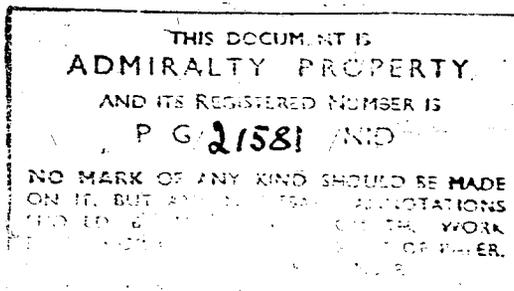


Neuere Untersuchungen über Eisen-Katalysatoren.

Inhalt.	Seite
I. Einleitung	1
II. Fe-Cu-Kontakte aus Ferroverbindungen.	4
III. Fe-Cu-Dreistoffkontakte aus Ferriverbindungen.	22
IV. Nadeleisenerzkontakte.	43
V. Einfluss der Vorbehandlung von Eisen-Kontakten.	52
VI. Einfluss des Trägerzusatzes und Art der Träger- zumischung.	61
VII. Reaktionsverlauf am Eisenkontakt.	77
VIII. Versuche über die Wasserbildung an Eisen- Kontakten.	84
IX. Erreichter bester Kontakt.	121
X. Regeneration des Kontaktes.	123
XI. Regeneration des Abgases.	126
XII. ¹¹ Zeistufenversuche mit Wassergas und Mischgas an Eisen-Kupfer-Kontakten.	130
XIII. Bedeutung der Eisen-Kontakte für die gleich- zeitige Herstellung von kohlenoxydarmem Stadt- gas und Benzin bei Gaswerken.	139
XIV. Reduktion der Kohlensäure am Eisen-Kontakt.	146
XV. Kupferfreie Eisen-Kontakte.	146
XVI. Reaktionsprodukte des Eisen-Kontaktes.	171
XVII. Vorteile und Nachteile des Eisen-Kontaktes.	176

Die verschiedenen Bearbeiter sind bei den einzelnen Abschnit-
ten angegeben.



(Meyer)

I. Einleitung.

In den Jahren 1925 - 1928 wurden gemeinsam mit den Arbeiten über Kobalt und Nickel zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um wirksame und dauerhafte Eisen-Katalysatoren zu finden, die evtl. eine großtechnische Verwendung des Eisens anstelle des teureren Kobalt ermöglichen. Eine Zusammenstellung der damals erzielten Ergebnisse findet sich in dem Bericht "Die Erdölsynthese" 1). Der damals erreichte Stand sei im folgenden kurz wiedergegeben.

Die mit den damaligen Eisen-Kontakten erzielten Höchstausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen betragen 35 - 45 g je cbm Wassergas. Die Kontakte enthielten Eisen und Kupfer im Verhältnis 4 : 1 und wurden durch Zersetzung der Nitrate hergestellt. Als günstigste Aktivierungszusätze wurden seinerzeit Natrium-Glaspulver und Natrium-Aluminat von der Zusammensetzung $1 \text{ Al(OH)}_3 - \frac{1}{3} \text{ NaOH}$ verwandt. Die Zusätze wurden in einer Menge von 10 % auf trockenem Wege mit dem fertigen Eisen-Kupferoxyd-Gemisch verrieben. Die erwähnten Kontakte wurden mit Wassergas betrieben; die Leistungsdauer der Kontakte war nicht gut. Zu erwähnen ist, dass damals für den Laboratoriumsversuch eine Kontaktmenge von 40 g Oxyden (entsprechend etwa 22 g Fe) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter/Stde. zur Anwendung gelangte, während bei den im folgenden geschilderten neuen Versuchen meistens 10g Eisen verwendet wurden. Die Kontaktmenge war damals bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit also über doppelt so gross, was bei der Beurteilung der Angaben über die Leistungsfähigkeit der damaligen

1) Ges. Abb. Kohle Bd. 10,

Kontakte zu berücksichtigen ist. Infolgedessen ist auch ein direkter Vergleich der damaligen Ausbeuten mit dem heute erreichten Stand nicht ohne weiteres möglich, zumal sich unsere jetzigen Ergebnisse nicht auf Wassergas, sondern auf Mischgas (29 CO-58 H₂) beziehen und naturgemäss die an Eisen-Kontakten erzielbaren Ausbeuten mit Wassergas höher sein können als bei Verwendung von Mischgas.

Der beste damalige Kontakt bestand aus 4 Fe - 1 Cu + 10% Natriumaluminat (1 Al(OH)₃ - 1/3 NaOH). Seine Herstellung erfolgte unter den schon angegebenen Bedingungen. Mit 44 g Kontakt (entsprechend etwa 22 g Fe) wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Stde. mit Wassergas eine Höchstaubeute von 44 g/obm erzielt. Die höchste Wirksamkeit wurde erst nach einer fünftägigen Anlaufzeit erreicht. Nach insgesamt 14 tägiger Betriebszeit betrug die Ausbeute noch 38 g. Vom 14. bis zum 18. Betriebstag fiel die Aktivität sehr rasch von 33 auf 21 % Kontraktion.

In den Jahren 1928 - 1929 wurden die Versuche mit dem Eisen-Kontakt erneut aufgenommen (A. H i n t e r m a i e r), um die inzwischen auf dem Gebiet des Kobalt-Kontakts erzielten Fortschritte auch auf Eisen zu übertragen. Es gelangten damals u.a. Fe-Cu-Mn-Kontakte zur Untersuchung, denen 40% Silica-Gelpulver trocken zugemischt waren. Eine eindeutige Verbesserung gegenüber den früheren Fe-Cu-Kontakten wurde damals nicht erzielt. Zwar konnte mit einer nur 4 g Fe entsprechenden Kontaktmenge eines derartigen Fe-Cu-Mn + 40% Silica-Gel-Kontakts (4:1:1) aus Wassergas bei 250° und 4 l Gasdurchsatz/Stde. eine Ausbeute von 48 g/obm berechnet werden, jedoch war die Lebensdauer dieser geringen Kontaktmenge sehr kurz. Schon innerhalb 20 - 25 Stdn.

sank die Kontraktion um $1/3$, unter Gelbfärbung der abgeschiedenen Produkte. Nur während einer kurzen Versuchsperiode von etwa 20 Stdn. befand sich der Kontakt in einem der berechneten Ausbeute entsprechenden Leistungszustand.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche dienten im Anschluss an den früheren Stand, vornehmlich Fe-Cu-Zweistoff- und Fe-Cu-MnO-Dreistoffkontakte. Bei den auf der Basis Fe-Cu ausgeführten Versuchen kamen vorwiegend Kontakte zur Anwendung, die von Ferrisverbindungen des Eisens ausgingen. Die Fe-Cu-MnO-Dreistoffkontakte wurden fast ausschliesslich unter Verwendung von Ferrisal und zwar Nitrat hergestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind diese beiden Kontaktarten in Abschnitt II und III getrennt behandelt. Im Verlauf der Versuche hat sich dann gezeigt, dass bereits mit Eisen allein unter gewissen Versuchsbedingungen verhältnismässig gute Ergebnisse zu erzielen waren. In Abschnitt XV sind diese Fe-Einstoffversuche beschrieben.

(Meyer)

II. Eisen-Kupfer-Kontakte aus Ferro-Verbindungen.

Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse mit Eisen-Kupfer-Katalysatoren mitgeteilt werden, die ausgehend von Ferro-Verbindungen durch Fällung unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Die Ferro-Verbindungen wurden teils durch Auflösung von Eisenspänen in verschiedenen Säuren selbst hergestellt, teils wurden käufliche Salze wie Eisen-II-Sulfat und Eisen-II-Chlorid verwandt.

Nach wenig Erfolg versprechenden Versuchen mit kupferfreien Ferrocyanat-Kontakten, über die später noch eingehender berichtet wird, wurden die gleichen Kontakte mit einem Kupferzusatz von 20 % untersucht. Die Herstellungsbedingungen waren dieselben wie bei den kupferfreien Kontakten. Deshalb wird auf das dort Gesagte verwiesen.

1) Auflösung von Eisen-Metall in Ameisensäure und Fällung mit Natriumcarbonat.

Eisenspäne wurden in verdünnter Ameisensäure gelöst und die entstandene Eisenformiatlösung in Gegenwart von Kupfernitrat (20 % Cu) mit Natriumbicarbonat in der Kälte gefällt. Die Auswaschung des Kontaktes erfolgte unter Kohlensäure-Atmosphäre, um eine Oxydation des Ferrocyanates zu Ferrihydroxyd möglichst zu vermeiden. Die Trocknung des Kontaktes wurde im Vacuum bei Zimmertemperatur vorgenommen. Für die Untersuchung auf Aktivität wurden stets 10 g Eisen und 2 g Kupfer angewandt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Mischgases, welches 29% O_2 und 58% H_2 enthielt, betrug 4 l/Stde. Die Kontakte wurden ohne weitere Vorbehandlung sofort mit Mischgas in Betrieb genommen.

Da durch Zusatz von Mangan ein Eisen-Kupfer-Kontakt, hergestellt aus Ferro-Verbindungen, je nach den Herstellungsbedingungen mehr oder weniger aktiviert werden konnte, bei einer

nachträglichen Alkalisierung das Mangan jedoch keine Erhöhung der Leistungsfähigkeit zu bewirken vermochte, so soll die Besprechung nunmehr über den Einfluss des Mangans und einiger anderer Zusätze auf Ferro-Kontakte der Übersichtlichkeit wegen mit den Eisen-Kupfer-Kontakten ohne Zusatz zusammen stattfinden.

Tafel 1.

Aktivität Cu-haltiger Ferro-Kontakte (aus Ferroformiat hergestellt durch Fällung mit Natriumbicarbonat.

Vers. Nr.	Kontaktszusammensetzung	Herstellungsbedingungen	Vers. Temp.	Max. Kontr. %	Max. Tage	Max. Ausbeute in ccm Mischg. Gas
1	5 Fe - 1 Cu	Ferro-Formiat u. Cu-Nitrat mit NaHCO ₃ in der Kälte gefällt	238°	25	2	39
2	" "	" " "	235°	26	3	40
3	5 Fe - 1 Cu - 10% bas. MgCO ₃	wie 1, bas. MgCO ₃ trocken zugemischt	235°	27	3	47
4	5 Fe - 1 Cu - 1/4 Al	Gemeinsame Fällung mit NaHCO ₃	235°	23	5	
5	5 Fe - 1 Cu - 1 Mn	" " "	237°	26	4	

Die Tafel 1 enthält die Ergebnisse mit einigen Kontakten der erwähnten Herstellungsart. Mit einem 5 Fe - 1 Cu-Kontakt (Versuch 1) wurden bei einer maximalen Kontraktion von 25% 39 flüssige Produkte je ccm Mischg. Gas gebildet. Kontakt 2 unterscheidet sich von 1 nur dadurch, dass er nicht im Vacuum bei Zimmertemperatur, sondern an der Luft bei 105° getrocknet wurde. Hierbei oxydierte sich das Ferro-Eisen teilweise zu Ferri-Eisen, was an der Farbveränderung von grünlich-grau nach braun deutlich zu erkennen war. Die Wirksamkeit dieses Kontaktes war die gleiche wie beim Kontakt 1. Infolgedessen wurde in Zukunft von einer Trocknung im Vacuum Abstand genommen.

Durch nachträgliche Vermischung des 5 Fe - 1 Cu - Kontaktes mit 10% bas. Magnesiumcarbonat auf trockenem Wege konnte die Ausbeute auf 47 g erhöht werden (Versuch 3). Bei einem Zusatz von 5 % Aluminium (gemeinsame Fällung der drei Komponenten) wurden 43 g flüssige Produkte erhalten (Versuch 4), während ein 5 Fe - 1 Cu - Kontakt mit 20 % Mangan, ebenfalls durch gemeinsame Fällung mit Natriumbicarbonat hergestellt, eine Ausbeute von 48 g lieferte.

Fällung aus Salzen mit Soda.

a) Ohne nachträgliche Alkalisierung.

Zwecks Vereinfachung der Herstellung wurden ferner als Ausgangsmaterial Eisen-II-Sulfat bzw. Eisen-II-Chlorid benutzt. Diese Salze wurden in Gegenwart von Kupfernitrat mit Natriumcarbonat in der Kälte gefällt.

Tafel 2.

Aktivität Cu-haltiger Ferro-Kontakte.

Aus FeSO_4 bzw. FeCl_2 durch Fällung mit Na_2CO_3 hergestellt.

Nr.	Kontaktszusammensetzung	Herstellungsbedingungen	Vers. Temp.	Max. Kontr. %	Max. Kontr. Tage	Max. Ausbeute in g/cbm Nischgas
1	5 Fe - 1 Cu	FeSO_4 u. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit Na_2CO_3 in der Kälte gefällt	242°	14	6	14
2	" "	" " "	250°	23	5	25
3	5Fe-1Cu-1Mn	FeSO_4 , Cu-u. Mn-Nitrat mit Na_2CO_3 in der Kälte gefällt	240°	14	4	22
4	" " "	FeCl_2 , Cu-u. Mn-Nitrat mit Na_2CO_3 in der Kälte gefällt.	240°	22	3	32
5	" " "	" " "	235°	20	4	30
6	" " "	wie 5, Kontakt 24 Stdn. mit H_2O extrahiert	235°	12	4	18

Die Versuche 1 u. 2 (Tafel 2) zeigen, dass die Wirksamkeit der aus Eisensulfat hergestellten Kontakte im Vergleich

zu den aus Ferroformiat bereiteten geringer ist. Die Ausbeute betrug bei 242° nur 14 und bei 250° 25 g je obm Mischgas. Ein Zusatz von 20 % Mangan lieferte bei 242° 22 g flüssige Produkte (Versuch 3). Bei Verwendung von FeCl₂ anstelle von FeSO₄ erhöhte sich diese Ausbeute auf 32 g (Versuch 4). Bei einem Wiederholungsversuch wurden bei einer Temperatur von 235° 30g erhalten (Versuch 5).

In der Annahme, dass die schlechtere katalytische Wirksamkeit der aus FeSO₄ bzw. FeCl₂ hergestellten Kontakte im Vergleich zu den aus Ferroformiat hergestellten auf den schädlichen Einfluss der noch in den Kontakten nach der Auswaschung zurückgebliebenen Na₂SO₄- bzw. NaCl-Menge zurückzuführen ist, wurde Kontakt 5 vor der Inbetriebnahme 24 Stdn. mit Wasser zur vollständigen Entfernung des Natriumchlorids extrahiert. Der Extrakt enthielt deutlich nachweisbare Mengen von Cl-Ionen. Der Versuch 6 zeigt, dass dieser extrahierte Kontakt keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung der Wirksamkeit aufwies. Derselbe Effekt wurde auch beobachtet, wenn ein mit Kaliumcarbonat gefällter und normal ausgewaschener Kontakt, der übrigens keine bessere Wirksamkeit besass als ein mit Na₂CO₃ gefällter Kontakt, nachträglich mit Wasser extrahiert wurde. Die Erklärung für dieses Verhalten ist wohl folgende : Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass man Eisen-Kontakte durch geringe Alkalizusätze in erheblichem Masse aktivieren kann. Nach der normalen Auswaschung der mit Soda gefällten Kontakte sind sicherlich noch geringe Mengen Alkali, die eine Aktivierung verursachen können, im Kontakt vorhanden. Durch eine anschliessende Extraktion mit Wasser wird jedoch der Alkaligehalt so weitgehend herabgesetzt, dass er nicht mehr zu einer Aktivierung ausreicht. Daher kann der extrahierte

8

Kontakt die Wirksamkeit des normal ausgewaschenen Kontaktes nicht erreichen, was der Versuch 6 bestätigt.

Es liegt weiterhin im Bereich der Möglichkeit, dass auch das nach einer normalen Auswaschung noch im Kontakt zurückbleibende Alkali keine befriedigende Aktivierung hervorrufen kann, weil es grösstenteils an Eisen Chlor gebunden ist. Damit wäre auch eine Erklärung für die geringe Aktivität aus FeSO_4 bzw. FeCl_2 hergestellten Kontakte gegeben. Eine bessere Leistungsfähigkeit wird allerdings auch nicht erzielt, wenn der mit Soda gefällte Kontakt vor der Auswaschung mit Wasser zunächst 3 mal mit frischer Sodalösung ausgekocht wird. Man muss daher annehmen, dass erst ein nachträglicher Alkalizusatz zum fertigen Kontakt eine Aktivierung in der gewünschten Masse bewirken kann. Dass dies tatsächlich der Fall ist, beweisen die im folgenden Abschnitt erwähnten Versuche.

b) Einfluss des nachträglichen K_2CO_3 - Zusatzes.

Als Alkalisierungsmittel wurde Kaliumcarbonat verwendet. Die Menge betrug zunächst 1/2 %, bezogen auf Eisen-Metall. Die Alkalisierung erfolgte in der Weise, dass der bereits bei 105° getrocknete Kontakt mit einer Kaliumcarbonatlösung imprägniert und sodann auf dem Sandbad mit kleiner Flamme wieder getrocknet wurde.

Aus der Tafel 3 geht der aktivierende Einfluss des Kaliumcarbonat-Zusatzes deutlich hervor. Ein aus Ferrosulfat, Kupfer- und Mangannitrat mit Soda in der Kalte gefällter Kontakt lieferte ohne nachträglichen K_2CO_3 -Zusatz bei einer maximalen Kontraktion von 14% nur 22 g flüssige Produkte je cbm Mischgas (Versuch 1), Mit einem Zusatz von 1/2 % K_2CO_3 wurde mit dem gleichen Kontakt die doppelte Ausbeute erzielt (Versuch 2). Die optimale Reaktionstemperatur konnte im Vergleich zu Versuch 1 von 240° auf 230° herabgesetzt werden. Versuche 3 und 4 geben die

Resultate mit einem Kontakt gleicher Zusammensetzung wieder, bei welchem anstelle von $\text{FeSO}_4 \cdot \text{FeCl}_2$ als Ausgangsmaterial benutzt wurde. Durch nachträgliche Aktivierung mit $1/2\% \text{K}_2\text{CO}_3$ stieg die Ausbeute von 32 auf 48 g. Erfolgte die Fällung mit Natriumbicarbonat anstelle von Soda, so betrug die Ausbeute 45 g (Versuch 5). Die Verwendung von Natriumbicarbonat als Fällungsmittel bietet demnach keine Vorteile. Dass mit Ferrinitrat als Ausgangsmaterial unter sonst ~~fast~~ gleichen Herstellungsbedingungen ein Kontakt von geringerer Aktivität erhalten wird, ergibt sich aus dem Versuch 6. Ein durch thermische Zersetzung der Nitrate hergestellter und ebenfalls mit $1/2\% \text{K}_2\text{CO}_3$ imprägnierter Kontakt war den Fällungskontakten weit unterlegen (Versuch 7). Durch Fällung mit Soda in der Siedehitze lieferte ein Eisen-Kupfer-Mangan-Kontakt + $1/2\% \text{K}_2\text{CO}_3$ bei einer Versuchstemperatur von 230° 51 g flüssige Produkte (Versuch 8). Da bei der Fällung in der Wärme die Auswaschzeit erheblich abgekürzt werden kann, wurde diese Art der Fällung in der Zukunft stets angewandt.

Die bisherigen Ergebnisse beziehen sich auf Kontakte, bei deren Herstellung Kupfer und Mangan als Nitrat verwendet wurden. Dass auch die Chloride der Zusatzmetalle mit Erfolg benutzt werden können, ergibt sich aus dem Versuch 10. Zur Klärung der Frage, ob das Mangan bei den nachträglich alkalisierten Kontakten noch eine zusätzliche Aktivierung ausübt, wurden bei den Versuchen 11 und 12 manganfreie Kontakte verwendet. Aus den Versuchen geht hervor, dass auch ein nachträglich alkalisierter Eisen-Kupfer-Kontakt ohne Mangan eine Ausbeute von 50 g erreicht. Der nicht mit $1/2\%$ Kaliumcarbonat versetzte Kontakt lieferte im Vergleich dazu 35 g flüssige Produkte. Die Versuche 13 und 14 schliesslich zeigen, dass ein Zusatz von Magnesium (gemeinsame Fällung der Chloride) die Wirksamkeit des 5 Fe - 1 Cu-Kontaktes herabsetzte.

Tafel 3.

Einfluss des Kaliumcarbonat - Zusatzes.

Vers. Nr.	Kontaktzusammensetzung	Herstellungsart	K ₂ CO ₃ -Gehalt <i>bez. auf Fe</i>	Vers. Temp.	Max. Kontr. %	Max. Ausbeute in g/obm Mischgas
1	5Fe - 1Cu - 1Mn	FeSO ₄ , Cu- u. Mn-Nitrat, Na ₂ CO ₃ -Fällung kalt	ohne	2400	14	22
2	" " "	" " "	1/2%	2300	29	43
3	" " "	FeCl ₂ , Cu- u. Mn-Nitrat, Na ₂ CO ₃ -Fällung kalt	ohne	2400	22	32
4	" " "	" " "	1/2 %	2300	30	45
5	" " "	FeCl ₂ , Cu- u. Mn-Nitrat, NaHCO ₃ -Fällung	"	2320	28	45
6	" " "	Fe(NO ₃) ₃ , Cu- u. Mn-Nitrat, Na ₂ CO ₃ -Fällung	"	2320	25	35
7	" " "	Fe-Cu-Mn-Nitrat thermisch zersetzt	"	2320	17	24
8	" " "	Fe ₂ Cl ₂ , Cu- u. Mn-Nitrat, Na ₂ CO ₃ -Fällung heiss	"	2300	32	51
9	" " "	" " "	ohne	2400	23	40
10	" " "	FeCl ₂ , CuCl ₂ u. MnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ -Fällung heiss	1/2%	2330	30	50
11	5 Fe - 1 Cu	FeCl ₂ , CuCl ₂ , Na ₂ CO ₃ -Fällung heiss	"	2350	30	50
12	" " "	" " "	ohne	2350	22	35
13	5Fe- 1Cu- 1/2Mg	FeCl ₂ , CuCl ₂ , MgCl ₂ , Na ₂ CO ₃ -Fällung	1/2 %	2350	23	37
14	5Fe- 1Cu- 1Mg	" " "	"	2350	21	33

stellt. Der optimale K_2CO_3 -Gehalt liegt zwischen $1/4$ u. $1/8$ %. Die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen betragen hier 56 g/obm Mischgas, während der Vergleichskontakt mit $1/2$ % K_2CO_3 nur 50 g lieferte. Die Anlaufzeit bis zur Erreichung der Höchstaktivität beträgt bei $1/4$ und $1/8$ % K_2CO_3 maximal 1 - 2 Tage und bei $1/16$ % maximal 3 Tage. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Kontakte zunächst bei einer Temperatur von 235° in Gang zu setzen. Sobald die Kontraktion einen Wert von 25 - 30 % erreicht hat, kann die Temperatur auf $228 - 230^\circ$, in manchen Fällen sogar auf 225° gesenkt werden, ohne dass eine nennenswerte Verminderung der Wirksamkeit auftritt.

Tafel 4.

Einfluss der K_2CO_3 - Menge auf die Aktivität des
5 Fe - 1 Cu - Kontaktes.

Vers. Nbr.	K_2CO_3 -Gehalt in %	Vers. Temp.	Maximale Kontrakt. in %	Max. Ausbeute in g/obm Mischgas	Kontraktion in % nach Tagen	
1	0	230°	21	37	20	42
2	$1/16$	230°	30	53	28	42
3	$1/8$	230°	31	56	26	42
4	$1/4$	228°	31	56	26	42
5	$1/2$	228°	30	50	18 7	21 32
6	1	228°	29	28	6	9
7	2	228°	22	-	7	4

Ausser der Ausbeutesteigerung ist jedoch als besonders erfreuliche Tatsache der günstige Einfluss geringer Mengen K_2CO_3 auf die Lebensdauer der Kontakte hervorzuheben.

In der letzten Spalte der Tafel 4 ist die Kontraktion angegeben, die nach einer bestimmten Betriebszeit noch vorhanden war. Die Kontakte mit $1/16$, $1/8$ und $1/4$ % K_2CO_3 -Gehalt besitzen nach 42 Tagen noch eine Kontraktion von 28 bzw. 26 %, während

der Vergleichskontakt mit $1/2\%$ K_2CO_3 nach 21 Tagen noch 18% und nach 32 Tagen nur noch 7% Kontraktion aufweist. - Mit einem Zusatz von 1% K_2CO_3 muss naturgemäss der Aktivitätsabfall noch schneller erfolgen. Es wurde zwar noch eine Kontraktion von 29% erreicht; nach 6 Tagen wurde nur noch 20% und nach 9 Tagen nur noch 6% Kontraktion gemessen (Vers. 6). Die Wirksamkeit eines Kontaktes mit 2% K_2CO_3 war innerhalb von 4 Tagen von 22% auf 7% Kontraktion gesunken. Die Lebensdauer eines nicht nachträglich alkalisierten Kontaktes (Vers. 1) ist ebenfalls recht gut; jedoch beträgt die Maximalausbeute nur 37 g und wird auch erst nach einer 14 tägigen Betriebszeit erreicht. Nach 42 Tagen war die einmal erreichte Maximalkontraktion von 21% noch nahezu unverändert.

Tafel 5.

Einfluss der K_2CO_3 - Menge auf die Lebensdauer.

(5 Fe - 1 Cu - Kontakt).

Vers. Nr.	K_2CO_3 -Gehalt	Ausbeute in g/cbm Mischgas nach Betriebstagen							
		7	14	21	28	35	42	49	56
1	0	26	37	-	-	34	-	35	-
2	$1/16$	53	53	53	49	48	47	43	32
3	$1/8$	56	55	56	52	47	45	38	25
4	$1/4$	56	56	52	49	46	37	32	28
5	$1/2$	50	45	37	21	12	-	-	-

Besonders anschaulich zeigt Tafel 5 den günstigen Einfluss geringer K_2CO_3 -Mengen von $1/16$ bis $1/4\%$ auf die Lebensdauer der Kontakte. In dieser Tafel sind die Ausbeuten an flüssigen Produkten mit zunehmender Betriebszeit wiedergegeben. Nach einer ununterbrochenen Betriebszeit von 42 Tagen wurden mit $1/16\%$ K_2CO_3 noch 47 g , mit $1/8\%$ 45 g und mit $1/4\%$ noch 37 g flüssige Produkte /cbm Mischgas gebildet. Die Durchschnittsausbeute während 6 Wochen beträgt bei diesen Kontakten etwa 50 g/cbm Mischgas. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass

die ermittelten Ausbeuten nicht auf Normalbedingungen (0° und 760 mm) umgerechnet sind. Bei einer Umrechnung auf Normalbedingungen erhöhen sich die Ausbeuten noch um etwa 10 %. Bei dem Vergleichskontakt mit einem Gehalt von 1/2 % K_2CO_3 hat sich die Ausbeute schon nach 21 Tagen stark vermindert. Nach dieser Zeit beträgt sie nur noch 37 g, um nach insgesamt 35 Tagen auf 12 g abzufallen. Der nicht mit K_2CO_3 versetzte Kontakt erreicht nach 14 Tagen mit 37 g flüss. Produkten das Maximum des Ausbeute. Die Wirksamkeit bleibt sodann konstant; nach 49 Tagen werden immer noch 35 g flüssige Produkte erhalten. (Siehe Kurvenbilder I und II).

Eine Wiederholung der Versuche mit geringen K_2CO_3 -Zusätzen zeigte, dass sowohl die Höchstaussbeuten als auch die Dauerwirkung ohne ~~ohne~~ weiteres reproduzierbar waren.

Tafel 6.

Einfluss der K_2CO_3 - Menge und der Betriebsdauer auf das
Verhältnis $\frac{\text{Ausbeute}}{\text{Kontraktion}}$.

Vers. Nr.	K_2CO_3 -Gehalt in %	Betr. Tage	Kontr. in %	Ausbeute in g/obm	Ausbeute Kontraktion				
					n. 7 Tagen	14	21	28	35
1	0	7	13	26	2,0	1,95	-	-	1,62
2	1/16	7	28	53	1,9	1,8	1,8	1,75	1,64
3	1/8	7	30	56	1,87	1,83	1,83	1,73	1,65
4	1/4	7	29,5	56	1,9	1,9	1,72	1,66	1,64
5	1/2	7	27,5	50	1,8	1,8	1,7	1,6	1,57

Wie aus der Tafel 5 hervorgeht, besitzt der mit 1/16 % K_2CO_3 versetzte 5 Fe - 1 Cu - Kontakt nach 6 - 7 wöchiger Betriebszeit noch eine etwas höhere Wirksamkeit als der entsprechende Kontakt mit 1/8 % K_2CO_3 , während die Ausbeuten nach 8 Wochen nahezu auf den gleichen Stand gefallen sind. Mit Rücksicht auf die höhere Aktivität des Kontakts mit 1/8 bis 1/4 % in den ersten Betriebswochen wird es zweckmässig

sein, den K_2CO_3 -Zusatz auf $1/8$ bis $1/4$ % zu bemessen, sumal die Anlaufzeit der Kontakte verkürzt werden kann.

Zwecks Feststellung, ob zwischen Ausbeute und Kontraktion eine Beziehung besteht, ist in Tafel 6 das Verhältnis Ausbeute : Kontraktion für die mit verschiedenen K_2CO_3 -Mengen versetzten Kontakte angegeben.

Nach einer Betriebszeit von 7 Tagen liegt der Wert für *das* Verhältnis Ausbeute : Kontraktion für alle Kontakte zwischen 1,8 und 2,0. Der höchste Wert von 2,0 bezieht sich auf den K_2CO_3 -freien Kontakt, der niedrigste Wert von 1,8 auf den Kontakt mit dem höchsten K_2CO_3 -Gehalt. Mit zunehmender Betriebszeit sinkt der Wert ziemlich gleichmässig bei allen Kontakten und erreicht nach 8 Wochen die Zahl 1,57 - 1,65, ein Zeichen dafür, dass im Laufe der Betriebszeit die gasförmigen Produkte auf Kosten der flüssigen Kohlenwasserstoffe zunehmen. Die vermehrte Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Betriebszeit kann auch aus der Analyse des Reaktionsgases entnommen werden. Während z.B. mit einem 5 Fe-1 Cu-Kontakt + $1/4$ % K_2CO_3 nach 8 Tagen nur 3,4 Vol.% gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, hatte sich nach 6 Wochen die Menge nahezu verdoppelt, obwohl das Kohlenoxyd nicht mehr so weitgehend umgesetzt wurde wie zu Beginn der Betriebsperiode.

4.) Einfluss der Art des Alkalizusatzes.

Der K_2CO_3 -Zusatz erfolgte bisher in allen Fällen nach der Trocknung des Kontaktes. Der Kontakt wurde mit der K_2CO_3 -Lösung zu einem Brei angerührt und sodann vorsichtig auf dem Sandbade getrocknet. Wir haben daher auch geprüft, ob ein Unterschied in der Wirkung des Kaliumcarbonats auftritt, wenn der Kontakt direkt nach der Auswaschung als feuchte Paste mit der K_2CO_3 -Lösung vermischt und bei 105° getrocknet wird. Es

wurde der gleiche Effekt erzielt, wie dies ^{ein} im Vergleich der Versuche 1 und 2, Tafel 7 zeigt. In beiden Fällen beträgt die Höchstausbente 57 g flüssige Produkte und die durchschnittliche Ausbente während 4 Betriebswochen 52 g.

Tafel 7.

Einfluss der Art des Alkalizusatzes.

(5 Fe - 1 Cu - Kontakt).

Vers. Nr.	K ₂ CO ₃ -Gehalt in %	Herstellungsbedingungen	Vers. Temp.	Maxim. Kontr.	Max. Ausbente in g/obm Mischgas	Durchschnittl. Ausbente in g/obm in Tagen
1	1/4	getrocknet. Kontakt mit K ₂ CO ₃ imprägniert	229°	30	57	52
2	1/4	Feuchte Paste mit K ₂ CO ₃ verräßen	229°	31	57	52
3	1	Feuchte Paste mit 1% K ₂ CO ₃ verrieben und noch 2 x gewaschen	229°	14	26	-
4	1/4	Vor K ₂ CO ₃ -Imprägnierung 9 x gewaschen	229°	30	58	-

Wir haben weiterhin einen noch ^{nicht} getrockneten Kontakt als feuchte Paste mit 1 % K₂CO₃ versetzt und dann noch 2 mal auf der Nutsche mit Wasser gewaschen. Dieser Kontakt verhielt sich wie ein nicht alkalisierte Kontakt und lieferte bei einer Kontraktion von 14 % nur 26 g flüssige Produkte (Vers. 3). Die zur Aktivierung notwendige Mindestmenge K₂CO₃ war demnach durch das nachträgliche ~~WAS~~ Auswaschen des Kontaktes wieder entfernt worden.

Beim Versuch 4 wurde der Kontakt nach der Fällung nicht wie üblich 6 mal, sondern 9 mal mit Wasser gewaschen und mit 1/4 % K₂CO₃ imprägniert. Da seine Wirksamkeit die eines normal gewaschenen Kontaktes nicht übertraf, kann angenommen werden, dass ein 6 maliges Auswaschen des Kontaktes ausreichend ist.

5.) Einfluss der Formgebung.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung haben wir uns auch mit der Frage der Formgebung der Eisen-Kontakte beschäftigt. Bei den im Laboratoriumsmassstabe durchgeführten Versuchen haben wir die Kontakte der Einfachheit halber in Pulverform angewandt. Die grosstechnische Durchführung der Benzinsynthese kann jedoch nur mit einem geformten Kontakt erfolgen. Die durch Zerkleinerung des getrockneten Kontaktes erhaltenen Stückchen besitzen keine genügende Festigkeit. Dagegen können mit Hilfe einer Tablettiermaschine bei einem Bruch von ~~100 Tm.~~ Pastillen von ausgezeichneter Festigkeit hergestellt werden. Ebenso wurde durch Zusatz von 10 % Stärke (bes. auf Fe-Metall) in der schon früher 3) beschriebenen Weise Kontaktstückchen von guter Widerstandsfähigkeit erhalten. Die Wirksamkeit dieser geformten Kontakte geht aus der Tafel 8 hervor; zum Vergleich sind auch die Ergebnisse mit einem in Pulverform angewandten Kontakt der gleichen Herstellung angegeben.

Tafel 8.

Einfluss der Formgebung.

(5 Fe - 1 Cu - Kontakt).

Vers. Nr.	K ₂ CO ₃ -Gehalt in %	Herstellungsbedingungen	Vers. Temp.	Maxim. Kontr. in %	Max. Ausbeute in g/obm Misongas	Durchschnittl. Ausbeute in g/obm in Tagen		
						7 Tage	14 Tage	28 Tage
1	1/4	Kontakt als Pulver angewandt	229°	31	58	58	52	
2	1/4	Kontakt mit 10 % Stärke geformt	229°	31	59	59	53	
3	1/4	tablettiert bei 100°	229°	31	57	56	46	

Alle 3 Kontakte lieferten innerhalb von 14 Tagen Betriebstagen nahezu dieselben Ausbeuten an flüssigen Produkten. Während nach 28 Tagen die Wirksamkeit des Pulver-

3) Kramelhoff, Chemie 14, 49 (1933)

kontaktes und des mit Stärke geformten Kontaktes praktisch gleich ist (Durchschnittsausbeute 52 bzw. 53 g), hat die Wirksamkeit des tablettierte Kontaktes etwas schneller nachgelassen. Hier beträgt die durchschnittliche Ausbeute während 4 Betriebswochen 46 g. Der etwas ausgeprägtere Aktivitätsabfall ist wohl auf das höhere Schüttgewicht der Tabletten und die damit verbundene stärkere Überhitzung durch die Reaktionswärme zurückzuführen. Das Schüttgewicht des tablettierte Kontaktes betrug 0,95, während der mit Stärke geformte und der Pulverkontakt ein nahezu gleiches Schüttgewicht von 0,6 besitzen.

6.) Einfluss der nachträglich zugesetzten Na_2CO_3 -Menge.

Nachdem die Wirkung des Na_2CO_3 -Zusatzes auf die Aktivität und vor allem auf die Lebensdauer von gefällten Eisen-Kupfer-Kontakten, ausgehend von der Ferrostufe des Eisens, in genügendem Maße geklärt war, haben wir auch den Einfluss des nachträglichen Na_2CO_3 -Zusatzes untersucht. Über die Wirkung des Na_2CO_3 -Zusatzes auf das Verhalten von Eisen-Kupfer-Kontakten, die durch Zersetzung der Nitrate hergestellt waren ³⁾, ⁴⁾ war auf Grund früherer Untersuchungen bekannt 4), dass mit Na_2CO_3 ebenso wie mit K_2CO_3 eine Erhöhung der Aktivität erzielt werden konnte, wenn auch nicht in demselben Ausmaß. Die Wirksamkeit der mit Na_2CO_3 versetzten Kontakte hielt jedoch längere Zeit an als bei den entsprechenden K_2CO_3 -Kontakten.

4) Ges. Abhandlgn. zur Kenntnis der Kohle, Band 10, Seite 389

Tafel 9.

Einfluss der nachträglich zugesetzten Na_2CO_3 -Menge.

Vers. Nr.	Kontaktsammensetzung	Na_2CO_3 -Gehalt in %	Ausbeute in g/cbm Mischgas in Tagen				
			8	12	19	30	38
1	.5 Fe - 1 Cu	1/4	50	54	49	45	42
2	" "	1/2	54	55	50	43	37
3	" "	1	47	40	31	16	-
4	" "	2	20	10	-	-	-

Tafel 9 enthält die Ergebnisse mit einem 5 Fe - 1 Cu-Kontakt, der durch Fällung von Ferrochlorid und CuCl_2 mit Na_2CO_3 hergestellt und nachträglich mit 1/4, 1/2, 1 und 2 % Na_2CO_3 versetzt wurde. Mit 1/4% Na_2CO_3 wird die Höchstausbeute von 54 g erst nach etwa 12 Tagen erreicht (Vers.1). Die Kontraktion steigt im Vergleich zu einem entsprechenden Kontakt mit 1/4 % K_2CO_3 weit langsamer an. Wenn daher auch Ausbeute und Lebensdauer fast ebenso gut sind wie bei dem K_2CO_3 -Kontakt, so ist die Verwendung von K_2CO_3 als Aktivierungsmittel trotzdem vorzuziehen, zumal die K_2CO_3 -haltigen Kontakte mit grösserer Sicherheit regeneriert werden können. Hierüber wird später noch berichtet.

Der Kontakt mit 1/2 % Na_2CO_3 -Zusatz zeigt im Vergleich zu dem entsprechenden K_2CO_3 -Kontakt eine etwas höhere Aktivität und vor allem eine bessere Dauerwirkung (Vers.2). Im übrigen unterscheidet er sich kaum von dem mit 1/4 % Na_2CO_3 versetzten Kontakt. Bei einem Na_2CO_3 -Gehalt von 1 % verschlechtert sich die Wirksamkeit und vor allen Dingen die Lebensdauer wesentlich (Vers.3). Dies tritt noch deutlicher bei einem Zusatz von 2 % Na_2CO_3 in Erscheinung (Vers.4). Zusammenfassend kann über den Einfluss des Na_2CO_3 -Zusatzes gesagt werden, daß

annähernd der gleiche Effekt wie mit K_2CO_3 erreicht werden kann, wenn die angewandte Menge $1/4 - 1/2 \%$ beträgt. Aus den ~~den~~ angeführten Gründen ist jedoch eine Aktivierung mit K_2CO_3 vorteilhafter.

7.) Einfluss des Kupfer - Gehaltes.

Der Kupfer-Gehalt betrug bei den bisher besprochenen Kontakten stets 20% , bezogen auf Eisen-Metall. Nachdem festgestellt war, dass eine grössere Kupfermenge, z.B. 30% , keine weitere Verbesserung der Wirksamkeit zu bewirken vermochte, haben wir auch Kupfer-arme Eisen-Kontakte hergestellt und ihre Aktivität untersucht. Tafel 10 enthält die Ergebnisse mit einem Eisen-Kontakt, der nur 5% Cu enthält, sonst aber unter gleichen Bedingungen hergestellt wurde wie die oben erwähnten Kontakte. Die nachträglich zugesetzte K_2CO_3 -Menge beträgt $0; 1/8; 1/4$ und $1/2 \%$.

Tafel 10.

Einfluss der K_2CO_3 -Menge auf 20 Fe - 1 Cu (5% Cu).

Vers. Nr.	Kontaktzusammen- setzung	K_2CO_3 - Gehalt	Ausbeuten in g/obm Mischgas nach Tagen					
			7	14	21	28	35	42
1	20 Fe - 1 Cu	0	29	38	40	44	40	40
2	" "	$1/8$	53	52	50	50	47	42
3	" "	$1/4$	56	52	49	47	41	35
4	" "	$1/2$	50	45	39	-	-	-

Der K_2CO_3 -freie Kontakt (Vers.1) erreicht nach 28 tägiger Betriebszeit seine maximale Ausbeute von 44 g und hat damit den entsprechenden Kontakt mit 20% Cu (Tafel 4, Vers.1) an Leistungsfähigkeit übertröffen. Die mit $1/8$ bzw. $1/4 \%$ K_2CO_3 imprägnierten Kontakte (Vers.2 und 3) entsprechen in

ihrer Wirksamkeit annähernd den Kontakten mit 20 % Cu. Ebenso ist der Aktivitätsabfall bei 1/2 % K_2CO_3 -Gehalt (Vers. 4) von der gleichen Grössenordnung wie bei den Eisen-Kontakten mit 20 % Cu.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass bei einer Wiederholung dieser Versuchsserie mit einem neu hergestellten Kontakt nicht die gleiche Leistungsfähigkeit erzielt wurde. Die Höchstaussbeute mit dem K_2CO_3 - freien Kontakt betrug nämlich nur 33 g, während mit 1/4 % K_2CO_3 nur 50 g erzielt wurden. Im Gegensatz dazu war die Herstellung der Kontakte, die 20 % Cu enthielten, mit grösserer Sicherheit reproduzierbar.

(Bahr)

III. Eisen-Kupfer-Dreistoff-Kontakte aus Ferriverbindungen.

Zeitlich parallel mit den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Eisen-Kupfer-Kontakten aus Ferrosalzen wurden Dreistoffkontakte untersucht, bei denen als dritte Komponente ein schwer reduzierbares Oxyd, vorwiegend Manganoxyd, hinzugefügt wurde. Diese Versuche gingen von der Voraussetzung aus, dass der Eisen-Kupfer-Kontakt durch Zufügung eines schwer reduzierbaren Oxyds in Bezug auf verschiedene Eigenschaften eine Verbesserung erfahren würde, sowie dies für die Kobalt- und Nickel-Kontakte bekannt war. Vor allem Mangan wurde in dieser Beziehung eine günstige Wirkung zugeschrieben.

Es sei voraus bemerkt, dass die spezifische Wirkung des Manganoxyds, bzw. der sonstigen untersuchten zugesetzten Oxyde trotz zahlreicher Parallelversuche bis heute noch nicht eindeutig gekennzeichnet werden kann. Es hat den Anschein, als ob für die Hervorbringung einer Reihe von Eigenschaften des Eisen-Kupfer-Kontakts, wie Ausbeuteleistung und Regenerierbarkeit, die Anwesenheit eines Oxyds nicht erforderlich ist, während sie sich für andere Eigenschaften, wahrscheinlich z. B. die Lebensdauer als günstig erweisen kann. Es hängt offenbar auch von der Art der Herstellung des Kontakts und der Wahl der Arbeitsbedingungen ab, ob das zugesetzte Oxyd noch eine zusätzliche Wirkung ausübt oder nicht.

