den höhersiedenden Fraktionen. Der durch Analyse feststellbare Sauerstoff schwankt je nach der Zusammensetzung des Katalysators zwischen 0,2 und 2 %, wobei die niedrigsiedenden Fraktionen mehr und die höhersiedenden weniger Sauerstoff enthalten. Alkaliarme Eisenkatalysatoren erzeugen nur geringe Mengen an sauerstoffhaltigen Produkten, stärker alkalisierte Katalysatoren größere Mengen. Die Menge der in unter 180° siedendem Benzin enthaltenen wasserlöslichen Produkte beträgt beim Eisen-Normal-Katalysator 1 - 2 %, bei anderen Eisenkatalysatoren 5 % und mehr. Die Säurezahl unter 180° siedender Produkte betrug 1, oberhalb 180° siedender 0,1, die entsprechenden Esterzahlen 1,6 bzw. 0,5 und die Verseifungszahlen 2,6 bzw. 0,6. Es wurden unter anderem Ester und Alkohole nachgewiesen. Nähere analytische Einzelheiten sollen einem künftigen Bericht vorbehalten bleiben.

E. Stadtgas.

Bevor ich meine Ausführungen über die Reaktionsprodukte abschließe, darf ich an dieser Stelle noch kurz erwähnen, daß auf Grund unserer neuesten Erfahrungen die Eisenkatalysatoren sich auch gut eignen zur Herstellung eines normgerechten Stadtgases auf Basis von Wassergas.

V. Teil: Schlußwort.

Abschließend kann über die Eisen-Mitteldrucksynthese folgendes gesagt werden:

Die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen liegen beim Arbeiten in einer Stufe bei 130 - 160 g je Ncbm Idealgas. Die längste Lebensdauer wurde mit einem Katalysator erzielt, der ohne jede Regeneration nach 1 1/2 Jahren Betriebsdauer bei einer Temperatur von 260° noch 140 g je Ncbm brachte.

Die Gleichmäßigkeit, mit welcher Eisenkatalysatoren während langer Zeiträume arbeiten können, geht aus Endgasanalysen hervor, welche in Tafel 9 zusammengestellt sind,

Tafel 9.

A. Endgasanalysen eines Versuches mit einem bei 255° u. 1/10 at mit Kohlenoxyd formierten Eisenkatalysator.

Betriebs- monat	Temp. °C	Kontr. %	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
1	235	50	49,6	2,2	0,1	15,0	13,3	8,8	1,9	11,0
14	254	50	50,1	2,8	0,2	14,9	11,9	7,3	1,7	12,8

B. Endgasanalysen eines Versuches mit einem bei 325° u. 1/10 at mit Kohlenoxyd formierten Eisenkatalysator.

Betriebs- monat	Temp. °C	Kontr. %	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	KW	CZ	N ₂
1	235	54	57,0	2,6	0,1	6,3	14,6	8,9	2,0	10,5
3 1/2	235	52	61,2	3,3	0,1	5,2	11,2	9,0	1,9	10,0

Tafel 9 a bezieht sich auf einen bei 255° mit Kohlenoxyd bei 1/10 at formierten Eisenkatalysator. Er bringt nach 1 und nach 14 Monaten ununterbrochener Betriebsdauer ohne jede Regeneration bei der selben Temperatur von 253 - 254° und bei einem gleichen Durchsatz von 400 Ltr. Synthesegas je Liter Eisen an der in Umsatz.

Tafel 9 b bezieht sich auf einen bei 325° mit Kohlenoxyd bei 1/10 at formierten Eisenkatalysator. Dieser ergab im ersten und vierten Monat bei 235° praktisch den gleichen, vollen Umsatz und Höchstausbeuten von 150 - 160 g Ncbm.

Die Eisenkatalysatoren erscheinen heute somit nicht mehr nur wegen der Billigkeit ihres Ausgangsmaterials den Kobaltkatalysatoren überlegen, sondern bei geeigneter apparativer Durchführung der Synthese auch bezüglich der Gleichmäßigkeit ihrer Leistungen. Hinzu kommt, daß die Klopffestigkeit des "Eisen-Primärbenzins" eine größere ist als die des "Kobalt-Primärbenzins" und daß die an Eisenkatalysatoren in wesentlich größeren Mengen anfallenden ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffe in erhöhtem Maße zur Herstellung eines hochwertigen Benzins herangezogen werden können.

