

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren unter Druck.

III. vorläufige Mitteilung

Seit der II. Mitteilung über die Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren (11.6.38) machten wir auf Grund unserer Versuche folgende Erfahrungen:

I. Katalysatorrohstoff.

Für die Herstellung von wirksamen Katalysatoren sind technische Eisensorten, wie Schmiedeeisen, Gusseisen und Stähle besser geeignet als chemisch reines Eisen. Dieselbe Beobachtung wurde auch mit technischen Eisensalzen gegenüber den entsprechenden chemisch reinen Eisensalzen gemacht.

II. Begleitstoffe und Zusätze.

Die in den technischen Eisensorten enthaltenen Begleitstoffe (C, Mn, P, Si, S usw.), die beim Auflösen in Säuren ganz oder teilweise mit in Lösung gehen, wirken bei der Herstellung des Katalysators nicht störend, sie brauchen deshalb nicht entfernt zu werden. Es wurde im Gegenteil beobachtet, dass einer oder mehrere dieser Begleitstoffe die Wirksamkeit des Katalysators günstig beeinflussen. Obwohl diese wirksamen Begleitstoffe nur zu Bruchteilen eines Prozentes bis höchstens wenigen Prozenten in technischen Eisensorten vorhanden sind, kann der Gehalt des Eisenkatalysators an solchen Begleitstoffen auf die Hälfte herabgesetzt werden, ohne dass deren aktivierende Wirkung wesentlich vermindert wird. So hatte ein Katalysator, der zu gleichen Teilen aus chemisch reinem Ferrinitrat und Ferrinitrat aus technischem Schmiedeeisen hergestellt war, eine nur um 5 % geringere Wirksamkeit als ein Katalysator, der zu 100 % aus technischem Schmiedeeisen stammte, während die Wirksamkeit eines Katalysators ausschliesslich aus chemisch reinem Ferrinitrat nur 40 % betrug.

Ein Zusatz von Mangan zu chemisch reinem Ferrinitrat ist bis zu 1 % ohne Einfluss, 5 % Mn dagegen wirken leicht schädigend auf den Katalysator.

Ein Zusatz von 0,5 % Mangan und 0,05 % Phosphor (als P_2O_5) ist ohne Einfluss auf den Katalysator aus chemisch reinem Ferrinitrat, dieselbe Beobachtung wurde auch beim alleinigen Zusatz von 0,1 % Phosphor gemacht.

Entzieht man dem technischen Schmiedeeisen das 0,4 - 0,5 % ausmachende Mangan fast vollständig durch zweimalige Abtrennung mit Hilfe der Ferriacetathydrolyse, so wird die Wirksamkeit des daraus hergestellten Katalysators nur wenig vermindert.

III. Herstellungsbedingungen.

Als Ausgangssalze für die Katalysatorherstellung sind die salpetersauren Salze des Eisens besonders geeignet, da aus diesen durch einfache thermische Zersetzung bereits wirksame Katalysatoren hergestellt werden können, oder, falls man mit Ammoniak fällt, nur wenig Waschwasser erforderlich ist.

Als Fällungsmittel kann mit gleichgutem Erfolg Ammoniak oder Soda verwendet werden.

IV. Inbetriebnahme.

Wie unsere Versuche seit der II. Mitteilung ergeben haben, ist die Formierung des Kontaktes, d.h. die Überführung in den für die Drucksynthese geeigneten Zustand, auch mit kohlenoxydreichem Synthesegas möglich. Wesentlich hierbei ist, dass höchstens bis zur Erreichung der Höchstkontraktion bei Atmosphärendruck gearbeitet und anschliessend sofort auf Druck umgestellt wird.

Zur Verkürzung der Formierungszeit arbeitet man vorteilhaft bei etwas höherer Temperatur, z.B. bei etwa 250°. Ähnlich wie beim wasserstoffreichen Synthesegas wirkt auch beim kohlenoxydreichen ein höherer Gehalt an Inerten, besonders an Kohlendioxyd nachteilig auf die Formierungszeit, weshalb das Gas möglichst wenig oder kein Kohlendioxyd enthalten soll.

Der grosse Vorteil der Verwendbarkeit von kohlenoxydreichem Synthesegas für die Formierung des Katalysators liegt darin, dass zu diesem Zwecke das Drucksynthesegas verwendet werden

kann und somit besondere technische Einrichtungen zur Erzeugung und Zuführung eines andersartigen Gases nicht erforderlich sind.

V. Drucksynthese

Ein mit kohlenoxydreichem Gas bei Atmosphärendruck formierter, sodagefallter Katalysator, der jetzt über 1600 Stunden im Betrieb ist, zeigt dieselbe hohe Wirksamkeit und mindestens ebenso gute Dauerleistung wie der in der II. Mitteilung beschriebene, mit wasserstoffreichem Synthesegas formierte Katalysator von derselben Herkunft und Fällungsart. Darüber hinaus ist es uns gelungen, die mittlere Temperatur der Drucksynthese von 270° auf 255° zu senken. Die gegenwärtigen Versuche in dieser Richtung brachten gewisse Erfahrungen, die eine weitere Senkung der Synthesetemperatur als möglich erscheinen lassen.