A. Fe-Cu-MnO-Kontakte.

Fe-Cu-MnO-Normalkontakt.
4 : 1 : 1

Der sogenannte Normalkontakt diente dazu, den Einfluss der verschiedenen Bedingungen der Herstellung, des Alkalizu-

setzes u.s.w. zu untersuchen. Er wurde derart hergestellt, dass er Eisenmetall, Kupfermetall und das mutmasslich als MnO vorliegende Manganoxyd im Verhältnis 4 : 1 : 1 enthielt.

1. Wärmezersetzung der Nitrate.

Die durch Zersetzung der Nitrate in einer V_2A -oder Porzellanschale bis zur Beendigung der Stickoxydentwicklung bei Temperaturen von $250 - 300^\circ$ hergestellten Kontakte wurden (bei Wiederaufnahme der Versuche mit Fe) zeitlich zuerst untersucht. Die damaligen Zersetzungskontakte waren den später beschriebenen Fällungskontakten in der Wirkung unterlegen, wengleich auf Grund der fortgeschrittenen Erfahrung auch bei ihnen eine Steigerung der Aktivität noch möglich erscheint.

Die Zersetzungskontakte wurden bei Temperaturen von $235 - 250^\circ$ untersucht. Erforderlich erwies sich in allen Fällen, dem Kontakt etwa $0,2 - 0,5\%$ K_2CO_3 zuzusetzen; das Alkali konnte den Nitraten unmittelbar oder dem fertigen Kontakt nachträglich zugefügt werden. Unterschiede in der Alkaliwirkung wurden hierbei nicht beobachtet. Die ohne Alkali hergestellten Kontakte waren weniger wirksam. Das Schüttgewicht der Zersetzungskontakte betrug bei lockerer Schüttung z. B. 1,4, bei Stauchung 1,6; es lag höher als das der späteren Na OH-Fällungskontakte, bei denen die entsprechenden Zahlen z. B. 0,92 bzw. 1,17 waren.

Bei einer Kontaktmenge entsprechend 4 g Fe und einem Gasdurchsatz von 4 l/Stde. erreichten die Zersetzungskontakte bei $240 - 250^\circ$ innerhalb 20 - 25 Stdn. Kontraktionen von 25 - 30%. Die Ausbeute an flüss. Prod. betrug im Höchst-

fall 42 g/obm. Die Lebensdauer des Kontakts war bei 250° infolge der zu hohen Reaktionstemperatur gering. Schon innerhalb 20 - 40 Stdn. sank die Kontraktion um 5 % und mehr unter Gelbfärbung des sich abscheidenden Öls und Paraffins. Bei 235° war die Lebensdauer der Zersetzungskontakte günstiger, immerhin machte sich auch hier nach 80 - 100 Stdn. das erste Absinken der Kontraktion bemerkbar. Eine Gelbfärbung der Produkte trat hier erst nach Versuchszeiten von 150 - 200 Stdn. ein. Bei 235° in Betrieb genommen kamen die Zersetzungskontakte erst innerhalb 30 - 40 Stdn. auf die Höchstkontraktion, die gewöhnlich 25 % nicht überstieg. Die Ausbeute war mit 30 - 35 g/obm dementsprechend geringer. Ein rascheres Ansteigen der Kontraktion konnte bewirkt werden, wenn die Kontakte zunächst bei 250° in Gang gebracht und, nachdem die Kontraktion 25 - 30 % erreicht hatte, die Temperatur auf 235° erniedrigt wurde.

Eine Wasserbildung wurde bei den Zersetzungskontakten normalerweise nicht beobachtet, sondern nur dann, wenn die Durchsatzgeschwindigkeit des Gases auf 2 oder 1 l/Stde. herabgesetzt wurde. Es schied sich dann in der Vorlage neben dem paraffinreichen Öl auch Wasser ab, wobei das Mengenverhältnis flüss. Prod. : H₂O im Höchstfall 3 : 1 betrug. Eine Erhöhung der Ausbeute an flüss. Prod. war mit der Wasserbildung nicht verbunden. Auf diese Erscheinung wird in Abschnitt VIII noch näher eingegangen.

Das Reaktionsgas der Zersetzungskontakte enthielt, in gleicher Weise wie bei den später beschriebenen Fällungskontakten, einen hohen Gehalt an CO₂ und H₂. Ein bei 240°, 4 l/Stde. und 25 % Kontraktion erhaltenes Endgas hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

CO ₂	KW	O ₂	CO	H ₂	OH ₂ -KW	C-Zahl	N ₂
18,4	1,4	0,3	8,3	59,1	3,7	1,51	8,8 %

Die Zersetzungskontakte konnten mit oder ohne vorherige Extraktion des Paraffins aus dem Kontakt durch Behandeln mit Luft bei 220 - 250° angenähert regeneriert werden. Allerdings zeigten die regenerierten Kontakte meist einen langsameren Kontraktionsanstieg als der Ausgangskontakt. Bei den alkali-freien Zersetzungskontakten hatte eine mehrfache Luftbehandlung zur Wirkung, dass sich die Wirksamkeit des an sich wenig aktiven Kontakts in den aufeinanderfolgenden Arbeitsperioden hob.

2. Fällung mit Alkalien.

Ein wesentlicher Fortschritt gegenüber den Zersetzungskontakten wurde erreicht, als die Herstellung des Fe-Cu-MnO-Kontakts durch Fällung mit Alkalien erfolgte.

Zunächst dienten hierzu Alkalilösungen, später Alkalicarbonate.

a) Fällung mit NaOH, (KOH und NH₃).

NaOH. Eine Lösung der Nitrats in etwa der 10 fachen Gewichtsmenge Wasser (bezogen auf die in den Nitraten enthaltene Fe-, Cu-, MnO-Menge) wurde heiss portionsweise mit einer heissen NaOH-Lösung unter Rühren oder Schütteln gefällt. Die NaOH-Lösung wurde hergestellt durch Lösen der zur Fällung erforderlichen Menge NaOH + 5 % Überschuss in der vierfachen Gewichtsmenge Wasser. Der abgesaugte Niederschlag wurde 4 mal mit je der dem gesamten Flüssigkeitsvolumen entsprechenden Wassermenge gewaschen.

Obwohl ein derartig gewaschener Kontakt, wie sich nachweisen

lässt, noch restliches Alkali enthält, erwies sich noch ein weiterer Zusatz von Alkali erforderlich, um zu einem wirksamen Kontakt zu gelangen. Das Alkali (eine verdünnte K_2CO_3 -Lösung) wurde dem noch feuchten, gewaschenen Kontakt zugesetzt. Der Kontakt wurde dann bei 105° getrocknet und im Mischgasstrom auf Reaktionstemperatur gebracht. Die günstigste Zusatzmenge lag bei den NaOH-gefällten Kontakten zwischen 0,5 und 1 % K_2CO_3 , bez. auf den Gesamtkontakt. Wurde eine grössere Alkalimenge z. B. 5 % angewandt, so bewirkte dies zwar ein rascheres Ingangkommen des Kontakts, hatte jedoch eine kürzere Lebensdauer zur Folge. Dies hängt offensichtlich mit der durch den gesteigerten Alkaligehalt begünstigten Bildung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe zusammen, die zu der Entstehung von schädigenden Zersetzungsprodukten Anlass geben. Bei den stärker alkalisierten Kontakten liess sich schon äusserlich erkennen, dass am Ende des Kontaktrohrs und in der Vorlage ein grösserer Anteil festes Paraffin abgeschieden wurde.

Der folgende Vergleichsversuch zeigte dann auch, dass in dem stärker alkalisierten Kontakt grössere Paraffinmengen angesammelt werden als bei normalem Alkaligehalt: Zur Anwendung gelangte je eine 20 g Fe, 5 g Cu, 5 g MnO entsprechende Kontaktmenge, die in einem Fall mit 1 %, im zweiten mit 2,5 % K_2CO_3 versetzt war. Nach insgesamt 360 Betriebsstunden (bei $220 - 230^\circ$ und 2-1 stündlichem Durchsatz) wurde aus dem Kontakt mit Benzol extrahiert

aus Kontakt mit 1 % K_2CO_3	9,5 g Paraffin
" " mit 2,5 % K_2CO_3	17,1 g "

Der stärker alkalisierte Kontakt enthielt also fast das Doppelte an Paraffin, was für sein stärkeres Polymerisationsvermögen spricht. Diese Beobachtung wird noch dadurch ergänzt,

dass der mehr alkalienthaltende Kontakt bei annähernd gleicher Kontraktion (28 %) wie der alkalischwächere bei 220° eine Ausbeute von nur 29 g flüss. Prod./cbm ergab, gegenüber 40 g bei dem 1 % K_2CO_3 -haltigen Kontakt. Hier war ein grösserer Teil der entstehenden Produkte infolge ihres höheren Siedepunkts offenbar im Kontakt verblieben. Die Aufrechnung der insgesamt gebildeten Produkte, sowohl der kondensierten als der aus dem Kontakt extrahierten ergab, dass in beiden Fällen annähernd gleiche Mengen an synthetischen Produkten entstanden waren. Sie betragen für den 1 % K_2CO_3 -Kontakt 49,9 g, für den 2 % K_2CO_3 - Kontakt 51,5 g/cbm.

Verglichen mit den Zersetzungskontakten zeichneten sich die NaOH-gefüllten Kontakte zunächst schon dadurch aus, dass sie mit Sicherheit bei 235°, in verschiedenen Fällen bereits bei 225 - 230° und, bei Anwendung grosser Kontaktmengen (s. B. 30 g), bereits bei 220°, in Betrieb genommen werden konnten. Bei Anwendung einer Kontaktmenge entsprechend 10 g Fe 2,5 g Cu 2,5 g MnO (+ 1 % K_2CO_3) und 4 l Gasdurchsatz/Stde. erreichten die NaOH-gefüllten Kontakte bei 235° in etwa 25 - 30 Stdn. die Höchstkontraktion von ungefähr 30 - 33 %. Sie ergaben dann eine Höchstausbau von 45 - 50 g flüss. Prod./cbm.

Systematische Versuche über die Lebensdauer der NaOH-Kontakte liegen nicht vor; allgemein kann gesagt werden, dass sie schon infolge der niedrigen Reaktionstemperatur (235°), die angewandt werden konnte, beständiger waren als die Zersetzungskontakte, jedoch den sodagefüllten Kontakten in der Lebensdauer unterlegen. Beispielsweise sei angeführt, dass ein bei 220 - 230° arbeitender NaOH-Kontakt innerhalb 360 Stdn. in seiner Kontraktion um etwa 4 % nachliess.

Der Umsatz des Mischgases vollzog sich bei den NaOH-Kontakten

in grundsätzlich gleicher Weise wie bei den Zersetzungskontakten unter vorwiegender CO_2 -Bildung und, unter normalen Bedingungen, geringer Wasserbildung.

Ausführliche Angaben über die Abhängigkeit der Ausbeute, der CO_2 -und Wasserbildung bei den NaOH -Kontakten befinden sich in Abschnitt VIII, Tafel 19 u. 20, auf den hier verwiesen sei.

Wurde die Fällung des NaOH -Kontakts in der Kälte vorgenommen mit anschliessendem Auswaschen durch heisses Wasser, so wurde ein Kontakt erhalten, der zwar beschleunigt auf Kontraktion kam, jedoch schon nach 50 - 60 Stdn. nachzulassen ~~g~~ begann und zwar selbst bei 220° unter Bildung gelber Reaktionsprodukte, wie sonst nur bei $240 - 250^\circ$ beobachtet wurde. Der bei der kalten Fällung im Kontakt verbleibende ^{Rest} grosse Alkaligehalt ist offenbar die Ursache der anfänglich gesteigerten, jedoch rasch nachlassenden Reaktionsfähigkeit des Kontakts.

Eine ähnliche Beobachtung wurde gemacht, als die Bestandteile des Fe-Cu-MnO -Kontakts jeder für sich mit NaOH in der Hitze gefällt wurden. Die ausgewaschenen Niederschläge wurden dann noch feucht im Mörser zusammengemischt und mit 1 % K_2CO_3 versetzt. Der so entstandene Kontakt zeigte bei 235° ebenfalls eine erhöhte Reaktionsfähigkeit, aber ein ebenso rasches Nachlassen unter Bildung gelber Reaktionsprodukte wie der oben beschriebene Kontakt. Es konnte dann festgestellt werden, dass ein derartiger Kontakt durch weiter ausgedehntes Auswaschen der Einzelkomponenten, als üblicherweise angewandt wurde, normalen Charakter erhält. Es verbleiben anscheinend bei der getrennten Fällung grössere Mengen Restalkali im Kontakt als bei normaler Fällung.

Um diese Vorstellung von dem Einfluss des Restalkaligehalts im Kontakt auf die Reaktionsfähigkeit und Lebensdauer noch

näher zu verfolgen, wurde folgender Versuch angestellt:
Eine 40 g Fe entsprechende durch getrenntes Fällen hergestellte Kontaktmenge wurde in 4 Kontaktproben unterteilt. Probe 1 wurde unmittelbar (ohne weiteren Alkalizusatz) verwandt, Probe 2 mit 1 % K_2CO_3 versetzt. Probe 3 und 4 wurden zunächst zur Entfernung noch vorhandener restlicher Fällungssalze im Soxhletapparat 24 Stdn. mit Wasser extrahiert; hierauf wurde Probe 3 unmittelbar, Probe 4 nach Zusatz von 1 % K_2CO_3 in Betrieb genommen.

Es ergab sich in dem untersuchten Temperaturbereich 220 - 235° ein verhältnismässig eindeutiges Bild über die Wirkung des "Restalkalis" und des nachträglichen Alkalizusatzes.

Probe 1 (ohne Alkalizusatz) erreichte eine Höchstkontraktion von 26 % und hatte diese nach 180 Stdn. noch inne. Probe 2 (mit Alkalizusatz) erreichte zwar sehr bald mit 32 % Kontraktion eine hohe Wirksamkeit, gab aber schon nach 116 Stdn. gelbe Reaktionsprodukte und war nach 188 Stdn. auf 20 % Kontraktion gesunken. Probe 3 (wasserextrahiert, ohne Alkalizusatz) war mit 17 % Kontraktion wenig aktiv, sie behielt diese geringe Kontraktion die Versuchszeit hindurch praktisch bei. Probe 4 (wasserextrahiert; mit Alkalizusatz) erwies sich am günstigsten. Sie erreichte 28 % Kontraktion, also etwas weniger als Probe 2, war jedoch wesentlich beständiger und zeigte nach 188 Stdn. noch 27 % Kontraktion. Zusammenfassend hat sich gezeigt: Der getrennt gefällte Kontakt war, offenbar infolge seines verhältnismässig hohen Gehalts an Restalkali, auch ohne Alkalizusatz mittelwirksam und beständig. Durch einen nachträglichen Alkalizusatz wurde seine Wirksamkeit zwar noch hinaufgetrieben, die Lebensdauer aber stark herabgesetzt. Durch gründliche Wasserextraktion verlor der getrennt gefällte Kon-

takt beträchtlich an Aktivität, offenbar infolge des stärkeren Auswaschens des Restalkalis. Wurde dieser wasserextrahierte Kontakt in üblicher Weise alkalisiert, so entstand ein verhältnismässig guter und langlebiger Kontakt. Danach liess sich auf folgendem Weg bei der NaOH-Fällung ein guter Kontakt erhalten: 1) durch getrenntes Fällen, 2) durch anschliessendes, weitgehendes Auswaschen (Extrahieren), 3) durch nachträgliche Alkalisierung.

KOH. Die Verwendung von KOH anstelle von NaOH als Fällungsmittel brachte keine Vorteile. Der KOH-gefällte Kontakt scheint auch ohne nachträglichen Alkalizusatz verhältnismässig wirksam zu sein, was sich wohl daraus erklärt, dass das im gefällten Kontakt verbleibende restliche Kalium als stärkere Base entsprechend stärker aktivierend wirkt. Ein weiterer nachträglicher Zusatz von Alkali in Form von Kaliumcarbonat übte hier keine besondere Wirkung mehr aus.

NH₃. Auch NH₃ kann zur Fällung des Eisen-Kupfer-Mangan-Kontakts herangezogen werden. Die Ausführung der Fällung wird bei NH₃ dadurch erschwert, dass die Ausfällung des Mangans leicht unvollständig bleibt, oder dass sich bereits das lösliche Kupferkomplexsals bildet. Man kann dies umgehen, wenn man die drei Bestandteile getrennt fällt und nach Auswaschen feucht zusammenmischt. Ohne Alkalizusatz war der NH₃-Kontakt nur mittelwirksam, mit 1 % K₂CO₃ versetzt, erreichte er etwa die Wirksamkeit der NaOH-Kontakte.

b) Fällung mit Na₂CO₃ (K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃).

Na₂CO₃. Die Herstellung der Soda-Kontakte erfolgte in ähnlicher

Weise wie bei den NaOH-Kontakten:

Fe-, Cu- und Mn-Nitrate wurden in der 10 fachen Gewichtsmenge (bezogen auf den Fe-, Cu-, MnO-Gehalt) Wasser gelöst und in der Hitze mit einer heissen Sodalösung (enthaltend die berechnete Menge - 5 % Überschuss) gefällt. Die Sodalösung enthielt auf 1 Gew. Tl. wasserfreie Soda 5 Gew. Tl. Wasser. Nach 5 maligem heissem Auswaschen mit je einer dem gesamten Fällungsvolumen entsprechenden Wassermenge wurde der noch feuchte Niederschlag mit der erforderlichen K_2CO_3 - Menge versetzt und nach Vortrocknen auf dem Wasserbad im Trockenschrank bei 105° getrocknet.

Die mit Soda gefällten Fe-Cu-MnO-Kontakte zeigten etwa dasselbe Verhalten wie die NaOH-Fällungskontakte, d. h. sie ergaben im Durchschnitt die gleichen Ausbeuten an fluss. Produkten, und auch an ihnen verlief die CO-Reduktion überwiegend unter CO_2 -Bildung. Als Beispiel sei in der folgenden Tafel ein soda-gefällter Fe- Cu- MnO + 0,1 % K_2CO_3 ^{*)}- Kontakt beschrieben.
10:2,5: 2,5

*) Die zugesetzte K_2CO_3 - Menge bezieht sich auf die Fe-Cu-MnO-Menge.

Tafel 11. Umsatz (Mischgas) an Fe- Cu- MnO + 0,1 % K₂CO₃ (mit Soda gefällt).

Temp. °C	235	235
1/Stde.	4,3	4,4
Kontr. %	23,2	32,4
Betriebsstdn.	46	168
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	40,6	38,2
unv.CO	10,5	11,7
Synthese (Diff.)	48,9	50,1
CO ₂ : Synthese	1 : 1,2	1 : 1,3
O₂-Umsatz %		
zu CO ₂	81,2	76,4
zu H ₂ O (Diff.)	8,3	11,9
H ₂ O : CO ₂	1 : 9,8	1 : 6,4
fluss. Prod. g/obm	n. b.	52

Die Tafel 11 zeigt, dass der Kontakt nach der 168. Stde. etwa noch den gleichen (etwas höheren) Umsatz aufwies, wie nach der 46. Stde.. Die Ausbente an flüss. Produkten betrug hierbei 52 g/obm. Die Umsetzungsverhältnisse sind etwa dieselben wie bei den in Abschnitt VIII ausführlich beschriebenen NaOH-Kontakten. Der für die Synthese verbrauchte CO-Anteil beträgt das 1,2 bis 1,3 fache des in CO₂ übergegangenen. 76 bis 81 % des CO-Sauerstoffs wurden in CO₂, nur 8 bis 12 % in Wasser über-

führt. Dementsprechend tritt auch hier im Endgas eine starke Anreicherung des CO_2 und Wasserstoffs auf, wie die Reaktionsgasanalyse der 168. Betriebsstde. im folgenden erkennen lässt:

CO_2	KW	O_2	CO	H_2	CH_4KW	G-Zahl	H_2
17,9	1,3	0,1	5,0	59,5	4,8	1,32	11,4 %

Die sodagefällten Kontakte liessen sich bei 235° in Betrieb bringen und erreichten bei Anwendung von 10 g Fe und 4 l Durchsatz/Stde. in etwa 25 - 40 Stdn. die Höchstkontraktion von 30 - 34 %. Dies entspricht einer Höchstausbeute an flüssigen Produkten von durchschnittlich 50 g/cbm. Ebenso wie bei den NaOH-gefällten Kontakten war ein Zusatz von Alkali zu diesen Kontakten erforderlich. Es erwies sich hier eine Menge von 0,1 - 0,2 % K_2CO_3 bereits als ausreichend. Durch grössere K_2CO_3 -Zusätze (bis 2 %) erhält der Sodakontakt zwar eine anfänglich grössere Reaktionsfähigkeit, die sich in dem rascheren Anstieg der Kontraktion äussert, indessen wird hierdurch die Lebensdauer des Kontakts herabgesetzt. Es kommt bei höherem Alkaligehalt rascher zu einer Bildung der gelb gefärbten Reaktionsprodukte, die das Nachlassen des Kontakts, wenn auch nicht in allen Fällen, ankündigen.

Der sodagefällte Fe-Cu-MnO-Kontakt scheint empfindlicher zu sein als der entsprechende NaOH-Kontakt; bei einer Temperaturerhöhung auf $245 - 250^\circ$ beginnt der Kontakt verhältnismässig rasch unwirksam zu werden.

Länger ausgedehnte Versuche über die Lebensdauer und die Regenerierbarkeit der Sodakontakte wurden bisher nicht durchgeführt. Innerhalb der angewandten Versuchszeiten von etwa 200 Stdn. erwiesen sich die Sodakontakte den NaOH-Kontakten in

der Lebensdauer als überlegen.

Hinsichtlich der Wasserbildung bei höherer Temperatur oder bei Verringerung des Durchsatzes verhielt sich der Sodakontakt in gleicher Weise, wie bei dem NaOH-Kontakt beschrieben wurde.

K_2CO_3 . Über die Verwendung von Kaliumcarbonat als Fällungsmittel liegen nur Probeversuche vor. Sie zeigten, dass ein K_2CO_3 -Kontakt auch ohne nachträglichen Alkalizusatz auf eine Kontraktion von etwa 24 % (4 l/Stde.) und zwar bereits bei 250° gebracht werden konnte; ähnliches war bereits bei den KOH-Kontakten beschrieben worden. Da ein nachträglicher Zusatz von K_2CO_3 bei dem mit K_2CO_3 gefällten Kontakt wahrscheinlich keine steigernde Wirkung mehr hervorrufen würde, ist hier der Einfluss von Na_2CO_3 , Rb_2CO_3 und K-Acetat (je 1 %) als Aktivierungsmittel untersucht worden. Hiervon blieb die schwächere Base (Na_2CO_3) ohne Einfluss, desgleichen auch K-Acetat, das andererseits auch keine schädigende Wirkung hatte. Der Zusatz von Rb_2CO_3 hatte zur Folge, dass eine verfrühte Gelbfärbung der Reaktionsprodukte eintrat, die Kontraktion wurde durch den Rb-Zusatz nicht gesteigert.

$(NH_4)_2CO_3$. Eingehender untersucht wurde der mit Ammoncarbonat hergestellte Fe-Cu-MnO-Kontakt. Für die Fällung mit Ammoncarbonat gilt das gleiche wie für NH_3 . Um eine vollständige Ausfällung zu erzielen und die Bildung des wasserlöslichen Kupferkomplexsalzes zu vermeiden, empfiehlt sich auch hier, die Komponenten getrennt zu fällen und nach Auswaschen feucht zu verreiben.

Das Verhalten der nicht mit Alkali imprägnierten Ammoncarbonatkontakte ist in Abschnitt VIII näher beschrieben anlässlich der

Untersuchung der Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der CO_2 -Bildung des Fe-Kontakts und seinem Alkaligehalt besteht.

Die nicht mit Alkali versetzten Fe-Cu-MnO-Kontakte waren, ähnlich wie die NH_3 -Kontakte, wenig wirksam. Um sie zu aktivieren, wurden sie mit K_2CO_3 versetzt, und zwar ebenso wie die Na_2CO_3 -Kontakte mit 0,1 - 0,2 %. Diese Menge ist auch bei dem Ammoncarbonat-Kontakt ausreichend; es wurde auf diese Weise ein Kontakt erzielt, der bei 4 l Durchsatz/Stde. bei 230° bereits auf 28, bei 235° auf 32 % Kontraktion kam. Eine Überlegenheit des Ammoncarbonat-Kontakts gegenüber dem Soda-kontakt besteht offenbar aber nicht.

3. Veränderung des Kupfer- und Mangan-Gehalts bei dem Fe-Cu-MnO-Kontakt.

Nachdem im vorangehenden, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, stets ein Fe, Cu und MnO im Verhältnis 4 : 1 : 1 enthaltender Kontakt verwendet worden war, sind dann noch einige qualitative Versuche angestellt worden, wie weit der Kupfer- und Mangan-Gehalt des Kontakts verändert werden kann, ohne dass der Kontakt seine Eigenschaften wesentlich ändert. Ein dahin angestellter Vergleichsversuch, bei dem als Maßstab die Kontraktion diente, hat gezeigt, dass das Verhältnis des Kupfers und Manganoxys zum Eisen in weiten Grenzen verändert werden konnte, ohne dass sich wesentliche Unterschiede herausstellten. Es gelangten bei diesen länger zurückliegenden Versuchen mit NaOH gefällte Kontakte zur Anwendung, die mit 0,5 % K_2CO_3 versetzt waren. Die Kontaktmenge wurde so gewählt, dass bei allen Kontakten die gleiche Eisemenge (8 g) zur Anwendung kam. (Infolgedessen veränderte sich natürlich bei Veränderung des Cu- und MnO-Verhältnisses die Gesamtmenge des Kontakts). Als Versuchstemperatur wurde 250° gewählt, um die

Kontakte in kurzer Zeit stärker zu beanspruchen und Unterschiede in der Lebensdauer rascher erkennen zu können.

Zur Anwendung kamen:

1.	14 g	Fe-Cu-MnO	im Verh.	4 : 1 : 1
2.	18 g	"	"	4 : 1 : 4
3.	24 g	"	"	4 : 4 : 4
4.	13 g	"	"	4 : 0,5 : 1

Der Versuch zeigte, dass bei 4 l/Stde. und 250° die Kontakte folgende Höchstkontraktionen erreichten:

1	2	3	4
25 %	26 %	25 %	20 %

Die Kontraktion nahm ab auf 80 % der Höchstkontraktion nach

Stdn.	1	2	3	4
	420	450	420	440

Mit Ausnahme des etwas kontraktionschwächeren Kontakts 4, verhielten sich die Kontakte danach ungefähr gleich. Es machte (im Maßstab des vorliegenden Versuchs) nicht viel aus, ob der Fe-Gehalt des Kontakts zwischen 35 - 62 %, der Cu-Gehalt zwischen 7,7 bis 33 %, der MnO-Gehalt zwischen 29 bis 44 % verändert wurde. Erwähnt sei, dass Kontakt 1 nach der 447. Stde. noch 42 g, Kontakt 3 37 g flüss. Prod./ohn ergaben.

Weitere Versuche haben dann gezeigt, dass der Kupfer- und Mangan-Gehalt des Kontakts bis auf einen sehr geringen Anteil verringert werden, ja sogar wie die Versuche mit Fe allein in Abschnitt XV zeigen, vollständig fehlen kann, wenn man die Versuchsbedingungen danach einrichtet und die verlängerte Anlaufzeit des Kontakts in Kauf nehmen will.

Im folgenden seien zwei derartige Cu- und MnO-arme Kontakte angeführt, die ein Verhältnis von 1) Fe-Cu-MnO = 10: 0,2 : 0,2 und 2) 10 : 0,1 : 0,1 aufwiesen. Beide Kontakte waren mit

0,2 % K_2CO_3 alkalisiert.

Am günstigsten verhielt sich der sodagefällte Kontakt 2. Er erreichte bei 235° und 4 l Durchsatz/Stde. innerhalb 41 Stdn. die Höchstkonztraktion von 26 %, die er auch bei Erniedrigung der Temperatur auf 230° beibehielt. Die Ausbeute an flüss. Produkten bei 230° betrug 40 g/cbm. Vorübergehend bei 225° betrieben (Kontraktion 22 %) hatte der Kontakt bei 230° nach insgesamt 298 Betriebsstdn. noch 24 % Kontraktion.

Wesentlich langsamer lief der mit Ammoncarbonat gefällte Fe-Cu-MnO 10 : 0,2 : 0,2 a Kontakt an. Er zeigte bei 235° und 4 l Gasdurchsatz/Stde. folgenden Kontraktionsanstieg:

Stdn.	1	53	118	191	239	286
Kontr %	5	14	20	21	22	23

Von der 118. Stde. ab nahm die Kontraktion nur noch unwesentlich zu, doch hatte offenbar der Kontakt, als der Versuch aus äusseren Gründen nach 12 Tagen beendet wurde, seine Höchstkonztraktion noch nicht erreicht.

Fenngleich dem hier geschilderten Versuch keine praktische Bedeutung zukommt, so hat doch die interessante Tatsache ergeben, dass es durch Anwendung ausgedehnter Versuchszeiten gelingt, den scheinbar unwirksamen Cu- und MnO-armen Kontakt allmählich in Gang zu bringen. Für praktische Zwecke ergibt sich, dass man bei der Herstellung des Fe-Cu-MnO-Kontakts sehr wahrscheinlich mit geringeren Mengen Cu und MnO auskommen kann als bei dem sog. Normalkontakt Fe-Cu-MnO (4 : 1 : 1) aus Vergleichsgründen angewandt wurden.

4. Bedeutung des Alkalizusatzes beim Fe-Cu-MnO-Kontakt.

Auf die Bedeutung des Alkalizusatzes für die Aktivierung des

Fe-Cu-MnO-Kontakts ist bei der Beschreibung der einzelnen Kontaktherstellungsarten im einzelnen schon eingegangen worden. Im folgenden seien die verschiedenen Beobachtungen noch einmal zusammengefasst. Es hat sich dann ergeben, dass ganz ohne fixes Alkali bereitete Kontakte (wie z. B. Zersetzungskontakte oder mit NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -gefällte) nur wenig oder höchstens mittelwirksam sind. Diese Kontakte bedürfen eines nachträglichen Zusatzes von etwa 0,5 % Alkali, als das sich K_2CO_3 bisher wohl am günstigsten erwiesen hat. - Nicht so übersichtlich liegen die Verhältnisse bei den mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonaten hergestellten Fällungskontakten. Hier verbleibt trotz weitgehendem Auswaschen eine gewisse Menge Restalkali im Kontakt, die bereits aktivierend wirkt und je nach der vorhandenen Menge schon dazu ausreichen kann, dem Kontakt eine mittlere oder sogar volle Wirksamkeit zu verleihen, so dass ein nachträglicher weiterer Alkalizusatz sich gegebenenfalls erübrigt. Die gelegentlichen Beobachtungen, dass Fällungskontakte auch ohne nachträgliche Imprägnierung (z. B. bei Fällung mit der stärkeren Base K_2CO_3 , oder bei getrenntem Fällen) hohe Wirksamkeit erlangten, sind sicherlich auf diese nicht kontrollierbaren Mengen an Restalkali zurückzuführen, die trotz äusserlich gleichgehaltenem Auswaschungsgrad einmal in grösserer, einmal in kleinerer Menge im Kontakt verbleiben. Wird einem solchen, noch viel Restalkali enthaltenden Kontakt noch nachträglich K_2CO_3 hinzugefügt, so hat dieser Zusatz gegebenenfalls keine fördernde (manchmal sogar eine verschlechternde) Wirkung mehr, und es entsteht der nicht zutreffende Eindruck, dass eine Alkalisierung des Kontakte nicht erforderlich ist. Um die wechselnde Wirkung des Restalkalis möglichst auszuschalten, wird es am günstigsten sein, den gefällten Kontakt so weitgehend wie möglich auszuwaschen oder mit Wasser zu extrahieren,

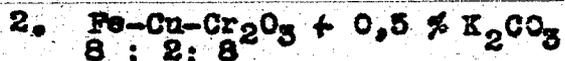
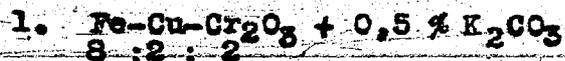
und ihn dann mit 0,1 - 0,2 % K_2CO_3 zu versetzen.

B. Eisen-Kupfer-Kontakte mit Zink, Chrom, Aluminium und Zinn.

Über die Frage, ob das Manganoxyd im Fe-Cu-Kontakt vorteilhafter durch ein anderes Oxyd z. B. des Zinks, Chroms, Aluminiums oder Zinns ersetzt wird, sind zunächst nur orientierende Versuche angestellt worden.

Zink: Ein mit Soda gefällter Fe-Cu-ZnO + 0,2m% K_2CO_3 -Kontakt 10:2,5:2,5 zeigte eine dem Mangankontakt entsprechende Wirkung. Der Kontakt erreichte bei 225° (4 1/2 Stde.) 27 % Kontraktion. Nachdem die Temperatur auf 235° gebracht war, stieg die Kontraktion auf 31 %. Ohne Alkalizusatz wurde eine Kontraktion von 23 % bei 235° nicht überschritten.

Chrom: Bei einem schon länger zurückliegenden Versuch mit Chrom wurden zwei mit NaOH gefällte Kontakte mit unterschiedlichem Chromgehalt untersucht, nämlich



Während Kontakt 2 praktisch unwirksam war und bei 240° nicht über 8 % Kontraktion erreichte, stieg die Kontraktion des Kontakts 1 bei 240° auf 18 %, bei 250° auf 28 %. Nach einer Luftoxydation bei 250° liess sich keiner der beiden Kontakte mehr in Gang bringen, auch dann nicht, als zur Reduktion von ev. entstandenem Chromat eine Wasserstoffbehandlung bei 400° vorgenommen war. Noch unwirksamer als die beiden genannten Fällungskontakte waren die durch Zersetzung der Nitrate gewonnenen Kontakte der Zusammensetzung 1 und 2.

Aluminium: Durch Fällung mit Soda wurde aus den Nitraten ein Fe-Cu-Al₂O₃ - Kontakt hergestellt. Dieser Kontakt erreichte eine Höchstkontraktion von 25 % und liess bald in seiner Wirksamkeit nach. Wurde der Kontakt mit 1 % K₂CO₃ imprägniert, so stieg die Kontraktion bei 235° nur auf 17 %.

Zinn: Zwei zinnhaltige Kontakte wurden durch Zersetzung der Nitrate hergestellt. Das erforderliche Zinn wurde dem Nitratgemisch in der für SnO₂ berechneten Menge als Metazinnsäure (aus Zinn und Salpetersäure) zugegeben. Weder ein Fe-SnO₂-MnO₂ (+ 0,5 % K₂CO₃) - noch ein Fe-Cu-SnO₂ (+ 0,5 % K₂CO₃) - Kontakt waren wirksam. Es erfolgte bei beiden Kontakten nur eine geringe Ölbildung, eine merkliche Kontraktion wurde bei 250° nicht festgestellt.

C. Anhang:

Im Anschluss an die Fe-Dreistoff-Kontakte seien noch einige Versuche beschrieben, bei denen Kontakte besonderer Zusammensetzung oder Herstellung untersucht wurden.

Eisen-Mangan: Wie der folgende Versuch zeigt, gelingt es auch, Eisen-Mangan-Kontakte, die kein Kupfer enthalten, bei 235° zu einer gewissen Wirksamkeit zu bringen. Ein mit Soda gefällter Fe- MnO + 0,5 % K₂CO₃-Kontakt erreichte mit Mischgas (4 l/Stde.) nach 24 Stdn. 12, nach 48 Stdn. 20 und nach 69 Stdn. 23 % (Höchst)Kontraktion. Es trat jetzt bereits eine Gelbfärbung der Reaktionsprodukte ein, nach 114 Stdn. begann die Kontraktion wieder nachzulassen.

Wurde der gleiche Kontakt ohne Alkali verwendet, so verlängerte sich die Anlaufzeit beträchtlich. Erst nach 69 Stdn. betrug die Kontraktion 11, nach 162 Stdn. 18 %. Nach 210 Stdn. war

mit 20 % Kontr. die Höchstkontraktion bei 235° erreicht. Durch Erhöhung der Temperatur auf 240° konnte die Kontraktion noch auf 25 % (nach insgesamt 232 Stdn.) gebracht werden. Eine vorherige Wasserstoffreduktion bei 350° (1 1/2 Stde.) oder 400° (2 Stdn.) blieb sowohl bei dem alkalisierten wie alkalifreien Kontakt ohne vorteilhaften Einfluss.

Weiteres über kupferfreie Eisenkontakte findet sich in Abschnitt XV.

Eisen-Magnesium: Ein durch gemeinsame Wärmezersetzung von Fe-Nitrat und einer Lösung von MgO in Salpetersäure hergestellter Fe-MgO - Kontakt zeigte bis 260° mit Mischgas keine merkliche 1 : 1 Kontraktion. Eine Imprägnierung mit 0,75 % K₂CO₃ und eine vorherige Wasserstoffreduktion bei 350° brachten kein besseres Ergebnis.

Eisensalze: Durch Fällen von Ferrinitrat bzw. Ferrocchlorid mit Dinatriumphosphat wurde das voluminöse Eisenphosphat erhalten. Bei Temperaturen bis 260° gab das Phosphat mit Mischgas keine Kontraktion. Eine Oxydation bei 250° und Wasserstoffreduktion bei 300 - 350° blieben ohne Einfluss.

Ebenso unwirksam war unter gleichen Bedingungen ein aus Eisenhydroxyd (aus Ferrinitrat mit NH₃) durch Versetzen mit einer Borsäurelösung hergestelltes "Eisenborat". Beim Erhitzen auf Reaktionstemperatur sublimierte aus dem "Borat" beträchtlich Borsäure heraus. Unwirksam war auch ein weiteres "Borat", das durch Versetzen einer Ferrinitratlösung mit Borax hergestellt worden war. Das nicht gewaschene Präparat gab beim Erhitzen im Mischgasstrom über lange Zeit Salpetersäure, Stickoxyde und Wasser ab. Ebenfalls sublimierte Borsäure.

Eisen(2)-Carbonat: Zur Herstellung des Ferroccarbonats wurde

Bleinitrat mit der berechneten Menge Ferrosulfat trocken verrieben und unter Zufugung einiger Tropfen Natronlauge mit 250 cm³ Wasser und 250 cm³ A-Alkohol digeriert, bis alles Ferrosulfat umgesetzt war. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Bleisulfats wurde die hellgrüne nachfiltrierte klare Lösung des Ferronitrats erhitzt und in Stickstoffatmosphäre mit heisser Natriumbicarbonatlösung gefällt. Das Absaugen und Auswaschen des grau-weissen Ferrocarbonatniederschlags erfolgte ebenfalls in Stickstoffatmosphäre. Trotzdem trat eine oberflächliche Verfärbung (Oxydation) des Carbonats ein. Mit Mischgas in Betrieb genommen, zeigte das Carbonat erst oberhalb 240° merkliche Kontraktion. Bei 250° wurde die Höchstkontraktion von 19 % gemessen. Schon nach 8 Stdn. begann sich ein Nachlassen der Kontraktion unter Gelbfärbung der Produkte bemerkbar zu machen.

(Meyer)

IV. Nadeleisenerz-Kontakte.

Nach Fricke und Ackermann⁵⁾ erhält man bei der Entwässerung von synthetischem Nadeleisenerz (α Fe₂O₃ · 1 H₂O) umso energiereichere α Eisen (III)-Oxyde, je niedriger die Entwässerungstemperatur liegt. Die gefundenen Energieunterschiede betragen bis über 5 kcal je Mol Fe₂O₃. Röntgenographisch ließ sich für die energiereichen Oxyde ein schlechter Ordnungszustand des Gitters nachweisen. Da der Ordnungszustand des Gitters weitgehend für das katalytische Verhalten der Oxyde verantwortlich ist, erschien es uns besonders interessant, die katalytische Wirksamkeit des Nadeleisenerzes hinsichtlich der Kohlenoxyd-Hydrierung zu untersuchen.

Herstellung des synthetischen Nadeleisenerzes (α Fe₂O₃ · 1 H₂O).

Bei der Herstellung des Nadeleisenerzes bedienen wir uns zunächst der Methode von Fricke und Ackermann.

Eine Lösung von 1 Mol Eisennitrat (Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O) in einem Liter Wasser wurde allmählich in eine lebhaft umgerührte Lösung von 3½ Mol NH₃ in einem Liter H₂O eingegeben. Das ausgefallene Oxydhydrat wurde 7mal mit je 4 Ltr. Wasser aufgewirbelt, wobei die Trennung vom Waschwasser durch Dekantieren und Absaugen erfolgte. Alle Operationen wurden in der Kälte durchgeführt. Die feuchte Masse von amorphem Oxydhydrat wurde ohne vorheriges Trocknen mit soviel konz. KOH-Lösung angerührt, daß das Gemisch an Lauge etwa doppelt normal war. Das Gemisch wurde sodann in einem Silberautoklaven 2 Stunden auf 140 - 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches eine hellgelbe Farbe besass, wurde abgenutscht und 6mal mit Wasser ausgewaschen.

Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde das katalytische Verhalten des Nadeleisenerzes bei der Kohlenoxyd-Hydrierung mit einem

5) Z. anorg. Chem. 41, 630 (1934)

anderen Eisenkontakt verglichen. Als Vergleichskontakt diente ein aus Eisen-Nitrat mit Soda gefällter Kontakt, der nach der Auswaschung mit 2 normaler KOH-Lösung bei Zimmertemperatur digeriert und sodann wieder auf normalem Wege ausgewaschen wurde. Der Kontakt enthielt also nach der Auswaschung etwa die Menge KOH wie der Nadeleisenerz-Kontakt. Beide Kontakte wurden im Luftstrom bei 210° entwässert (2 Stdn.), 4 Stdn. mit Wasserstoff bei 210° behandelt und sodann mit Mischgas (4 Ltr/Std.) betrieben. Das Nadeleisenerz zeigte im Vergleich zu dem anderen Eisenkontakt etwa die doppelte Aktivität, und zwar betrug die Kontraktion bei 240° maximal 8,5 %, die des anderen Kontaktes 4,5 %. Durch Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit auf 1 Ltr/Std. stieg beim Nadeleisenerz-Kontakt die Kontraktion auf 29 % und die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug 25 g/cbm Mischgas. Dagegen lieferte der Vergleichsversuch unter gleichen Bedingungen nur 10 g flüssige Produkte. Die Wirksamkeit des Nadeleisenerzes war von derselben Größenordnung, wenn der Kontakt ohne vorherige Entwässerung sofort mit Mischgas in Betrieb genommen wurde. Die Entwässerung des Kontaktes bei gewöhnlichem Druck oder im Vacuum über Phosphorpentoxyd hatte ebenfalls keinen Einfluß auf die Aktivität.