Den großen Vorteilen der Eisenkatalysatoren stehen als Nachteile die Tatsache gegenüber, daß bei etwas höheren Temperaturen und dementsprechend in Wasser gekühlten Apparaten bei höheren Wasserdampfdrücken gearbeitet werden muß als bei Verwendung von Kobaltkatalysatoren und die Beobachtung, daß die Eisenkatalysatoren leichter zur Bildung von Kohlenstoff neigen, was bei der technischen Durchführung der Synthese unter Umständen zu Schwierigkeiten führen kann. (Auf diesem Gebiet haben wir, wie bereits erwähnt, noch Untersuchungen chemischer und apparativer Art im Gange.)

Meine Herren! Das Problem der Verwendung von Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen würde, worauf ich schon hingewiesen habe, von Geheimrat Fischer seit mehr als 15 Jahren als ein Problem von grundlegender Bedeutung behandelt. Der Werdegang seiner diesbezüglichen Arbeiten würde eingangs kurz gewirkt und von

seinen früheren Mitarbeitern auf dem Gebiet der Synthese des Synthols und der Normaldrucksynthese vor allem Trosch, Zerbe und Meyer genannt.

Die heute Ihnen mitgeteilten Arbeiten auf dem Gebiet der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren, die im Laufe der letzten vier Jahre neben unseren übrigen Aufgaben durchgeführt wurden, brachten gegenüber den früheren Arbeiten eine Erhöhung der Höchstausbeuten an gewünschten Kohlenwasserstoffen auf das 2 - 3 fache und der Lebensdauer der Eisenkatalysatoren auf das 10 - 20 fache, somit einer Steigerung der Gesamtleistung der Katalysatoren auf das 20 - 60 fache. Dies gelang, ohne die Herstellungskosten durch Zusätze zum Eisen zu belasten. Es wurde vor allem erreicht:

1.) durch Verwendung von Eisenkatalysatoren, die mit kohlenoxydhaltigen Gasen bei Drucken vorbehandelt wurden, welche niedriger sind als der Synthesedruck,

2.) durch das Arbeiten bei Synthesedrucken, deren optimales Gebiet ähnlich wie bei unserer Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren bei 10 - 20 at liegt,

3.) durch die Ermöglichung der Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis enthält, in welchem die beiden Gase verbraucht werden.

Schon Ende 1937 konnte Herr Geheimrat Fischer Ihnen über den günstigen Stand unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Eisenkatalysatoren berichten. Heute glauben wir sagen zu dürfen, daß bei der weiteren Entwicklung der technischen Verfahren, die von der Kohle über das Kohlenoxyd und den Wasserstoff zu wertvolleren Produkten, vor allem zu flüssigen Kohlenwasserstoffen führen, der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren eine ganz besondere Bedeutung zu kommen wird.

Ich möchte meine Ausführungen nicht schließen, ohne die Gelegenheit dieses Vortrages ergriffen zu haben, um Ihnen, Herr Geheimrat Fischer, meinen Dank dafür auszusprechen, daß Sie diese Arbeiten, die, wenn ich so sagen darf, Ihnen ja stets besonders am Herzen lagen, immer mit so grossem Interesse verfolgt und immer und immer wieder mit Ihrem Rat entscheidend gefördert haben.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, auch meinen Mitarbeitern, die in Erkenntnis der Wichtigkeit ihrer Arbeiten mir stets mit besonderem Fleiß zur Seite standen, meinen Dank auszusprechen. Es waren dies, als ich noch auf dem Gebiet der Normaldrucksynthese an Eisenkatalysatoren arbeitete, Herr Dr. Köbel, auf dem Gebiet der Eisen-Mitteldrucksynthese in den Jahren 1937 und 1938 die Herren Dr. Dienst und Dr. Meusel. Nachdem diese Herren in die Industrie übergetreten waren, waren an den experimentellen Arbeiten vor allem Herr Dr. Ruckensteiner und während des vergangenen Jahres auch Herr Dr. Ziesecke beteiligt.

Teilprobleme wurden während kürzerer Zeit mitbearbeitet von W. Lohmar (Fällung der Katalysatoren mit Ammoniak), H. Buffler (Eisen-Kieselgur-Katalysatoren), E. Edler (Herstellung von Stadtgas) und H. Walenda (Polymerisation von Olefinen).

S c h r i f t t u m .

- 1) Franz Fischer u. H. Pichler, Brennstoff-Chem. 20, 221 (1939)
- 2) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 4, 270 (1923)
- 3) Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 91 ff.
- 4) Franz Fischer u. C. Zerbe, Umwandlung der Kohle in Ole, Bornträger, Berlin 1924, s. S. 320
- 5) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926).
- 6) Franz Fischer u. H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 10, 313 ff. (1930)
- 7) Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 3, 165 (1927)
- 8) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 10, 2 (1925).
- 9) Franz Fischer u. K. Meyer, unveröffentl. Arbeiten aus d. Institut.
- 10) Franz Fischer u. P. Ackermann, unveröffentl. Arbeiten aus dem Institut.