Da, wie später noch dargelegt wird, die Herstellung des Nadeleisenerzes in Gegenwart von Kupfer nicht gelingt, haben wir das fertige Nadeleisenerz in feuchtem Zustand mit frisch durch Fällen von Kupferniträt mit Kaliumkarbonat hergestelltem noch nicht getrocknetem Kupferkarbonat verrieben (25 % Cu bez. auf Fe). Mit diesem kupferhaltigen Nadeleisenerz-Kontakt (4 g Fe) wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr/Std. und einer maximalen Kontrak-

tion von 25 % 40 g flüssige Produkte je cbm Mischgas gebildet. Die Leistungsdauer des Kontaktes war jedoch gering. Erfolgt der Kupferzusatz durch trockne Vermischung der Komponenten, so ist die Aktivierung des Nadeleisenerzes von geringerem Ausmaß.

Es wurde ferner festgestellt, daß ein nachträgliches Zumischen von Kieselgur zum Cu-haltigen Nadeleisenerz auf feuchtem Wege ~~zur~~ eine Verschlechterung der Wirksamkeit mit sich bringt. Desgleichen wird durch nachträglichen Zusatz von $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3 die Leistungsfähigkeit und vor allem die Lebensdauer des Kontaktes erheblich geschädigt. Da die Leistungsdauer der Nadeleisenerz-Kontakte bei Verwendung von 4 g Fe und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./Std. verhältnismäßig schlecht war, schien es zweckmäßig, die Kontaktmenge von 4 g Fe auf 10 g zu erhöhen. Diese Maßnahme erforderte keine Herabsetzung der Raumgeschwindigkeit, da das Schüttgewicht der Nadeleisenerz-Kontakte im Vergleich zum Kobalt- oder Nickel-Kontakt etwa das 4fache beträgt. Die weiteren Versuchsergebnisse beziehen sich daher stets auf 10 g Eisen, eine Kontaktschichtlänge von 30 cm und auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr/Std.

Die Tafel 12 zeigt die Ergebnisse mit Cu-freiem Nadeleisenerz, das unter verschiedenen Bedingungen entwässert wurde.

Wie schon erwähnt, ist es bezüglich der Aktivität gleichgültig, ob das Nadeleisenerz zunächst 2 Stunden in Gegenwart von Luft bei 210° entwässert oder der Kontakt sofort mit Mischgas in Gang gesetzt wird (Vers. 1 und 2).

Bei Versuch 3 wurde das Nadeleisenerz zunächst 16 Stunden im Luftstrom bei 400° entwässert. Durch diese Maßnahme wurde eine beträchtliche Steigerung der Leistungsfähigkeit er-

zielt, und die Ausbeute erhöhte sich von 13 auf 41 g/cbm Mischgas. Es muß jedoch bemerkt werden, daß eine Reproduktion dieses Versuches Schwierigkeiten bereitete. Wird die Entwässerung in Gegenwart von Wasserstoff anstatt von Luft bei 400° durchgeführt, so besitzt das Nadeleisenerz nur eine äußerst geringe Aktivität (Versuch 4).

Bei den Versuchen 5 - 8 wurde dem Nadeleisenerz in der schon beschriebenen Weise auf feuchtem Wege 25 % Kupfer als Karbonat zugesetzt. Sowohl bei sofortiger Inbetriebnahme mit Mischgas als auch nach einer Entwässerung im Luftstrom bei 210° wurden als Höchstaussbeuten 50 g flüssige Produkte erzielt (Versuche 5 und 6). Im Gegensatz zu Cu-freiem Nadeleisenerz wurde durch Entwässerung im Luftstrom bei 400° bei den Cu-haltigen Kontakten keine Erhöhung der Leistungsfähigkeit festgestellt (Versuch 7). Eine Entwässerung im Wasserstoffstrom bei 400° führte zu einer geringen Verschlechterung der Wirksamkeit (Versuch 8). Schließlich wurde noch die Aktivität eines Kontaktes untersucht, bei welchem das Kupfer erst nach der Entwässerung des Nadeleisenerzes im Luftstrom bei 400° trocken zugemischt wurde. Im Vergleich zum Cu-Zusatz auf feuchtem Wege vor der Entwässerung konnte ein Rückgang der Wirksamkeit um etwa 50 % beobachtet werden. (Anfang)

Es wurde weiterhin geprüft, ob auch das Cu-haltige Nadeleisenerz einem entsprechenden Fe - Cu - Kontakt, bei welchem das Eisen nicht als kristallisiertes α Fe₂O₃ · 1 H₂O, sondern als amorphes Fe₂O₃ vorliegt, an katalytischer Wirksamkeit überlegen ist. Das durch Fällung mit Ammoniak erhaltene amorphe Eisenoxyd wurde zu diesem Zweck nach der Auswaschung in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde in der bekannten Weise durch Druckerhitzung bei 150° in Gegenwart von KOH in

das Nadeleisenerz umgewandelt und sodann mit Kupferkarbonat vermischt. Die andere Hälfte wurde nur bei Zimmertemperatur mit der entsprechenden Menge KOH in Berührung gebracht und später ebenfalls mit CuCO_3 vermischt. Beide Kontakte wurden ohne Vorbehandlung mit Mischgass in Betrieb genommen und lieferten die in Tafel 13 angegebenen Resultate. Tatsächlich besitzt der Nadeleisenerz-Kontakt eine bei weitem höhere Aktivität als der Vergleichskontakt mit amorphem Eisenoxyd. An den erzielten Ausbeuten gemessen, beträgt die Wirksamkeit des Nadeleisenerz-Kontaktes etwa das 3 - 4fache von der des Vergleichskontaktes. Diese erhöhte Aktivität läßt sich sehr gut durch die Veränderung des Kristallgitters im Nadeleisenerz nach der Entwässerung erklären, bei der das im Gitter eingebaute Wasser ganz oder teilweise entfernt und dadurch ein ungeordnetes Gitter erzeugt wird.

Bezüglich der Dauerwirkung kann man aus der Tafel 13, Versuch 2 entnehmen, daß nach 12 Tagen noch annähernd die maximale Ausbeute, nach 22 Tagen jedoch nur noch eine Ausbeute von 41 g an flüssigen Produkten erzielt wird. Bei Verwendung der doppelten Kontaktmenge (20 g Fe) bleibt die Wirksamkeit innerhalb von 22 Tagen nahezu unverändert, während nach 42 Tagen nur noch 37 g flüssige Produkte erhalten werden.

Die durch den Kupferzusatz erreichte Steigerung der Leistungsfähigkeit des Nadeleisenerzes läßt sich durch weitere Zusätze, wie z.B. Thorium und Mangan, nicht mehr überbieten. In der Tafel 14 sind die Ergebnisse mit Nadeleisenerz-Kontakten, welche außer Cu noch Th bzw. Mn enthalten, zusammengestellt. Beim Versuch I wurde aus Thorium-Nitrat mit Kaliumkarbonat frisch gefälltes Thorium mit dem schon bei 100° getrockneten Cu-haltigen Nadeleisenerz feucht vermischt. Kontakt 2 wurde

in der Weise hergestellt, daß gemeinsam gefälltes Kupfer und Thorium auf feuchtem Wege mit Nadeleisenerz verrieben wurde. Beim Versuch 3 wurde Cu-haltiges Nadeleisenerz, welches noch nicht getrocknet war, als feuchte Paste mit frisch gefälltem Thorium vermischt. Der Zusatz des Mangans (Versuche 4 - 6) erfolgte in analoger Weise. Alle Kontakte liefern eine Höchstausbeute von 49 - 52 g/obm Mischgas. Ein spezifischer Einfluß des Thoriums bzw. Mangans auf die Aktivität des Kontaktes liegt demnach nicht vor. Was die Leistungsdauer betrifft, kann man sagen, daß die Th-haltigen Kontakte etwas besser sind als die Mn-haltigen.

Vereinfachte Herstellung von synthetischem Nadeleisenerz.

Im Laufe der Untersuchung über die katalytischen Eigenschaften des Nadeleisenerz-Kontakte bezüglich der Kohlenoxyd-Hydrierung haben wir uns auch mit seinen Herstellungsmöglichkeiten befaßt. Über diese Versuche soll noch kurz berichtet werden. Zunächst bemühten wir uns, die Herstellung des Nadeleisenerzes in Gegenwart von gefälltem Kupfer vorzunehmen, um auf diese Weise ein eisenreichereres Eisen-Kupfer-Gemisch zu gewinnen. Die Herstellung von Nadeleisenerz im Beisein von Kupfer gelang nicht. Es wurde stets amorphes Fe_2O_3 , gemischt mit CuO , erhalten, was schon an der unveränderten Farbe des Reaktionsproduktes zu erkennen war. Zu erwähnen ist noch, daß das Nadeleisenerz im Gegensatz zum amorphen Oxydhydrat voluminöser und grobkörniger ist und sich verhältnismäßig gut filtrieren läßt. Diese Eigenschaften wies das in Gegenwart von Kupfer durch Druckerhitzung mit KOH hergestellte Produkt nicht auf. Auch bei einer gemeinsamen Fällung von Eisen und Kupfer mit Kaliumkarbonat bzw. Natriumhydroxyd und anschließender Druckerhitzung mit Kaliumhydroxyd

wurde kein Nadeleisenerz erhalten. Die katalytische Wirksamkeit dieser Produkte war gering; im Höchsthalle wurde bei 250° eine Kontraktion von 15 % erreicht.

Weitere Versuche betrafen eine vereinfachte Herstellung des Nadeleisenerzes ohne Beisein von Kupfer. So erwies sich die in der Vorschrift von Fricke und Ackermann angegebene intensive Auswaschung des durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen amorphen Oxydhydrats als überflüssig. Es genügte eine einmalige Auswaschung mit Wasser (für 1 Mol Fe-1 Ltr. H₂O), um durch anschließende Druckerhitzung mit KOH zum synthetischen Nadeleisenerz zu gelangen. Eine Druckerhitzung mit NaOH anstatt mit KOH führt auch nach vorangegangener intensiver Auswaschung nicht zum Ziele. Ebenso scheint die Verwendung eines Autoklaven mit Silberauskleidung unbedingt erforderlich zu sein, da es auch bei genauester Einhaltung der sonstigen Bedingungen nicht möglich war, in einem Eisen- bzw. in einem mit Kupferauskleidung versehenen Eisen-Autoklaven Nadeleisenerz herzustellen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das Silber die Entstehung des Nadeleisenerzes katalytisch begünstigt.

Es wurde noch festgestellt, daß die Fällung des Eisens anstatt mit Ammoniak auch mit Kalilauge oder mit Kaliumkarbonat durchgeführt werden konnte, um selbst bei unvollständiger Auswaschung durch nachträgliche Druckerhitzung mit KOH Nadeleisenerz zu gewinnen, mit welchem nach dem üblichen Kupferzusatz eine Ausbeute von 50 g/cbm Mischgas erzielt werden konnte.

Durch Druckerhitzung von käufli. Fe_2O_3 mit KOH bei 160° wurde anscheinend unverändertes Fe_2O_3 erhalten, das sich bei 270° noch nahezu inaktiv verhielt.

Die Untersuchung über das katalytische Verhalten von Nadeleisenerz-Kontakten bei der Benzinsynthese kann man dahingehend zusammenfassen, daß die Nadeleisenerz-Kontakte eine höhere Aktivität besitzen als entsprechend hergestellte Kontakte, in welchen das Eisen als amorphes Fe_2O_3 vorliegt. Die mit Nadeleisenerz-Kontakten erzielte Höchstausbeute betrug 52 g/cbm Mischgas. Eine praktische Bedeutung wird den Nadeleisenerz-Kontakten wohl nicht zukommen, da ihre Herstellung verhältnismäßig zeitraubend und kompliziert ist und außerdem die im vorigen Abschnitt beschriebenen, auf einfacheren Wege herstellbaren Eisen-Kontakte eine noch bessere Leistungsfähigkeit und vor allem auch eine bessere Lebensdauer besitzen.

Tafel 12.

Entwässerung des Nadeleisenerzes mit und ohne Kupfer unter verschiedenen Bedingungen.

Vers. Nr.	Kontakt 10 g Fe	Vorbehandlung	Vers. Temp.	Maxim. Kontr. in %	Ausbeute g/cbm Mischgas
1	Nadeleisenerz	Sofort Mischgas	233°	13	12
2	"	2 Stdn. Luft 210° dann Mischgas	233°	13	13
3	"	16 Stdn. Luft 210° 1 Std. " 400°	233°	28	41
4	"	16 Stdn. H ₂ 210° 1 Std. " 400°	233°	2	fast inaktiv
5	Nadeleisenerz + 25 % Cu	Sofort Mischgas	230°	31	49 - 50
6	" " "	2 Stdn. Luft 210° dann Mischgas	233°	29	50
7	" " "	16 Stdn. Luft 210° 1 Std. " 400°	233°	28	47
8	" " "	16 Stdn. H ₂ 210° 1 Std. " 400°	233°	26	40
9	CuCO ₃ erst nach Luftbeh. bei 400° zugem.	16 Stdn. Luft 210° 1 Std. " 400°	242°	21	26

Tafel 13.

Einfluß der KOH-Druckerhitzung sowie der Kontaktmenge auf Ausbeute und Lebensdauer.

Nr.	Kontakt 10 g Fe	Vers. Temp.	Maxim. Kontr. in %	Maxim. Ausbeute g/cbm Mischgas	Ausbeute in g nach Tagen		
					12	22	42
1	Mit Ammoniak gef. Fe nach KOH-Behandlg. b. Zimmer-temp. m. CuCO_3 verm. <u>keine</u> Druckerhitzg.	230°	13	14	12	-	-
2	Mit Ammoniak gef. Fe nach Druckerhitzg. in Gegenwart von KOH mit CuCO_3 vermischt	230°	30	49	47	41	-
3	Kontakt wie 2 jedoch 20 g Fe	230°	31	51	49	48	37

Tafel 14.

Einfluß verschiedener Zusätze zum ^{Cu-gefälltem} Nadeleisenerz.

Nr.	Zum Nadeleisenerz zugesetzt	Art der Zumischung	Vers. Temp.	Maxim. Kontr. in %	g fl. Pro- dukte/cbm Mischgas	Bemerkungen
2	"	Cu + Th gemeins. mit K_2CO_3 gefällt, gewaschen u. auf feuchten Wege mit Nadeleisenerz vermischt	234°	29	51	Nach 18 Tagen noch 41 g
3	"	Gef. Cu feucht mit Nadeleisenerz verm. d. feucht m. gef. Th verm.	235°	30	49	Nach 17 Tagen noch 43 g
4	25% Cu, 20% Mn	Nadeleisenerz + Cu (bei 100° getr.) m. frisch gef. Mn feucht verrieben	234°	29	50	—
5	"	Cu + Mn gemeins. gef. u. feucht m. Nadeleisenerz vermischt	232°	29	51	Nach 18 Tagen noch 35 g
6	25% Cu, 20% Mn	gefälltes Cu feucht mit Nadeleisenerz vermischt, d. feucht m. gefälltem Mn	235°	29	49	Nach 17 Tagen noch 33 g

V. Einfluß der Vorbehandlung von Eisen-Kontakten.

a) Einfluß der Kohlenoxyd-Vorbehandlung.

(Meyer)

Die bisher erwähnten Eisen-Kontakte, mit oder ohne nachträglichem K_2CO_3 -Zusatz, wurden nach der Trocknung bei 105° sofort mit Mischgas in Betrieb genommen. Die maximale Wirksamkeit wird erst nach einer gewissen Anlaufzeit, die bei den alkalisierten Kontakten mit zunehmendem Alkaligehalt abnimmt, erreicht. Wie schon erwähnt, beträgt die Anlaufzeit bei einem Gehalt von $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{8}$ % K_2CO_3 maximal 1 - 2 Tage, bei $\frac{1}{16}$ % K_2CO_3 etwa 3 Tage. Bei den nicht alkalisierten Kontakten kann die Anlaufzeit bis zu 14 Tagen in Anspruch nehmen.

Wir haben auch die Frage geprüft, ob durch eine besondere Vorbehandlung der Kontakte eine bessere Wirksamkeit erzielt oder die Anlaufzeit abgekürzt werden kann. Die Versuche 1 - 4 der Tafel 15 wurden mit Fe - Cu - Mn - Kontakten durchgeführt, die durch Fällung von $FeCl_2$, $CuCl_2$ und $MnCl_2$ mit Soda hergestellt und nachträglich mit $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3 imprägniert wurden.

Kontakt 1 wurde sofort mit Mischgas betrieben, Kontakt 2 zunächst 24 Stunden mit CO, Kontakt 3 ebenfalls 24 Stunden mit CO und sodann 24 Stunden mit Wasserstoff und Kontakt 4 zunächst 24 Stunden mit Mischgas und anschliessend 24 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Die Vorbehandlungstemperatur war in allen Fällen 235° . Die nach 5stündiger Betriebszeit erreichte Kontraktion war 5 %, 17 %, 28 % bzw. 31 %. Bei Versuch 4 muß jedoch berücksichtigt werden, daß der Kontakt vor der Wasserstoff-Behandlung bereits 24 Stunden mit Mischgas betrieben wurde. Im übrigen wurde bei allen Versuchen die gleiche maximale Wirksamkeit, sowohl in Bezug auf die Kontraktion als auch bezüglich der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen, erzielt. Auch hinsichtlich der Haltbarkeit

der Kontakte konnten keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden, denn in allen Fällen war die durchschnittliche Ausbeute während einer Betriebszeit von 17 Tagen nahezu gleich (letzte Spalte, Tafel 15). Die Lebensdauer dieser Kontakte ließ zu wünschen übrig, weil die Kontakte $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3 enthielten.

Tafel 15.

(Anzahl. Offen. II)

Einfluß der Vorbehandlung mit CO_2 .

Vers. Nr.	Kontaktzusammensetzung	Vorbehandlung des Kontaktes	Vers. Temp.	Kontr. nach 5 Stunden in %	Maxim. Kontr. in %	Maxim. Ausb. in g/cbm Mischgas	Durchschn. Ausbeute in 17 Betriebstagen in g/cbm Mischgas
1	5Fe-1Cu-1Mn+ $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3	Sofort Mischgas	228°	5 %	30	49	47
2	" "	24 Stdn. CO_2 , dann Mischgas	228°	17 %	32	50	47
3	" "	24 Stdn. CO_2 , 24 Stdn. H_2 , dann Mischgas	228°	18 %	30	49	45
4	" "	24 Stdn. Mischgas, 24 Stdn. H_2 , dann Mischgas	228°	31 %	30	49	44
5	5Fe-1Cu+ $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3	Sofort Mischgas	230°	n. 2 Stdn. 4 %	31	55	-
6	" "	2 Stdn. Mischgas, 2 Stdn. H_2 , dann Mischgas	230°	n. 2 Stdn. 8 %	32	52	-
7	" "	2 Stdn. CO_2 , 2 Stdn. H_2 , dann Mischgas	230°	n. 2 Stdn. 16 %	31	53	-

Wenn auch eine vorhergehende Kohlenoxyd-Behandlung einen günstigen Einfluß auf die Anlaufzeit der Kontakte, gerechnet vom Zeitpunkt der Umstellung auf Mischgas, ausübt, so kann natürlich von einer Verkürzung der Anlaufzeit bei diesen Versuchen insofern nicht die Rede sein, da ja die Vorbehandlungszeit 24 bzw. 48 Stdn. in Anspruch nimmt. Die Zeit mit

Bei weiteren Versuchen mit einem Mn-freien 5 Fe - 1 Cu - Kontakt, der ebenfalls $\frac{1}{2} \% K_2CO_3$ enthielt, wurde daher die Vorbehandlungszeit von 24 auf 2 Stdn. herabgesetzt (Versuche 5 - 7). Beim Vergleich der Versuche 6 und 7 erkennt man, daß im Fall der Kohlenoxyd- und anschliessenden Wasserstoff-Vorbehandlung schon nach 2 Stdn. eine Kontraktion von 16 % gemessen wurde, während nach einer Mischgas- und anschliessender Wasserstoff-Behandlung die Kontraktion nach der gleichen Betriebszeit nur 8 % beträgt. Bezüglich der maximalen Wirksamkeit unterschieden sich die beiden Kontakte jedoch nicht. Bei dieser Versuchsserie ist der sofort mit Mischgas betriebene Kontakt, der nach 2 Stdn. nur eine Kontraktion von 4 % besitzt, nach errreichter Höchstkontraktion den vorbehandelten Kontakten etwas überlegen (Versuch 5). Die Versuche zeigen, daß die Anlaufzeit der Kontakte durch Kohlenoxyd-Vorbehandlung abgekürzt werden kann, daß jedoch sonstige Vorteile hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer nicht erzielt werden.

(Bahr)
 Im Anschluß an die vorbeschriebenen Versuche seien noch einige weitere aufgeführt, in denen untersucht worden ist, wie sich eine kurzfristige Kohlenoxydvorbehandlung auf die Anlaufzeit des Kontakts auswirkte, wenn die Vorbehandlung bei einer höheren Temperatur als der Reaktionstemperatur vorgenommen wurde,

Für diese Versuche dienten Fe - Cu - MnO + 0,5 %
 $\begin{matrix} 10 & : & 2,5 & : & 2,5 \end{matrix}$
 K_2CO_3 - Kontakte, die unter Verwendung von Ferrinitrat mit Natronlauge gefällt waren. Der untersuchte Temperaturbereich betrug 250 - 270°. Der Kontakt wurde zunächst im Luftstrom auf die Versuchstemperatur gebracht, hierauf wurde auf Kohlenoxyd umgeschaltet und der Kontakt die gewünschte Zeit mit

4 Ltr. CO/Std. behandelt. Darauf wurde die Temperatur auf die Reaktionstemperatur des Versuchs, die 230° betrug, gesenkt und nun erst auf Mischgas umgeschaltet.

Es sei voraus bemerkt, daß sich bei den angestellten Parallelversuchen einheitliche und ohne weiteres reproduzierbare Ergebnisse nicht immer erhalten liessen, immerhin konnte im ganzen folgendes festgestellt werden:

Während der Kontakt in normaler Weise unmittelbar mit Mischgas in Betrieb genommen nach zwei Stunden durchschnittlich 5 - 8 %, nach 3 - 4 Stdn. 8 - 10 % Kontraktion aufwies, wurde durch eine 1 - 2stündige Kohlenoxydvorbehandlung eine starke Verkürzung der Anlaufzeit erzielt.

Nach einer 1 - 2stündigen Vorbehandlung bei 250° erreichte der Kontakt, auf Mischgas umgeschaltet, bei 230° nach einer Stunde 19 %, nach 3 - 5 Stdn. 26 % Kontraktion.

Wurde die Kohlenoxydvorbehandlung bei 260° vorgenommen, so konnte nach Übergehen auf Mischgas bei 230° nach $\frac{1}{4}$ Stunde schon eine Kontraktion von 17 %, nach $\frac{3}{4}$ Stunden von 22 % gemessen werden, dagegen war nach insgesamt 4 Stunden die Kontraktion nicht mehr weiter als bis auf 25 % angestiegen.

Eine weitere Erhöhung der CO-Vorbehandlungstemperatur auf 270° erwies sich nicht mehr als günstig; die nach Übergang auf Mischgas gemessenen Kontraktionen lagen niedriger als bei der Vorbehandlungstemperatur ^{von} 260° , sie betrug z.B. nach $\frac{1}{4}$ Stunde 11, nach $\frac{3}{4}$ Stunden 14, nach 2 Stunden 18 %. In einigen Fällen gelang es, durch eine Vorbehandlung bei 250° von 2 Stunden den Kontakt bereits bei einer Versuchstemperatur von 220° unverhältnismäßig rasch auf höhere Kontraktion zu bringen. Er erreichte z.B. nach $\frac{1}{4}$ Stunde 9, nach $\frac{1}{2}$ Stunde 15 und nach 2 Stunden 20 % Kontraktion.

Bei der Kohlenoxydbehandlung bei 250 - 270° wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Unmittelbar nach dem Übergang auf Kohlenoxyd wies das austretende Gas sehr hohe Kohlensäuregehalte bis zu 90 % auf, nach $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ Std. war dieser Wert stark abgesunken und nahm je nach der Temperatur mit 10 - 20 % CO₂ einen annähernd gleichbleibenden Wert an. Eine Kontraktion wurde anfangs im allgemeinen nicht beobachtet. Bei 250° trat auch nach 1 - 2 Stunden keine Kontraktion auf. Bei 260° und 270° stellte sich allmählich eine Kontraktion ein, die bis zu 13 % ansteigen konnte. Hier tritt offenbar schon ein teilweiser Zerfall des Kohlenoxyds unter Kohlenstoffabscheidung ein.

Abgesehen von der Kontraktion wurde auch der Beginn der sichtbaren Ölbildung durch die Kohlenoxydvorbehandlung stark beschleunigt. Während bei einem normal mit Mischgas in Betrieb genommenen Kontakt die sichtbare Ölbildung bei 235° im allgemeinen nach 2 - 3 Stunden begann, trat sie hier, nach dem Übergang auf Mischgas, spätestens in einer Stunde, meistens jedoch schon früher, nämlich nach $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ Stunde ein oder sogar schon nach 5 - 10 Minuten ein.

Wenngleich somit durch eine Kohlenoxydvorbehandlung bei höherer Temperatur ein rascherer Anstieg der Kontraktion oder eine Verkürzung der Ruheperiode hinsichtlich der Ölbildung erreicht werden konnte, so kommt sie für praktische Zwecke jedoch nicht in Frage, da sie, wie die weitere Beobachtung der vorbehandelten Kontakte gezeigt hat, mit sonstigen Vorteilen z.B. einer Steigerung der Ausbeute nicht verbunden war, sondern in mehreren Fällen sogar Nachteile im Gefolge hatte. So wurde z.B. beobachtet, daß die in der beschriebenen Weise rasch auf eine Kontraktion von 20 - 25 % gebrachten Kontakte

im weiteren Verlauf des Versuches nur noch einen langsamen Anstieg zeigten und die Höchstkontraktion von 30 - 33 % erst in der normalen Zeit von etwa 30 Stunden erreichten. In mehreren Fällen blieb die Kontraktion sogar unter 30 %, d.h. sie stieg dann weiterhin kaum noch an. Es wurde ferner beobachtet, daß die vorbehandelten Kontakte eine kürzere Lebensdauer aufwiesen als die normalen, und daß sie, vor allem nach einer Vorbehandlung bei 260 - 270°, dazu neigten, unverhältnismäßig früh gelb gefärbte Produkte zu geben.

Will man trotz der entgegenstehenden Nachteile aus einem bestimmten Grund (z.B. um die Lebensdauer von Kontakten vergleichsweise nach einem abgekürzten Verfahren kennen zu lernen) eine Kohlenoxydvorbehandlung des Kontakts vornehmen, so wird sich empfehlen, eine etwa einstündige Vorbehandlung bei 240° vorzunehmen. Vielleicht erweist es sich dabei als zweckmäßig, ein kohlenoxydfreies Gas wie z.B. Gichtgas zu verwenden, um lokale Überhitzungen des Kontakts durch eine zu rasch eintretende Reduktion zu vermeiden.

Auch bei einem kupferfreien Eisen - Mangan - Kontakt ist der Einfluß einer Kohlenoxydvorbehandlung untersucht worden. Die Vorbehandlung hatte hier jedoch keine fördernde Wirkung auf die Kontraktion.

(-Bahr) Vorbehandlung mit Mischgas bei höherer Temperatur.

Es ist u.a. auch versucht worden, den Eisenkontakt dadurch rascher in Gang zu bringen, daß er zunächst kurze Zeit ~~mit Mischgas~~ bei einer über der Reaktionstemperatur liegenden Temperatur kurze Zeit mit Mischgas vorbehandelt wurde. Der untersuchte Temperaturbereich betrug 250 - 300°, als Vorbehandlungstemperatur wurde eine Zeit von 1 - 2 Stunden gewählt. Als Beispiel seien folgende Versuche beschrieben:

Ein Eisen - Kupfer - Mangan - Kontakt wurde im Mischgasstrom innerhalb einer $3/4$ Stunde auf 250° erhitzt und eine Stunde bei 250° mit Mischgas behandelt. Er erreichte nach dieser Zeit eine Kontraktion von 14 %. Nach Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 230° setzte die sichtbare Ölbildung nach 5 Minuten ein. Die Kontraktion betrug nach $1/4$ Stunde 10, nach 5 Stunden 14 und nach 20 Stunden 20 %.

Der gleiche Kontakt wurde in gleicher Weise 1 Std. bei 250° mit Mischgas behandelt. Nach Erniedrigung der Versuchstemperatur auf 230° betrug die Kontraktion nach $1/4$ Std. 6, nach 4 Stdn. 7 und nach 20 Stdn. 16 %. Die sichtbare Ölbildung trat bei 230° nach 10 Min. ein.

Wurde der gleiche Kontakt bei 300° mit Mischgas vorbehandelt, so erreichte er innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stdn. eine Kontraktion von 17 %. Es entstand jetzt auch bereits Öl. Durch Erniedrigung der Versuchstemperatur auf 230° sank die Kontraktion auf 6 % und betrug nach 70 Stdn. noch nicht mehr als 18 %.

Aus den angegebenen Versuchen geht hinreichend hervor, daß eine Mischgasvorbehandlung bei höherer Temperatur ohne Vorteil war. Zwar wurde die Ölbildung dadurch etwas beschleunigt, jedoch nicht der Kontraktionsanstieg und es ist im Gegenteil festzustellen, daß derartig vorbehandelte Kontakte sich ungünstiger verhielten als die normal behandelten, und zwar je höher die Vorbehandlungstemperatur gewählt wurde. Diese Wirkung ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der Eisenkontakt schon gegen Temperaturen von 250° verhältnismäßig empfindlich ist.

Einfluß der Wasserstoffvorbehandlung.

Wie erwähnt, können die Eisenkontakte im Gegensatz zu den Kobalt- und Nickelkontakten ohne eine vorherige Wasserstoffreduktion bei der Reaktionstemperatur in Betrieb genommen werden. Sie weisen hierbei den Nachteil auf, daß sie eine verhältnismäßig lange Anlaufzeit benötigen, bei 235° je nach den Bedingungen 20 - 30 Stdn., ehe sie die Höchstkontraktion erreicht haben. Es war naheliegend, zu untersuchen, ob diese Anlaufzeit des Kontakts durch eine Vorbehandlung mit Wasserstoff, sei es bei der Reaktionstemperatur oder bei höheren Temperaturen vermieden oder wenigstens verkürzt werden kann.

Wasserstoffbehandlung bei der Reaktionstemperatur (235 - 300°).

(Bahr)

Alle dahin angestellten Versuche haben eindeutig ergeben, daß sich durch eine Wasserstoffvorbehandlung bei der Reaktionstemperatur die Anlaufzeit des trägerlosen Kontakts nicht abkürzen läßt. Der mit Wasserstoff kurzfristig (1/2 Std.) oder über längere Zeit (bis 10 Stdn.) vorbehandelte Kontakt verhielt sich praktisch genau so wie ein unmittelbar mit Mischgas in Betrieb genommener. Die kupferhaltigen wie auch die kupferfreien Kontakte verhielten sich in dieser Beziehung gleich. Verfolgt man den Verlauf der Wasserstoffbehandlung, indem man die Temperatur des bei 235° vorgetrockneten Kontakts von etwa 50 - 200° langsam steigert, so beobachtet man erstmalig bei etwa 100° das Auftreten von Reduktionswasser, was auf die Reduktion des Kupfers zurückzuführen ist. Eine erneute Wasserbildung wird bei Temperaturen von etwa 150° an beobachtet. Offenbar beginnt jetzt die Reduktion des Eisenoxys und des höheren Manganoxys, die jedoch nicht bis zum metallischen Eisen, sondern zu einer niederen Oxydstufe und beim Mangan schließlich zu MnO führt.

(Meyer)

Einfluß der Wasserstoff-Reduktion bei hohen Temperaturen.

Eine vorangehende Reduktion des Fe-Kontaktes mit Wasserstoff bei hoher Temperatur hat eine erhebliche Verschlechterung der Wirksamkeit zur Folge. So besaß ein 5 Fe - 1 Cu - Kontakt + $\frac{1}{4}$ % K_2CO_3 , der bei sofortiger Inangangsetzung mit Mischgas 58 g flüssige Produkte lieferte, nach einer 16stündigen Reduktion mit Wasserstoff bei 450° beim Umschalten auf Mischgas schon nach einer Stunde eine Kontraktion von 14 %. Nach weiteren 24 Stdn. betrug die Kontraktion nur noch 6,5 % und es wurden schon stark gelb gefärbte Produkte gebildet. Da dieser Kontakt durch Wasserstoff-Behandlung bei 450° schon ziemlich weitgehend zu Fe-Metall reduziert wird, so kann die Verschlechterung der Wirksamkeit aus verschiedenen Gründen stattfinden. 1) Das durch die Reduktion bei 450° entstandene metallische Eisen unterliegt der Sinterung. 2) Die hohe Reduktionstemperatur kann die Legierungsbildung zwischen Eisen und Kupfer begünstigen.

Das jedoch in manchen Fällen eine Reduktion des Kontaktes bei hoher Temperatur vorteilhaft sein kann, zeigt folgende Beobachtung: Ein gemeinsam gefällter Fe-Al-Kontakt (15 % Al_2O_3 bzw. auf Fe) erwies sich bei sofortiger Inbetriebnahme mit Mischgas vollständig inaktiv. Nach einer Reduktion mit Wasserstoff bei 450° erreichte dieser Kontakt schon nach 8 Stdn. eine Kontraktion von 27 %, die allerdings nach 6 Tagen nur noch 9 % betrug. Dieser Befund steht mit dem eben Gesagten nicht in Widerspruch, da in Gegenwart von Al_2O_3 das Eisenoxyd nur zu einem geringeren Anteil bis zum Metall reduziert wird, wie aus noch nicht veröffentlichten Versuchen hervorgeht. Außerdem ist Al_2O_3 befähigt, Sinterungserscheinungen zu verhindern.

Da der Kontakt kein Kupfer enthielt, konnte eine Schädigung infolge Legierungsbildung nicht eintreten.

VI. Einfluß des Trägerzusatzes und Art der Zumischung.

(Meyer)

Der Zusatz eines Träger-Materials spielt bei Kobalt- bzw. Nickel-Kontakten eine ausschlaggebende Rolle hinsichtlich der Leistungsfähigkeit dieser Kontakte. Bei Eisen-Kontakten wurden bezüglich der Träger-Wirkung schon früher im allgemeinen ungünstige Erfahrungen gemacht, abgesehen von den Versuchen, bei welchen der Kontakt durch Abrösten der Nitrats auf einem alkalischen Träger, wie z.B. auf Stuttgarter Masse hergestellt wurden. In diesen Fällen wurde eine Aktivierung im Vergleich zum trägerfreien Kontakt erzielt, die jedoch weniger dem Träger selbst, sondern vielmehr dem Einfluß des Alkalis zususchreiben war. Eine derartige Aktivierung konnte auch in erhöhtem Maße durch geringe K_2CO_3 -Zusätze zum trägerfreien Kontaktmaterial erreicht werden.

Wir haben jedoch die Frage der Trägerwirkung erneut behandelt, da in einigen Fällen durch Träger-Zusatz die Reaktion z.T. über das Wasser gelenkt werden konnte und dadurch die Möglichkeit vorlag, die Ausbeuten an Eisen-Kontakten bei Verwendung von Mischgas zu erhöhen. Über diese Versuche wird im folgenden Abschnitt eingehender berichtet.

a) Fe - Cu - Trägerkontakte aus Ferrosalzen.

Als Grundmaterial wurde für eine Anzahl trägerhaltiger Eisen-Kontakte die Zusammensetzung 5 Fe - 1 Cu gewählt. Die Herstellung erfolgte in der schon beschriebenen Weise durch Fällung der Chloride mit Na_2CO_3 . Nach der Alkalisierung mit $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ % K_2CO_3 wurden mit diesem Kontakt Ausbeuten bis zu 60 g/cbm Mischgas erzielt. In Tafel 16 sind die Ergebnisse mit Eisen-Kontakten auf Trägern zusammengestellt. Es sei im voraus mitgeteilt, daß in keinem Falle die Wirksamkeit des trägerfreien Kontaktes übertroffen wurde. Im allgemeinen wirkte

Tafel 16.

Einfluß des Trägerzusatzes und Art der Zumischung.Fällung der Chloride mit Na_2CO_3 ; 5 Fe - 1 Cu - Kontakt.

Vers. Nr.	K_2CO_3 -Gehalt	Träger 4g auf 10g Fe	Art der Zumischung	Red. Be- dingungen	Max. Kontr. in %	Verhalten des Kontaktes
1	1/4 %	ohne	-	Sofort Mischgas	33 230°	58 g flüssige Produkte
2	"	Kieselgur	nachträgl. trocken zugemischt	"	32 232°	51g flüss. Prod. Anlaufzeit v. 4 Tagen erforderl. Schnelleres Nachlassen d. Aktiv. z. Vergl. ohne Träger
3	"	"	vor d. Fällung zuges.	"	16 240°	Schnelles Nachlassen d. Wirksamk. Geringe H_2O -Bildung
4	"	"	"	H_2 350°	17 240°	Anfangs geringe H_2O -Bildg. Nach 10 Tagen nur noch 10 % Kontraktion
5	ohne	"	"	Sofort Mischgas	16 240°	Anfangs geringe H_2O -Bildg. Schnelles Nachlassen d. Wirksamkeit
6	"	Diatomitpulver	Nach d. Fällung zuges.	"	16 236°	Keine H_2O -Bildung
7	1/4 %	"	"	"	22 236°	" " "
8	ohne	Na-Glaspulver	nachträgl. trocken zugemischt	"	29 237°	49g fl. Prod. Na-Glaspulver aktiviert nicht so wie K_2CO_3 . Lange Anlaufzeit
9	"	"	nach d. Fällung zuges.	"	26 237°	40g fl. Prod. Sehr lange Ansteigen d. Aktivität. Art d. Zusatzes ungünstiger als trockene Vermischung
10	"	"	vor d. Fällung zuges.	"	26 237°	" " "
11	"	ohne	-	"	22 237°	28 g flüss. Produkte
12	"	gepulv. Silica-Gel	nach d. Fällung zuges.	"	15 240°	} Geringe Wirksamkeit. Geringe H_2O -Bildung. Bei Redukt. m. H_2 bei 450° keine Verbesserung
13	1/4 %	"	"	"	13 240°	
14	"	"	nachträgl. trocken zugemischt	"	30 230°	
15	ohne	Asbestmehl 10g auf 10g Fe	nach d. Fällung	Sof. Mischg. H_2 450°	10% 250° 21% 238°	Versch. d. Asbestm. Schneller Abfall der Aktivität
16	1/4 %	"	"	Sof. Mischg. H_2 450°	14% 250° 25% 238°	Versch. d. Asbestm. Schneller Abfall d. Aktivität

die Trägermasse in ungünstigem Sinne auf den Kontakt ein, wobei die Art der Zumischung einen besonderen Einfluß ausübte. Bei Versuch 2 wurde zu dem Kontakt aus Versuch 1, der 58 g flüssige Produkte lieferte, Kieselgur (4 g auf 10 g Eisen) nachträglich trocken zugemischt. Abgesehen von der geringeren Höchstausbente (51 g) benötigte der Kontakt eine Anlaufzeit von 4 Tagen. Dies ist im Hinblick auf das größere Volumen des Kontaktes und die damit verbundene bessere Verteilung der Reaktionswärme verständlich. Außerdem ging die Wirksamkeit im Vergleich zum kieselgurfreien Kontakt schneller zurück. Wird die Kieselgur bereits vor der Fällung des Kontaktes zugesetzt und so eine besonders innige Vermischung herbeigeführt, so erreicht der Kontakt nur eine maximale Kontraktion von 16 %, (Versuch 3) die schon nach weiteren 4 Betriebstagen auf 13 % zurückgeht. Eine vorangehende Reduktion mit H_2 bei 350° änderte an diesem Verhalten nichts (Versuch 4). Der gleiche Kontakt ohne K_2CO_3 -Zusatz (Versuch 5) erlangte bei sofortiger Inbetriebnahme mit Mischgas ebenfalls nur eine Kontraktion von 16 %. Man muss daraus schliessen, daß das Alkali in Gegenwart von Kieselgur seine aktivierenden Eigenschaften verliert. Die beiden nächsten Versuche (6 und 7) zeigen, daß auch Diatomitpulver die Wirksamkeit des Eisen-Kupfer-Kontaktes herabsetzt. Bei den Versuchen 8 - 10 wurde Natrium-Glaspulver auf verschiedene Weise zu einem nicht alkalisierten 5 Fe - 1 Cu - Kontakt zugesetzt. Durch nachträgliche trockene Vermischung (Versuch 8) wurde im Laufe von 5 Tagen eine Kontraktion von 29 % erreicht. Die Höchstausbente beträgt 49 g/cbm Mischgas. Demnach ist die Aktivierung durch Natrium-Glaspulver nicht so ausgeprägt wie durch K_2CO_3 -Zusatz. Erfolgte die Zumischung

des Glaspulvers vor bzw. nach der Fällung (Versuche 9 und 10), so wird nach langer Anlaufzeit in beiden Fällen eine Höchstkontraktion von 26 % und eine Ausbeute von 40 g erzielt. Bei dieser Art des Glaspulverzusatzes ist also die Leistungssteigerung im Vergleich zur trockenen Vermischung nicht so groß. Vergleichsweise wurde der Kontakt ohne Glaspulverzusatz unter denselben Bedingungen geprüft (Versuch 11); seine Höchstausbeute betrug 28 g.

Ein Zusatz von gepulvertem Silica-Gel bewirkte den ähnlichen Effekt wie Kieselgur (Versuche 12 und 13). Sowohl der alkalisierte als auch der nicht alkalisierte Kontakt zeigte nach Zusatz von Silica-Gel auf feuchtem Wege ein gleiches Verhalten. Die Höchstkontraktion von 15 bzw. 13 % wurde auch nach der Reduktion mit H_2 bei 450° nicht verbessert. Bei trockener Zumischung zum alkalisierten Kontakt tritt keine spezifische Wirkung auf (Versuch 14). Durch Behandlung mit H_2 bei 450° wird nur eine vorübergehende Erhöhung der Kontraktion auf 21 bzw. 25 % erreicht.

Tafel 17 enthält noch einige Versuche, bei welchen einige Metalloxyde als Träger angewandt wurden. Obwohl diese Metalloxyde eigentlich nicht als Trägermaterial angesprochen werden können, so soll ihre Wirkung doch an dieser Stelle besprochen werden, da diese Oxyde nicht in Form einer gemeinsamen Fällung mit Eisen und Kupfer angewandt, sondern erst nach der Ausfällung des Eisens und Kupfers eingetragen wurden. Manganoxyd und Zinkoxyd setzen ungefähr in gleicher Weise die Wirksamkeit des alkalisierten und nicht alkalisierten Eisen-Kupfer-Kontaktes herab (Versuche 1 - 4); wobei die alkalisierten Kontakte eine etwas höhere Aktivität besitzen. Al_2O_3 verschlechtert ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Eisen-Kupfer-Kontaktes (Versuche 5 und 6); ein Unterschied in der Aktivität

Tafel 17.

Fällung der Chloride mit Na_2CO_3 .

5 Fe - 1 Cu - Kontakt.

Vers. Nr.	K_2CO_3 -Gehalt	Träger 4 g auf 10g Fe	Art der Zumi- schung	Red. Be- dingungen	Max. Kontr. in %	Verhalten des Kontaktes
1	ohne	MgO	nach d. Fällung zuge- setzt	Sofort Mischgas	12 235°	kein H_2O ; lange Ansteigen d. Wirk- samkeit, MgO wirkt schädigend
2	1/4 %	"	" "	"	20 235°	" " "
3	ohne	ZnO	" "	"	14 235°	keine H_2O -Bildung ZnO wirkt schädigend
4	1/4 %	"	" "	"	22 235°	" " "
5	ohne	KHuf1. Al_2O_3	" "	"	13 235°	Verschlechterung durch Al_2O_3 , kei- ne H_2O -Bildung
6	1/4 %	"	" "	"	13 235°	
7	ohne	KHuf1. Cr_2O_3	" "	"	22 230°	28 g flüssige Produkte
8	1/4 %	"	" "	"	29 230°	51g fl. Prod. } Cr_2O_3 verhält sich fast indifferent
9	ohne	"	trocken zu- gemischt	"	15 230°	27g " }
10	1/4 %	"	" "	"	30 230°	54g " }

des alkalisierten und nicht alkalisierten Kontaktes ist nicht vorhanden. Schließlich wurde noch der Einfluß des Chromoxyds untersucht. Cr_2O_3 verhält sich sowohl bei feuchter als auch trockener Vermischung ziemlich indifferent. Die Ausbeuten mit den alkalisierten und den nicht alkalisierten Kontakten sind von derselben Größenordnung wie bei den Kontakten ohne Cr_2O_3 -Zusatz.

Zusammenfassung läßt sich über den Einfluß des Trägermaterials sagen, daß es bisher nicht gelungen ist, eine Steigerung der Ausbeuten an den hier untersuchten Eisen-Kupfer-Kontakten mit Hilfe von Trägern zu erzielen.

Bahr)

b. Fe - Cu - MnO - Träger - Kontakte aus Ferrisalzen.

Zeitlich parallel mit den vorstehend beschriebenen Fe - Cu - Trägerkontakten wurde der Einfluß eines Trägers ebenfalls bei den Fe - Cu - MnO - Kontakten (aus Ferrisalzen) untersucht. Bei diesen Kontakten wurde stets eine größere Trägermenge als bei den Fe - Cu - Kontakten angewandt, nämlich mindestens soviel, daß die Kontaktmenge und Trägermenge im Verhältnis 1 : 1 stand. Die Menge des zugesetzten Trägers ist, wie bei den Versuchen über die Trägerfällungskontakte noch näher ausgeführt wird, für die Wirkungweise des Kontakts nicht ohne Bedeutung.

1. Trägerzersetzungskontakte.

Bei diesen bereits länger zurückliegenden Versuchen wurde das Trägermaterial zunächst dem durch Zersetzung der Nitrate hergestellten, mit etwa 0,5 % K_2CO_3 alkalisierten Oxydpulver trocken im Verhältnis 1 : 1 zugemischt. Als Träger dienten u.a. Silica-Gel, Kieselgur, gemahlene Stuttgarter Masse usw. Irgend ein Einfluß des Trägers auf die Wirksamkeit des Kontakts war bei dieser Art des Zusatzes eindeutig nicht zu erkennen.

Später wurden Versuche angestellt, bei denen das Trägermaterial den Nitraten vor der Zersetzung zugefügt wurde, wobei die Trägermenge zu der angewandten Fe-, Cu-, MnO-Menge ebenfalls im Verhältnis 1 : 1 stand. Das zur Alkalisierung dienende Alkali (0,5 % K_2CO_3 bez. auf die Metallmenge) wurde vor der Zersetzung der Nitrate zugegeben, hauptsächlich kamen

wiederum Stuttgarter Masse (gekörnt und gemahlen), Silica-Gel und Kieselgur zur Anwendung. Eine Verbesserung gegenüber den damaligen trägerlosen Zersetzungskontakten wurde auch durch diese Methode nicht erzielt. Die mit Stuttgarter Masse oder Silica-Gel hergestellten Kontakte waren etwa ebenso wirksam wie die Kontakte ohne Träger. Eigentümlicherweise bewirkte Kieselgur eine außerordentliche Verschlechterung, es wurde hiermit ein fast unwirksamer Kontakt erhalten.

Die Zersetzungskontakte beider Herstellungsart konnten durch Oxydation mit Luft bei 250° mit oder ohne vorhergehende Extraktion des Paraffins regeneriert werden.

2. Fällungskontakte.

Durch trockenes Vermischen eines alkalisierten Fällungskontakts mit Trägermaterial wie Silica-Gel und Kieselgur wurden (in länger zurückliegenden Versuchen) Kontakte von etwa der gleichen Kontraktionshöhe wie die trägerlosen Fällungskontakte erhalten. Der Vorteil, den diese Art der Fällungskontakte bot, bestand darin, daß bei dem größeren Volumen des Kontakts eine geringere Metallmenge benötigt wurde, allerdings war die Lebensdauer dieser Kontakte entsprechend kürzer.

Ein wesentlich anderes Bild ergab sich, als der Kontakt auf den Träger gefällt wurde. Solange Natronlauge als Fällungsmittel diente, gelang es nicht, zu wirksamen Kontakten zu kommen. Z.B. war ein auf Kieselgur mit NaOH gefällter Kontakt selbst bei 250° praktisch inaktiv. Auch mit Na_2CO_3 und K_2CO_3 wurden bei Verwendung von Kieselgur zunächst sehr wenig wirksame Kontakte erhalten. Bessere Ergebnisse wurden zunächst mit Asbest, Bimsstein, Aluminium-Silicat und gepulvertem Silica-Gel als Trägern erzielt. Die dieses Trägermaterial im Verhältnis 1 : 1 zur Metallmenge enthalten-

den Kontakte erreichten damals bei 240° und 4 Ltr. Mischgas/Std. Höchstkontraktionen von 20 - 28 %.

Die Verwendung von Kieselgur erschien bei den Fe - Fällungskontakten im Gegensatz zu Kobalt und Nickel zunächst ausgeschlossen. Später gelang es, ohne daß die Ursachen des anfänglichen Versagens erkannt wurden, die Kieselgur-Fällungskontakte wesentlich zu verbessern.

Wie in Abschnitt VIII näher beschrieben ist, gelingt es bei den Kieselgurkontakten, die Reaktion teilweise unter Wasserbildung verlaufen zu lassen. Diese Tatsache besitzt im Hinblick auf die dadurch evtl. mögliche Ausbeutesteigerung bei den Fe-Kontakten eine große Bedeutung. Es sind deshalb die Fe - Cu - MnO - Kieselgurkontakte mit verschiedenem Kieselgurgehalt einer eingehenderen (allerdings noch nicht abgeschlossenen) Untersuchung unterzogen worden.

Fe - Cu - MnO - Kieselgur-Fällungskontakte.

Herstellung des Kontakts: Ferrinitrat, Kupfernitrat und Manganonitrat werden in einer dem 60fachen des angewandten Fe-Metalls entsprechenden Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Lösung wird zum beginnenden Sieden erhitzt und hierauf die erforderliche Menge gereinigte Kieselgur eingetragen. In die heiße Nitrat-Kieselgur-Aufschlämmung wird unter häufigem Schütteln eine heiße Na_2CO_3 -Lösung (enthaltend die berechnete Menge + 5 % Überschuß in der 10fachen Gewichtsmenge Wasser) portionsweise zugegeben. - Nach beendeter Ausfällung wird abgesaugt und etwa 6mal mit je einer dem gesamten Fällungsvolumen entsprechenden Wassermenge heiß gewaschen, bis das ablaufende Filtrat nur noch schwach alkalisch ist. Eine zusätzliche Alkalisierung des Kontakts erfolgte nicht. Nachdem der Kontakt auf dem Wasserbad vorgetrocknet ist, wird er im

Trockenschrank bei 105° nachgetrocknet. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, den Kontakt nicht unmittelbar mit Mischgas in Betrieb zu nehmen, sondern ihn wie bei den Kobaltkontakten zunächst im Luftstrom auf Reaktionstemperatur zu erhitzen und erst nach Beendigung der Wasserabgabe auf Mischgas überzugehen.

Infolge des größeren Volumen der Kieselgurkontakte konnte bei den Normalversuchen nicht die bei den trägerlosen Kontakten übliche 10 g Fe entsprechende Kontaktmenge angewandt werden, sondern nur 4 g Fe oder darunter.

1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 1 Kieselgur-Kontakt.

Nach etwa 3 Stdn. trat bei einem 1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 1 Kieselgur - Kontakt (4 g Fe entsprechend) bei 235° die sichtbare Ölbildung ein, die Kontraktion betrug nach 5 1/2 Stdn. 16, nach 22 Stdn. 30 % (Höchstkontraktion). Der Kontakt bildete von Anfang an Wasser. Auf den Unterschied des Kieselgurkontakts zu dem trägerlosen Kontakt gleicher Kontraktion ist in Abschnitt VIII, S. näher eingegangen. Es sei hier nur erwähnt, daß der Kieselgur-Kontakt bei 30 % Kontraktion lediglich 66 % des CO umsetzte, während bei Metallkontakten bei einer Kontraktion von 30 - 32 % bis 88 % des CO umgesetzt wurden. Der Unterschied erklärt sich aus der Wasserbildung der Kieselgur-Kontakte.

Eine Ausbeutebestimmung wurde bei dem 1 : 1 - Kieselgurkontakt bisher nicht vorgenommen, da sich zeigte, daß die Lebensdauer dieses Kontaktes sehr kurz war. Bereits nach 46 Stdn. trat ein Abfall der Kontraktion ein. Nach 70 Stdn. war die Kontraktion bis auf 20 % gesunken.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß sich der 1 : 1 - Kieselgurkontakt nur sehr ungleich reproduzieren ließ. Neben Kontakten ähnlicher Wirksamkeit wie der beschriebene wurden solche erhalten, die eine Kontraktion von nur 15 bis 20 % bei

235° erreichten. Die Ursachen dieses ungleichen Verhaltens konnten bisher nicht festgestellt werden. Es läßt sich vermuten, daß hierbei der Alkaligehalt des Kontakts eine Rolle spielt. Wie erwähnt, erfolgte eine zusätzliche Alkalisierung des Kieselgurkontaktes nicht. Aktivierend wirkt hier offenbar das Restalkali, das auch bei weitgehendem Auswaschen in dem Kieselgurkontakt verbleibt. Diese Restalkalimengen scheinen bei dem 1 : 1 - Kontakt auch bei äußerlich gleichartigen Herstellungsbedingungen zu variieren. Sei es, daß der Alkaligehalt einmal zu hoch, sei es, daß er einmal zu niedrig ausfällt.

Es ist versucht worden, einen derartigen unwirksamen 1 : 1 - Kontakt zu aktivieren, z.B. durch nachträgliches Auskochen mit Wasser, um den evtl. vorhandenen schädlichen Überschuß an Alkali zu entfernen. Eine Verbesserung des Kontakts trat hierdurch nicht ein. Erwähnt muß hierbei allerdings werden, daß es offenbar nicht gelingt, aus einem bereits bei 105° getrockneten Kieselgurkontakt die noch vorhandenen Fällungsalze mit Wasser zu extrahieren, wie folgender Versuch zeigt:

Ein Na_2CO_3 -gefällter 1 : 1 - Kieselgurkontakt wurde nach dem Absaugen auf der Nutsche ohne weiteres Auswaschen im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Der feuchte Niederschlag hatte gegen Lakmus noch stark alkalische Reaktion gezeigt. Nach dem Trocknen wurde der Kontakt längere Zeit mit Wasser ausgekocht, um das restliche Alkali zu entfernen. Weder aber das wässrige Filtrat, noch der Kontakt reagierten jetzt gegen Lakmus merklich alkalisch, ein Zeichen, daß das Restalkali von dem Kontakt (der Kieselgur) nach dem Trocknen sehr festgehalten wurde.

Im Hinblick darauf, daß ein derart unwirksamer 1 : 1 - Kieselgurkontakt zu wenig Alkali enthalten könne, sind derartige, bereits getrocknete Kontakte einer nachträglichen Alkalisierung mit 0,1 % K_2CO_3 (bez. auf den Gesamtkontakt) unterworfen worden. Diese Nachalkalisierung des trocknen Kontakts blieb ohne Wirkung und ebenfalls ein Zusatz von 0,1 % K_2CO_3 zu dem noch feuchten Kontakt vor dem Trocknen.

Eine Herabsetzung der Kieselgurmenge brachte bei den Eisen-Kieselgurkontakten keinen Vorteil.

Ein 1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 0,5 Kieselgur - Kontakt war nur wenig wirksam, er erreichte bei 235° nicht mehr als 11 % Kontraktion. Auffälligerweise war bei diesem Kontakt keine Wasserbildung zu beobachten. Diese Eigentümlichkeit des Trägerkontakts kam bei dem geringen Kieselguranteil noch nicht zum Ausdruck.

1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 2 Kieselgur - Kontakt.

Bessere Ergebnisse als mit den 1 : 1 - Kieselgurkontakten wurden bei den 1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 2 Kieselgurkontakten erzielt. Es gelang hier bei Anwendung von einer nur 4 g Fe entsprechenden Kontaktmenge bei 235° und 4 Ltr./Std. innerhalb 16 Stdn. auf die Höchstkontraktion von 32 % zu kommen. Der Kontakt ergab hierbei 47 g flüssige Produkte/cbm neben 30 g Wasser (einschließlich Feuchtigkeitswasser). Obwohl diese Ausbeute geringer ist als bei dem trägerlosen Fällungskontakt, kann das Ergebnis trotzdem insofern als günstig angesehen werden, weil es erhalten wurde 1) unter Anwendung von nur 4/10 der sonst üblichen Eisenmenge, 2) bei einem wesentlich geringen CO-Gesamtverbrauch. Im vorliegenden Fall wurden insgesamt rund 55 % des angewandten CO verbraucht; bei vollständigem CO-Verbrauch würde sich hieraus eine Ausbeute von

85 g/obm errechnen. Demgegenüber betrug bei einem trägerlosen Kontakt bei einer Ausbeute von 55 g/obm der gesamte CO-Verbrauch rund 90 % des angewandten Kohlenoxyds. Hier würde sich für den vollständigen Umsatz des CO eine Ausbeute von nur 61 g berechnen.

Auch bei 225° wurde mit 1 : 2 - Kontakt noch eine Kontraktion von 20 % bei 4 Ltr./Std. und von 26 % bei 2 Ltr./Std. Gasdurchsatz erreicht. Die Ausbeuten betragen hierbei noch 27 bzw. 36 g/obm.

Durch Anwendung einer größeren Kontaktmenge, 16 g Fe entsprechend, gelang es, mit dem 1 : 2 - Kontakt einerseits die Ausbeute noch zu steigern und andererseits die Reaktionstemperatur herabzusetzen. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Temp. °C	Durchsatz Ltr./Std.	Kontr. %	Flüssige Prod. g/obm
215	4,3	28	35
225	4,1	33	55

Auch diese Ergebnisse können angesichts der geringeren CO-Ausnutzung durch den teilweise wasserbildenden Kontakt als günstig angesehen werden.

Der 1 : 2 - Kieselgurkontakt ließ sich in den meisten Fällen reproduzieren. Die Lebensdauer der bisherigen Kontakte kann noch nicht als ausreichend angesehen werden. Bei einer 4 g Fe entsprechenden Kontaktmenge wurde bei 4 Ltr./Std. Stundendurchsatz bereits nach 120 Stdn. bei 235° ein Nachlassen der Kontraktion beobachtet. Anscheinend ist für die Kieselgurkontakte eine Reaktionstemperatur von 235° zu hoch. Günstigere Ergebnisse wurden bei 225° erzielt, allerdings bei geringerem Umsatz, wenn nur 4 g Fe zur Anwendung kamen.

Über die Regenerierbarkeit des 1 : 2 - Kontakts liegen noch keine Versuche vor.

1(4 Fe - 1 Cu - MnO) : 3 Kieselgur-Kontakt.

Von diesem Kontakt konnten auf der Normalschichtlänge von 30 cm nur 3,3 g Fe untergebracht werden. Der stündliche Gasdurchsatz wurde dementsprechend auf 3 Ltr. herabgesetzt. Der 1 : 3 - Kontakt erreichte hierbei im günstigsten Fall bei 225° eine Kontraktion von 28 % und ergab hierbei 45 g flüssige Produkte/obm. Daneben bildeten sich 40 g Wasser/obm, so daß Wasser und Öl hier im Verhältnis von 1 : 1,1 standen. Bei 235° wurde mit einem weiteren Kontakt der gleichen Zusammensetzung ein schlechteres Ergebnis erhalten, nämlich nur 37 g flüssige Produkte/obm, und zwar deshalb weil die Lebensdauer dieses Kontakts nicht günstig war. Die Kontraktion sank innerhalb 70 Stdn. von 30 auf 26 %.

1(4 Fe - 1 Cu - 1 MnO) : 4 Kieselgur-Kontakt.

Eine weitere Verdünnung des Kieselgurkontaktes auf 1 : 4 erwies sich nicht mehr als günstig. Die Anlaufzeit des Kontakts wurde beträchtlich verlängert. Z.B. gab ein derartiger Kontakt bei einer 2 g Fe entsprechenden Kontaktmenge und 4 Ltr. Durchsatz/Std. bei 235° nach Stdn.

	46	118	142
% Kontr.	5	9	12

 Bei 245° erreichte ein weiterer 1 : 4 - Kontakt 20 % Höchstkontraktion. Ausbeutebestimmungen wurden bei dem 1 : 4 - Kontakt wegen des zu geringen Umsatzes nicht vorgenommen. Außerlich verhielt sich der Kontakt ebenso wie die vorherbeschriebenen Kieselgurkontakte, indem er von vornherein Wasser bildete.

Bei Kieselgurkontakten der Zusammensetzung 1 : 5 und 1 : 8 konnten auf der Normalschichtlänge nur die 1 bzw. 0,5 g Fe entsprechenden Kontaktmengen angewandt werden. Bei 2 Ltr. Stundendurchsatz kamen diese Kontakte auch bei 250°

nicht über eine Kontraktion von 6 % hinaus. Immerhin entstand auch hier noch Öl und Wasser.

Allgemeine Beobachtungen an den Kieselgur-Fällungskontakten.

Wie aus dem Vorangehenden hervorgeht, bieten die Kieselgurkontakte, wenn auch bisher nur theoretisch, die Möglichkeit, die Ausbeute an flüssigen Produkten zu erhöhen, da bei ihnen nicht ein derart großer Teil des Kohlenoxyds durch die Kohlensäurebildung verloren geht wie bei den trägerlosen Pulverkontakten. Der praktischen Verwirklichung dieses Ziels stehen einstweilen noch zwei hindernde Eigenschaften der bisher untersuchten Kieselgurkontakte im Wege, nämlich die unzureichende Aktivität und die verhältnismäßig geringe Lebensdauer dieser Katalysatoren.

Es ist auf verschiedenen Wegen versucht worden, die Leistungsfähigkeit der Kieselgurkontakte zu steigern. In erster Linie wurde der Einfluß eines nachträglichen Alkalizusatzes zu den Kontakten untersucht. Die Kontakte erreichten, wie erwähnt, auch ohne Alkalizusatz Kontraktionen bis zu 30 %, also zahlenmäßig ebensoviel wie die trägerlosen Kontakte; der Kohlenoxydumsatz war jedoch bei der Trägerkontakten, bedingt durch die Wasserbildung, wesentlich geringer.

Eine Reihe dahin angestellter Versuche ergab, daß sich die Wirksamkeit eines Trägerkontakts, der etwa 30 % Kontraktion ergab, durch einen nachträglichen Alkalizusatz nicht mehr weiter steigern ließ. Wurde das Alkali (K_2CO_3) in größerer Menge (1 %) dem bereits bei 105° getrockneten Kontakt unter Aufschlännen zugefügt, so war dies in einigen Fällen sogar von schädlicher Wirkung und führte zu Kontakten mit geringerer Kontraktion. Kleinere Zusätze blieben ohne Einfluß. Wurde das Alkali dem noch feuchten Kontakt nach der Fällung zugefügt, so blieben Zusätze von 0,1 - 0,2 % ohne

erkennbare Wirkung. Bei Zusätzen von 0,5 - 1 % war festzustellen, daß dadurch die Reaktion in die Richtung einer vermehrten Kohlendioxidbildung gelenkt wurde.

Besonders auffällig war dies bei Kontakten, die mit Ammonkarbonat gefüllt waren. Die gemeinsam oder getrennt gefällten Ammonkarbonat-Kieselgur-Kontakte der Zusammensetzung 1 : 1 bis 1 : 2 waren ohne Alkalizusatz nur mittel wirksam. Sie erreichten bei 235° und 4 Ltr. Durchsatz/Std. eine Kontraktion von etwa 15 - 20 %. Wurden diesen Kontakten Alkali zugefügt, so ließ sich beobachten, daß die Wasserbildung mit der Menge des zugefügten Alkalis zurückging, bei etwa 0,5 - 1,0 %igen K_2CO_3 -Zusatz hörte die sichtbare Wasserbildung vollkommen auf.

Es ist weiterhin versucht worden, das Mischgas am Eisen-Kieselgur-Kontakt in einmaligem Gang dadurch weiter auszunutzen, daß in entsprechend weiteren oder längeren Kontaktrohren größere Kontaktmengen und längere Kontaktschichten angewandt wurden. Auf der anderen Seite wurde versucht, den Umsatz dadurch zu erhöhen, daß mit geringeren Gasdurchsätzen bei normaler Schichtlänge gearbeitet wurde. Eine merkliche Erhöhung der Kontraktion wurde hierdurch in keinem Fall erzielt. Die Höchstkontraktion, die mit Kieselgurkontakten auf diese Weise erreicht wurde, betrug 37 %. Die nähere Untersuchung ließ dann erkennen, weshalb eine weitere Steigerung der Kontraktion nicht mehr möglich war. Es zeigte sich, daß das Kohlenoxyd unter den genannten Bedingungen zwar weitgehend umgesetzt wurde, jedoch nicht unter gesteigerter Wasser-, sondern zunehmender Kohlendioxidbildung, so daß sich der Trägerkontakt in seinem Verhalten mit zunehmendem Umsatz des Kohlenoxyds zunehmend dem trägerlosen Metallkontakt anglich.

In Abschnitt VIII, S. 114 sind die Umsatzverhältnisse an einem Kieselgurkontakt mit zunehmender Schichtlänge näher beschrieben worden. Der dort beschriebene Versuch zeigte auch, daß das in den ersten Schichten des Kontakts entstehende Wasser an den folgenden mit Kohlenoxyd nach der Wassergasgleichung wieder umgesetzt wurde.

Trotz der genannten Schwierigkeiten kann der Ansicht Ausdruck gegeben werden, daß bei einer Fortsetzung der Versuche über die Benzinsynthese am Eisenkontakt die Kieselgur-Kontakte oder Trägerkontakte ähnlicher Art am ersten dazu berufen erscheinen, über die bisherigen Ausbeutegrenzen von durchschnittlich 55 g flüssige Produkte/cbm hinauszukommen.

(Bahr)

VII. Reaktionsverlauf am Eisenkontakt.

Zwischen den (trägerlosen) Eisenkontakten und Kobaltkontakten der Bessinsynthese besteht der auffällige Unterschied, dass der Sauerstoff des Kohlenoxyds bei der Synthese am Eisenkontakt überwiegend in Kohlensäure überführt wird, während bei dem Kobaltkontakt (ebenso wie beim Nickelkontakt) praktisch nur Wasser gebildet wird. Der Reaktionsverlauf der Kohlenoxyd-
reduktion folgt bei Kobalt der schematischen Gleichung



während er bei Eisen vorwiegend durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann. Diese Gleichung würde besagen, dass am Eisenkontakt auf je ein Molekül Kohlenwasserstoff ein Molekül Kohlendioxyd entsteht, d. h. dass am Eisenkontakt nur die Hälfte des angewandten Kohlenoxyds in synthetische Produkte irgendwelcher Art überführt werden kann. Wie erwähnt, verläuft die Reaktion am Eisenkontakt jedoch nicht ausschließlich nach der oben angegebenen Gleichung, sondern es bildet sich auch hier, abhängig von den Versuchsbedingungen, in kleinerem oder grösserem Umfang Wasser. Allgemein kann gesagt werden, dass am Eisenkontakt ein um so grösserer Teil des Kohlenoxydsauerstoffs in Wasser überführt wird,

1. je höher die Versuchstemperatur liegt,
2. je wasserstoffreicher das Ausgangsgas ist,
3. je länger die Kontaktschicht bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit gewählt wird, bzw. je geringere Durchsatzgeschwindigkeiten des Gases bei einer gegebenen Schichtlänge des Kontakts angewandt werden.

Zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Verhaltens von Eisen-

und Kobaltkontakten ist in Tafel 18 ein Fe-Ca-MnO-Kontakt mit einem Kobalt-Mangan- und Kobalt-Thorium-Kontakt hinsichtlich der Gasumsetzung verglichen.

Der Umsatz der einzelnen Gasbestandteile wurde hierbei in folgender Weise berechnet: Der jeweilige Kohlenoxydumsatz zu Kohlendioxyd ergibt sich aus der Analyse des Reaktionsgases unter Berücksichtigung der Kontraktion, desgleichen der Prozentanteil des nichtumgesetzten Kohlenoxyds. Aus der Differenz beider Größen gegen Hundert errechnet sich der für die Synthese verbrauchte Prozentanteil des Kohlenoxyds. Dieser umfasst die gesamten synthetischen Produkte, einschließlich des im Kontakt verbleibenden Paraffins und auch des Kohlenoxydkohlenstoffs, der sich in carbidischer oder etwa in elementarer Form im Kontakt abscheidet. Um den Umsatz des in Form des Kohlenoxyds angewandten Sauerstoffs zu Wasser zu ermitteln, wurde zunächst berechnet, wieviel Prozent des Kohlenoxydsauerstoffs als Kohlendioxyd wiedererhalten wurden. Aus der Differenz dieses Wertes gegen Hundert ergibt sich der in Wasser überführte Prozentanteil des Sauerstoffs (einschließlich der etwa gebildeten sauerstoffhaltigen Syntheseprodukte). Obwohl die hier ausgeführte Art der Berechnung des Gasumsatzes naturgemäss manche Fehler (s.B. der Kontraktionsmessung und der Gasanalyse) in sich einschliesst, so hat sie sich doch als ausreichend genau erwiesen, um sich ein ungefähres Bild über den Verlauf der Gasumsetzung zu verschaffen.

Tafel 18. Vergleich der Gaszusammensetzung (Mischgas) bei einem Fe-Cu-MnO₂- einem Kobalt-Mangan(15 %)- u. einem Kobalt-Thorium(18 %)-Kontakt, 1)

	Fe-Cu-MnO + 1% K ₂ CO ₃	Fe-Cu-MnO + 1% K ₂ CO ₃	Kobalt-Mangan	Kobalt-Thorium
Temp. °C	220	220	195	190
l/Stde.	4,4	2,2	4	4
Kontr. %	30	36	70	70
CO-Umsatz %				
zu CO ₂	43,4	40,5	1,1	1,6
unv. CO	7,2	6,5	15,6	12,3
Synthese (Diff.)	49,4	53,0	84,4	87,7
O₂-Umsatz %				
zu H ₂ O	6,0	12,5	83,3	86,1
flüss. Prod.				
g/obm	50,0	49,0	98,7	94,5
Reaktionswasser				
cm/obm 2)	16	28	-	-

- 1) Fe-Cu-MnO (4 : 1 : 1) + 1 % K₂CO₃, mit NaOH aus den Nitraten gefällt. Die Angaben über die Kobaltkontakte (aus den Nitraten mit Soda gefällt) wurden aus den Versuchsberichten (1932) Dr. H. K o c h ' s entnommen.
- 2) einschließlich des Feuchtigkeitwassers des nichtgetrockneten Ausgangsgases. Der Wassergehalt des Ausgangsgases betrug 8 - 12 cm/obm.

Der Vergleich der beiden Kontaktarten in Tafel 18 lässt erkennen, dass bei den Kobaltkontakten praktisch keine Kohlen-

säure gebildet wird, der gesamte Sauerstoff des Kohlenoxyds wird hier zu Wasser umgesetzt. Demgegenüber entsteht bei dem Eisenkontakt ein beträchtlicher Teil Kohlendoxyd; es wird bei den hier aufgeführten Versuchen nur etwa die Hälfte des angewandten Kohlenoxyds für die Synthese verbraucht. Nur etwa 6 - 12 % des Kohlenoxydsauerstoffs gehen bei den hier verwendeten Eisenkontakten der Rechnung nach in Wasser über. Der Vergleich von Spalte 1 und 2 lässt erkennen, dass sich der Wasseranteil, bei Herabsetzung des Durchsatzes auf die Hälfte, etwa auf das Doppelte erhöht, dementsprechend nimmt die Menge an "Reaktionwasser" von 16 auf 28 ccm/cbm zu. Infolge der starken Kohlensäurebildung werden bei dem Eisenkontakt nur etwa halb so grosse Ausbeuten an flüssigen Produkten erzielt wie bei den beiden aufgeführten Kobaltkontakten.

In diesem verschiedenen Reaktionsweg der überwiegenden CO₂- bzw. H₂O - Bildung liegt einer der Hauptunterschiede zwischen Eisen- und Kobaltkontakten. Es werden hierdurch, wie erwähnt, die wesentlich geringeren Ausbeuten am Eisenkontakt bedingt, und es ergeben sich weiterhin hinsichtlich der möglichen Gasumsetzung bei beiden Kontaktarten sehr verschiedene Verhältnisse, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Bei dem in Tafel 18 aufgeführten Co-Mn-Kontakt hatte das Reaktionsgas bei 70 % Kontraktion folgende Zusammensetzung:

CO ₂	skW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
10,8	3,2	0,0	13,6	32,8	16,2	1,56	23,4 %

Wie man sieht, hat der Kontakt CO und H₂ etwa im Verhältnis 1 : 2, d. h. in dem ursprünglichen Verhältnis des Mischgases aufgearbeitet, das CO : H₂ - Verhältnis des Reaktionsgases

beträgt noch 1 : 2,4 . Theoretisch besteht hier noch die Möglichkeit, das Reaktionsgas nach Herausnahme der Kohlenwasserstoffe zur vollständigeren Umsetzung des Kohlenoxyds noch einmal am Kontakt umzusetzen, (sofern man nicht, wie es bei den Kobaltkontakten ohne weiteres möglich ist, das gesamte Kohlenoxyd in einem Arbeitsgang zur Umsetzung bringt.)

Ein wesentlich anderes Bild zeigen die Reaktionsgasanalysen des Eisenkontakts. So ergab der in Tafel 18 genannte Kontakt bei 220° und 30 % Kontraktion ein Reaktionsgas folgender Zusammensetzung:

CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
21,8	0,7	0,3	3,2	59,8	5,4	1,72	9,8 %

Hier war das Kohlenoxyd zu insgesamt 93 % (bis auf 3,2 % im Endgas) umgesetzt worden, jedoch nicht im Verhältnis 1 : 2 zum Wasserstoff, sondern, infolge der gleichzeitigen CO₂-Bildung in wesentlich stärkerem Maß, so dass das Endgas ein CO : H₂ - Verhältnis von nur noch etwa 1 : 18 aufweist.

Weiterhin sei ein Versuch aufgeführt, bei dem (infolge der angewandten niedrigen Reaktionstemperatur von 210°) ein etwas grösserer Teil des Kohlenoxyds nicht umgesetzt wurde. Bei diesem Versuch (Tafel 19, Nr. 2) wurde folgende Endgasanalyse bei 26 % Kontraktion erhalten:

CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
18,2	0,3	0,2	9,0	59,8	2,5	2,75	10,0 %

Die Analyse lässt erkennen, dass die Verschiebung des CO₂ : H₂-Verhältnisses im Endgas dieses Kontakts (bei etwa 78 % igem Umsatz des angewandten Kohlenoxyds) beträchtlich ist, das Ver-

hältnis beträgt nur noch 1 : 6,6.

Der folgende Versuch zeigt schließlich, dass sich diese Verschiebung des CO : H₂-Verhältnisses bereits in den ersten Stadien der Reaktion bemerkbar machte. Ein Fe-Cu-MnO-Kontakt wurde durch entsprechende Erhöhung des Durchsatzes auf eine Kontraktion von 10 % bei 220° eingestellt. Das Reaktionsgas zeigte dann folgende Zusammensetzung:

CO ₂	nKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
8,1	0,0	0,4	21,4	60,1	2,8	1,43	7,2 %

Obwohl das Kohlenoxyd hier nur zu 26,5 % umgesetzt worden war, hatte sich das CO₂ : H₂-Verhältnis im Reaktionsgas von 1 : 2 (Mischgas) bereits auf 1 : 2,8 verschoben.

Im Gegensatz zum Kobalt-Kontakt, bei dem, wie erwähnt, Kohlenoxyd und Wasserstoff ungefähr im Verhältnis 1 : 2 verbraucht werden, so dass dem Kontakt über seine ganze Schichtlänge hin annähernd ein in Bezug auf das CO : H₂-Verhältnis gleichbleibendes Gas zur Verfügung steht, verschiebt sich also beim Eisenkontakt die Gasszusammensetzung schon im Bereich niedriger Kontraktionen und ändert sich um so mehr, je weiter der Umsatz ansteigt. Bei einem Eisenkontakt erhalten demnach nur die ersten Zonen des Kontakts ein Gas der ursprünglichen CO : H₂-Zusammensetzung, die weiteren ein zunehmend wasserstoffreicheres und kohlenoxydärmeres Gas. Für die Umsetzung eines derartigen Gases zu flüssigen Produkten müssen offenbar andere Reaktionsbedingungen z. B. der Temperatur eingehalten werden, als für das ursprüngliche Mischgas.

Im Hinblick auf den unverhältnismässig hohen CO-Verbrauch des Fe-Kontakts musste man zweckmässig der Gleichung $2 \text{CO} + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_2$ entsprechend ein umgekehrtes Mischgas mit einem

CO : H₂ - Verhältnis von 2 : 1 verwenden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Wirksamkeit der Fe-Kontakte bei Anwendung eines derartigen Gases ausserordentlich rasch nachlässt und auch durch Herabsetzung der Durchsatzgeschwindigkeit nicht aufrecht erhalten werden kann. Bereits bei der Verwendung von Wassergas macht sich dieses starke Abfallen der Aktivität des Fe-Kontakts bemerkbar. Die erwähnte Verschiebung des CO : H₂-Verhältnisses bringt es mit sich, dass beim Eisenkontakt nicht ohne weiteres die Möglichkeit besteht, ein unvollständig umgesetztes Reaktionsgas durch erneutes Überleiten über den Kontakt zu flüssigen Produkten aufzuarbeiten.

Im folgenden wird abschliessend eine Zusammenstellung von Reaktionsgasanalysen gegeben, wie sie an einem Fe-Cu-MnO -Kontakt im Temperaturbereich 190 - 230° erhalten wurden. Um ein Arbeiten bei Temperaturen von 190° zu ermöglichen, wurde für diesen Versuch eine grössere Kontaktmenge angewandt, die 120 g Fe-Cu-MnO entsprach. Die Analysen lassen erkennen, wie sich verhältnismässig unabhängig von der Versuchstemperatur Wasserstoff und Kohlendioxyd im Endgas anreichern.

Temp. °C	Durchsatz l/Stde.	Kontr. %	CO ₂	KW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
190	1,5	20	14,8	0,5	0,2	12,8	61,5	1,5	2,33	8,8
200	2,7	24	19,8	0,2	0,2	6,8	61,1	2,5	2,20	9,4
220	3,9	32	22,4	0,3	0,1	1,7	60,0	6,6	2,55	8,9
230	4,6	33	21,6	0,6	0,2	1,9	55,4	10,5	1,46	9,8

(Bale)

84
VIII. Versuche über die Wasserbildung an Eisenkontakten.

Wie in Abschnitt VII ausgeführt wurde, werden die, verglichen mit dem Kobaltkontakt, geringeren Ausbeuten an Eisen im wesentlichen dadurch bedingt, dass die Reaktion vorwiegend unter Bildung von Kohlensäure und nicht von Wasser verläuft. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass auch am Eisenkontakt unter bestimmten Bedingungen die Bildung von Wasser beobachtet wird. In Verfolgung dieser Beobachtungen ist in den im folgenden beschriebenen vier Versuchereihen untersucht worden, ob sich durch besondere Massnahmen die Kohlensäurebildung am Eisenkontakt verhindern oder wenigstens zurückdrängen lässt, so dass eine höhere Ausbeute an flüssigen Produkten erhalten werden kann. Es wurde hierbei untersucht:

1. Der Einfluss der Gasszusammensetzung (des CO : H₂-Verhältnisses) auf die Kohlendioxyd- und Wasserbildung.
2. Der Einfluss des Alkaligehalts auf die Kohlendioxydbildung des Eisenkontakts.
3. Die Kohlendioxydbildung am Eisenkontakt bei Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Ausgangsgases.
4. Die Kohlendioxyd- und Wasserbildung an Eisenträgerkontakten.

1. Der Einfluss der Gasszusammensetzung (CO : H₂-Verh.) auf die Kohlendioxyd- und Wasserbildung.

Bei den folgenden Versuchen wurden Fe-Cu-MnO (4 : 1 : 1) + 1 % K₂CO₃-Kontakte verwendet, die aus den Nitraten durch Fällen mit Natronlauge hergestellt worden waren, wie es sich nach dem Stand der damaligen Versuche als am günstigsten erwiesen hatte. Der verhältnismässig hohe Alkalizusatz von 1 % hatte bei den NaOH-gefällten Kontakten eine vorteilhafte Wirkung gehabt. (Später wurden mit Soda gefällte Kontakte als

günstiger erkannt. Bei diesen Kontakten darf nur eine schwache Alkalisierung mit etwa 0,1 - 0,2 % K_2CO_3 angewandt werden.

Versuche mit Mischgas.

Das verwendete Mischgas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	SKW	O_2	CO	H_2	CH_4 -KW	C-Zahl	N_2
2,2	0,0	0,0	30,6	53,1	1,5	—	7,6 %

$CO : H_2$ verhielt sich hier wie 1 : 1,9.

Es wurde zunächst untersucht, welchen Einfluss die Versuchstemperatur auf die Art des Kohlenoxydumsatzes im Mischgas ausübte. Um die Versuche lange ausdehnen und die Temperatur und Gangeschwindigkeit in weiten Grenzen verändern zu können, wurde eine verhältnismässig grosse Kontaktmenge (120 g = 80 g Fe) angewandt. Die Ergebnisse der Versuchreihe sind in Tafel 19 zusammengestellt, geordnet nach steigenden Versuchstemperaturen. Die Tafel lässt zunächst erkennen, dass bei den niedrigen Temperaturen von 200 und 210° ein verhältnismässig grosser Anteil des Kohlenoxyds umgesetzt blieb, dadurch bedingt, dass die Eisenkontakte in diesem Temperaturbereich nur noch geringe Wirksamkeit zeigen. Hiersu sei auch noch bemerkt, dass es nach den bisherigen Erfahrungen nicht gelingt, einen Eisenkontakt bei etwa 200 oder 210° selbst innerhalb Versuchszeiten von 30 - 60 Stdn. in Gang zu bringen. Die Kontakte wurden zunächst bei 220 - 230° auf 20 - 25 % Kontraktion gebracht und hierauf die Temperatur gesenkt. Die Tafel zeigt nun, wie mit steigender Versuchstemperatur der zu Kohlendioxyd umgesetzte Anteil des Kohlenoxyds gegenüber dem für die Synthese verbrauchten abnimmt. Bei 200 und 210° ist der CO_2 -Anteil und der Synthesean-

teil zahlenmässig gleich. Bei diesen Temperaturen schied sich auch noch kein Wasser ab, der Sauerstoff des Kohlenoxyds wurde praktisch vollständig in Kohlendioxyd überführt. Bei 220° stieg der Syntheseanteil des Kohlenoxyds um 6 %, bei 230° um 10 % und bei 240° um etwa 21 % über den CO₂-Anteil. Dem entsprechend bildete sich neben dem Öl eine zunehmende Menge von Reaktionswasser. Die waagerechte Spalte über den Sauerstoffumsatz gibt an, welcher Anteil des Kohlenoxydsauerstoffs bei den verschiedenen Temperaturen zu Wasser umgesetzt wurde. Versuch 6 und 7 lassen den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit erkennen. Bei 9,8 l stündlichem Durchsatzes wurden bei 240° rund 40 % des Kohlenoxyds in Kohlensäure überführt, 54 % wurden für die Synthese verbraucht. Bei 1,6 l Durchsatz ist etwa ein Drittel des Kohlenoxyds in Kohlensäure übergegangen, und der Syntheseanteil auf 60 % gestiegen. Obwohl man, wie die Tafel zeigt, mit steigender Temperatur nicht nur das Kohlenoxyd zunehmend vollständiger verbraucht wird, sondern auch der sich für die Synthese errechnende Anteil gegenüber dem CO₂-Anteil zunimmt, lässt sich eine entsprechende Erhöhung der Ausbeute an flüssigen Produkten nicht feststellen. Dies wird z. B. bei dem Vergleich der Versuche 3 und 5 deutlich. Bei Versuch 3 wurden 49 %, bei Versuch 5 59 % des Kohlenoxyds für die Synthese verbraucht. Trotzdem war die Ausbeute an flüssigen Produkten bei beiden Versuchen mit 50 bzw. 49,5 g/obm praktisch gleich.

Tafel 19, Einfluss der Temperatur auf den CO-Umsatz (Mischgas)
an Fe-Cu-MnO + 1 % K₂CO₃.

	1	2	3	4	5	6	7
Temp. °C	200	210	220	230	240	240	240
Betriebsstdn.	263	191	436	602	741	864	858
l/Stde.	2,7	4,0	4,4	4,6	3,4	9,8	1,6
Kontr. %	24	26	30	32	36	30	38
CO-Umsatz %							
zu CO ₂	41,8	38,6	43,4	41,8	37,7	39,4	35,5
unv. CO	17,0	22,1	7,2	6,5	3,8	6,5	4,5
Synthese (Diff.)	41,2	39,3	49,4	51,7	58,5	54,1	60,2
O₂-Umsatz %							
zu H ₂ O	0,6	0,7	6,0	9,9	20,8	14,7	24,7
Reaktionswasser 1)							
ccm/cbm	12,3	10,7	16,4	26,5	42,9	26,7	n. b.
f) ges. Prod.							
g/cbm	22,7	29,6	50,0	49,7	49,5	n. b.	n. b.
ber. theoret. Ausbeute							
g CH ₂ /cbm	73,5	69,4	87,5	92	99,8	92,2	102,7
Reaktionsgas							
CH ₄ -Gehalt %	2,6	2,5	5,4	10,5	10,9	8,1	14,3
C-Zahl	2,20	2,75	1,72	1,46	1,37	1,34	1,46

1) einschließlich des Feuchtigkeitswassers.

Berechnet man aus dem insgesamt für die Synthese umgesetzten Kohlenoxydanteil die " theoretische Ausbeute " an Gesamt-

syntheseprodukten (gasförmigen bis festen) in g CH_2/cbm und vergleicht diese berechneten Ausbeuten mit den an flüssigen Produkten erhaltenen, so ergibt sich aus der Differenz, welche Mengen an gasförmigen und sonstigen (bei der Ausbeutebestimmung der flüssigen Produkte nicht erfassten) Syntheseprodukten entstanden sein müssen. Wie die Tafel zeigt, errechnen sich für die Versuchstemperaturen 200 und 210° verhältnismässig grosse Mengen von ausser den flüssigen Produkten gebildeten Syntheseprodukten, nämlich bei 200° rund 51 g, bei 210° 40 g/cbm. Da das Reaktionsgas bei diesen Versuchen nur einen verhältnismässig geringen CH_4 -Kohlenwasserstoffgehalt aufwies, darf man vielleicht annehmen, dass bei den niedrigen Temperaturen eine grössere Paraffinmenge im Kontakt verblieben ist. Bei den folgenden Versuchen im Temperaturbereich 220 - 249° beobachtet man einen zunehmenden Gehalt des Reaktionsgases an CH_4 -Kohlenwasserstoffen, deren O-Zahl mit steigender Temperatur sinkt. Die Differenz zwischen der berechneten Ausbeute und der gefundenen an flüssigen Produkten ist hier offenbar zum grössten Teil auf die zunehmende Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, sei es Gasol oder Methan, zurückzuführen. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt nochmals den erwähnten Versuch 3 und 5, so ergibt sich, dass bei Versuch 3 ausser den flüssigen Produkten 37 g, bei Versuch 5 50 g/cbm andersartige Syntheseprodukte der Rechnung nach entstanden sind. Die Analysen des Reaktionsgases zeigen, dass bei Versuch 5 annähernd die doppelte Menge an CH_4 -KW entstanden ist wie bei Versuch 3. Die durch die Erhöhung der Temperatur bewirkte vollständigere und zugunsten des Synthesanteils angestiegene Kohlenoxydumsetzung bringt offenbar eine Erhöhung der Ausbeute an flüssigen Produkten nicht mit sich, sondern vermehrt nur den Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Im einzelnen sei noch auf Versuch 6 und 7 der Tafel verwiesen, aus denen der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Art des Umsatzes bei 240° hervorgeht. Man erkennt, dass bei Herabsetzung des stündlichen Durchsatzes von 9,8 auf 1,6 l die Kontraktion von 30 auf 38 % steigt, wobei 60 % des Kohlenoxyds für die Synthese verbraucht werden. Hieraus würde sich eine theoretische Ausbeute von 103 g CH_2/ohm errechnen. Eine Ausbeutebestimmung wurde hier nicht vorgenommen, man erkennt aber bereits aus der Gasanalyse, dass bei diesem geringen Gasdurchsatz ein hoher Anteil gasförmiger Kohlenwasserstoffe entstanden ist (14,3 % $\text{CH}_4\text{-KW}$).

Aus einer weiteren, im folgenden aufgeführten Versuchsreihe geht hervor, dass sich auch bei noch weiter herabgesetzten Versuchstemperaturen die Benzinbildung am Eisenkontakt überwiegend unter Kohlendioxydbildung abspielt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Tafel 20 aufgeführt. Um die Versuchstemperatur weitgehend erniedrigen zu können, wurde bei diesem Versuch ein mit 5 % K_2CO_3 versetzter Fe-Cu-MnO-Kontakt verwendet (90 g = 60 g Fe). Der Kontakt wurde zunächst bei 220° in Betrieb genommen, hierauf wurde die Temperatur allmählich gesenkt. Die niedrigste Versuchstemperatur betrug 170° . Es liess sich bei dieser Temperatur und einem Durchsatz von etwa 1 l/Stde. allerdings nur noch eine Kontraktion von 11 % erzielen. Wegen der geringen Durchsätze wurde von einer Ausbeutebestimmung abgesehen und lediglich die Art der Gasumsetzung verfolgt.

Tafel 20. CO-Umsatz (Mischgas) an Fe-Cu-MnO + 5 % K₂CO₃ bei niedrigen Temperaturen.

	1	2	3	4
Temp. °C	220	200	190	170
Betriebsstn.	41	48	140	185
l/Stde.	4,0	4,1	1,2	1,1
Kontr. %	51	22,1	22,8	10,8
CO-Umsatz %				
zu CO ₂	44,5	37,6	44,0	19,8
unv. CO	6,2	23,8	10,6	61,0
Synthese (Diff.)	48,3	38,6	45,4	19,7
O₂-Umsatz %				
zu H ₂ O	4,8	1,0	1,4	0,4
zu CO ₂	89,0	75,2	88,0	38,6

Die Tafel 20 lässt erkennen, was auch schon aus den früheren Versuchen hervorgeht, dass im Bereich der niedrigeren Reaktions-temperaturen die Reaktion praktisch nur noch unter Kohlensäurebildung vor sich ging. So ist z. B. bei 170° der zu CO₂ umgesetzte CO-Anteil dem Syntheseanteil zahlenmässig gleich, dasselbe ist praktisch auch noch bei 190 und 200° der Fall und erst bei 220° beginnt der Syntheseanteil zu überwiegen. Erst bei dieser Temperatur verlief die Reaktion unter Bildung geringer Wassermengen. Man hätte annehmen können, dass der Unterschied in dem Reaktionsweg bei Eisen- und Kobaltkontakten durch die

höherliegende Reaktionstemperatur der Eisenkontakte bedingt wurde. Die oben geschilderten Versuche zeigen aber, dass der untersuchte Eisenkontakt in dem Reaktionstemperaturbereich der Kobaltkontakte nicht zunehmend Wasser bildete, sondern im Gegenteil um so ausschließlicher unter Kohlensäurebildung reagierte, je niedriger die Versuchstemperatur lag.

Versuche mit wasserstoffreichem Gas.

Bei den folgenden Versuchen wurde anstelle des Mischgases ein wasserstoffreicheres Gas verwendet, um festzustellen, ob durch Anwendung eines grösseren Wasserstoffüberschusses die Kohlensäurebildung zurückgedrängt werden kann. Das verwendete Gas hatte ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von 1 : 4,2. Die theoretische Ausbeute an flüss. Produkten würde sich zu 108 g CH_2/cbm errechnen. Die Zusammensetzung des Gases war folgende:

CO_2	KW	O_2	CO	H_2	CH_4 -KW	C-Zahl	N_2
0,0	0,0	0,0	18,6	79,2	—	—	2,2 %

Die angewandte Kontaktmenge betrug 60 g = 40 g Fe.

Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 21, nach steigenden Versuchstemperaturen geordnet, aufgeführt.

Tafel 21. CO-Umsatz bei Verwendung von wasserstoffreichem Gas
(CO : H₂ = 1 : 4,2) an Fe-Cu-MnO + 1 % K₂CO₃

	1	2	3	4	5
Temp. °C	200	210	220	230	240
Betriebsdtn.	593	473	353	113	287
l/Stde.	4,0	4,1	3,9	3,7	7,9
Kontr. %	19,7	20,6	23,1	25,0	22,7
CO-Umsatz %					
zu CO ₂	32,8	45,1	41,4	42,5	41,4
unv. CO	28,0	3,8	6,5	7,5	7,0
Synthese (Diff.)	39,2	51,1	52,1	50,0	51,6
O₂-Umsatz %					
zu H ₂ O	6,4	6,0	10,7	7,5	10,2
Reaktionswasser					
ccm/cbm 1)	16,6	24,1	28,3	25,4	28,8
flüss. Prod.					
g/cbm	16,2	35,1	35,9	29,9	29,3
ber. theor. Ausbeute					
g CH ₂ /cbm	42,6	55,5	56,5	54,0	56,0
Reaktionsgas					
CH ₄ -KW %	3,5	2,2	1,3	2,6	1,9
C-Zahl	1,0	2,27	2,08	1,65	1,89

1) einschließlich Feuchtigkeit.

Ganz allgemein zeigt Tafel 21, dass beim Arbeiten mit wasserstoffreichem Gas keine günstigeren Ergebnisse hinsichtlich de.

CO_2 -Unterdrückung erzielt wurden als mit Mischgas. Zwar wird bei Anwendung des wasserstoffreichen Gases bereits bei 210 und auch schon 200° nicht mehr nur Kohlensäure gebildet, sondern es entsteht zu einem geringen Teil auch schon Wasser, jedoch verläuft auch bei höheren Temperaturen wie 230 und 240° die Reaktion noch vorwiegend über Kohlendioxyd. Ein Vergleich mit Tafel 19 (Mischgasversuche) scheint sogar erkennen zu lassen, dass das Arbeiten mit wasserstoffreichem Gas hinsichtlich der Wasserbildung bei höheren Temperaturen gegenüber Mischgas keinen Vorteil bringt.

Im übrigen weisen auch die Ergebnisse der Tafel 21 darauf hin, dass bei Verwendung von wasserstoffreichem Gas neben den flüssigen Produkten ein verhältnismässig hoher Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen entstanden sein muss, wie sich aus dem Vergleich der " berechneten theoretischen Ausbeute " und der gefundenen Ausbeute an flüssigen Produkten ergibt. Es fällt auch hier wiederum auf, dass bei niedriger Temperatur (200°) eine beträchtliche Differenz zwischen beiden Werten besteht.

Im ganzen lassen sich die Versuche dahin zusammenfassen, dass bei Verwendung des wasserstoffreichen Gases kein wesentlich höherer Umwandlungsgrad des Kohlenoxyds in flüssigen Prod. erzielt wurde als mit Mischgas. Mit Mischgas von 30 % Kohlenoxyd wurden (vgl. Tafel 19) durchschnittlich 50 g flüss. Prod./obm erhalten. Dies entspricht, auf CO_2 bezogen, einem Verflüssigungsgrad von 57 %. Mit dem verwendeten wasserstoffreichen Gas (18,6 % CO) betragen die Ausbeuten 35 - 36 g/obm, das entspricht 65 - 66 % Verflüssigung, bezogen auf CO_2 .

Im einzelnen sei noch auf die Höhe der Kontraktion hingewiesen, die sich mit dem verwendeten wasserstoffreichen Gas

erzielen liess. Sie betrug im Durchschnitt 20 - 25 %, d. h. sie lag zahlenmässig etwa 2 - 5 % über dem Kohlenoxydgehalt des Ausgangsgases. Ähnlich waren die Verhältnisse beim Mischgas gewesen. Hier wurden durchschnittliche Höchstkontraktionen von 30 - 35 % gemessen bei einem Kohlenoxydgehalt des Ausgangsgases von 28 - 30 %.

Zu erwähnen ist noch, dass der Eisenkontakt mit dem wasserstoffreichen Gas wesentlich langsamer in Gang kam als mit Mischgas.

Die Versuche mit wasserstoffreichem Gas wurden mit einem weiteren Fe-Cu-MnO + 1 % K_2CO_3 - Kontakt (8 g Fe) wiederholt, um festzustellen, in welcher Weise sich die Gaszusammensetzung bei höheren Temperaturen bis zu 260° verschiebt. Es ergab sich hierbei folgendes Bild (Tafel 22). Mit steigender Temperatur ging der CO_2 -Anteil zurück, und zwar im Höchstfall (260°) bis auf 35 % des angewandten Kohlenoxyds, wobei dann 57 % für die Synthese verbraucht wurden, ein Ergebnis, wie es früher bereits unter Verwendung grösserer Kontaktmengen mit Mischgas z. B. bei 240° (vgl. Tafel 19, Versuch 5) erreicht worden war.

**Tafel 22. CO-Umsatz bei Verwendung von wasserstoffreichem Gas
(CO : H₂ = 1 : 4,2) an Fe-Cu-MnO + 1 % K₂CO₃ im Temperatur-
bereich 250 - 260°.**

	1	2	3	4
Temp. °C	250	248	250	260
l/Stde.	3,7	4,0	4,2	4,0
Kontr. %	21,3	19,8	24,4	25,8
CO-Umsatz %				
su CO ₂	41,3	44,0	39,7	34,9
unv. CO	9,0	6,4	7,4	7,9
Synthese (Diff.)	49,7	49,6	52,9	57,2
O₂-Umsatz %				
su H ₂ O	8,4	12,8	13,2	22,3

Versuche mit kohlenoxydfreiem Gas.

Die Umsetzungsverhältnisse wurden weiterhin untersucht mit einem Ausgangsgas, das CO und H₂ im Verhältnis 1 : 8,5 enthält. Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CO ₂	KW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	H ₂
0,0	0,0	0,3	10,4	88,3	—	—	1,0 %

Die theoretisch mögliche Ausbeute beträgt hier 61 g CH₂/cbm.

Die hier angestellten Versuche schlossen sich an die in Tafel 21 dargestellten unmittelbar an. Es wurde der gleiche

Kontakt verwendet, ohne dass eine vorherige Regenerierung erfolgt war. Der Kontakt (60 g = 40 g Fe) hatte zu dieser Zeit eine Versuchsarbeit von 980 Stdn. geleistet, wobei ein Nachlassen seiner Wirksamkeit nicht beobachtet worden war.

Mit dem verwendeten kohlenoxydarmen Gas ergaben sich die Versuchsergebnisse der Tafel 23.

Tafel 23. Kohlenoxydumsatz bei Verwendung von CO-armen Gas (CO : H₂ = 1 : 8,5) an Fe-Cu-MnO + 1 % K₂CO₃

	1	2
Temp. °C	220	220
l/Std.	4,5	5,5
Kontr. %	13,9	18,2
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	34,6	27,0
unw. CO	8,6	9,6
Synthese (Diff.)	56,7	63,4
O ₂ -Umsatz %		
zu H ₂ O	22,1	36,4
fluss. Prod.		
g/cbm	n. b.	19,7
Reaktionswasser	—	23,2
ccm/cbm	—	23,2

Die Tafel 23 zeigt, dass es möglich war, durch Anwendung eines grossen Wasserstoffüberschusses den Umsatz des

Kohlenoxyds zu Kohlensäure bis auf 27 % zu verringern und den Syntheseanteil bis auf 63 % zu steigern. Es wurden dann rund 36 % des angewandten Sauerstoffs in Wasser überführt. Ein 63 % iger Umsatz des Kohlenoxyds zu synthetischen Produkten würde einer Ausbeute von 39 g CH_2 /cbm entsprechen. Die Bestimmung ergab jedoch nur 20 g flüss. Prod./cbm, so dass etwa eine gleiche Menge an andersartigen Syntheseprodukten entstanden sein muss. Das Reaktionsgas enthielt 2,3 Vol. % CH_4 -KW mit einer C-Zahl von 1,78. Die erhaltene Ausbeute von rund 20 g flüss. Prod., würde, bezogen auf die Hälfte des Kohlenoxyds des Ausgangsgases, einem Verflüssigungsgrad von 65 % entsprechen. Wie erwähnt, wurde mit dem vorher beschriebenen wasserstoffreichen Gas eine Verflüssigung von 65 - 66 % erzielt. Man ersieht, dass es auch bei Anwendung eines grossen Wasserstoffüberschusses nicht möglich war, über diesen Verflüssigungsgrad hinauszukommen.

Das Ergebnis der Versuchsreihe " Einfluss der Gassammensetzung ($\text{CO} : \text{H}_2$ -Verh.) auf die Kohlensäurebildung " ist zusammenfassend folgendes: Durch Anwendung grösserer Kontaktmengen (bzw. geringerer Gasdurchsätze), höherer Reaktions-temperaturen oder wasserstoffreicher Ausgangsgase gelingt es, die Kohlenoxydreaktion am Fe-Cu-MnO-Kontakt teilweise in der Richtung einer Wasserbildung verlaufen zu lassen. Im Höchstfall konnten hierbei 20 - 36 % des in Form des Kohlenoxyds angewandten Sauerstoffs zu Wasser umgesetzt werden, das Verhältnis des für die Kohlensäurebildung und des für die Synthese verbrauchten Kohlenoxyds betrug im günstigsten Fall 1 : 2,3 (Tafel 23, Versuch 2). Eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an flüss. Prod. war mit der Wasserbildung jedoch nicht verbunden. Der erreichte Verflüssigungsgrad betrug bei Mischgas etwa 57, bei den wasserstoffreicheren Gasen (bis zu einem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verh. von

1 : 8,5) 65 - 66 % bezogen auf CO_2 .

Offenbar verläuft die Wasserbildung, wie sie bei den hier beschriebenen Versuchen beobachtet wurde, in anderer Weise als bei den Kobaltkontakten. Sie tritt erst ein, wenn eine bestimmte Verdünnung an Kohlenoxyd im Reaktionsgas eingetreten ist. Bei den verwendeten wasserstoffreichen Gasen ist diese Voraussetzung bereits im Bereich niederer Kontraktionen gegeben, bei Mischgas wurde die Bildung von Reaktionswasser (sichtbare Abscheidung in der Vorlage) im allgemeinen erst beobachtet, wenn eine Kontraktion von 25 % erreicht war. Es hatte sich dann offenbar an den ersten Partien des Kontakts das Kohlenoxyd soweit umgesetzt, dass den weiteren Kontaktschichten nur noch ein kohlenoxydfreies wasserstoffreiches Gas zur Verfügung stand. Ein derartiges Gas liefert aber bei den für den Mischgasbetrieb angewandten Temperaturen vorwiegend nur gasförmige Kohlenwasserstoffe, so dass die Ausbeute an flüss. Prod. mit der Wasserbildung nicht mehr wesentlich ansteigt.

2. Einfluss des Alkaligehalts auf die Kohlendioxydbildung des Eisenkontakts.

Im Gegensatz zu den Kobaltkontakten benötigten die (trägerfreien) Fe-Cu-MnO-Kontakte im allgemeinen, um volle Wirksamkeit zu erlangen, einer Aktivierung mit fixem Alkali. Es konnte die Annahme gemacht werden, den unterschiedlichen Reaktionsverlauf (Kohlendioxydbildung) bei den Eisenfällungskontakten auf den Alkaligehalt des Kontakts zurückzuführen. Sei es auf das nachträglich zugesetzte Alkali (K_2CO_3) oder auf die Restmengen an Fällungsalkali (z. B. Na_2CO_3), die auch in den weitgehend ausgewaschenen Kontakten noch verbleiben.

Zur Nachprüfung dieser Frage wurde eine Reihe von Fe-Cu-MnO-Kontakten hergestellt, bei denen Ammoncarbonat als Fällungsmit-

tel diente. Die Herstellungsart und das allgemeine Verhalten dieser wenig wirksamen Kontakte ist in Abschnitt III beschrieben. Im folgenden soll nur erörtert werden, ob an derartigen von fixem Alkali freien Kontakten eine erhöhte Wasserbildung zu beobachten war. In Tafel 24 ist die Art der Gasumsetzung an zwei derartigen Ammoncarbonat-Kontakten beschrieben. Es gelangten zwei Fe-Cu-MnO-(4 : 1 : 1)-Kontakte zur Untersuchung.

Tafel 24. CO-Umsatz (Mischgas) an mit Ammoncarbonat gefällten Fe-Cu-MnO-Kontakten.

	1	2
	Fe-Cu-MnO 10:2,5:2,5	Fe- Cu- MnO 40 :10 :10
Temp. °C	235	235
Durchsatz 1/Stde.	4,1	2,0
Kontr. %	17,4	32
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	13,8	44,4
unv. CO	61,5	8,0
Synthese (Diff.)	24,7	47,6
O₂-Umsatz %		
zu CO ₂	27,8	88,8
zu H ₂ O (Diff.)	10,9	3,2
Reaktionsgas		
Vol.% CO ₂	6,2	20,3
CO	22,0	3,5
H ₂	57,3	53,9
CH ₄	4,5	10,2
C-Zahl	1,51	2,34

Die in der Tafel 24 aufgeführten Versuche lassen die gestellte Frage dahin beantworten, dass ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt und der Kohlendioxydbildung des Eisenkontakts offenbar nicht besteht, denn auch bei den hier beschriebenen alkalifreien Ammoncarbonat-Kontakten entsteht überwiegend Kohlensäure. Eine gewisse Ausnahme bildet der Kontakt der 1. Spalte, bei dem bereits bei einer Kontraktion von 12 % die Kondensation von Wasser in der Vorlage beobachtet wurde, und sich aus der Gasumsetzung ein 11 % iger Umsatz des Kohlenoxydsauerstoffs zu Wasser, gegenüber 28 % zu CO_2 errechnet. Bei dem Versuch, den Umsatz eines derartigen Kontakts durch Anwendung grösserer Kontaktmengen und herabgesetzten Gasdurchsatzes zu steigern (Versuch 2) ergab sich jedoch das für die Eisenkontakte charakteristische Bild einer fast ausschliesslichen Kohlendioxydbildung. Während bei Versuch 1 das $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ -Verhältnis 1 : 2,5 betrug, war es bei Versuch 2 auf 1 : 28 angestiegen. Bei Versuch 1 standen CO und H_2 im Endgas in einem Verhältnis von 1 : 2,6, bei Versuch 2 jedoch bereits im Verhältnis 1 : 15,4.

3. Versuche über die Kohlensäurebildung am Eisenkontakt bei Verwendung eines kohlenensäurehaltigen Ausgangsgases.

Im folgenden ist der Versuch gemacht worden, die Kohlensäurebildung am Eisenkontakt dadurch zurückzudrängen, dass dem Ausgangsgas von vorneherein ein gewisser Prozentsatz CO_2 zugesetzt wurde. Es bestand vielleicht so die Möglichkeit, das angewandte Kohlenoxyd in verstärktem Mass für die Synthese auszunutzen.

Zur Verwendung gelangten für diese Versuche mit Soda gefällte Fe-Cu-MnO (10 : 2,5 : 2,5)-Kontakte, die mit 0,1 % K_2CO_3 versetzt waren. Das Ausgangsgas zeigte die in Tafel 25

angegebene Zusammensetzung, das CO : H₂-Verhältnis betrug 1 : 1,8 , es lag also etwas zu niedrig. Von mehreren Versuchen, die im ganzen übereinstimmende Ergebnisse zeigten, seien im folgenden zwei aufgeführt.

Tafel 25. Reaktionsgasanalysen bei Verwendung von CO₂-haltigem Ausgangsgas.

Vers.	Temp. °C	Durchsatz l/Stde.	Kontr. %	Zusammensetzung des Reaktionsgases %								
				CO ₂	H ₂ O	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C-Zahl	H ₂	
) Ausgangsgas :				10,3	0,0	0,0	30,8	55,1	—	—	—	3,8
1	235	4,1	26,4	28,9	1,5	0,1	7,8	56,4	1,6	1,63	3,7	
2	240	4,0	32,8	28,7	1,2	0,2	8,0	54,4	3,9	1,38	3,6	

Der Vergleich der beiden Reaktionsgasanalysen mit dem Ausgangsgas lässt qualitativ bereits erkennen, dass der Zusatz von Kohlendioxyd zum Ausgangsgas die Kohlensäurebildung nicht verhindert hat. Es ist in beiden Fällen im Endgas die von den Mischgasversuchen her bekannte Anreicherung an Wasserstoff eingetreten. Das Verhältnis des restlichen CO und H₂ hat sich bei Versuch 1 auf 1 : 7,2 , bei Versuch 2 auf 1 : 6,8 verschoben. Einen genaueren Einblick in die Reaktionsverhältnisse gibt Tafel 26. Sie zeigt, dass die Kohlensäurebildung, jedenfalls bei Versuch 1, von dem Kohlendioxydzusatz offenbar nicht beeinflusst wurde. Der zu Wasser umgesetzte Anteil des Kohlenoxydsauerstoffs

Tafel 26. Verlaufs des CO-Umsatzes bei Verwendung von CO₂-haltigem Ausgangsgas.

	Vers. 1 (235°)	Vers. 2 (240°)
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	35,7	29,2
unv. CO	18,5	17,5
Synthese (Diff.)	45,8	53,3
O₂-Umsatz %		
zu CO ₂	71,4	58,4
zu H ₂ O (Diff.)	10,1	24,1
H ₂ O : CO ₂	1 : 7,2	1 : 2,4

liegt hier nicht höher als bei den Versuchen mit Mischgas, und auch der CO₂-Anteil des CO hat keine Verringerung erfahren.

Etwas günstigere Ergebnisse zeigt Versuch 2, bei dem das Verhältnis H₂O : CO₂ 1 : 2,4 beträgt. Eine Steigerung der Ausbeute an flüss. Prod. wurde bei diesem Versuch nicht erzielt. Es wurden 44,5 g/cbm erhalten. Dies entspricht, unter Berücksichtigung des etwas zu niedrigen Wasserstoffgehalts des Ausgangsgases, einem Verflüssigungsgrad von etwa 55 %, bezogen auf die Hälfte des nutzbaren CO des Ausgangsgases.

4. Die Kohlendioxyd- und Wasserbildung an Eisenträgerkontakten.

Ein wesentlich anderes Ergebnis hinsichtlich der Kohlensäure- und Wasserbildung als die bisher untersuchten Metallkontakte zeigten die im folgenden beschriebenen Trägerkontakte.

Es gelangten zur Untersuchung sowohl unmittelbar auf den Träger (Kieselgur) mit Soda gefällte Kontakte als auch Fällungskontakte, bei denen das Trägermaterial (Tonsil) nachträglich in die Fällung eingetragen wurde.

Am eingehendsten wurden von diesen Trägerkontakten die auf Kieselgur mit Soda gefällten Fe-Cu-MnO (4 : 1 : 1)-Kontakte untersucht.

Fe-Cu-MnO-Kieselgur-Kontakte.

Eine Beschreibung der Herstellungsart und des Verhaltens der Kieselgurfällungskontakte mit verschiedenem Kieselgurgehalt ist bereits in Abschnitt VI gegeben worden. Im folgenden beschränken wir uns darauf, den Einfluss des Kieselgursatzes auf die CO₂- und H₂O-Bildung am Eisenkontakt zu behandeln.

Als ein mit Soda auf 6 g Kieselgur gefällter Kontakt (Fe-Cu-MnO 4 : 1 : 1) mit 4 l Mischgas/Stde. bei 235° in Betrieb genommen wurde, zeigte sich bei diesem Kontakt unmittelbar mit der beginnenden Kontraktion und Ölbildung gleichzeitig das Auftreten von Wasser, während bei den Metallkontakten, wie früher beschrieben wurde, eine Wasserbildung im allgemeinen erst im Bereich höherer Kontraktionen zu beobachten war. Der Kontakt erreichte nach 22 Stdn. 30 % Kontraktion, also etwa ebensoviel wie die trägerfreien Metallkontakte in der gleichen Zeit. Das Reaktionsgas hatte dann folgende Zusammensetzung:

		CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C-Z.	N ₂
Kieselgur-Kontakt	30 % Kontr.	11,5	1,1	0,2	13,9	59,4	2,7	3,37	11,2
Metall-Kontakt	32 % "	17,9	1,3	0,1	5,0	59,5	4,8	1,32	11,4

Zum Vergleich ist dem Kieselgur-Kontakt ein trägerfreier, ebenfalls mit Soda gefällter Metallkontakt gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass der Kieselgur-Kontakt bei annähernd gleicher Kontraktion wesentlich weniger CO_2 gebildet hat und ferner, dass am Kieselgur-Kontakt ein grösserer Teil des CO unumgesetzt geblieben ist. Das Endgas weist hier auch nicht die starke Verschiebung des CO : H_2 -Verh. auf wie beim Metallkontakt, das Verhältnis beträgt hier noch 1 : 433 gegenüber 1 : 11,9 für den Metallkontakt.

Einen näheren Einblick in die verschiedene Art der Gasumsetzung bei den beiden genannten Kontakten gibt die folgende Tafel 27.

Tafel 27. Gasumsatz (Mischgas) bei Na_2CO_3 -gefällten Fe-Cu-MnO (4 : 1 : 1)-Metall-u. Kieselgur-Kontakten.

	Metall-Kontakt	Kieselgur-Kontakt
Temp. °C	235	235
l/Stde.	4	4
Kontr. %	32,4	30,0
CO-Umsatz %		
zu CO_2	38,2	26,1
unv. CO	11,7	33,8
Synthese (Diff.)	50,1	40,1
O_2 -Umsatz %		
zu CO_2	76,4	52,2
zu H_2O (Diff.)	11,9	14,0
$\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$	1 : 6,4	1 : 3,7

Die Gegenüberstellung dieser Tafel lässt erkennen, dass die

Reaktion am Kieselgur-Kontakt zu einem gesteigerten Anteil unter Wasserbildung verlaufen ist. Bei insgesamt 66 % igem Umsatz des CO beträgt das Verhältnis des H_2O : CO_2 -Anteils 1 : 3,7, während der Metallkontakt bei 88 % igem Umsatz des CO ein Verhältnis von 1 : 6,4 aufwies, d. h. etwa 6 mal soviel Sauerstoff in CO_2 wie in H_2O überführte.

Von einer Ausbeutebestimmung der flüss. Prod. wurde bei den hier beschriebenen Versuchen abgesehen, da sich bereits aus der Rechnung erkennen liess, dass trotz der erhöhten Wasserbildung an den Kieselgur-Kontakten infolge des geringeren Gasumsatzes eine gegenüber den Metallkontakten gesteigerte Ausbeute noch nicht zu erwarten war.

Weitere Versuche bestätigten die Beobachtung einer verstärkten Wasserbildung an den Kieselgur-Kontakten und zeigten z. T. noch ein besseres Ergebnis hinsichtlich des Umsatzverhältnisses als der oben aufgeführte Versuch.

Von diesen Versuchen sind in Tafel 28 noch zwei weitere, der eine von ihnen mit einem Cu-ärmeren Kontakt, aufgeführt.

Tafel 28. Gasumsatz (Mischgas) an Kieselgur-Fällungskontakten.

	1	2
	Fe- Cu- MnO ₂ / 1 4 : 1 : 1	Fe- Cu- MnO ₂ / 1 4 : 0,2 : 1
	Kieselgur / 1	Kieselgur / 1
Temp. °C	235	235
l/Stde.	4	4
Könr. %	32,4	29,2
Reaktionsgas		
Vol. % CO ₂	14,4	7,6
sKW	0,8	0,0
O ₂	0,2	0,0
CO	11,2	18,5
H ₂	54,2	57,1
CH ₄ -KW	5,9	2,8
C-Zahl	1,73	2,25
H ₂	13,3	14,0
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	28,1	15,5
unv. CO	24,5	44,3
Synthese (Diff.)	47,4	40,2
O ₂ -Umsatz %		
zu CO ₂	56,2	31,0
zu H ₂ O (Diff.)	24,5	24,7
H ₂ O : CO ₂	1 : 2,3	1 : 1,3

Hier war an Kontakt 1 bei 76 % igem Umsatz des CO nur noch 2,3 mal so viel CO_2 wie Wasser gebildet worden, bei Kontakt 2 sogar nur 1,3 mal soviel, allerdings bei einem CO-Umsatz von insgesamt nur 56 %.

Immerhin geht auch bei diesen Versuchen noch der grössere Teil des CO-Sauerstoffs in CO_2 über. Es ist deshalb weiterhin untersucht worden, wie weit sich die CO_2 -Bildung überhaupt unterdrücken lässt, einerseits bei Anwendung von Kontakten mit noch grösserem Kieselgurgehalt, und andererseits durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur.

Die Höhe des erzielbaren Umsatzes ist bei diesen Versuchen ausser Betracht gelassen worden, schon aus dem Grund, weil bei dem grösseren Volumen der kieselgurreichen Kontakte in den verwendeten Kontaktrohren im allgemeinen wesentlich geringere Fe-, Cu-, MnO-Mengen untergebracht werden konnten als vergleichsweise bei den trägerfreien Metallkontakten.

In Tafel 29 sind zwei Na_2CO_3 -gefällte kieselgurreichere Kontakte aufgeführt, von denen der erste 2 Tl., der zweite 3 Tl. Kieselgur je ein Teil Fe-Cu-MnO enthielt.

Tafel 29. Gasumsatz (Mischgas) an kieselgurreichen Fe-Cu-MnO-Kontakten.

	1	2
	Fe - Cu - MnO 3 : 0,75 : 0,75 / 1 Kieselgur / 2	Fe - Cu - MnO 8 : 2 : 2 / 1 Kieselgur / 3
Temp. °C	235	235
l/Stde.	3,0	4,1
Kontr. %	22,0	17,7
CO-Umsatz %		
zu CO ₂	16,9	12,2
unv. CO	52,7	52,1
Synthese (Diff.)	30,5	35,7
O ₂ -Umsatz %		
zu CO ₂	33,6	24,4
zu H ₂ O (Diff.)	13,7	23,5
H ₂ O : CO ₂	1 : 2,4	1 : 1,04

Wie der Tafel 29 zu entnehmen ist, zeigte der hier untersuchte 1 : 2-Kieselgur-Kontakt hinsichtlich der Wasserbildung kein günstigeres Verhalten als die vorbeschriebenen 1 : 1-Kontakte. Das H₂O : CO₂-Verhältnis betrug hier noch 1 : 2,4. Dagegen gelang es bei dem 1 : 3-Kieselgur-Kontakt, den CO₂-Anteil soweit zu vermindern, dass nunmehr der in CO₂ und H₂O überführte Anteil des CO-Sauerstoffs zahlenmässig gleich war.

Eine noch weitere Erhöhung des Kieselgurzusatzes führte

zu nur noch wenig wirksamen Kontakten, die nicht näher untersucht worden sind.

Ebenfalls günstig für die Wasserbildung am Kieselgurkontakt wirkte sich eine Erniedrigung der Versuchstemperatur aus, Ebenso wie früher bei den Metallkontakten wurde für diese Versuche bei tieferer Temperatur eine grössere Kontaktmenge in einem entsprechend weiteren Kontaktrohr verwendet, um bei der niedrigen Reaktionstemperatur noch einen ausreichenden Umsatz zu erzielen. Es gelangte eine 16 g entsprechende Menge eines Fe-Cu-MnO₂ (sodagefällt) zur Anwendung. Der Kieselgur Kontakt wurde bei 235° in Betrieb genommen, hierauf wurde die Temperatur stufenweise bis auf 200° gesenkt. Dann ergaben sich die in Tafel 30 dargestellten Verhältnisse.

110

Tafel 30. Gasumsatz (Mischgas) $\frac{1}{2}$ $\left. \begin{array}{l} \text{Fe-Cu-MnO} \\ 16:4:4 \end{array} \right\} 1$ bei 215 - 200° $\left. \begin{array}{l} \\ \text{Kieselgur} \end{array} \right\} 1$

	1	2	3
Temp. °C	215	205	200
l/Stde.	4,2	4,3	2,2
Kontr. %	29	25,4	27
CO-Umsatz %			
zu CO ₂	17,8	10,8	14,5
unv. CO	47,7	61,0	50,7
Synthese (Diff.)	34,5	28,2	34,8
O₂-Umsatz %			
zu CO ₂	35,6	21,6	29,0
zu H ₂ O (Diff.)	16,7	17,4	20,3
H ₂ O : CO ₂	1 : 2,1	1 : 1,2	1 : 1,4
Reaktionsgas			
Vol. % CO ₂	8,0	5,0	7,0
KW	0,9	0,6	0,8
O ₂	0,0	0,0	0,0
CO	19,3	23,4	20,6
H ₂	58,9	58,8	58,8
CH ₄ -KW	1,8	1,0	n. b.
C-Zahl	3,3	2,8	n. b.
H ₂	11,1	11,2	n. b.
CO : H ₂	1 : 3,2	1 : 2,5	1 : 2,8

Die Tafel 30 lässt erkennen, dass bei den angewandten Temperaturen von 215 - 205° hinsichtlich der Art des Kohlenoxyd- und Sauerstoffumsatzes verhältnismässig günstige Ergebnisse erzielt wurden. Der für die Synthese verbrauchte CO-Anteil beträgt das Doppelte (Versuch 1) bis fast das Dreifache (Versuch 2) des in CO₂ übergegangenen. Das Verhältnis des H₂O-Sauerstoffs zum CO₂-Sauerstoff bewegt sich zwischen 1 : 2 bis 1 : 1,2. Allerdings sind bei diesen erniedrigten Versuchstemperaturen nur etwa 40 - 50 % des angewandten CO in Reaktion getreten. Hier besteht jedoch die Möglichkeit, das Endgas noch einmal am Kontakt umzusetzen, da sich das CO₂ : H₂-Verhältnis im Reaktionsgas nicht beträchtlich verschoben hat. Es liegt bei den aufgeführten Versuchen zwischen 1 : 3 und 1 : 2,5.

In diesem Verhalten, auch bei erniedrigten Reaktionstemperaturen Wasser zu bilden und das CO zu einem grösseren Anteil für die Synthese umzusetzen, unterscheiden sich die Kieselgur-Kontakte wesentlich von den Metallkontakten, bei denen (s. Tafel 19 und 20) die Wasserbildung mit sinkender Reaktionstemperatur zunehmend nachliess und schliesslich zum Stillstand kam, so dass hier der CO₂-Wert sich dem Synthesewert um so mehr annähert, je niedriger die Versuchstemperatur lag.

" Dreischichtenversuch " mit Eisen-Kieselgur-Kontakten.

Wie die im vorangehenden aufgeführten Versuchsergebnisse erkennen liessen, wurde das Kohlenoxyd des Mischgases an den Kieselgur-Kontakten verhältnismässig unvollständig, je nach den Bedingungen, zu etwa 40 - 70 % umgesetzt, was u. a. auch dadurch bedingt war, dass bei den mehr Raum beanspruchenden Kieselgur-Kontakten geringere Eisenmengen zur Anwendung kamen als bei den Metallkontakten. In weiteren Versuchen ist

angestrebt worden, den Gasumsatz in einem Gang dadurch zu erhöhen, dass unter Verwendung grösserer Kontaktmengen längere Kontaktschichten angewandt wurden, bis zu 80 cm Länge anstelle der sonst üblichen 30 cm-Schicht.

Unerwarteterweise hat sich in diesen Versuchen eine Steigerung des CO-Umsatzes zugunsten der Synthese nicht erreichen lassen. Zwar wurde das CO weiter aufgebraucht, jedoch unter Vermehrung des CO₂-Anteils und unter gleichzeitigem Nachlassen der Wasserbildung. Diese Erscheinungen wurden ziemlich übereinstimmend beobachtet, sei es, dass der Kontakt über die ganze Schichtlänge hin eine gleichbleibende Zusammensetzung hatte, oder dass er nach dem Austrittsende des Kontaktrohrs hin einen abnehmenden oder zunehmenden Gehalt an Eisen aufwies.

Im folgenden sei ein Versuch herausgegriffen, bei dem drei Kontaktschichten mit zunehmenden Fe-Gehalt aufeinanderfolgten, sie ordneten sich in der in Tafel 31 angegebenen Weise an. Die gesamte Eisenmenge betrug 14 g. Die erste Schicht war ein 1 : 3, die zweite ein 1 : 1-Kieselgur-Kontakt, die letzte Schicht enthielt kein Kieselgur. Der Kontakt war also nach dem Grundsatz des Gegenstroms angeordnet, das eintretende Mischgas sollte zunächst die Eisen ärmeren, das zunehmend umgesetzte Reaktionsgas die weiteren eisenreicheren Schichten passieren.

Zunächst wurde Schicht 1 bei 235° in Betrieb genommen, bis sie eine Kontraktion von 13 % erreicht hatte. Wie Tafel 31 zeigt, waren dann rund 35 % des Kohlenoxyds umgesetzt und zwar in einem Verhältnis von 1 : 1,8 zu CO₂ und für die Synthese. Das Reaktionsgas zeigte eine nur geringe Verschiebung des CO : H₂-Verhältnisses auf 1 : 2,1. Nunmehr wurde Kontaktschicht 2 eingeschoben, die sich in einem

beiderseits offenen Glasrohr von etwas geringeren Durchmesser als das Kontaktrohr befand. Die Kontraktion stieg jetzt nach insgesamt 47 Stdn. auf 29%, es wurden hierbei 75% des Kohlenoxyds umgesetzt. Dabei hatte sich aber das Verhältnis des CO₂-Anteils zum Synthese-Anteil verschlechtert, es betrug jetzt nur noch 1 : 1,3. Auch der Sauerstoffumsatz hatte sich in der Richtung einer erhöhten CO₂-Bildung verschoben, das H₂O : ~~maximales~~ CO₂-Verhältnis betrug jetzt 1 : 6,4 und das CO : H₂-Verhältnis des Reaktionsgases war auf 1 : 5,1 gestiegen. Wurde die Temperatur auf 225° gesenkt, so ging der CO-Umsatz auf 58% zurück, die übrigen Umsatzverhältnisse verschoben sich in der in Tafel 31 angegebenen Weise. Nachdem die Temperatur wieder auf 255° gebracht wurde, wurde Kontaktschicht 3 eingeschoben. Dies hatte zum Ergebnis, dass die Kontraktion auf 25% sank, und dass zumehr Umsetzungsverhältnisse sich einstellten, wie sie von den trägerlosen Kontakten her bekannt waren. Es entstand kein Wasser mehr, sondern nur noch Kohlendioxyd. Das Gas zeigte die bekannte Anreicherung an Wasserstoff unter Verhältnisse des CO zu H₂-Verhältnisses auf 1 : 7,2.

Dieser Versuch zeigt, dass es also nicht möglich war, das Kohlenoxyd am Kieselgur-Kontakt durch Anwendung längerer Kontaktschichten weitergehend für die Synthese auszunutzen, da das zunächst entstehende Wasser sich an den weiteren Kontaktschichten mit einem Teil des noch vorhandenen Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd umsetzte.

Um das Kohlenoxyd an Kieselgur-Kontakten weitergehend in synthetische Produkte umzuwandeln, musste nach den Erfahrungen des beschriebenen Versuchs die Reaktion mehrstufig unter Zwischenherausnahme des entstandenen Reaktionswassers durchgeführt werden. Ein derartiger Versuch ist im folgenden, allerdings

ohne erfolgreich zu sein, unter Verwendung von Tonpil als Träger angestellt worden.

Tafel 31. Dreischichtenversuch.

	35 cm		25 cm		20 cm	
	Fe- Cu- MnO / 1 2 : 0,5 : 0,5 / 3 Kieselgur		Fe- Cu- MnO / 1 4 : 1 : 1 / 1 Kieselgur		Fe- Cu- MnO / 0,1 % 8 : 2 : 2 / K ₂ CO ₃	
Temp. °C	235	235	225	235		
l/Stde.	4,1	4,3	3,9	4,1		
Kontr. %	13,0	29,0	26,2	25,4		
Betriebsstdn.	23	47	53	73 3/4		
CO-Umsatz %						
zu CO ₂	12,3	32,4	22,7	40,2		
unv. CO	65,2	25,1	42,2	19,4		
Synthese (Diff)	22,5	42,5	35,1	40,0		
CO ₂ : Synthese	1 : 1,8	1 : 1,3	1 : 1,5	1 : 1		
O₂-Umsatz %						
zu CO ₂	24,6	64,9	45,4	80,4		
zu H ₂ O (Diff.)	10,2	10,1	12,4	0,2		
H ₂ O : CO ₂	1 : 2,4	1 : 6,4	1 : 3,7	1 : (400)		
Reaktionsgas						
Vol. %	CO ₂	5,5	14,8	10,3	17,2	
	KW	0,9	0,7	0,8	0,6	
	O ₂	0,0	0,1	0,1	0,0	
	CO	23,2	10,5	17,1	7,7	
	H ₂	55,7	54,1	54,5	55,9	
	CH ₄ -KW	2,9	6,2	3,8	5,6	
	C-Zahl	1,59	1,86	2,01	1,98	
	N ₂	11,8	13,6	13,4	13,0	
CO : H ₂	1 : 2,4	1 : 5,1	1 : 3,2	1 : 7,2		
	Schicht I	Schicht I und II	desgl. bei Temp.-Erniedrigung um 10°	Schicht I, II u. III		

(Meyer)

Versuche mit Tonsil als Träger.

Interessant war auch der Einfluss eines Tonsilzusatzes auf die Wirksamkeit der Eisenkontakte und vor allem auf den Reaktionsverlauf. Die Art der Zumischung des Tonsils spielt dabei eine bedeutende Rolle. In der Tafel 32 sind die Resultate mit einer Anzahl von Tonsil-haltigen Fe-Cu-Kontakten zusammengestellt, die durch Sodafällung aus Ferrochlorid und Cuprichlorid hergestellt waren. Versuch 1 und 2 zeigt die Wirkung des Tonsils bei trockener Vermischung mit einem alkalisierten und einem nicht alkalisierten 5 Fe-1 Cu-Kontakt (4 g Tonsil auf 10 g Fe). Die Wirksamkeit wird um etwa 25 - 30 % im Vergleich zu tonsilfreien Kontakten herabgesetzt. Im übrigen ist der Reaktionsverlauf derselbe, d. h. die Reaktion geht über die Kohlensäure. Erfolgt der Tonsilzusatz vor der Fällung, so wird der Eisenkontakt fast völlig inaktiviert (Versuch 3 u. 4), und zwar der alkalisierte Kontakt in noch stärkerem Masse als der nicht alkalisierte. Eine Reduktion mit H_2 bei 450° ändert nichts an diesem Verhalten. Wird jedoch die gleiche Tonsilmenge erst nach der Eisen-Kupfer-Fällung zugesetzt, so tritt zwar auch eine Verschlechterung der Wirksamkeit in Erscheinung, aber bei weitem nicht in solchem Ausmaße wie beim Zusatz des Tonsils vor der Fällung. Beide Kontakte, mit und ohne Alkali, erreichen eine maximale Kontraktion von 16 % und liefern in diesem Zustand 26 bzw. 22 g flüss. Prod. je cbm Mischgas. Gleichzeitig wurde auch H_2O gebildet, und zwar betrug diese Menge bis zu 20 g/cbm Mischgas. Ein tonsilfreier Kontakt liefert unter diesen Bedingungen, also bei einer Kontraktion von 16 %, kein Wasser. Die Reaktion wird demnach bei den tonsilhaltigen Kontakten, ähnlich wie bei den vorherbeschriebenen Kieselgur-Kontakten, zum Teil über das Wasser geleitet; die CO_2 -Bildung wird zurückgedrängt und es steht infolgedessen

Tafel 32.

*Einfluss des Sauerstoffgehalts
auf die Kontraktion*

Vers. Nr.	K ₂ CO ₃ Gehalt in %	Tonsilmenge	Art der Mischung	Redukt. Bedingungen	Maxim. Kontr. in %	Maxim. Ausbeute in %	Bemerkungen
11	1/4	4 g	nachträgl. trocken zugemischt	sofort Mischgas	24 % 235°	41	Herabsetzung der Wirksamkeit durch Tonsil
2	ohne	"	"	"	16 % 235°	17	
3	1/4	"	Tonsil vor d. Fällung zugesetzt	sofort Mischgas H ₂ 450°	3 % 235° 2% 235°	-	Bei Zusatz des Tonsils vor der Fällung tritt eine fast vollständige Inaktivierung ein.
4	ohne	"	"	sofort Mischgas H ₂ 450°	5 % 235° 7% 235°	-	
5	1/4	"	Tonsil nach d. Fällung zugesetzt	sofort Mischgas	16 % 4 1/2 Stde. 32 % 1 1/2 Stde.	26 36	Nach 6 Tagen noch 16 % Kontr. H ₂ O-Bildung 7 Tage später noch 27 % Kontraktion
6	ohne	"	"	sofort Mischgas	16 % 4 1/2 Stde. 29 % 1 1/2 Stde.	22 35	
7	"	"	"	H ₂ 450°	16 % 235°	-	Verhalten wie Kontakt 6
8	1/4	10 g	"	sofort Mischgas	14 % 250°	-	Erhöhung der Tonsilmenge bewirkt erhöhten Aktivität abfall
9	ohne	"	"	"	11 % 250°	-	

auch hier mehr CO für die Bildung von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung. Bei einem Vergleich der Endgasanalysen an tonsilhaltigen und tonsilfreien Kontakten bei annähernd gleicher Kontraktion erkennt man dies ohne weiteres (Tafel 33). Die tonsilhaltigen Kontakte bilden bei gleicher Kontraktion nur etwa die halbe CO_2 -Menge; entsprechend ist der CO-Gehalt im Endgas höher als bei den tonsilfreien Kontakten. Normalerweise entsteht am trägerfreien Eisenkontakt für jedes Mol. CO, das für die Synthese von Kohlenwasserstoffen verbraucht wird, ein Mol. CO_2 . Beim Versuch 5 wurde festgestellt, dass insgesamt 35 % CO verbraucht wurden. Davon wurden 12 % als CO_2 und 23 % als Kohlenwasserstoffe erhalten. Mithin entstand für ein Mol für die Synthese verbrauchtes CO nur $1/2$ Mol. CO_2 oder mit anderen Worten: Die Reaktion ging bei diesem Versuch etwa nur Hälfte über das Wasser und zur Hälfte über die Kohlensäure.

Tafel 33. Einfluss des Tonsils auf die Endgaszusammensetzung.

Kontakt 5 Fe-1 Cu	Kontr. %	Endgas - Zusammensetzung							
		CO_2	sKW	O_2	CO	H_2	KW	C-Zahl	H_2
Tonsil- haltig - $1/4$ % K_2CO_3	15,5	4,9	0,4	0,2	24,8	57,8	2,1	1,76	9,8
"	16,0	5,4	0,6	0,1	23,0	58,9	2,1	2,0	9,9
Tonsil- haltig ohne K_2CO_3	16,0	5,2	0,6	0,1	23,3	58,9	2,0	1,85	9,9
Ohne Tonsil $1/4$ % K_2CO_3	15,5	9,9	0,9	0,1	17,1	59,6	1,7	1,4	10,7
"	15,0	9,0	0,4	0,1	17,6	60,6	1,5	1,67	10,8

Es wurde sodann versucht, durch Erhöhung der Versuchstemperatur einen besseren Umsatz zu erzielen. Leider wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur von 15° (von 235 auf 250°) nur eine Steigerung der Kontraktion auf 20% bewirkte. Der CO_2 -Gehalt vermehrte sich hierbei von $4,9$ auf $8,6\%$ und die H_2O -Bildung hörte fast ganz auf; es muss daher mit Bestimmtheit angenommen werden, dass bei höherer Temperatur das primär gebildete Wasser sekundär mit Kohlenoxyd unter CO_2 -Bildung reagiert. Durch Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit von 4 auf $1\frac{1}{2}$ l/Stde. (Versuch 5 u. 6, Tafel 32) wurde ein bedeutend höherer Umsatz erreicht, denn die Kontraktion stieg von 16% auf 32 bzw. 29% . Die Wasserbildung verminderte sich jedoch beträchtlich, während der CO_2 -Gehalt sich auf 17% vermehrte. Der Reaktionsverlauf hatte also wieder die für Eisenkontakte normale Form angenommen. Die Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit verursachte ausserdem noch eine erhöhte Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, so dass die Ausbente an flüss. Prod. nur 36 bzw. 35 g betrug, obwohl 85% des Kohlenoxyds umgesetzt wurden.

Die Reaktion konnte also weder durch Temperaturerhöhung noch durch Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit in den gewünschten Verlauf gelenkt werden. Es wurde daher noch versucht, unter Einhaltung der für eine Wasserbildung günstigen Bedingungen durch Hintereinanderschaltung von mehreren Stufen einen besseren Umsatz zu erzielen. Die Versuchstemperatur betrug 235° und die Strömungsgeschwindigkeit $4\frac{1}{2}$ l/Stde. Das Endgas der 1. Stufe wurde nach Herausnahme der flüss. Reaktionsprodukte über einen zweiten tonsilhaltigen Eisen-Kupfer-Kontakt geschickt u. s. w.. Auf diese Weise wurden in 4 Stufen 90% des Kohlenoxyds umgesetzt; Die Gesamtkontraktion betrug etwa 40% (s. Tafel 34) und die Summe der in allen Stufen gebildeten flüss. Kohlenwasserstoffe

nur 48 g. Man erkennt daraus, dass im Vergleich zu einstufigem Arbeiten bei gleichem CO-Umsatz eine bevorzugte Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen stattfindet. Dies geht auch aus dem verhältnismäßig hohen Gehalt der Endgase an gasförmigen Kohlenwasserstoffen hervor, wobei noch berücksichtigt werden muss, dass ein Teil des Gases von der aktiven Kohle hinter den einzelnen Stufen herausgenommen wurde. Eine Bilanz über den CO-Verbrauch gibt folgendes Bild: Von dem insgesamt umgesetzten CO (90 %) wurden 40 % als CO_2 und 60 % als Kohlenwasserstoffe erhalten. Das Verhältnis CO_2 : Kohlenwasserstoffe ist daher 2 : 3. Aus der für die Synthese selbst verbrauchten CO-Menge können theoretisch etwa 100 g flüss. Prod. entstehen. Da in Wirklichkeit nur 48 g flüss. Prod. entstanden sind, beträgt der Anteil des CO, der für die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen verbraucht wurde, etwa 50 %.

Tafel 34. 4-Stufen-Versuch mit Tonpilz-haltigen Kontakten.

Stufe	Kontr. %	g flüss. Prod. je cbm Mischgas	Gassusammensetzung							
			CO_2	skW	O_2	CO	H_2	KW	C-Zahl	H_2
1. Stufe	13,5	22	5,1	0,4	0,3	23,4	58,0	1,8	2,3	11,0
2. "	10,5	14	10,5	0,3	0,3	17,1	56,0	4,0	1,88	11,8
3. "	10,0	8	15,6	0,0	0,0	9,8	55,4	5,8	1,76	13,4
4. "	6,3	4	19,5	0,1	0,3	5,2	54,9	6,0	1,53	14,0
1.-4."	40,3	48								

Abschließend mit den hier beschriebenen Versuchen über die Wasserbildung an den Eisen-Träger-Kontakten seien noch einige Bemerkungen über die mutmaßliche Ursache angeschlossen, warum sich an den Trägerkontakten Wasser bildet, an den Metallkontakten hin-

gegen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht. Offenbar ist ebenso wie bei den Kobalt- und Nickel-Kontakten auch bei den Eisenkontakten die Bildung von Wasser die primäre Reaktion. Bei den trägerfreien Eisen-Metallkontakten tritt diese primäre Wasserbildung ~~dann~~ deshalb nicht in Erscheinung, weil sich das Wasser mit einem Teil des Kohlenoxyds nach der Wassergasgleichung weiter umsetzt. Die einmal entstandene Kohlensäure wird jedoch, wie in Abschnitt XIV ausgeführt ist, im Temperaturbereich der Benzinsynthese am Eisenkontakt nicht reduziert. Bei den Trägerkontakten tritt, nach den Versuchen zu schliessen, diese nachträgliche Kohlenoxydkonvertierung durch das Reaktionswasser nur zu einem Teil ein. Man kann ^{sich} vorstellen, dass dies daran liegt, dass in dem Trägerkontakt an den arbeitenden Stellen nicht so hohe Temperaturen herrschen wie bei den Metallkontakten, der wegen seiner konzentrierten Form je Raumeinheit wesentlich grössere Wärmemengen entwickeln wird als der durch das inerte Trägermaterial verdünnte Trägerkontakt.

(Meyer)

II. Erreichter bester Kontakt.

Von den im Abschnitt II und III beschriebenen Eisen-Kontakten muß als bester Kontakt, insbesondere hinsichtlich der Dauerwirkung, ein 5 Fe - 1 Cu - Kontakt mit 1/8 % K_2CO_3 bezeichnet werden. Seine Herstellungsweise ist folgende: 180 g $FeCl_2 + 4 H_2O$ (50 g Fe) und 26 g $CuCl_2 + 2 H_2O$ (10 g Cu) werden in einem Liter Wasser gelöst, die Chloridlösung wird zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von 160 g Soda in 1/2 Liter Wasser gefällt (Fällungszeit 1/2 - 1 Min.). Der Niederschlag wird abgutscht und 6mal mit je einem Liter heißem Wasser gewaschen. Nach der Trocknung bei ~~120~~ 105° wird die Kontaktmasse gepulvert, mit einer Lösung von 67 1/2 mg K_2CO_3 (1/8 % bezogen auf Fe) in 100 ccm Wasser imprägniert und mit kleiner Flamme auf dem Sandbad getrocknet. Die K_2CO_3 -Lösung kann auch sofort nach der Auswaschung mit der noch feuchten, nicht vorher getrockneten Kontaktmasse vermischt werden.

Eine Kontaktmenge, die 10 g Fe enthielt, wurde ohne weitere Vorbehandlung mit Mischgas (29 CO - 58 H_2) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./Std. bei 235° in Betrieb genommen. Die maximale Kontraktion von 31 % wurde nach 2tägiger Betriebszeit erreicht. Nach Senkung der Temperatur auf 228° wurde eine Ausbeute von 56 g flüssige Produkte (unkorrigiert) je cbm Mischgas erzielt. Die Durchschnittsausbeute während einer Betriebszeit von 6 Wochen betrug 52, von 7 Wochen ⁵⁰ und von 8 Wochen 47 g/cbm Mischgas.

Aus der Tafel 35 (s. auch Kurvenbild) ist das Verhalten dieses Kontaktes während einer 8wöchigen ununterbrochenen Betriebszeit ersichtlich. Die Versuchstemperatur wurde innerhalb von 7 Wochen um etwa 10° erhöht. Aus dem

Tafel 35.

Leistungen eines 5 Fe - 1 Cu - Kontaktes + 1/8 % K₂CO₃.

(Aus FeCl₂ und CuCl₂ durch Fällung mit Soda hergestellt).

	Betriebszeit in Tagen							
	7	14	21	28	35	42	49	56
Versuchstemp. °C	230	228	229	230	233	233	237	230
Kontraktion in %	30	30	30	30	28	26	25	15
Ausbeute in g/obm Mischgas	56	55	56	52	47	45	38	25
Durchschn. Ausbeute in g/obm Mischgas	56	56	56	55	53	52	50	47
Ausbeute Kontraktion	1,87	1,84	1,87	1,73	1,68	1,72	1,52	1,66

allmählich abfallenden Wert Ausbeute : Kontraktion erkennt man, daß die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen im Laufe der Betriebszeit zunimmt auf Kosten der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Nach 7wöchiger Betriebszeit wurde die Versuchstemperatur von 237 auf 230° herabgesetzt. Durch diese Maßnahme ging die Kontraktion von 25 auf 15 % zurück; die Ausbeute betrug nur noch 25 g. Das Verhältnis Ausbeute : Kontraktion war von 1,52 auf 1,66 gestiegen.

In ganzen Fällen wurden nach der oben beschriebenen Herstellungsmethode Kontakte erhalten, welche eine Höchstausbeute von 60 g flüssige Produkte/obm Mischgas lieferten. Bei dem eben beschriebenen Versuch mit einer Höchstausbeute von 56 g flüssigen Produkten wurde demnach ein Kontakt benutzt, dessen Wirksamkeit mitunter noch übertroffen werden kann.

Meyer)

X. Regeneration der Eisen - Kontakte.

Bezüglich der Regenerationsmöglichkeit besitzen die Eisen-Kontakte im Vergleich zu Kobalt- oder Nickel-Kontakten einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Während bei Kobalt-Kontakten eine vollständige Aufarbeitung des Kontaktes (Auflösen des Kontaktes in HNO_3 und Wiederausfällung) zur Erreichung der ursprünglichen Wirksamkeit erforderlich ist, können Eisen-Kontakte einfach durch Luftbehandlung bei der Synthesetemperatur regeneriert werden. Eine vorangehende Extraktion mit Benzin wird angebracht sein, um die im Kontakt angereicherten hochschmelzenden Paraffinkohlenwasserstoffe zu gewinnen.

Die Tafel 36 zeigt den Verlauf der 2. Betriebsperiode mit einigen 5 Fe - 1 Cu - Kontakten + $\frac{1}{4}$ % K_2CO_3 nach der Regeneration unter verschiedenen Bedingungen. Diese Kontakte lieferten während der 1. Betriebsperiode eine maximale Ausbeute von 56 g und nach 6 Wochen noch eine solche von 39 g/cbm Mischgas (Durchschnittsausbeute von 6 Wochen 49 g, unkorrigiert). Kontakt 1 wurde zunächst mit Wasserstoff bei 235° behandelt, dann mit synthetischem Benzin (Siedepunkt $80 - 100^\circ$) extrahiert und schließlich mit Luft oxydiert, Kontakt 2 wurde mit Benzin extrahiert und sodann mit Luft oxydiert, während Kontakt 3 lediglich mit Luft oxydiert wurde.

Bei allen 3 Kontakten wurden nach der Regeneration unter verschiedenen Bedingungen praktisch die ursprünglichen Höchstausbeuten wieder erreicht. Kontakt 3 ist sogar hinsichtlich der Leistungsdauer den beiden anderen Kontakten überlegen. Während bei den Kontakten 1 und 2 nach Entfernung des Paraffins eine 24stündige Oxydation mit Luft ausreichend war, verbrauchte der nicht extrahierte Kontakt 3 nach dieser Zeit

Tafel 35.

5 Fe - 1 Cu - Kontakt + 1/4 % K₂CO₃.

Regeneration unter verschiedenen Bedingungen.

Art der Regeneration	Extrahiertes Paraffin in g	Ausbeuten in g/cbm n. Tagen				
		6	17	24	32	39
1 H ₂ -Behandlung b. 235° Benzinextraktion dann Luftbehandl. 235°	7,2	55	53	50	43	37
2 Benzinextraktion dann Luftbehandl. 235°	9,0	53	50	48	44	35
			nach 28,		36,	43 Tagen
3 Nur Luftbehandl. 235°	-	55	52	49	48	43

noch teilweise den Sauerstoff, so daß er noch weitere 48 Stunden mit Luft behandelt wurde. Die bessere Leistungsdauer des Kontaktes 3 scheint demnach durch die vollständigere Entfernung der letzten Anteile der hochmolekularen Paraffine bzw. SHuren bedingt zu sein.

Erwähnt sei noch, daß auch ein mit Stärke geformter 5 Fe - 1 Cu - Kontakt + 1/4 % K₂CO₃ nach einer Paraffinextraktion mit Benzin und anschließender Oxydation mit Luft seine ursprüngliche Aktivität wieder erreichte, ohne daß die Stückenform des Kontaktes gelitten hatte. Das war auch nach einer zweiten Oxydation nicht der Fall. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß lediglich durch eine H₂- bzw. H₂/NH₃-Behandlung keine Regeneration des Eisen-Kontaktes herbeigeführt wird. Bei der H₂/NH₃-Behandlung tritt zwar eine geringfügige Aktivierung auf; sie ist jedoch nur von kurzer Dauer.

Auch die 5 Fe - 1 Cu - Kontakte, die nur 1/16 % K₂CO₃ enthielten, liessen sich durch Extraktion des Paraffins mit Benzin und anschließender Luftoxydation vollständig regenerieren. Bei einem Gehalt von nur 1/16 % K₂CO₃ wurde durch Regeneration zwar auch eine Anfangsausbeute von 51 g (in der

ersten Periode 53 g) erzielt, doch war die Leistungsdauer etwas schlechter als während der 1. Betriebsperiode. Ähnliche Beobachtungen konnten bei den mit Na_2CO_3 aktivierten Kontakten gemacht werden, ganz abgesehen davon, daß die Anlaufperiode dieser Kontakte nach der Regeneration noch längere Zeit in Anspruch nahm als bei der ersten Betriebsperiode. Auch aus diesem Grund ist eine Aktivierung der Fe - Cu - Kontakte mit Na_2CO_3 anstatt mit K_2CO_3 nicht angebracht. Bemerkenswert sei, daß eine Extraktion allein ohne nachfolgende Oxydation nur eine unvollständige Regeneration bewirkte. Auch andere Regenerationsarten wie eine H_2O -Dampfbehandlung des ausgebrachten Kontakts oder ein Erhitzen im H_2 -Strom bei 250° blieben ohne ausreichende Wirkung.

Regeneration von Cu - freien Kontakten.

Eine Regeneration durch einfache Luftbehandlung war bei dem Cu - freien Kontakt nicht möglich.

Die durch Auflösen von Eisen-Spänen in verd. HNO_3 und darauffolgender Fällung mit Na_2CO_3 hergestellten Kontakte mit $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{2}$ % K_2CO_3 -Zusatz, die eine Höchstaussbeute von 45 bzw. 47 g flüssige Produkte lieferten, erreichten nach der Luftbehandlung innerhalb ^{von} 8 Tagen nur noch eine Kontraktion von 13 bzw. 3,6 %. Während der ersten Betriebsperiode war bereits nach 2 Tagen eine Kontraktion von 20 bzw. 23 % vorhanden.

(Meyer)

XI. Regeneration des Abgases.

Der unter VII erwähnte Nachteil bei der Durchführung der Benzinsynthese mit Fe-Kontakten unter Verwendung von Mischgas (1 CO - 2 H₂), daß annähernd die gleiche Menge Kohlenoxyd, die für die Bildung der Kohlenwasserstoffe verbraucht wird, als Kohlensäure erhalten wird, bringt es mit sich, daß trotz weitgehender Umsetzung des Kohlenoxyds nur maximal 60 g flüssige Produkte/cbm Mischgas erhalten werden. Der Verflüssigungsgrad, worunter hier der prozentuale Anteil an flüssigen Kohlenwasserstoffen von dem lediglich für die Synthese von Kohlenwasserstoffen verbrauchten Kohlenoxyd zu verstehen ist, ist ebenso gut wie bei den Kobaltkontakten und beträgt etwa 60 - 65. Eine weitere Erhöhung des Verflüssigungsgrades auf Kosten der an und für sich in geringer Menge anfallenden gasförmigen Produkte erscheint demnach kaum möglich zu sein, sofern es nicht gelingt, die Reaktion beim Eisen ebenso wie beim Kobalt über das Wasser zu lenken. In manchen Fällen könnte es zweckmäßig sein, das Endgas der Benzinsynthese wieder in ein Synthesegas umzuwandeln, zumal bei Verwendung von Fe-Kontakten aus einem cbm Synthesegas etwa 700 Ltr. Endgas (durchschnittl. Kontraktion von 30 %) erhalten werden. Es wurden daher einige Versuche über die Regeneration der Abgase durchgeführt.

- a) An Koks bei hoher Temperatur,
- b) an Koks bei hoher Temperatur und in Gegenwart von Leuchtgas,
- c) ohne Koks bei hoher Temperatur an Tonscherben.

a) Das Endgas wurde über eine 10 cm lange Koks-schicht (Koks auf Linsengröße zerkleinert), die sich in einem 16 mm weiten Porzellanrohr befand, bei einer Temperatur von

über 1000° geleitet. Um das Reaktionsgas vor einer nachträglichen Veränderung an Stellen niedrigerer Temperaturen zu schützen, wurde es mittels einer 2 mm weiten Porzellankapillare möglichst schnell aus der heißen Zone abgeführt. Die Erhitzung des Porzellanrohres erfolgte in einem Marssofen.

In der Tafel 37 ist die Zusammensetzung des Reaktionsgases bei verschiedenen Erhitzungstemperaturen angegeben.

Tafel 37.

Umsetzung des Reaktionsgases an Koks bei hoher Temperatur.

Temp. in °C	CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C-Zahl	N ₂	Expansion in %
Endgas der Benzinsynthese	20,5	0,5	0,0	4,0	60,5	3,2	1,2	11,7	-
bei 1030°	2,7	0,2	0,0	31,0	53,7	2,0	1,0	10,0	10
bei 1100°	1,8	0,2	0,0	33,4	53,9	0,7	1,0	10,0	19
bei 1150°	0,6	0,1	0,0	34,8	54,7	0,5	1,0	9,3	23

Man erhält ein Synthesegas, das mehr Kohlenoxyd enthält als der Zusammensetzung 1 CO : 2 H₂ entspricht. Ein Beweis dafür, daß sich der Kohlenstoff an der Reaktion beteiligt hat, ist die bei der Umwandlung auftretende Gasexpansion. Diese betrug bei 1150° 23 %. Aus 700 Ltr. Abgas wurden demnach 870 Ltr. neues Synthesegas gewonnen. Der bei der Reaktion verbrauchte Kohlenstoff konnte auch gewichtsmäßig festgestellt werden.

b) Um zu einem Kohlenoxyd-ärmeren bzw. H₂-reicherem Synthesegas zu gelangen, wurden dem Endgas der Benzinsynthese wechselnde Mengen Stadtgas zugesetzt und das Gemisch sodann bei 1100° über Koks geleitet.

Aus der Tafel 38 gehen die Versuchsergebnisse hervor.

Tafel 38.

Umsetzung des Reaktionsgases an Koks unter Zusatz von Stadtgas. Li 1110°

Zugesetzte Leuchtgasmenge in %	CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C-Zahl	N ₂
15,5	1,2	0,0	0,1	32,4	55,9	1,6	1,0	8,8
18,0	1,0	0,0	0,0	31,6	57,1	1,6	1,0	8,7
20,5	0,7	0,0	0,0	31,4	57,6	1,3	1,0	9,0
23,0	0,5	0,1	0,2	30,8	57,6	1,2	1,0	9,6
25,0	0,9	0,0	0,1	29,3	58,3	1,6	1,0	9,8
28,5	0,8	0,0	0,2	28,6	59,1	1,6	1,0	9,7
Zusammensetzung d. Endgases der Benzinsynth.	21,8	0,1	0,0	4,4	58,6	3,2	1,13	11,9

Bei einem Zusatz von 26 bzw. 28,5 % Leuchtgas zum Abgas der Benzinsynthese von der in der letzten Spalte angegebenen Zusammensetzung erhält man ein Synthesegas, welches dem Verhältnis $CO : H_2 = 1 : 2$ am besten entspricht. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß dies für alle Abgase an Eisenkontakten zutrifft. So wurde beispielsweise festgestellt, daß für ein Kohlendioxyd-ärmeres Endgas mit nur 19 % CO₂ und 61,8 % H₂ ein Zusatz von 18 % Leuchtgas genügt, um zu einem Synthesegas mit 28,3 % CO und 58,4 % H₂ zu gelangen. Die bei der Umwandlung des Benzinenendgases in neues Synthesegas auftretende Expansion betrug 17 - 20 %.

c) Eine dritte Möglichkeit der Regeneration des Benzinenabgases besteht in der Erhitzung an keramischem Material bei hoher Temperatur. Die Tafel 39 enthält die Reaktionsgasanalysen nach dem Überleiten des Benzinenendgases über Tonscherben bei verschiedenen Temperaturen.

Tafel 39.

Umsetzung des Reaktionsgases an Tonscherben.

Temp. °C	CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C-Zahl	N ₂
Zusammensetzung d. Benzinabgases	17,8	1,0	0,1	5,2	52,3	2,6	1,31	11,0
1000°	9,6	0,0	0,0	18,1	57,9	3,0	1,0	11,2
1100°	4,7	0,0	0,3	23,9	56,6	2,9	1,0	11,7
1200°	2,5	0,0	0,1	26,6	57,3	2,2	1,0	11,3
1230°	1,8	0,0	0,3	27,2	57,6	1,9	1,0	11,5
1300°	1,6	0,0	0,0	28,1	58,4	0,8	1,0	11,1

Es ist also eine Erhitzungstemperatur von 1200° erforderlich, um ein Synthesegas mit 2,5 % CO₂, 26,6 % CO und 57,3 % H₂ zu gewinnen. Entsprechend der Gleichung $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ ist die Umwandlung mit einer Kontraktion verbunden, die zum Teil durch Expansionsreaktionen der Kohlenwasserstoffe wieder ausgeglichen wird. Im Höchstfall wurde eine Kontraktion von 8 % festgestellt.

Diese Art der Regeneration des Benzinabgases besitzt den Vorteil, daß keine neuen Schwefelverbindungen mit eingeschleppt werden und somit eine erneute Schwefelreinigung überflüssig ist.

(Meyer)

XII. 2-Stufenversuche mit Wassergas und Mischgas an Eisen-Kupfer-Kontakten.

a) Wassergasversuch.

Wie in Abschnitt IX mitgeteilt wurde, kann man mit einem 5 Fe - 1 Cu - Kontakt + $\frac{1}{4}$ % K_2CO_3 (aus $FeCl_2$ und $CuCl_2$ durch Fällung mit Na_2CO_3 hergestellt) bei Verwendung von Mischgas (29 CO - 58 H_2) während einer 6wöchigen Betriebsperiode eine durchschnittliche Ausbeute von 50 g flüssigen Produkten/cbm Mischgas (unkorrigiert) erzielen, ohne daß im Laufe dieser Zeit eine Regeneration des Kontaktes erforderlich ist. Da das Synthesegas bei diesem Versuch während eines Arbeitsganges bereits ziemlich weitgehend aufgearbeitet wird und sich auch der Anteil der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe in mäßigen Grenzen bewegt, war bei einstufigem Arbeiten durch Veränderung der Versuchsbedingungen eine beträchtliche Steigerung der Ausbeuten kaum noch zu erwarten. Es wurde daher versucht, anstelle von Mischgas Wassergas zu verwenden und durch Hintereinanderschaltung von 2 Stufen, die beide mit dem gleichen Eisenkontakt betrieben wurden, eine Erhöhung der Ausbeuten je cbm Synthesegas zu erlangen. Zunächst wurde die mit Wassergas in einem Arbeitsgang erreichbare Höchstausbeute und die Leistungsdauer des Fe-Kontaktes festgestellt. Das Ergebnis geht aus der Tafel 40 hervor.

Tafel 40.

Höchstausbeuten und Leistungsdauer des 5 Fe - 1 Cu - Kontaktes + $\frac{1}{4}$ % K_2CO_3 beim Betrieb mit Wassergas.

Betriebs- tage	Vers.Temp. °C	Kontr. in %	Ausbeute in g flüssiger Pro- dukte/cbm Wassergas
6	236	40	75
10	237	35	67
14	237	29	53

Bei einer anfänglichen Höchstausbeute von 75 g/cbm sinkt die Wirksamkeit im Vergleich zum Mischgasbetrieb sehr schnell. Nach 14 Tagen ist die Menge der gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe bereits auf 53 g/cbm gefallen. Rein äußerlich ist das Nachlassen der Wirksamkeit an dem frühzeitigen Auftreten von gelb gefärbten Produkten in der Vorlage erkennbar. Im Gegensatz dazu tritt beim Mischgasbetrieb eine Gelbfärbung der Produkte erst nach weit längerer Betriebszeit, oft erst nach 4 - 5 Wochen in Erscheinung. Hier wurde wiederum die alte Erfahrung bestätigt, daß ein Kontakt umso schneller Einbuße an seiner Wirksamkeit erleidet, je frühzeitiger die Bildung von gelben Produkten, die als Paraffinzeretzungs-Produkte anzusprechen sind, beobachtet werden kann. - Es wäre denkbar, daß der Fe-Kontakt bei nur teilweise Umsetzung des im Wassergas vorhandenen Kohlenoxyds eine bessere Lebensdauer besitzen würde. Daher wurde mit Wassergas in 2 Stufen gearbeitet. Zwei Rohrfüllungen mit je 10 g Fe wurden hintereinandergeschaltet und mit Wassergas (4 Ltr./Std. Strömungsgeschwindigkeit) betrieben. Die Temperatur wurde so gewählt, daß die Kontraktion in der ersten Stufe 28-30 % betrug. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden hinter der ersten Stufe herausgenommen und das Endgas ohne Auswaschung der CO₂ über den zweiten Kontakt geleitet. Die Resultate sind in der Tafel 41 zusammengestellt. Die Summe der in der ersten und zweiten Stufe gebildeten Kohlenwasserstoffe beträgt maximal 85 g, nach 12 Tagen 80 und nach 18 Tagen noch 70 g flüssige Produkte. Der Leistungsabfall ist demnach trotz höherer Ausbeuten nicht so ausgeprägt wie beim Wassergasversuch in einem Arbeitsgang. Man muß allerdings berücksichtigen, daß für die Durchführung des

Tafel 41.

2 Stufen-Versuch mit Wassergas und 5 Fe - 1 Cu - Kontakten
+ 1/4 % K₂CO₃.

Betriebs- tage	Temp. °C	1. Stufe		2. Stufe		Summe der flüss. Prod. der 1. u. 2. Stufe
		Kontr. in %	flüss. Prod. in g/obm	Kontr. in %	flüss. Prod. in g/obm	
7	230	30	55	20	30	85
12	232	27	52	18	28	80
18	230	20	42	18	27	70

2 Stufen-Versuches die doppelte Kontaktmenge verwandt wurde. Bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf das Doppelte, also von 4 auf 8 Ltr./Std., entsprechend der doppelten Kontaktmenge, würde sich natürlich auch das Bild des 2 Stufen-Versuchs ungünstiger gestalten. Von der Ausführung dieses Versuchs haben wir jedoch Abstand genommen, da schon bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./Std. die Ausbeute der 1. Stufe nach 18 Tagen von 55 g auf 42 g gesunken war. Da die Beanspruchung der ersten Stufe nicht größer war als diejenige bei einem Einstufenversuch mit Mischgas - denn auch hier wurden bei der gleichen Kontraktion von 30 % dieselben Ausbeuten erzielt und dies innerhalb bedeutend längerer Betriebszeiten - so muss das schnellere Nachlassen der Wirksamkeit in der ersten Stufe beim Betrieb mit Wassergas auf die hohe CO-Konzentration im Wassergas zurückgeführt werden. Bei einer Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit würde sich dieser Nachteil noch weit ungünstiger auswirken als beispielsweise bei einer entsprechenden Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit beim Arbeiten mit Mischgas. Im letzteren Fall beträgt die Maximal-Ausbeute bei 8 Ltr./Std. Strömungsgeschwindigkeit 51 g (bei 4 Ltr./Std. 60 g) und ist bereits

nach 10 Tagen auf 46 g gesunken.

Mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Fe - Kontakte ist aus den oben erwähnten Gründen ein Arbeiten mit Wassergas unvorteilhaft.

b) 2 stufen-Versuch mit Mischgas ohne Regeneration des Endgases der 1. Stufe.

2 Stufen-Versuche mit Mischgas, bei welchen das Endgas der ersten Stufe nach Herausnahme des Benzins über einen zweiten Fe - Kontakt geleitet wird, erschienen aus dem Grunde wenig aussichtsreich, weil beim Mischgasbetrieb das CO schon in einem Betriebsgang ziemlich weitgehend verbraucht wird, wobei übrigens gasförmige Produkte nur in geringem Maße auftreten. In der Tat wurden mit einem 2-Stufenversuch, bei welchem entsprechend der doppelten Kontaktmenge eine Strömungsgeschwindigkeit von 8 Ltr./Std. angewandt wurde, keine Erhöhung der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen erreicht.

c) 2 Stufen-Versuch mit Mischgas unter Regeneration des Endgases der 1. Stufe.

Es interessierte ferner die Frage, welche Ausbeuten je cbm Mischgas erzielt werden können, wenn das Endgas nach der Herausnahme des Benzins durch Erhitzung an Tonscherben bei 1200° in neues Synthesegas umgewandelt und erneut über einen Eisen-Kontakt geführt wird. Die Versuchsanordnung war folgende: Die erste Stufe wurde mit 3 (Fe - Cu - Kontakten) + $\frac{1}{8}$ % K_2CO_3 beschickt, die mit 3 x 4 Ltr./Std., insgesamt also mit 12 Ltr. Mischgas betrieben wurden. Das Reaktionsgas wurde nach Entfernung der flüssigen Reaktionsprodukte fortlaufend in einem Marsofen an Tonscherben bei 1200° regeneriert und das entstandene neue Synthesegas sogleich der 2. Stufe zugeführt. Entsprechend der durch die Kontraktion in der ersten

Stufe und im Marssofen bedingten verminderten Gasmenge von 12 auf 8 Ltr./Std. wurde die zweite Stufe nur mit 2 Eisenkontakten beschickt. Die Tafel 42 zeigt das Resultat dieses Versuches.

Tafel 42.

2-Stufenversuch mit Mischgas. Regeneration des Endgases der 1. Stufe.

	Temp. °C	Kontr. in %	g flüss. Produkte je cbm Mischgas
1. Stufe	230	30	56
2. Stufe	230	26	37
1. u. 2. Stufe	-	ca. 50% bes. auf Ausgangs- gas	93

Tafel 43.

Zusammensetzung des Ausgangsgases und Reaktionsgases der beiden Stufen.

	CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C-Zahl	N ₂	von 1000 Ltr. noch vorh. Gasmenge
Ausgangsgas 1. Stufe	1,0	0,0	0,0	29,6	59,5	1,8	1,0	8,1	1000
Endgas 1. Stufe	19,9	0,1	0,3	3,0	59,9	5,6	1,21	11,2	700
Regeneriertes Endgas	2,4	0,0	0,2	26,3	56,9	3,0	1,0	11,2	680
Endgas 2. Stufe	19,8	0,9	0,2	2,5	58,6	4,9	1,5	14,9	500

Es ist also möglich, aus einem cbm Mischgas 93 g flüssige Produkte herzustellen, und zwar 56 g in der ersten und 37 g in der zweiten Stufe unter der Voraussetzung, daß das Endgas der ersten Stufe vorher regeneriert wird. Nach Umrechnung auf Normalbedingungen erhöht sich die Zahl 93 auf 102 g/cbm Mischgas. Aus der letzten Spalte der Tafel 43

ist ersichtlich, daß von ursprünglich 1000 Ltr. angewandtem Mischgas nach der 2. Stufe noch 500 Ltr. vorhanden sind. Nach einer erneuten Regeneration dieses Endgases könnte man weitere 25 g flüssige Kohlenwasserstoffe herstellen, so daß sich bei 3-stufigem Arbeiten die Ausbeute auf 127 g/cbm Mischgas erhöhen würde.

Über die Wirtschaftlichkeit solcher Arbeitsweise kann natürlich nichts Bestimmtes gesagt werden. Vielleicht dürfte es zweckmäßig sein, das Benzinsynthese-Endgas dem Generator während der Gasungsperiode zuzuführen. Die Durchführung eines 2-Stufen-Versuches mit Wassergas unter Regeneration des Endgases hinter der ersten Stufe führt während der ersten Betriebstage zu einer höheren Ausbeute als beim Mischgas. Diese betrug in der ersten Stufe 70 und in der zweiten Stufe 33 g, insgesamt also 103 g (unkorrigiert). Die Leistungsfähigkeit des Eisen-Kontaktes geht jedoch beim Betrieb mit Wassergas bekanntlich schneller zurück. Dies trifft vor allen Dingen für die zweite Stufe zu, da das Endgas der ersten Stufe nach der Regeneration bei 1200° an Ton-scherben mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff enthält, z.B. 44 Kohlenoxyd und 32 Wasserstoff.

d) 2-Stufen-Versuch mit Wassergas.

1. Stufe: Fe - Kontakt,

2. Stufe: Co - Kontakt.

Zum Schluß soll noch das Ergebnis eines 2-Stufen-Versuchs mitgeteilt werden, bei welchem die erste Stufe mit einem Eisen-Kontakt und die 2. Stufe mit einem Kobalt-Kontakt beschickt wurde. Als Ausgangsgas diente Wassergas. Das CO sollte in der ersten Stufe an Fe - Kontakt soweit umgesetzt werden, daß das Endgas bezüglich seines Gehaltes an CO und H₂ annähernd der gleichen Zusammenetzung 1 : 2 entspricht,

da diese Zusammensetzung für die Durchführung der Benzinsynthese an Kobalt-Kontakten die günstigste ist. Auf diese Weise können Benzingerinnungsanlagen, die mit Rücksicht auf die örtlichen Verhältnisse billiges Wassergas herstellen können, dieses Gas sofort für die Synthese benutzen. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsführung sind in der Tafel 44 zusammengestellt. Benzin und Öl wurden hinter der 1. Stufe entfernt; die gebildete CO_2 wurde nicht ausgewaschen.

Tafel 44.

2-Stufenversuch mit Wassergas.

(1. Stufe Fe-Kontakt) 10 g Fe

(2. Stufe Co+10% ThO_2) 4 g Co

Stufe	Temp. °C	Kontr. in %	Flüssige Produkte in g/cbm
1. Stufe (Fe)	224	21	35
2. Stufe (Co)	180	64	68
1. u. 2. Stufe			103
1. Stufe (Fe)	228	27	47
2. Stufe (Co)	180	57	68
1. u. 2. Stufe			115

Tafel 45.

Zusammensetzung des Reaktionsgases hinter den einzelnen Stufen.

	CO_2	s.K.W.	O_2	CO	H_2	K.W.	C-Zahl	N_2
Endgas 1. Stufe	14,7	0,5	0,0	28,5	46,6	1,2	1,75	8,5
Endgas 2. Stufe	35,7	1,7	0,1	25,6	13,9	6,0	1,74	17,0
Knäsgas 1. Stufe	20,1	1,1	0,1	23,3	44,2	2,2	1,77	8,9
Endgas 2. Stufe	46,4	1,5	0,3	8,9	15,2	10,3	1,82	17,4

Die erste Querspalte zeigt, daß die erste Stufe bei einer Kontraktion von 21 % (Fe-Kontakt) 35 g flüssige Produkte bildet. Die Endgasanalyse (Tafel 45) zeigt jedoch, daß die Gaszusammensetzung $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ noch nicht erreicht, sondern CO noch im Überschuß vorhanden ist. Mit diesem Endgas wurde ohne vorherige Entfernung der CO_2 in der 2. Stufe am Co-Kontakt bei einer Kontraktion von 64 % eine Ausbeute von 68 g erzielt (Tafel 45, Querspalte 2), in beiden Stufen zusammen also 103 g/obm Wassergas (unkorrigiert). Die Endgasanalyse der 2. Stufe läßt den für eine Umsetzung an Co-Kontakten überschüssigen CO-Gehalt deutlich erkennbar erkennen. Bei einem 2. Versuch wurde daher die Fe-Kontakt-Stufe etwas stärker belastet. Man sieht, daß bei einer Kontraktion von 27 % (Spalte 3) die Ausbeute 47 g beträgt und daß das Endgas annähernd der Zusammensetzung $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ entspricht. Dieses Endgas lieferte in der Co-Stufe wiederum 68 g flüssige Prod./obm Wassergas (Spalte 4). Insgesamt wurden demnach in beiden Stufen 115 g flüssige Produkte/obm Wassergas erhalten. Das Endgas hinter der 2. Stufe enthält CO und H_2 noch etwa im Verhältnis $1 : 2$, ein Beweis dafür, daß das für die 2. Stufe benutzte Gas dem CO/ H_2 -Verbrauchsverhältnis gut entsprach. Rechnet man die nach der 2. Stufe noch vorhandenen CO- und H_2 -Mengen unter Berücksichtigung der Kontraktion in Prozenten aus, so ergibt sich, daß nur 5,7 % CO und 9 % H_2 sich nicht an der Reaktion beteiligt haben. 14,5 % CO wurden für die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen verbraucht. Für die in der ersten Stufe für die Bildung von Kohlenwasserstoffen verbrauchte CO-Menge wurde eine entsprechende Menge CO_2 gebildet. In der 2. Stufe wurde keine zusätzliche CO_2 mehr gebildet. Andererseits wurde die in der ersten Stufe gebildete CO_2 in der zweiten Stufe nicht angegriffen, denn 1.) war keine

Verminderung der CO_2 -Mengen hinter der zweiten Stufe festzustellen und 2.) würde eine teilweise Hydrierung der CO_2 an dem erhöhten H_2 -Verbrauch und an einer Abnahme der C-Zahl der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe festzustellen sein; das war nicht der Fall.

Auf die Frage der CO_2 -Reduktion an Eisenkontakten wird in Abschnitt XIV noch näher eingegangen.

Aus den Versuchen geht hervor, daß mit Mischgas nur dann Vorteile bei einem Mehrstufenversuch erreicht werden, wenn das Endgas der einzelnen Stufen durch thermische Behandlung regeneriert wird.

Die Durchführung einer derartigen Versuchsführung mit Wassergas ist wegen des damit verbundenen raschen Abfalls der Wirksamkeit der Eisen-Kontakte, besonders in der zweiten Stufe, nicht angebracht.

Das Wassergas kann jedoch ohne Regeneration der Abgase in 2 Stufen mit Erfolg benutzt werden, wenn die erste Stufe mit einem Eisen-Kontakt und die zweite Stufe mit einem Kobalt-Kontakt beschickt wird. Eine häufigere Regeneration des Eisen-Kontaktes ist allerdings erforderlich.

(Meyer)

XIII. Bedeutung der Eisenkontakte für gleichzeitige Herstellung von CO-armem Stadtgas und Benzin bei Gaswerken.

Mit Rücksicht auf eine Verwendung des bei der Leuchtgasherstellung anfallenden Kokes dürfte es, je nach den jahreszeitlichen Bedingungen, für viele Gaswerke zweckmäßig sein, einen Teil des Kokes für die Herstellung eines normgerechten Ferngases unter gleichzeitiger Gewinnung von Benzin zu verwerten. Zu diesem Zweck müßte das erzeugte Wassergas zunächst mehr oder weniger konvertiert und die entstandene CO_2 entfernt werden.

Mit dem auf diese Weise hergestellten wasserstoffreichen Synthesegas, welches beispielsweise 20 Teile CO und 70 Teile H_2 enthält, kann man mit Hilfe von Kobalt-Kontakten unter geeigneten Versuchsbedingungen etwa 50 g flüssige Produkte/obm Gas gewinnen und man erhält außerdem ein Endgas von der annähernden Zusammensetzung eines normgerechten Ferngases, das nur noch wenig Kohlenoxyd enthält.

Die weiteren Möglichkeiten zur Herstellung eines normgerechten von Kohlenoxyd befreiten Leuchtgases unter gleichzeitiger Gewinnung von Benzin an Kobalt-Kontakten sollen hier nicht weiter erörtert werden. Es soll hier nur die Möglichkeit besprochen werden, ob bei Verwendung von Eisen-Kontakten ebenfalls ein normgerechtes Ferngas erhalten werden kann.

In der Tafel 46 sind einige Endgasanalysen angegeben, die mit verschiedenen Ausgangsgasen bei Verwendung eines 5 Fe - 1 Cu - Kontaktes + 74 % K_2CO_3 (Fällung von FeCl_2 und CuCl_2 mit Soda) erhalten wurden. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß optimale Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erzielt wurden. Bei Verwendung eines H_2 -reichen Synthesegases mit 20 % CO und 75 % H_2 , das für die Herstellung

Tafel 46.

Endgase an Fe-Kontakten mit Gasen von verschiedenem CO-Gehalt.

I a.

Synthesegas: 20 CO - 75 H₂.

Temp. °C	Betriebs- tage	Kontr. in %	g flüss. Prod./ cbm Gas	Endgaszusammensetzung							
				CO ₂	B.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C- Zahl	H ₂
226	-	27	47	10,2	0,5	0,0	1,8	80,5	2,1	1,67	4,2
Nach Herausnahme d. CO ₂				-	0,6	0,0	2,0	90,4	2,3	1,67	4,7

I b.

Synthesegas: 29 CO - 58 H₂.

230	20	30	52	19,3	1,4	0,0	4,0	60,1	4,4	1,68	10,8
Nach Herausnahme d. CO ₂				-	1,7	0,0	5,0	74,4	5,5	1,68	13,4
230	15	31	56	19,7	0,9	0,0	3,5	61,3	4,3	1,63	10,3
Nach Herausnahme d. CO ₂				-	1,1	0,0	4,4	76,6	5,4	1,63	12,3

eines geeigneten Ferngases an Kobalt-Kontakten besonders geeignet ist, erhält man an Eisen-Kontakten ein Endgas, das nach der Entfernung der Kohlensäure etwa 90 % H₂ und nur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe enthält (Vers. I a). Mit Sisichgas (29 CO - 58 H₂) wird unter den für die Benzinsynthese günstigen Bedingungen ein Abgas von der in den Versuchen I b angegebenen Zusammensetzung erhalten. Durch Erhöhung der Versuchstemperatur von 230 auf 245° kann vorübergehend etwa die doppelte Menge an gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wie aus einem Vergleich der Versuche 1 u. 2 (Tafel 47) hervorgeht. Infolge der höheren Versuchstemperatur geht jedoch die Wirksamkeit des Kontaktes rasch zurück unter gleichzeitiger Bildung von gelb gefärbten Produkten. Nach 4 Betriebstagen, gerechnet von dem Zeitpunkt der Temperaturerhöhung auf 245°, ist die Kontraktion von 33 auf 28 % gefallen; das Endgas hat die in der Querspalte 3 angegebene Zusammensetzung. Die

Tafel 47.

Endgase an Fe-Kontakten mit Mischgas bei höherer Temperatur.

Ausgangs- gas	Temp. °C	Betr. tage	Kontr. in %	G fl. Prod./ cbm Gas	Endgaszusammensetzung							
					CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	K.W.	C Zahl	H ₂
1) 29 CO- 58 H ₂	230	6	50	53	19,3	0,5	0,2	3,4	61,8	3,3	1,5	11,5
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	0,6	0,3	4,2	76,5	4,1	1,5	14,3
2) 29 CO- 58 H ₂	245	7	33	-	20,0	1,5	0,3	1,7	57,5	6,4	1,5	12,6
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	1,9	0,4	2,1	71,9	8,0	1,5	15,7
3) 29 CO- 58 H ₂	245	11	28	-	19,2	1,2	0,3	4,0	59,1	4,4	1,4	11,8
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	1,5	0,4	5,0	73,1	5,4	1,4	14,6
4) 29 CO- 58 H ₂	270	12	34	-	20,2	1,9	0,4	1,8	56,0	7,0	1,27	12,7
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	2,4	0,5	2,3	70,0	8,8	1,27	16,0
5) 29 CO- 58 H ₂	270	24	26	-	17,2	1,4	0,2	4,8	60,0	5,1	1,23	11,3
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	1,7	0,2	5,8	72,5	6,2	1,25	13,6
6) 29 CO- 58 H ₂	300	14	34	-	19,2	2,3	0,0	3,5	54,5	8,1	1,26	12,4
Nach Herausnahme d.CO ₂					-	2,8	0,0	4,3	67,5	10,0	1,26	15,4
7) 29 CO- 58 H ₂	300	15	11,5	-	9,7	00,9	0,2	17,4	59,2	3,1	1,07	9,6
Nach Herausnahme der CO ₂					-	1,0	0,2	19,3	65,5	3,4	1,07	10,6

Menge der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe hat sich demnach vermindert und ist annähernd von derselben Größenordnung wie an einem bei 230° betriebenen Eisen-Kontakt. Eine weitere Erhöhung der Versuchstemperatur auf 270° hat wieder ein Ansteigen der Kontraktion und der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe zur Folge (Spalte 4). Aus der niedrigen C-Zahl geht hervor, daß in erster Linie CH₄ gebildet wird. Innerhalb von 2 weiteren Betriebstagen ist die Kontraktion von 34 auf 26 % gefallen. Entsprechend ist auch wiederum die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe geringer geworden (Spalte 5). Anschließen wurde die Temperatur noch auf 300°

erhöht. Bezogen auf CO_2 -freies Gas wurden anfangs 16 % gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet; bereits nach 24 Stunden ist die Kontraktion auf 11,5 % gesunken und es wurden nur noch 3,4 % gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten.

Tafel 48.

Endgase an Fe-Kontakten mit Wassergas.

Ausgangsgas	Temp. °C	Betr. Tage	Kontr. in %	g fl. Prod./dm Gas	Endgaszusammensetzung							
					CO_2	s.K.W.	O_2	CO	H_2	K.W.	C-Zahl	H_2
1) Wasserg. 236 44 $\text{CO}-47 \text{H}_2$	236	6	40	75	36,1	2,3	0,2	6,1	41,5	4,2	1,88	9,6
Nach Herausnahme d. CO_2					-	3,6	0,3	9,5	65,0	6,6	1,88	15,0
2) Wasserg. 236 44 $\text{CO}-47 \text{H}_2$	236	10	36	67	30,5	2,8	0,3	11,0	40,8	4,8	1,6	9,8
Nach Herausnahme d. CO_2					-	4,0	0,4	15,8	58,8	6,9	1,6	14,1

In der Tafel 48 ist die Zusammensetzung von 2 Endgasen angegeben, die mit Wassergas an Eisen-Kontakt erhalten wurden. Eine wesentliche Erhöhung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zum Mischgasbetrieb ist nicht eingetreten. Versuche bei höherer Temperatur wurden nicht durchgeführt, da die Wirksamkeit der Eisen-Kontakte bei Verwendung von Wassergas schon bei der für die Bildung von flüssigen Produkten optimalen, also möglichst niedrigen Temperatur, erheblich schneller zurückgeht als beim Arbeiten mit Mischgas. Eine Temperaturerhöhung würde sich beim Wassergasbetrieb daher hinsichtlich der Lebensdauer der Eisen-Kontakte noch ungünstiger auswirken als bei den oben erwähnten Versuchen mit Mischgas.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die bei der Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen an Eisen-Kontakten anfallenden Abgase den Erfordernissen eines Formgases nicht entsprechen, da von diesen Gasen der Gehalt an

gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu gering ist, so daß der verlangte Heizwert nicht erreicht wird. Die abweichende Zusammensetzung der an Eisen-Kontakten erhaltenen Endgase im Vergleich zu den Endgasen an Kobalt-Kontakten ist auf den verschiedenen Reaktionsverlauf am Eisen im Gegensatz zu Kobalt zurückzuführen. Da infolge der Kohlensäurebildung etwa nur die Hälfte des im Synthesegas vorhandenen Kohlenoxyds für die Bildung von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung steht, so ist der Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen entsprechend geringer als beim Kobalt. Die an Kobaltkontakten gebildeten Kohlenwasserstoffe werden außerdem infolge der durch die Wasserbildung bedingten hohen Kontraktion stark angereichert. Das ist an Eisenkontakten infolge der Kohlensäurebildung nicht der Fall. Durch Auswaschen der entstandenen Kohlensäure kann dieser Nachteil teilweise ausgeglichen werden. Der Wasserstoffverbrauch ist an Eisenkontakten gering; infolgedessen beträgt der Wasserstoffgehalt im Endgas bei Verwendung von Wassergas nach Ermassnahme der Kohlensäure 60 - 65 %, bei Verwendung von Mischgas 70 - 75 % und bei Verwendung eines Ausgangsgases mit 20 % CO und 75 % H₂ etwa 90 % Wasserstoff. Das Endgas besitzt daher eine zu geringe Dichte und entspricht nicht den Normungsbedingungen.

Eine Erhöhung der Versuchstemperatur ist bei Eisenkontakten nicht zu empfehlen, da erstens die Ausbeutesteigerung an gasförmigen Kohlenwasserstoffen den gewünschten Grad nicht erreicht und zweitens die Lebensdauer der Eisenkontakte erheblich geschädigt wird und sich damit auch der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wieder verringert.

Es wäre denkbar, daß ein geringer Ni- bzw. Co-Zusatz zum Fe - Kontakt die Bildung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe begünstigt, und dadurch ein heizkräftiges Endgas anfallen würde.

Zu einem 5 Fe - 1 Cu - Kontakt wurden daher 1 und 5 % Ni bzw. Co zugesetzt, und zwar erfolgte die Herstellung der Kontakte durch gemeinsame Fällung der 3 Metalle. Die Kontakte wurden einerseits sofort mit Mischgas und andererseits nach einer vorausgegangenen H_2 -Behandlung bei 235° mit Mischgas in Betrieb genommen. Alle Kontakte lieferten ein Endgas, das sich bezüglich seines Gehaltes an gasförmigen Kohlenwasserstoffen von dem Endgas an einem 5 Fe - 1 Cu - Kontakt ohne Ni bzw. Co kaum unterscheidet.

Bei einem Gehalt von 5 % Ni ist die Wirksamkeit des Kontaktes den Ni-freien Kontakten schon etwas unterlegen, während bei einem Gehalt von 5 % Co eine Verschlechterung der Aktivität noch nicht in Erscheinung tritt.

(Bahr)

XIV. Reduktion der Kohlensäure am Eisenkontakt.

In den vorangegangenen Kapiteln ist mehrfach darauf hingewiesen worden, dass das Endgas der trägerlosen Eisenkontakte einen hohen Kohlendioxydgehalt z.B. von 20 % und mehr neben einem hohen Wasserstoffgehalt ~~von~~ bis zu 60 % aufweist. Da bekannt ist, dass die Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur reduziert werden kann als das Kohlenoxyd, muss dieses Nebeneinander von Kohlensäure und Wasserstoff in dem austretenden Reaktionsgas der Eisenkontakte zunächst verwunderlich erscheinen, zumal wenn man weiss, dass Kohlendioxyd an Kobalt- und Nickelkontakten schon von 150° an mit merklicher Geschwindigkeit reduziert wird. Die Erklärung liegt darin, dass der Eisenkontakt im Gegensatz zu Kobalt und Nickel nicht imstande ist, Kohlendioxyd bei niedrigen Temperaturen zu reduzieren. Wie durch H. K ü s t e r (Brennstoff-Chem. 17, 203 u. 221 (1936)) erneut festgestellt wurde, tritt eine merkliche Reduktion des Kohlendioxyds zu Methan unterhalb 300° nicht ein und erst bei höheren Temperaturen von 350-400° lässt sich Kohlendioxyd teilweise an Eisenkontakten zu Methan reduzieren. Dagegen wird von etwa 200° an eine Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd beobachtet.

Auch die teilweise wasserbildenden Kieselgurkontakte verhielten sich bei der Kohlendioxydreduktion nicht anders als oben beschrieben wurde. Von den hier ausgeführten Versuchen sei der folgende herausgegriffen:

Über einen (Fe - Cu - MnO₂ - (4:1:1) (Kieselgur) (1:1)- Kontakt wurde beginnend von 150° an ein 14,8 % CO₂ und 83,4 % Wasserstoff enthaltendes Gas geleitet. Erst von 200° an wurde eine geringe Kontraktion (3 %) gemessen. Bei

275° betrug die Kontraktion 6 %, bei 350° (4 l Durchsatz/Std) 19 %. Das Reaktionsgas enthielt bei dieser Temperatur neben 10,7 % restlicher Kohlensäure 3,3 % Kohlenoxyd und 2,1 % Methan-Kohlenwasserstoffe. Diese hatten eine C-Zahl von 1,9, d.h. es wurde die Beobachtung bestätigt, (vgl. H. Küster: Brennstoff-Chem. 17, 203 (1936)) dass das Kohlendioxyd am Eisenkontakt nicht nur zu Methan, sondern auch zu höheren Kohlenwasserstoffen reduziert werden kann. Bei 400° stieg die Kontraktion nur noch unwesentlich auf 21 %. Das Reaktionsgas enthielt neben 10,4 % restlicher Kohlensäure 4,7 % CO und 3,2 % CH₄-KW mit einer C-Zahl von 1,37. Am kalten Ende des Reaktionsrohrs schied sich jetzt auch ein geringer Beschlag von gelben öligen Produkten ab. Die Berechnung zeigte, dass das angewandte Kohlendioxyd (= 100 gesetzt) an dem Kontakt bei 350 und 400° in folgender Weise umgesetzt worden war:

Temp. °C	unv. CO ₂	zu CO	zu CH ₄ -KW
350	58,8	18,2	21,9 %
400	55,4	25,0	23,0 "

~~Bei der für 350° angegebenen Bilanz der Zusammensetzung bleibt ein Teil der angewandten Kohlensäure (11,5 %) fehlen, der vielleicht für die entstehenden nicht gasförmigen Reaktionsprodukte in Rechnung zu setzen ist. Die Bilanz von 400° weist ein durch analytische Fehler bedingtes Plus von 3,4 % über 100 auf.~~

Das Ergebnis des hier beschriebenen Versuchs kann dahin zusammengefasst werden, dass auch bei den teilweise wasserbildenden Eisenkontakten eine Reduktion der Kohlensäure bei den

Reaktionstemperaturen der Benzinsynthese nicht beobachtet wurde.

So erklärt sich, weshalb die Reaktionsgase des Eisenkontaktes trotz ihres hohen Wasserstoffgehaltes gleichzeitig einen hohen Kohlendioxydgehalt aufweisen.

XV. Kupferfreie Eisen - Katalysatoren.

(Meyer)

Im Anschluss an die Cu-haltigen Eisen-Kontakte sollen noch die Ergebnisse mitgeteilt werden, die mit Cu-freien Kontakten erzielt wurden. Bezüglich der früheren Versuche sei auf die "Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle" Band 10 verwiesen. Besonders ^{VOR}herausgehoben seien nochmals die Resultate mit Eisen-Aluminium-bzw. Eisen-Silicium-Legierungs-Kontakten. 1) Im Gegensatz zu den Nickel- bzw. Kobalt-Legierungs-~~Kontakten~~ Skeletten erwiesen sich Eisen-Aluminium- und Eisen-Silicium-Legierungen nach der Herauslösung des Aluminiums bzw. Siliciums mit NaOH fast vollständig inaktiv. Eine Verbesserung war auch nicht durch eine Oxydation der Kontakte zu erreichen.

Dass es möglich ist, auch mit Eisen allein (ohne Cu) zu verhältnismässig guten Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen zu gelangen, zeigen die nachstehenden Ausführungen.

A) Vorversuche.

Um zunächst einmal festzustellen, in welcher Weise sich die katalytische Wirksamkeit eines reinen Ferro-Kontaktes hinsichtlich der Kohlenoxyd-Hydrierung äussert, wurde grösste Sorgfalt darauf gelegt, dass während der Herstellung ^{des}eines Kontaktes eine Oxydation zur Ferri-Stufe möglichst vermieden wurde.

Als Fällungsmittel wurde anfangs NaHCO_3 benutzt, da die Fällungen mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 sich infolge Oxydation schnell grün, schwarz und braun färben, während die Fällungen mit NaHCO_3 viel beständiger sind.

Die Herstellung von Ferrocacbonat aus FeSO_4 und NaHCO_3 erfolgte in der Weise, dass die heisse FeSO_4 -Lösung unter Umrühren in die NaHCO_3 -Lösung eingegossen wurde. Zur voll-

1) *Fremstoff Jena 15, 107 (1934)*

ständigen Umsetzung wurde noch einige Zeit unter CO_2 -Atmosphäre auf dem Wasserbad erwärmt. Der weisslich graue Niederschlag wurde sodann in Gegenwart von CO_2 abgenutscht und mit ausgekochtem heissem Wasser bis zur Sulfat-Freiheit gewaschen; die Trocknung des FeCO_3 erfolgte im Vacuum bei Zimmertemperatur. Die katalytische Wirksamkeit dieses Kontaktes war nur äusserst gering (^{2,5} 2,5 % Kontraktion bei 245°) und eine Steigerung war auch nicht durch eine vorangehende Reduktion mit Wasserstoff bei 400° zu erzielen. Um die eventuell schädigende Wirkung des im Kontakt noch zurückgebliebenen Sulfat-Schwefels auszuschalten, wurde Ferro-Nitrat als Ausgangsmaterial für die Herstellung von FeCO_3 verwendet. Zu diesem Zweck wurden Eisen-Späne in stark verdünnter Salpetersäure vom Spez.Gew. 1,035 in der Kälte gelöst. Die Fällung ^{als Ferrumnitrat} wurde sodann in der schon beschriebenen Weise mit NaHCO_3 vorgenommen. Auch mit diesem Kontakt wurde innerhalb einer Betriebszeit von 3 Tagen nur eine Kontraktion von 4 % erreicht.

Als weitere Methode zur Herstellung von FeCO_3 diente die Fällung von Ferro-Formiat mit NaHCO_3 . Ferro-Formiat wurde durch Auflösen von Eisen-Spänen in verd. Ameisensäure erhalten. Die Weiterverarbeitung der Ferro-Formiatlösung erfolgte wie oben angegeben. Mit diesem FeCO_3 wurde bei einer Versuchstemperatur von 242° eine maximale Kontraktion von 26 % erreicht, allerdings erst nach einer 10 tägigen Betriebszeit. Die maximale Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug 42 g/obm Mischgas. Bei einem Wiederholungsversuch mit neu hergestelltem FeCO_3 nach dieser Methode konnte jedoch nur eine maximale Kontraktion von 5 % festgestellt werden. Die Reproduzierbarkeit der Herstellung eines aktiven FeCO_3 nach dieser Methode ist also nicht gesichert. Die Fäll-

lungen von Ferro-Formiat mit NaHCO_3 in Gegenwart von Kieselgur führte zu Kontakten, die fast inaktiv waren. Ebenso zeigte ein aus Ferrosulfat durch Fällung mit Soda hergestellter Kontakt keinerlei Wirksamkeit. Dagegen erreicht ein aus Ferro-Formiat und Na_2CO_3 bereitetes FeCO_3 eine Maximal-Kontraktion von 12 %. Die Ergebnisse mit den bisher erwähnten Cu-freien Ferro-Carbonat-Kontakten sind in der Tafel 49 zusammengestellt.

Tafel 49.

Aktivität von Ferro-Carbonat verschiedener Heratellung.

Vers. Nr.	Herstellungsart	Träger	Vorbehandlung	Vers. Temp.	Maxim. Kontr. in %	Max. Ausbente an flüss. Prod. in g/cbm Mischgas
1	FeSO_4 u. NaHCO_3	ohne	Sofort Mischgas	245°	2,3	-
2	" "	"	H_2 400°	245°	2,0	-
3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ u. NaHCO_3	"	Sofort Mischgas	238°	4,0	-
4	Ferro-Formiat u. NaHCO_3	"	"	242°	26,0	42-
5	wie 4, Reproduktionsversuch	"	"	242°	5,0	-
6	Ferro-Formiat u. NaHCO_3	Kieselgur	"	245°	3,0	-
7	FeSO_4 u. Na_2CO_3	ohne	"	242°	0,0	-
8	Ferro-Formiat u. Na_2CO_3	"	"	242°	12,0	-

Im Abschnitt II wurden 5 Fe - 1 Cu - Kontakte, die durch Fällung der Chloride in der Wärme mit Na_2CO_3 hergestellt wurden und nach der Alkalisierung mit $1/4 - 1/8$ % K_2CO_3 während einer Betriebszeit von 6 Wochen Durchschnittsausbeuten von 50 g flüss. Produkten/ cbm Mischgas lieferten, ausführlich behandelt. Die Tafel 50 enthält die Resultate, die mit einem analog hergestellten, jedoch Cu-freien Kontakt, nach der Alkalisierung mit verschiedenen Mengen K_2CO_3 er-

zielt wurden.

Tafel 50.

Eisen allein, hergestellt aus FeCl₂ durch Fällung
mit Na₂CO₃. Verschiedene K₂CO₃ - Mengen.

Vers. Nr.	Kontaktszusammensetzung	K ₂ CO ₃ -Gehalt in %	Kontrakt in % nach Tagen			Ausbeute in g/cbm Mischgas	Bemrkungen
			7	14	21		
1	Eisen allein	0	12	12	15	22	Nach 3 Wochen kein weiteres Ansteigen der Aktivität.
2	" "	1/8	14	17	20	33	" " "
3	" "	1/4	18	17	23	30	" " "
4	" "	1/2	13	18	20	25	" " "

Der Einfluss des K₂CO₃-Zusatzes ist bei den Cu-freien Kontakten nicht so stark ausgeprägt wie bei den Cu-haltigen. Das bezieht sich natürlich nur auf die aus FeCl₂ hergestellten Kontakte. Bei anderer Herstellungweise kann, wie noch mitgeteilt wird, ein nachträglicher K₂CO₃-Zusatz eine erhebliche Aktivierung herbeiführen. Die aus FeCl₂ gefällten und mit verschiedenen K₂CO₃-Mengen versetzten Kontakte benötigen ebenso wie der K₂CO₃-freie Kontakt eine lange Anlaufzeit. Die Höchstkontraktion wird bei allen Kontakten erst nach 3 Wochen erreicht und die zu diesem Zeitpunkt erhaltenen Ausbeuten zeigen keine grossen Unterschiede. Der K₂CO₃-freie Kontakt liefert 22 g, während beim Zusatz von 1/8 % K₂CO₃ 33 g, von 1/4 % 30 g und von 1/2 % 25 g flüss. Produkte/cbm Mischgas gebildet werden. Die Versuchstemperatur war bei allen 4 Kontakten 240°, lag also etwa ¹⁰⁰~~200~~ höher als bei den entsprechenden Cu-haltigen Kontakten. Nach 3 wöchiger Betriebszeit wurde bei keinem Kontakt ein weiteres Ansteigen der Wirksamkeit beobachtet.

(Aokermann)

B. Hauptversuche.1. Schüttgewicht und katalytische Wirksamkeit.a) Fällungsart und Schüttgewicht.

Trotz sehr umfangreicher vielseitiger Arbeit auf dem Gebiet der Kontaktforschung konnte man bis jetzt noch keine Eigenschaft, aus der man das katalytische Verhalten von Kontakten eindeutig voraussagen könnte und die gleichzeitig schnell genug bestimmbar ist, um die zeitraubende Aktivitätsprüfung ersparen zu können. Die Ursachen hierfür sind hinreichend bekannt. Da bei gefällten Eisenkontakten je nach der Fällungsart oft grosse Unterschiede in den Schüttgewichten beobachtet wurden, und die Bestimmung von Schüttgewichten schnell durchführbar ist, suchten wir diese Eigenschaft der Kontakte zur Vorausbestimmung der katalytischen Wirksamkeit heranzuziehen. Gewissen Einwänden, 1. dass die nachweisliche chemische Veränderung der Eisenkontakte während der Katalyse vorher festgestellte Unterschiede der Schüttgewichte aufheben kann, 2. der katalytisch wirksame Anteil der Kontaktoberfläche mit dem im Schüttgewicht sich äusserndes Verteilungsgrad nicht in einfacher Beziehung zu stehen braucht, kann entgegengehalten werden, dass die wenn nur volumvergrössernde Wirkung von Trägerstoffen möglicherweise ebenso gut durch entsprechende Volumvergrösserung des Kontaktes selbst (Verkleinerung des Schüttgewichts) ersatzbar ist.

Ausführung der Fällungen:

Die wässrigen Lösungen von Ferrochlorid, Ferrosulfat und Ferrinitrat wurden unter den Bedingungen verschiedener Konzentration, Temperatur und Fällungsrichtung mit den wässrigen Lösungen von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd gefällt. Das Fällungsmittel wurde jeweils, in einer $\frac{3}{4}$ der Fe-Salzlösung ausmachenden Wassermenge gelöst, in 10% iger Überschuss angewandt. Nach dem Absaugen auf der Nutsche wurde 6 mal

Der mit je bezüglich des Fe-Gehalts der 10 fachen Menge Wasser gewaschen. Die etwa 20 Stdn. bei 110° getrockneten Kontakte wurden fein gepulvert, und die Schüttvolumina durch Rütteln im Messzylinder bis zur Volumkonstanz bestimmt. Aus dem Schüttvolumen und dem Gewicht wurde dann das Schüttgewicht berechnet.

Fällungen mit Soda:

Wie man aus den Tafeln 51 und 52 ersieht, schwanken die Schüttgewichte zwischen 0,25 und 1,00. Ein grundsätzlicher Unterschied in den Schüttgewichten besteht zwischen den Fällungen aus Ferrosalzen einerseits und aus Ferrinitrat andererseits. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass aus Ferrosalzen zunächst das Ferrocyanat ausfällt, aus Ferrisalzen Ferrioxyhydrat. Dieses zunächst voluminöse und sehr schwer filtrierbare Niederschlag bröckelt beim Trocknen bekanntlich zu schwarzblauen spröden Scherben zusammen und zeichnet sich durch besonders hohes Schüttgewicht aus.

Das aus Ferrosalzen dagegen zunächst weiß ausfallende Ferrocyanat bildet einen dichten, kristallinen Niederschlag, der sehr leicht filtrierbar ist. Die Zersetzung beginnt schon beim Auswaschen nach Massgabe des Luftzutritts und ist an der Farbveränderung der äusseren Schichten über grau nach schwarz zu erkennen. (Nach längerer Berührung mit Luft bildet sich aus dem schwarzen Oxydationsstadium rotbraunes Ferrihydroxyd). Beim Trocknen bei 110° tritt dann die Hauptmenge der Kohlensäure aus dem Ferrocyanat aus und bewirkt eine starke Auflockerung. Diese ist um so grösser, je dichter (grobkristallin) das ursprüngliche Ferrocyanat war; denn die am leichtesten filtrierbaren Niederschläge weisen nach dem Trocknen die kleinsten Schüttgewichte auf.

Die grössten Veränderungen der Schüttgewichte in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen wurden bei der normalen Fällung¹⁾ des

1) normale Fällung = Fällungsmittel in Fe-Lösung eingeleitet umgekehrt = Fe-Lösung in Fällungsmittel eingeleitet

Tafel 51. Schüttgewichte bei normaler Fällung von Ferrosulfat, Ferrochlorid und Ferrinitrat mit Soda.

Substanz	Versuch Nr.	Konzentr. g Fe/l Lösg.	Temp. °C	Schüttgewicht
Ferrosulfat	1	50	20	0,25
	2	50	100	0,43
	3	10	20	0,50
	4	10	100	0,42
Ferrochlorid	5	100	20	0,50
	6	100	100	0,26
	7	50	20	0,43
	8	50	100	0,31
	9	10	20	0,53
	10	10	100	0,51
Ferrinitrat	11	50	20	1,00
	12	50	100	0,83
	13	10	20	0,83
	14	10	100	0,87

Ferrochlorids erzielt. (Tafel 51, Fällung 5 - 10). Sowohl Erhöhung der Temperatur (100°) als auch der Konzentration bewirkten auffallende Erniedrigung des Schüttgewichts. Bei der umgekehrten Fällung (Tafel 52) wurden dagegen nur dann kleine Schüttgewichte erhalten, wenn man der Soddlösung Chlorionen im voraus in Form von NaCl zusetzte (Tafel 52, Versuch 21 u. 22). Die Beobachtung könnte man sich dadurch erklären, dass durch die Gegenwart der Chlorionen ~~WÄRMENÄHE~~ die Keimbildungszahl vermindert bzw. die Wachstums-geschwindigkeit der $FeCO_3$ -Kristalle

Tafel 52. Schuttgewichte bei umgekehrter Fällung von Ferrosulfat, Ferrochlorid und Ferrinitrat mit Soda.

Eisensalz	Versuch Nr.	Konzentr. g Fe/l Lösg.	Temp. °C	Schuttgewicht	Bemerkg.
Ferrosulfat	15	50	20	0,39	
	16	50	100	0,39	
	17	10	20	0,48	
	18	10	100	0,48	
Ferrochlorid	19	50	20	0,37	
	20	50	100	0,43	
	21	50	100	0,32	10 g NaCl auf 10 g Fe
	22	50	100	0,28	
	23	10	20	0,50	
	24	10	100	0,59	20 g NaCl auf 10g Fe
	Ferrinitrat	25	50	20	0,83
26		50	100	0,87	
27		10	20	0,74	

erhöht wird. Während nun im Falle der normalen Fällung schon zu Anfang genügend Cl⁻ im Fällungsgemisch vorliegen, müssen sie bei der umgekehrten Fällung der Sodalösung vorher zugesetzt werden.

Fällungen mit Pottasche:

Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den entsprechenden Fällungen mit K₂CO₃ gemacht. Hier gelang es z. B. bei der umgekehrten Fällung von 50 g Fe/l als Ferrochlorid bei 100° ^{das} als Schuttgewicht von

0,46 durch Zugabe von KCl zur K_2CO_3 -Lösung auf 0,25 zu vermindern. Die Schüttgewichte der Fällungen der drei Eisensalze mit Pottasche stimmen im allgemeinen mit denen der Sodafällungen überein, so dass von einer Wiedergabe der Werte abgesehen wurde.

Fällungen mit Natronlauge:

Die Fällungen mit Natronlauge gaben, unabhängig davon ob Ferro- oder Ferrisalz angewandt wurde, durchweg hohe Schüttgewichte (0,6 - 0,9). Bekanntlich fällt aus Ferrosalzlösung zunächst weisses Ferrohdroxyd aus, das im Gegensatz zu Ferrocarbonat sehr schwer filtrierbar ist und beim Trocknen nicht aufgelockert wird. Infolge seiner auffallend leichten Oxydierbarkeit liegt es nach dem Trocknen in der Hauptsache als Ferrioxyd vor. Die Schüttgewichte aller Kontakte, die als "Ferrioxydscherben" anfallen, sind etwas vom Grad des Pulvers abhängig:

Im Mörser gepulvert:

10 Min.	15 Min.	20 Min.
0,74	0,61	0,59

b) Katalytische Untersuchung von Kontakten mit verschiedenem Schüttgewicht.

Als Massstab der Aktivität diente die Kontraktion, die eine 10 g Fe entsprechende Kontaktmenge mit 4 l/Stde. Mischgas bei $240 - 250^\circ$ erreichte. In der Tafel 53 sind die Kontakte nach zunehmenden Schüttgewichten geordnet. Innerhalb der Kontakte, die aus demselben Salz gefällt wurden, ist keine Gesetzmässigkeit zwischen Kontraktion und Schüttgewicht zu erkennen. Der Vergleich der Kontakte aus verschiedenen Salzen zeigt dagegen, dass die Ferrinitrat-Kontakte aktiver sind als die Ferrochlorid-Kontakte: Hohe Aktivität fällt demnach mit grossem Schüttgewicht, geringe

Tafel 53. Schüttgewichte und katalytische Wirksamkeit von soda-gefallten Ferrochlorid- und Ferrinitrat-Kontakten. (nichtalkalisiert)

Eisensalz	Kontakt-Nr.	Schüttgew.	% Höchst-kontr.	Temp. °C	nach Betriebsstdn.
Ferrochlorid	1	0,26	8	250	120
	2	0,30	4,5	250	46
	3	0,42	8,5	240	64
	4	0,43	14	250	46
Ferrinitrat	5	0,83	22	240	90
	6	0,83	21	240	90
	7	0,87	23	240	90
	8	4,00	26	250	71

Aktivität mit kleinem Schüttgewicht zusammen. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Anschauung, dass die katalytische Wirksamkeit mit abnehmendem Schüttgewicht zunimmt. Tatsächlich scheint das Schüttgewicht über die katalytisch wirksame (innere) Oberfläche nichts auszusagen. Eine besser geeignete Erkennungsprobe für die katalytischen Eigenschaften dürfte vielleicht die Bestimmung der Adsorptionswärme sein, die als Benetzungswärme z. B. an Äthanol schnell bestimmbar ist. So wurde in Übereinstimmung mit den katalytischen Ergebnissen gefunden, dass ein mit Soda aus Ferrochlorid gefällter Kontakt mit dem Schüttgewicht 0,31 eine Benetzungswärme von nur 2,3 cal/l g Fe an 96 % igem Alkohol ergab. Der entsprechend gefällte Ferrinitrat-Kontakt mit dem Schüttgewicht 0,83 hatte eine Benetzungswärme von 9,4 cal/l g Fe. Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, dass Schüttgewichtszustimmungen für die Beurteilung der

katalytischen Eigenschaften von Eisenkontakten weder beim Vergleich von Kontakten aus demselben Fe-Salz noch aus verschiedenen Fe-Salzen geeignet sind. Mit ein Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Kontakte selbst unter denselben Auswaschbedingungen mit verschieden grossen Mengen von Fremdstoffen von der Fällung her behaftet sind. Spätere Auswaschversuche liessen erkennen, dass die in Tafel 53 aufgeführten Ferrinitrat-Kontakte noch nennenswerte Mengen Na_2CO_3 von der Fällung her enthalten haben mussten, wodurch die gegenüber den Chlorid-Kontakten höheren Aktivitäten in der Hauptsache zurückzuführen sind. Wie die Tafel 54 zeigt.

Tafel 54. Schüttgewichte und katalytische Wirksamkeit von sodagefällten, erschöpfend ausgewaschenen Ferrinitrat-Kontakten im Vergleich zu NH_3 - bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -gefällten Ferrinitrat-Kontakten. (nichtalkalisiert).

Eisensalz	Kontakt Nr.	Fällungsmittel	Schüttgew.	% Höchstkontr.	Temp. °C	Betriebsstdn.
Ferrinitrat	1	NH_3	0,98	7,5	240	84
	2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,00	10,0	235	120
	3	Na_2CO_3	1,00	7,5	235	120
	4	"	1,00	11	234	120
	5	"	1,00	11,5	234	120

ist die Aktivität von erschöpfend ausgewaschenen sodagefällten Kontakten nicht höher als die Aktivität von Ammoniak- oder Ammoncarbonat-gefällten Kontakten.

2. Bestimmung der zur Alkalisierung notwendigen Alkalimenge.

a) Bemessung der Alkalimenge nach dem Chlorgehalt im Kontakt.

Der Zusatz von Alkalicarbonat wirkt auf die Eisen-Einstoff-Kontakte ähnlich aktivierend, wie von den Mischkontakten her bekannt ist. Um die Ursachen dieser Wirkung des Alkalis kennenzulernen, wurde ein Versuch unter dem Gesichtspunkt durchgeführt, dass das Alkalicarbonat durch chemische Umsetzung schädliche, im Kontakt verbliebene ^{Anionen} Kationen bindet. Die Aufgabe des Alkalis wäre hiermit erfüllt, ein Alkaliüberschuss sogar schädlich. Wie der Versuch jedoch zeigte (Tafel 55), trifft diese Annahme nicht zu; denn die Aktivität stieg mit zunehmendem Alkalizusatz stetig, unabhängig von der Menge, die zur Bindung des vorhandenen Chlors notwendig war.

Tafel 55. Einfluss der Alkalisierung eines aus Ferrochlorid mit Soda bei 100° gefällten Kontakts mit der bezüglich des Chlorgehalts einfachen, zwelfach^m und zehnfachen Sodamenge.

Chlorgehalt: 0,026 %, zur Bindung notwendig 0,051 % K_2CO_3

% K_2CO_3	Temp. °C	% Kontr.	Betriebsstdn.
0	240	6	160
0,05	240	10	160
0,10	240	15	160
0,50	240	17	160

b) Alkalisierung im berechneten und Beseitigung der nicht adsorbierten Alkalimengen durch Absaugen bzw. Auswaschen.

Beim Alkalisieren von Kontakten war allgemein festgestellt worden, dass die Aktivität der Aufschlammung mit der K_2CO_3 -Lösung

nach kurzer Zeit zurückging, was offenbar durch Adsorption am Kontakt bewirkt wurde. Es wurde deshalb in einem weiteren Versuch dem Kontakt die Auswahl der optimalen Alkalimenge gewissermassen selbst überlassen. Ein aus Ferrinitrat mit Soda gefällter Kontakt wurde nach dem Auswaschen mit ~~1/2~~ 1/2 % K_2CO_3 feucht imprägniert, von den Proben c und d wurde die Alkalisierungslauge abgesaugt, und die Probe d 2 mal ausgewaschen. Die Tafel 56 zeigt nun, dass mit zunehmender nachträglicher Beseitigung des K_2CO_3 die Aktivität ebenfalls abnimmt.

Tafel 56. Ferrinitrat-Fällungskontakt; Alkalisieren und nachträgliches Absaugen und Auswaschen.

Probe	Vorbehandl. % K_2CO_3	Temp. °C	Aktivität: % Kontraktion nach Betriebstagen:				
			2	4	8	20	58
a	0	232	13,3	19,4	24	26	23,5
b	1/2	232	25	27,5	25	5	—
c	1/2% u. abgesaugt	232	11,5	15	15,8	21	—
d	1/2% abgesaugt u. gewaschen	232	11	10	8,6	11	—

Abgesehen von der Feststellung, dass die möglicherweise erfolgte Adsorption ^{des} optimalen Alkalimenge nicht fest genug ist, wie aus der mit zunehmender nachträglicher Beseitigung des K_2CO_3 abnehmenden Aktivität hervorgeht, gab dieser Versuch noch weitere wichtige Aufschlüsse. Durch Titration des Filtrats der Waschwässer der Probe d mit n/10 HCl (Methylrot) wurde eine Alkalimenge gefunden, die dreimal so gross war wie die beim Alkalisieren zugegebene Menge K_2CO_3 . Der Mehrbetrag an Alkali kann nur im Kontakt selbst durch nicht genügendes Auswaschen vorgelegen haben. Der

Kontakt war also durch die Fällungsoda voralkalisiert. Hierdurch erklärt sich zwanglos die langsam ansteigende Aktivität der Probe a, deren weiterer Verlauf für Sodaalkalisierung kennzeichnend ist. Ebenso ist offenbar der schnelle Abfall bei der Probe b auf Überalkalisierung (vorhandenes $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2 \% \text{K}_2\text{CO}_3$) zurückzuführen ist.

c) Fällung bei Abwesenheit von fixem Alkali.

Es wurden zwei Kontakte durch Fällung ^{von} durch Ferrinitrat und Ferrinitrat mit Ammoncarbonat dargestellt. Die Kontraktion dieser Kontakte z. B. nach dem 5. Betriebstag bei 238° betrug:

Ferrinitrat-Kontakt nicht alkalisiert	7,5 %
" mit 1/2 % K_2CO_3	9 %
Ferrinitrat-Kontakt nicht alkalisiert	9,7 %
" mit 1/2 % K_2CO_3	23,5 %

Wie man sieht, ist die Aktivität der nicht alkalisierten, offenbar wirklich alkalifreien Kontakte, ziemlich gering. Die Aktivierung tritt besonders stark beim Ferrinitrat-Kontakt hervor.

Ferrinitrat

d) Erschöpfendes Sodagefällter Ferrinitrat-Kontakte.

Nach den bisherigen Erfahrungen an Eisen-Einstoff-Kontakten sind aus Ferrinitrat, unabhängig von Fällungsmittel, wirksamere Kontakte zu erhalten als aus Ferrosalzen (Ferrinitrat, Ferrochlorid). In Bezug auf das Fällungsmittel erwies sich das Na_2CO_3 dem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als überlegen. Demnach waren die wirksamsten Kontakte durch Fällung von Ferrinitrat mit Natriumcarbonat zu erwarten. Um nun bei der Feststellung der optimalen Alkalisierung von den durch mehr oder weniger gründliches Auswaschen bedingten Zufallgehalten an Natriumcarbonat unabhängig zu sein, wurde die Auswaschung der Kontakte durch Alkalibestimmungen der Waschwässer (Titration mit HCl) verfolgt und so lange fortgesetzt, bis keine

normenwertigen Mengen Soda mehr herausgeholt wurden.

Auf diese Weise wurde der bisher wirksamste Eisen-Einstoff-Kontakt erhalten, der bei einer Alkalisierung mit $1/4\%$ K_2CO_3 bis 31 % Kontraktion und bis 55 g flüss. Kohlenwasserstoffe (Öl + Benzol) je ober. Mischgas lieferte. Im folgenden sind Herstellungsart und katalytische Untersuchung eines solchen Kontakts näher beschrieben.

3. Wirksamster Eisen-Einstoff-Kontakt.

a) Herstellungsart (Normalversuch).

In eine siedende Lösung von 50 g Fe als Ferrinitrat ¹⁾ in einem Liter Wasser wurde eine siedende Lösung von 160 g Natriumcarbonat in 750 ccm Wasser unter Umschütteln so schnell, wie die Kohlen-säureentwicklung es erlaubte, eingegossen, kurz aufgeköcht und heiß auf einer Matsche filtriert. Der schwer filtrierbare Niederschlag wurde 10 mal mit je einem Liter heissem Wasser gewaschen, bei 110° 20 Stdn. an der Luft getrocknet, und der getrocknete harte spröde Kontakt in einer Reibschale möglichst fein gepulvert.

b) Alkalimenge und katalytische Wirksamkeit.

Alkalisierung: Der angefeuchtete Kontakt wurde mit der Lösung der berechneten Menge K_2CO_3 in wenig Wasser verrieben und bei 110° wieder getrocknet.

Aus der Tafel 57 ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Alkalimenge die Aktivität ansteigt. Der Kontakt mit $1/4\%$ K_2CO_3 erreicht Höchstkontraktion schon nach 4 Betriebstagen, mit $1/8\%$ erst nach 10 Tagen, mit $1/16\%$ nach 5 - 6 Tagen, ohne Alkali schon nach 3 Tagen. Die Anlaufzeit, die durchweg größer ist als

1)

Die Ferrinitratlösung, die für diesen und die weiteren Versuche verwendet wurde, wurde durch Auflösen von techn. Eisen in verd. HNO_3 und Oxydation der Ferrinitratlösung mit konz. H_2O_2 in der Wärme dargestellt.

Tafel 57. Aktivitätsprüfung eines erschöpfend ausgewaschenen
 Ferrinitrat-Fällungskontakts (sodafällt). Einflüsse der Menge
 K_2CO_3 , Betriebstemp. 233 - 235°.

Betriebs- tage:	0 % K_2CO_3		1/16 % K_2CO_3		1/8 % K_2CO_3		1/4 % K_2CO_3	
	Kontr. %	g/obm fl. Prod.	Kontr. %	g/obm fl. Prod.	Kontr. %	g/obm fl. Prod.	Kontr. %	g/obm fl. Prod.
1	8,8	—	13	—	14,6	—	18	—
3	10,4	—	18,5	—	20,8	—	27,7	—
4	10,4	—	18	—	22	—	29,5	—
5	11	11,2	19,6	33,1	24,5	42,5	29,8	55
7	9,6	12,2	22,6	31,3	23	44,1	33,0	54
10	—	—	22,0	38,4	26,5	46,6	38,7	53
14	—	—	20,7	38,1	26,3	45,8	38	47

bei Eisen-Kupfer-Kontakten, durchläuft demnach bei 1/8 % K_2CO_3 -Gehalt einen Höhepunkt. Wie an Hand von Dauerversuchen noch gezeigt wird, erlauben ~~alle~~ Kontakte mit langer Anlaufzeit weniger schnell als solche mit kurzer. Nach 14 tägiger Betriebsdauer bildete der Kontakt mit 1/4 % K_2CO_3 als einziger bereits goldliche Produkte. Ebenso war die Ausbeute an flüss. Kohlenwasserstoffen bereits um 8 g/obm gefallen. Der nicht alkalisierte Kontakt zeigte durchweg nur ^{über} 10 % Kontraktion.

c) Katalytische Wirksamkeit beim Dauerversuch.

Die Versuchsergebnisse in Tafel 58 sind wie folgt zu beurteilen.
 1/4 % K_2CO_3 : Anlaufzeit 3 - 4 Tage; über 50 g flüss. Kohlenwasserstoffe bis zum 10. Betriebstag, 50 - 40 g bis zum 22., 40 - 30 g bis zum 33. Betriebstag. 1/8 % K_2CO_3 : Anlaufzeit 8 Tage; über 40 g flüss. Prod. bis zum 33. Betriebstag. Die Durchschnitts-

Tafel 53. Das Verhalten sodagefüllter, erschöpfter ausgewaschener
 Porzinitrat-Kontakte bei längerer Betriebsdauer.

Betriebstemperatur: 233 - 235°.

Betriebs- tage	Kontakt 1		Kontakt 2		Kontakt 3 ^{*)}	
	Kontr. %	1/8 % K_2CO_3 g/obm flu. Prod.	Kontr. %	1/4 % K_2CO_3 g/obm flu. Prod.	Kontr. %	1/4 % K_2CO_3 g/obm flu. Prod.
1	14	—	15,8	—	15	—
3	24,5	—	29,3	—	29,3	—
5	25,3	43,5	29,3	51,4	31,3	—
7	26	46,2	28,5	51,2	32,0	54,5
10	26,7	50,6	29,0	47,2	31,2	50,0
14	26,0	46,0	27,0	41,0	31,4	—
17	26,0	42,0	26,2	38,1	30,0	48,3
21	26,5	42,3	26,2	37,6	30,0	45,0
24	27,0	44,7	26,5	37,7	28,7	—
26	—	—	—	—	27,5	38,8
28	—	43,2	—	36,5	—	—
31	—	—	—	—	27	37,2
33	26,3	39,9	21,5	28,3	26,0	33,6

ausbeute vom 3.-38. Betriebstag betrug bei 1/4 % Alkalisierung
 43 g, bei 1/8 % Alkalisierung 44 g flu. Kohlenwasserstoffe.
 Der Zusatz von 1/8 % K_2CO_3 bewirkt also innerhalb von 38 Be-
 triebstagen eine ebenso grosse Durchschnittsausbeute wie ein
 1/4 % K_2CO_3 . Möglicherweise liegt die optimale Alkalisierung
 zwischen 1/8 und 1/4 %.

*) Kontakt^{3/} (war auf gleiche Weise wie 2 hergestellt (neue
 Fällung); die obigen Zahlen zeigen, dass 4 Kon-
 takt 2 in der Wirksamkeit nicht übertrifft.

d) Formgebung und katalytische Wirksamkeit.

Der mit 1/4 % K_2CO_3 imprägnierte Kontakt wurde in der Tablet-
 tierungsmaschine in Abletten gepresst (Querschnitt mm, Dicke
 1 - 2 mm). Der Aktivitätsanstieg war etwas schneller als beim
 nichtgeformtem XXXXXX-Kontakt, der Aktivitätsabfall hingegen
 um so stärker. Die Höchstkontraktion war nach 3 Tagen erreicht.
 Es wurden dabei 54 g flüss. Kohlenwasserstoffe gebildet, aber
 50 g bis zum 10. Betriebstag, 50 - 40 g bis zum 14., 40 - 30 g
 bis zum 22. Betriebstag. Nach 38 Betriebstagen wurden nur noch
 13 g flüss. Kohlenwasserstoffe gebildet.

e) Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf bei Synthesetempera-
 tur.

Zur Frage des Reaktionsmechanismus bei der Benzinsynthese wurde
 untersucht, ob der Eisen-Einstoff-Kontakt schon bei Synthese-
 temperatur imstande ist, die Einstellung des Wassergasgleich-
 gewichts zu beschleunigen.

Via mit 1/4 % K_2CO_3 alkalisierten Ferrinitrat-Fällungs-
 kontakt wurde zunächst bei 235° mit Mischgas innerhalb von 48
 Std. auf 24,5 % Kontraktion gebracht. Anschliessend wurde
 ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Wasserdampf im Verhältnis 1 : 1
 (2 l Kohlenoxyd wurden durch Wasser von $83^\circ C$, $p H_2O = 0,5 \text{ at.}$)
 über-
 geleitet). Im Endgas wurden 32 % CO_2 und nur 7,3 % H_2 gefunden,
 während der CO -Gehalt um 36,6 % abgenommen hatte. Dementsprechend
 war die Expansion nur 5 %. (Nach der Wassergasreaktion sind
 unter Zugrundelegung der CO_2 -Bildung 32 % Expansion zu erwarten)
 Es fand aber also neben der Wassergasreaktion gleichzeitig Ben-
 zinsynthese statt. Nimmt man an, dass aus rund 2 CO und 1 H_2 bei
 der Benzinsynthese 1 CO_2 gebildet wird, so kann man den Grad

der ursprünglichen Wassergasumsetzung ungefähr berechnen. Danach wurden etwa 20 % des Kohlenoxyds mit Wasser umgesetzt worden sein. Nach 24 Stdn. sank die CO_2 -Bildung auf 20 %, während die Expansion gleichzeitig auf 9 % stieg; die Benzinsynthese hatte demnach stärker nachgelassen als die Wassergasaktion. In derselben Zeit hatte sich etwa 1 g gelbliches Öl in der Vorlage abgeschieden. Nach dem Umstellen auf Mischgas hatte der Kontakt zunächst 13 % Kontraktion, 48 Stdn. später 28 % und bildete wieder farbloses Öl.

Die Feststellung, dass der Eisen-Einstoff-Kontakt schon bei Synthesetemperatur in Stande ist, die Einstellung des Wassergasgewichts nach der CO_2 -Seite zu bewirken, kann nicht ohne weiteres als Grund für den andersartigen Verlauf der Benzinsynthese als bei Kobalt- und Nickelkontakten angesehen werden.

4. Regenerierungsversuche.

a) Mit Wasserdampf ^{stoff} bei Synthesetemperatur.

Ein Kontakt, der nach 20 Betriebstagen auf 27,5 % Kontraktion abgefallen war und bereits gelbe Produkte lieferte, wurde 24 Stdn. bei 232° mit 4 l/Stde. Wasserstoff behandelt. Eine Aufhellung der in geringen Mengen angetriebenen Kohlenwasserstoffe trat während der Wasserstoffbehandlung nicht ein. Nach dem Umstellen auf Mischgas bildeten sich nach wie vor gelbe Produkte. Die Kontraktion blieb nach der Umstellung auf Mischgas praktisch gleich, fiel jedoch innerhalb von 4 Tagen auf 21 % ab. Eine Regenerierung hatte also nicht stattgefunden.

b) Mit überhitztem Wasserdampf bei Synthesetemperatur.

Die Versuche lassen sich dahinzusammenfassen, dass beim Behandeln erodierter Kontakte mit etwa 10 l/Stde. Wasserdampf bei 230° die Kontraktion zunächst auf 0 absank und langsam wie

anstieg, wobei im Falle einer 24 stündigen Wasserdampfbehandlung nach dem Umschalten auf Mischgas die ursprüngliche Kontraktion nicht wieder erreicht wurde. Bei kürzerer, 4 stündiger Behandlung stieg die Kontraktion nach dem Umschalten auf Mischgas nach 3 Tagen wieder auf den ursprünglichen Wert. In allen Fällen blieben die flüssigen Produkte gelb. Eine Regenerierung wurde also nicht erzielt.

c) Durch Oxydation mit Luft bei Synthesetemperatur.

Nach einer 40 stündigen Behandlung mit 4 l/Stde. Luft bei 235° sank die Kontraktion von 25 % auf 0 % herab. Der Kontakt blieb auch nach mehrtägiger Mischgasbehandlung inaktiv.

Die Regenerierungsversuche ergaben somit, dass es bisher noch nicht gelungen ist, Eisen-Sinstoff-Kontakte wirksam zu regenerieren.

5. Alkalisierung mit Natriumcarbonat.

Die Alkalisierung ZNH mit $1/8$, $1/4$ und $1/2$ % Natriumcarbonat ergab etwas geringere Wirksamkeit als bei den entsprechenden Kaliumcarbonatversuchen. Die Anlaufzeiten sind länger. Nach etwa 8 Betriebstagen wurde bei $1/4$ und $1/3$ % Na_2CO_3 Höchstkontraktion von 23 bzw. 28 % erreicht. Die Höchstausbauten wurden bei $1/2$ % Na_2CO_3 mit 45 g flüss. Kohlenwasserstoffen nach 8 Tagen erzielt. Bemerkenswert ist, dass gegenüber den Kaliumcarbonatkontakten längeres Anhalten der Aktivität erzielt wurde. Nach 42 Betriebstagen gab der $1/3$ % Na_2CO_3 -Kontakt noch 40 g, der $1/4$ % Na_2CO_3 -Kontakt noch 36 g flüss. Kohlenwasserstoffe. Bei beiden Kontakten war das Öl jedoch schon gelblich gefärbt. An dieser Stelle sei noch ein Kontakt erwähnt, an dem die bisher längste Betriebsdauer von Eisen-Sinstoff-Kontakten

beobachtet wurde. Es handelt sich um einen aus Ferrinitrat mit Soda gefällten, jedoch nicht erschöpfend ausgewaschenen Kontakt (Tafel 56, Probe a), der nachträglich nicht alkalisiert wurde, jedoch, wie Auswaschversuche zeigten, noch mindestens $1/2\%$ Na_2CO_3 von der Fällung her enthält. Er erreichte nach 20 ^{Tagen} ~~Stk.~~ erst Höchstkontraktion (27 - 28 %, Höchstaubeute 46 g) und gab vom 8. - 43. Betriebstag über 40 g flüss. Kohlenwasserstoffe. Am 58. Betriebstag betrug die Kontraktion noch 23,5 %, die Aubeute 38 g.

6. Mehrstoff-Kontakte, die nach Art des besten Eisen-Einstoff-Kontakts dargestellt wurden.

a) Eisen-Kupfer-Kontakte.

Auf Grund der guten Erfolge mit Eisen-Einstoff-Kontakten lag es nahe, festzustellen, welchen Einfluss die Gegenwart von Kupfer auf den besten Eisenkontakt ausübte, da eine weitere Aktivitätssteigerung nicht ausgeschlossen schien. Wie die Versuche jedoch zeigten, trat sogar eine Verschlechterung ein. Es wurden Fällungen von Ferrinitrat-, Cupritrat-Lösungen entsprechend der Fällungsart für den besten Eisenkontakt mit Soda durchgeführt. Die angewandten Kupfermengen waren 1 % Cu, 5 % Cu und 20 % Cu. In der ersten Versuchsreihe waren die Kontakte nicht alkalisiert. Im Verlauf von 7 Betriebstagen war nicht der geringste Einfluss des Kupfers festzustellen. Alle drei Kontakte verhielten sich wie der kupferfreie Eisenkontakt, die Kontraktion lag ^{betrag etwa} bei 10 % bei 235°. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Kontakte mit $1/4\%$ Na_2CO_3 alkalisiert. Die Kontraktionen erreichte unabhängig von der Kupfermenge 27 - 28 %, die Aubeute an flüss. Kohlenwasserstoffen waren im besten Fall 49 g/cbm. Nach

24 Betriebstagen waren die Produkte bereits gelblich bei durchschnittlich 26 % Kontraktion und 38 g Ausbeute.

b) Eisen-Zinkoxyd-Kontakte.

Ein Ferrinitrat-Fällungskontakt wurde nach der Alkalisierung mit $\frac{1}{4}$ K_2CO_3 im Verhältnis von 100 Fe : 1 Zn, 10 Fe : 1 Zn und 2 Fe : 1 Zn mit frisch aus Zinknitrat mit Natriumcarbonat gefälltem Zinkcarbonat gut verrieben. Bei der Aktivitätsprüfung verhielten sich die Kontakte 100 Fe : 1 Zn und 10 Fe : 1 Zn praktisch genau so wie der zinkfreie Kontakt: Höchstkontraktion 31 - 32 %, fl. ss. KW-Stoffe maximal 54 - 55 g/obs. Der Kontakt 2 Fe : 1 Zn hatte eine längere Anlaufzeit. Er erreichte erst nach 10 Tagen Höchstkontraktion (30 %, 49 g fl. ss. Prod.) und zeigte nach 38 Betriebstagen einen etwas geringeren Leistungsabfall als die Zinkoxydärmeren Kontakte. Der Einfluss des Zinks, das bei der Synthesetemperatur als Zinkoxyd vorliegt, ist demnach nur gering.

7. Ferrinitrat-Zersetzungskontakte.

Eine Verbilligung der Kontaktherstellung wäre infolge von Ersparnis der Soda, des Maschwassers und der Zeit zu erreichen, wenn es gelingen würde, Zersetzungskontakte von derselben Leistungsfähigkeit wie der Fällungskontakte herzustellen.

Als Ausgangsmaterial diente die für Fällungskontakt aus techn. Eisen hergestellte Ferrinitratlösung, die zunächst bis zu Syrupkonsistenz eingedampft wurde (teilweise Zersetzung). Durch Vorversuche hatte sich gezeigt, dass die Kontakte um so aktiver wurden, je schneller die Zersetzung vor sich ging. Die eingedickte Nitratlösung wurde deshalb in kleinen Portionen in

einer direkt geheizten Eisenschale unter Umrühren schnell zersetzt, bis die Stickoxydentwicklung fast aufhörte und das braune Oxyd sofort von der heißen Schale entfernt. Die besten Kontakte wurden erhalten beim Alkalisieren vor der Zersetzung durch Auflösung der berechneten Kaliumcarbonatmenge in der Nitratlösung. Mit $1/4\%$ K_2CO_3 wurden bei 235° bis 29% Kontraktion und 48 g flüss. Kohlenwasserstoffe je cbm Mischgas erzielt, unabhängig davon, ob der Kontakt gepulvert oder in der stickigen halbkoksartigen Form, wie er nach der Zersetzung anfiel, verwendet wurde. Gegenüber den Fällungskontakten ist jedoch ein stärkerer Leistungsabfall festzustellen; denn nach 13 Betriebstagen war die Kontraktion auf 25% und die Ausbeute auf 38 g/cbm gefallen.

Eine Wechselbehandlung mit Mischgas und Luft bei der Inbetriebnahme erwies sich als ungünstiger als Mischgasbehandlung allein.

Mit Stärkekleister (1 g Stärke auf 10 g Fe) angeklebte und zu Tabletten von 3 mm Querschnitt geformte Kontakte waren durch Mischgasbehandlung allein nicht auf Aktivität zu bringen. Beim vorherigen Behandeln mit Luft und anschließender Umstellung auf Mischgas wurden bei einem Kontakt, der $1/2\%$ K_2CO_3 enthält, 14% Kontraktion erreicht.

XVI. Untersuchungen über die Reaktionsprodukte
am Eisenkontakt.

Bei den Laboratoriumsversuchen wurden wegen der nur geringen ^{Menge} an den unter bestimmten gleichartigen Versuchsbedingungen anfallenden Reaktionsprodukten eingehende analytische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht ^{hinreichend} gemacht. Es wird in dieser Beziehung auf den am Schluss des Abschnitts aufgeführten halbtchnischen Versuch der Versuchsanlage verwiesen.

Von den verschiedenen Einzelbeobachtungen im Laboratorium seien folgende mitgeteilt.

(Bahr) Gehalt der Syntheseprodukte (Benzin+Öl) des Eisenkontakts
an Ungesättigten.

Über den Gehalt der gesamten flüss. Produkte an Ungesättigten in Abhängigkeit von Temperatur und Gasdurchsatz ergab sich in einer Versuchreihe mit einem Eisen-Kupfer-Mangan-oxyd (4:1:1) + 1 % K₂CO₃ - Kontakt folgendes:

	1	2	3	4	5	6
Temp.	200°	210°	220°	230°	240°	240°
l/Stde.	2,7	4,0	4,4	4,6	3,4	9,8
Vol.% in H ₂ SO ₄ / P ₂ O ₅ - löslich (Unges.)	18,2	4,9	18,5	19,4	29,3	41,7

Die obige Zusammenstellung lässt erkennen, dass der Gehalt der flüss. Produkte an Ungesättigten zwischen 5 und 42 Volumprozent variierte, und zwar, von einigen Unregelmässigkeiten abgesehen, in der Weise, dass das Öl um so mehr Ungesättigte enthielt, je höher die Reaktionstemperatur.

gewählt wurde. Weiterhin ist noch/ zu erkennen, dass mit Verringerung des Gasdurchsatzes eine stärkere Absättigung des Oles eintrat (Versuchs-Nr. 5 u. 6),

Mit Wassergas wird ein an Ungesättigten reicheres Produkt erhalten. Das bei einer Reaktionstemperatur von 230 - 240° aus Wassergas erhaltene Benzin + Öl enthielt z.B. 56 Vol.-% Ungesättigte.

Paraffinextraktion von Eisenkontakten.

Der Eisenkontakt belädt sich im Verlauf des Versuchs in ähnlicher Weise mit Paraffin, wie es von dem Kobaltkontakt bekannt ist. Es wurden aus länger in Betrieb ^{gestandenen} Kontakten mit Benzol oder hydriertem Kogasin I bis zu 30% des Kontaktengewichts an Paraffin extrahiert. So hohe Werte der Paraffinbelastung wie bei den Kobaltkontakten wurden aus dem Grunde vielleicht nicht erreicht, weil für diese Versuche dienenden NaOH-Eisenkontakte infolge ihrer kürzeren Lebensdauer nicht bis zur vollständigen Sättigung an Paraffin betrieben werden konnten.

Eine nähere Untersuchung des extrahierten Paraffins zeigte, dass es, ebenso wie das Kobaltparaffin, durch Extraktion mit Lösungsmitteln wie Ather in niedriger schmelzende und einen höher schmelzenden Anteil zerlegt werden konnte. Durch mehrfache Extraktion des hochschmelzenden Anteils mit Ather wurde schliesslich ein Produkt erhalten, das einen Erstarrungspunkt von 99° hatte und zwischen 114 - 117° schmolz. Es würde sich also auch aus dem Eisenkontakt im technischen Betrieb hochschmelzendes Paraffin gewinnen lassen.

(Meyer)

Vom 5 Fe - 1 Cu^u- Kontakt aufgenommene Paraffinmenge
in Abhängigkeit vom K₂CO₃-Gehalt (10 g Fe)

Vers. Nr.	K ₂ CO ₃ -Gehalt in %	Betriebszeit in Tagen	Verbrauch an Mischgas in cbm	Extrah. Paraffin in g	Paraffin in g/cbm Mischgas	Kontraktion %	nach Tagen
1	0	50	5,0	4,5	0,9	20	42
2	1/16	60	6,0	6,5	1,1	28	42
3	1/8	60	6,0	7,8	1,3	26	42
4	1/4	55	6,5	10,1	1,8	26	42
5	1/2	20	2,0	10,0	5,0	18 7	21 32
6	1	10	1,0	12,0	12,0	6	9
7	2	7	0,7	8,2	11,7	7	4

Über die von Eisen-Kontakten mit verschiedenem K₂CO₃-Gehalt während einer Betriebsperiode aufgenommene Paraffinmenge gibt die Tafel 59. ^uAbschluss. Die drittletzte Spalte gibt die Menge Paraffins an, die je cbm durchgesetztes Mischgas bei der Extraktion der Kontakte mit synthetischem Benzin (Fraktion 80-100°) erhalten wurden. Der Kontakt mit 1/4 % hatte im Vergleich zu dem K₂CO₃-freien Kontakt die doppelte Paraffinmenge aufgenommen. Mit 1/2 % K₂CO₃ hat der Kontakt nach 20 Betriebstagen bereits die gleiche Menge an Paraffin adsorbiert wie der Kontakt mit 1/4 % K₂CO₃ nach 55 Tagen. Noch grössere Paraffinmengen enthalten die Kontakte mit 1 bzw. 2 % K₂CO₃. Der Aktivitätsabfall der Kontakte nimmt mit steigender Paraffinbildung zu (letzte Spalte). Dazu ist zu bemerken, dass das Nachlassen der Wirksamkeit nicht von der Menge des aufgenommenen Paraffins abhängig ist, sondern von dem gleichzeitigen Auftreten von Zersetzungsprodukten des Paraffins, die sich bei den stärker alkalisierten Kontakten viel früher bemerkbar machen als bei den Kontakten, die nur geringe

Mengen K_2CO_3 enthalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Eisenkontakten zwar bis zu 12 g hochschmelzendes, aus dem Kontakt extrahiertes Paraffin/obm Mischgas gewonnen werden kann, wenn der Kontakt 1 - 2 % K_2CO_3 enthält. Mit Rücksicht auf eine gute Lebensdauer der Eisen-Kontakte sind jedoch nur geringe Alkalizusätze angebracht.

Saure Produkte.

(Bahr)

Ebenso wie am Kobaltkontakt entstehen auch bei Eisen neben Benzin, Öl und Paraffin in geringer Menge saure Produkte. Sie sind bei den wenig Wasser bildenden trägerfreien Kontakten hauptsächlich in dem Öl zu finden, zu einem weiteren Teil in dem aus dem Kontakt extrahierten Paraffin. Es lassen sich aus dem Eisenkontakt derartige saure Produkte bereits unmittelbar gewinnen, wenn man den Kontakt mit 1-2 n Na_2CO_3 - oder $NaOH$ -Lösung auskocht. Es werden dann schwachgelb gefärbte Auszüge erhalten, die nach ~~dem Ausäthern~~ Ausäthern und Verdampfen des Äthers geringe Mengen halbflüssige, stechend und nach höheren Fettsäuren riechende Produkte hinterlassen. In einem Fall wurden aus einem länger betriebenen Kontakt mit einem Endgewicht von 49,5 g 0,5 g solcher sauren Produkte gewonnen, d.h. etwa 1 % des Kontaktgewichtes. Vielleicht geht das Aktivierungsalkali des Kontakts im Laufe des Versuchs in fettsaures Salz über, vielleicht bilden sich zu einem geringen Teil auch fettsaure Eisen-, Kupfer- und Mangansalze. In diesem Zusammenhang ist noch ein älterer Versuch von Interesse, bei dem der ausgebrauchte Kontakt nach der Paraffinextraktion mit Schwefelsäure behandelt wurde. Der Kontakt ergab bei der Benzolextraktion 9 % Paraffin bez. auf das Kontaktgewicht. Er wurde hierauf zunächst zur Entzinnung

noch vorhandener ätherlöslicher Produkte mit Äther ausgekocht und hierauf mit verd. H_2SO_4 unter Rückfluss erhitzt. Bei Zugabe der Säure trat starke CO_2 -Entwicklung ein. Nach Absaugen des Ungelösten wurde die schwefelsaure Lösung im Perforator mit Äther extrahiert, und dsgl. der ungelöste Kontaktenteil mit Äther ausgekocht. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb aus dem vereinigten Ätherauszügen 1,2 g eines flüssigen, mit festen Ausscheidungen durchsetzten Produktes von stechendem Geruch. Auf das Kontaktengewicht bez. wurden demnach erhalten: 9 % Paraffin und 4,4 % "saure Produkte".

Auf das Nachlassen des Kontakts, etwa durch Festlegung des Aktivierungsalikalis als fettsaures Salz, scheint die Säurebildung keinen Einfluss zu haben. Es konnte, wie in Abschnitt III erwähnt wurde, dem Kontakt von vornherein 1% K-Acetat zugesetzt werden, ohne dass dieser Kontakt schlechter arbeitete.

Ob der Eisenkontakt infolge seines zusätzlichen Alkaligehalts dazu neigt, in stärkerem Maße als Kobalt saure Produkte zu geben, konnte bisher noch nicht festgestellt werden.

Eigentümlicherweise wies das Reaktionswasser und die flüssigen Produkte der wasserbildenden Kieselgurkontakte meist wesentlich schwächer^{oder} Reaktion auf als bei den trägerlosen Kontakten. Entweder entstehen hier die sauren Produkte tatsächlich in geringerer Menge, oder sie werden von dem Trägerkontakt stärker zurückgehalten.

XVIII. Vorteile und Nachteile der Eisenkontakte.

Fasst man abschliessend zusammen, welche Vorteile und Nachteile mit dem Eisenkontakt verbunden sind, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Für die Herstellung des Eisenkontaktes dient das gegenüber Kobalt billigere und in Deutschland unbegrenzt vorhandene Eisenmetall. Ein Zusatz von teurem Thorium ist nicht erforderlich. Die Bereitung des Eisenkontaktes kann technisch in denselben Einrichtungen erfolgen wie bei Kobalt, und zwar entweder durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure oder auch Salzsäure. Für die Fällung dient auch hier Soda.
2. Der Eisenkontakt kann ohne vorhergehende Reduktion bei höherer Temperatur mit Wasserstoff unmittelbar mit Mischgas bei der Reduktionstemperatur in Betrieb genommen werden. Hierdurch erübrigt sich ein bei höherer Temperatur arbeitender gesonderter Reduktionsofen, wie er bei kupferfreien Kobaltkontakten benötigt wird.
3. Die Lebensdauer der bisher zur Verfügung stehenden Eisenkontakte kann als ausreichend angesehen werden.
4. Der ausgebrauchte Eisenkontakt kann im Gegensatz zum Kobaltkontakt durch einfache Luftbehandlung (nach vorheriger Extraktion) auf die alte Wirksamkeit gebracht werden.
5. Die bisherige Höchstausbute mit Eisenkontakten beträgt 60 g/cbm Mischgas, die durchschnittliche Ausbute während einer Betriebszeit von 6 Wochen 50 g/cbm Mischgas (unkorrigt).
6. Die Produkte des Eisenkontaktes (Benzin, Öl, Paraffin) sind qualitativ die gleichen wie beim Kobaltkontakt. Der Eisenkontakt bietet die Möglichkeit, Benzine mit einem hohen Gehalt an Ungesättigten zu gewinnen.

7. Es stehen sich somit beim Eisenkontakt als Vorteil die Billigkeit, die leichte Inbetriebnahme und Regenerierbarkeit, als Nachteil die etwa halb so grosse Ausbeute wie beim Kobaltkontakt gegenüber.

KW
Nr. 3 Eisenkontakt + 1 % Cu + 0,75 % K₂CO₃.

=====

Herstellung: Die siedende Lösung der Nitrate (Fe⁺⁺: Fe⁺⁺⁺ ca. 1 :1) wurde mit siedender Sodalösung (geringer Überschuss) gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Dann wurde der Niederschlag in einer Schale auf dem Wasserbad mit der Lösung von 0,75 % K₂CO₃ (bezogen auf Fe) angepastet bis zur breiigen Konsistenz eingedampft, anschliessend im Trockenschrank bei 110° getrocknet und dann gekörnt.

Vorbehandlung:

Der Katalysator wurde vor der Synthese bei 325° und 1/10 at mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter CO je 10 g Fe und Stunde formiert und dann auf Synthesegas und -druck umgeschaltet.

Synthesebedingungen:

Synthesegas:	normales Wassergas,
Druck:	10 at,
Temperatur:	215 - 220° C,
Strömung:	4 Liter Anfangsgas je 40 ccm Kontakttraum.

Ausbeute: 125 bis 130 g feste + flüssige Produkte + Gasol.

(CO-reichere Gase geben höhere Ausbeuten, jedoch auch höhere Tendenz zur Bildung von C.)

kohole und Ester aus den Bildungsgleichungen errechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 graphisch zusammengestellt. Es seien als Beispiel Athylalkohol und Athylacetat herausgegriffen. Athylalkohol wird zerlegt in $C_2H_6 + O$, also gesättigter Paraffinkohlenwasserstoff + Sauerstoff, Athylacetat in $C_2H_4 + O_2$, also Olefin + Sauerstoff. Aus Tafel 1 sind die CH_4 -Ausbeuten in g/ m^3 Idealgas für jeden einzelnen Fall zu entnehmen. Die Berechnung der Grundmolkonstanten und Grenzausbeutenkonstanten selber geschieht nach den Regeln der Mittelwertbildung. Es wird also unter Berücksichtigung von Menge, CH_4 -Gehalt, Molekulargewicht und der stöchiometrischen Verhältnisse der Durchschnittswert des Grundmols und der Grenzausbeute/ m^3 Idealgas aller bestimmter Verbindungen errechnet. Der Sauerstoffgehalt in jeder Fraktion kann nach der Säure-, Ester- und CH_4 -Zahl unmittelbar berechnet werden. (Nach dem Vorschlage von Dr. Sauter ist auch folgende Zerlegung der Sauerstoffverbindungen durchführbar: Alkohol wird in Olefin + Wasser zerlegt, Ester und Säure in Paraffin + CO_2 . Hierbei werden Wasser und Kohlendioxyd (Reaktionsprodukte der Synthese) gewissermaßen nach der K.W.-Bildung sekundär angelagert. Beide Rechnungswege führen jedoch zum gleichen Endergebnis. Dr. Pichlers Vorschlag wurde als der allgemeinere verbindlich erklärt.)

D. Einführung einer wahrscheinlichen Verteilung höherer Alkohole und Ester in den Fraktionen in Ermangelung der genauen analytischen und präparativen Erfassung.

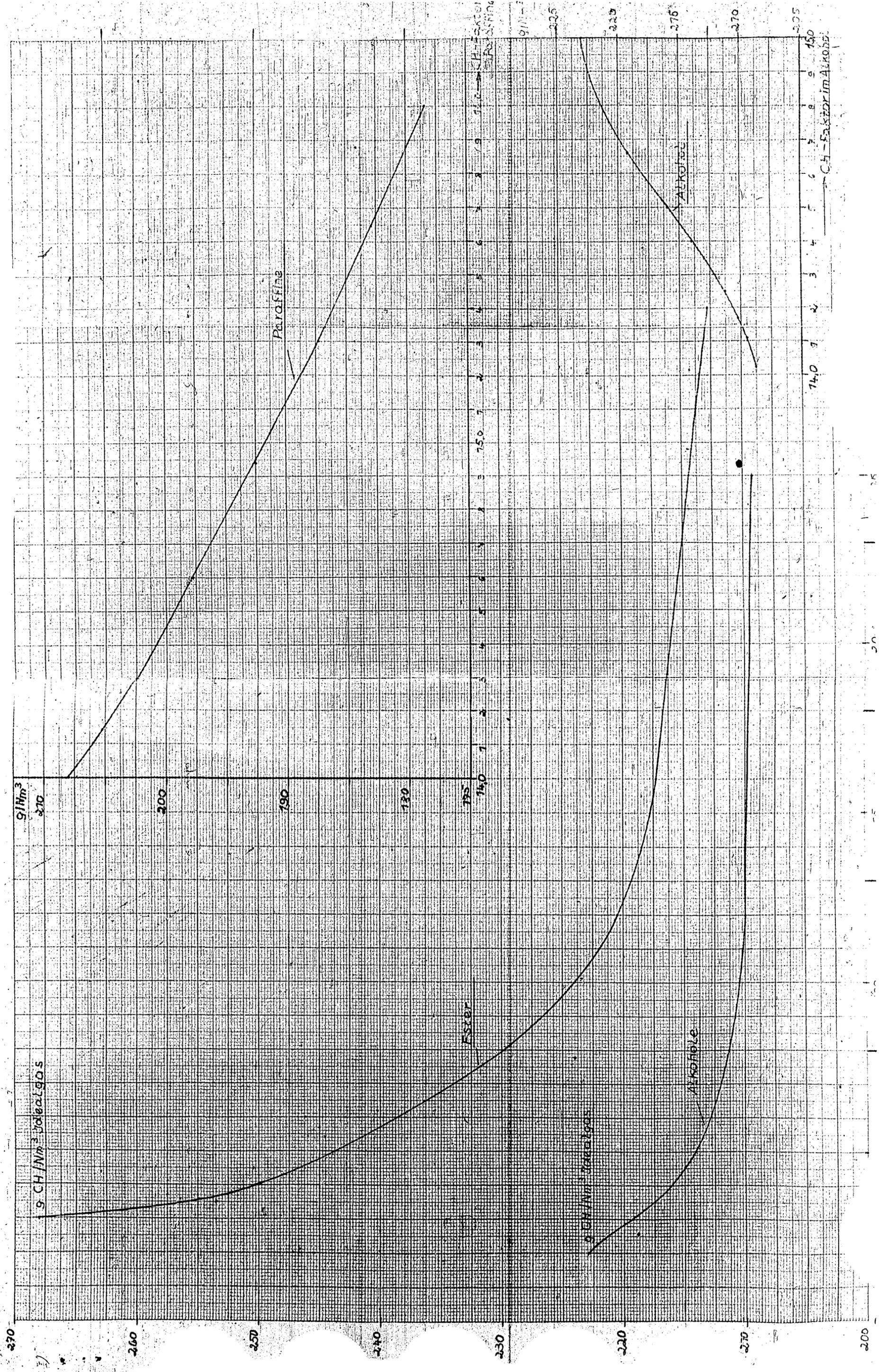
Die höheren Alkohole und Ester in den Fraktionen konnten präparativ noch nicht genauer untersucht werden. Es wurde nun angenommen, was am wahrscheinlichsten ist, daß die Ester vorwiegend Athylester höherer Fettsäuren sind. Für jede Fraktion wurde ein typischer Vertreter herausgesucht (vgl. Tabelle).

Fraktion	Alkohol	Sp. °C	Mol.-Gew.	Ester	Sp. °C	Mol.-Gew.	% CH Alkoh.	% CH Ester
5	CH ₃ OH	65	32,03	HCOCOC ₂ H ₅	54	74,05	50,0	
6	C ₂ H ₅ OH	78	46,05	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	88,06	65,2	
7	C ₃ H ₇ OH	97	60,06	C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	99	102,08	73,3	
8	C ₄ H ₉ OH	117	74,08	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	121	116,10	78,4	
9	C ₅ H ₁₁ OH	138	88,10	C ₄ H ₉ COOC ₂ H ₅	135	130,11	81,8	
10	C ₆ H ₁₃ (OH)	158	109,0	C ₅ H ₁₁ COOC ₂ H ₅		144,00	85,5	
	C ₇ H ₁₅ (OH)	176						
11/13	C ₈ H ₁₇ (OH)	196	137,0	C ₇ H ₁₅ COOC ₂ H ₅		172,16	88,4	
	C ₈ H ₁₉ (OH)	214						
13/14	C ₁₀ H ₂₁ (OH)	231	165,0	C ₉ H ₁₉ COOC ₂ H ₅		200,19	90,2	
	C ₁₁ H ₂₃ (OH)	252						
51/16	C ₁₂ H ₂₅ OH	272	186,0	C ₁₁ H ₂₃ COOC ₂ H ₅	282	228,0	91,4	
17/18	C ₁₃ H ₂₇ (OH)	292	207,0	C ₁₂ H ₂₅ COOC ₂ H ₅		242,0	92,2	
	C ₁₄ H ₂₉ (OH)	312						
19/27	C ₁₇ H ₃₄ OH	370	256,0	C ₁₆ H ₃₂ COOC ₂ H ₅	370	298,0	95,7	
27	C ₂₅ H ₅₁ OH		368	C ₂₇ H ₅₅ COOC ₂ H ₅		452,0	94,6	
Niedere Alk.)le	C ₂ H ₅ OH	78	46,05				65,2	

Es ist die Aufgabe der weiteren Verfeinerung der Versuchserfassung, die obigen Annahmen in jedem Falle durch quantitative organische Analyse genauer zu gestalten und eventuell in höherer Konzentration auftretende nicht berücksichtigte Sauerstoffverbindungen (z.B. Ketone, Aldehyde usw.) mit in das Auswertungsverfahren aufzunehmen.

E. Bemerkung zu den Zwischenbilanzen.

Bei den Zwischenbilanzen besteht die Schwierigkeit, aus dem Methanwert und der C-Zahl den Reinsthethanwert anzugeben. Hier wurde als Näherungsregel eingeführt, den Methanwert durch die C-Zahl zu dividieren, wodurch der Reinsthethanwert annähernd erhalten wird (Werte sind theoretisch etwas zu hoch). Der Gasanfall wäre dann, da das Verhältnis C₁:C₂ bei den Versuchen etwa 1:1 ist, das Doppelte des Reinsthethanwerts. Zur Methan-



bestimmung im Restgas muß noch gesagt werden, daß die Werte mit dem Orsatapparat meistens etwas zu niedrig ausfallen, während die Stickstoffwerte als Folge davon meistens etwas zu hoch sind. Die Fehler können jetzt durch den Vergleich der Analysenkontraktion mit der Stickstoffkontraktion wesentlich besser als früher erkannt werden.

F. Bemerkung zu der Gesamtbilanz und zur Durchschnittwertberechnung.

Es sind zwei Arten Gesamtwerte ermittelt worden:

- a) der Belastung, der Gasszusammensetzung, des Umsatzes, der Gasverarbeitung und Ausbeuten,
- b) der Produktaufteilung nach den Feindestillationen.

Zu a) Die Durchschnittswerte wurden aus den Abschnittsbilanzen unter Berücksichtigung des zeitlichen Gewichtes (Betriebsatage) der einzelnen Laufabschnitte ausgeführt.

Zu b) Die Feindestillationen wurden als gültig für eine Betriebszeit vor und hinter ihnen angesehen, z.B. gilt die 1. Feindestillation für die Anfahrt bis zur Feindestillation und den Abschnitt hinter ihr bis zur Mitte des Zeitabschnittes zwischen der 1. und 2. Feindestillation. Hierbei ist das Okerparaffin nicht berücksichtigt worden. Der Mittelwert wurde wieder unter Berücksichtigung des zeitlichen Gewichtes gebildet. Es kommt vor, daß die Methanwerte nach den beiden Rechnungsarten etwas differieren, was nicht zu vermeiden war.

Zur Veranschaulichung der Gesamtergebnisse und zur Erleichterung des Vergleichens sind noch folgende graphische Darstellungen beigelegt:

- a) Durchschnitts-tato-Leistung berechnet für den 10 m³-Ofen und Durchschnittsausbeuten in g/m³, wie sie in den Versuchen über 90 Tage Betriebszeit gefahren worden sind.
- b) Gewichtsprozentuale Aufteilung des Gesamtproduktes (= 100) und Gehalt der Fraktionen (Fraktion = 100) an Olefin, höherem Alkohol u. höherem Ester. Rest gesättigtes Paraffin.
- c) Vergleich der Gewichts-%-Werte der Hauptfraktionen (Gas, Gasol, Benzin, Dieselöl, Gatsch, Paraffin, niedere Alkohole) untereinander.

Schlußbemerkung:

Bei der Fülle der mitgeteilten Zahlenwerte sind möglicherweise einige Schreib- und Rechenfehler mit unterlaufen, die für das Gesamtergebnis sehr wahrscheinlich unwesentlich sind, um deren Mitteilung jedoch hiermit gebeten wird.