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.

III. Mitteilung.

Einleitung:

Bereits in der II. vorläufigen Mitteilung wurde auf die Überlegenheit technischer Eisensorten oder Salze gegenüber den chemisch reinen für die Herstellung von Katalysatoren hingewiesen und festgestellt, dass für die Aktivierung des Kontaktes aus technischem Eisen die ständigen Begleitstoffe Mangan, Phosphor und Kohlenstoff nicht verantwortlich sind. Vielmehr erwies sich, wie unsere im folgenden mitgeteilten Versuche ergeben haben, das in geringen Spuren im technischen Eisen vorhandene Kupfer als der für die Aktivität des Eisenkontaktes allein verantwortliche Bestandteil. Diese Feststellung ist für die grosstechnische Katalysatorherstellung von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als man unabhängig vom zufälligen Kupfergehalt des zu verwendenden Eisens allein durch Zusatz einer Spur Kupfer gleichmässig wirksame Katalysatoren wird herstellen können. Obwohl somit die Frage des Ausgangsmaterials und - bereits früher im Laboratoriumsmaßstab - die Bedingungen der Herstellung und des Betriebes des Eiseneinstoffkatalysators weitgehend geklärt sind, nahmen wir unabhängig davon Versuche mit andersartigen Eisenkatalysatoren mit dem Ziele der Senkung der Synthesetemperatur und des Synthesedruckes in Angriff. Auch die Möglichkeit der weiteren Verbilligung und Vereinfachung der Herstellung des Eiseneinstoffkatalysators durch thermische Zersetzung der Niträte anstelle der Fällung wurde untersucht. Am Schluss unseres Berichtes ist der Drucksyntheseverlauf eines derartigen Nitratzersetzungskontaktes, eines mit Ammoniak gefällten und eines mit Soda gefällten Kontaktes im Dauerbetrieb beschrieben.

I. Untersuchungen über Katalysatoren.

1.) Über den aktivierenden Bestandteil des technischen Eisenskatalysators.

Dass technische Eisen bzw. Eisensalze einen aktivierenden Bestandteil enthalten, erkannten wir, sobald wir die Herstellungs- und Betriebsbedingungen so weitgehend beherrschen gelernt hatten, dass von dieser Seite keine Überraschungen mehr möglich waren. Die Entwicklung, die uns zur Auffindung des Kupfers als dem wirksamen Agens führte, war kurz folgende:

Wiederholte Fällungen der Nitratlösungen von Schmiedeeisen verschiedener Herkunft lieferten ausnahmslos Kontakte mit der höchstmöglichen Kontraktion von 30 - 31 % (mit wasserstoffreichem Synthesegas bei 235° geprüft), während chemisch reines Eisennitrat (Merck) oder selbst aufgelöstes chemisch reines Eisen (Ferrum reductum, Merck) unter den gleichen Bedingungen nur 10 bzw. 14 % Kontraktion ergaben. Entweder enthielt also nur das Schmiedeeisen den aktivierenden Bestandteil oder, falls dieser auch im chemisch reinen Nitrat enthalten sein sollte, wurde seine Wirkung vielleicht durch einen anderen, aus den Reinigungsreagenzien stammenden Bestandteil vergiftet. Dieses Katalysatorgift musste dann durch mehrfaches Umfällen des chemisch reinen Nitrats mit unseren Kontaktfällungsmitteln entfernbar sein, während der aktivierende Bestandteil nachweislich im Kontakt verbleibt, wie ein dreimaliges Umfällen von Schmiedeeisennitrat ergeben hatte. Der Versuch zeigte nun, dass der Katalysator durch zweimaliges Fällen von chemisch reinem Eisennitrat nicht verbessert wurde. Es enthielt demnach den wirksamen Bestandteil nicht.

Wir setzten nun einen oder mehrere der in der technischen Literatur angegebenen Begleitstoffe des Schmiedeeisens, wie Mangan, Phosphor (als P_2O_5) bzw. Mangan und Phosphor zum chemisch reinen Eisennitrat in verschiedener Konzentration hinzu; diese Zusätze erwiesen sich aber als unwirksam.

Hiermit übereinstimmend konnten wir durch mehrfache Ferriacetat-Hydrolyse das Mangan vollständig aus dem Schmiedeeisen entfernen, ohne dass hierdurch die Wirksamkeit des Kontaktes sichtbar herabgesetzt wurde. Von den anderen Begleitstoffen des technischen Eisens schied der Schwefel als typisches Kontaktgift von vornherein

als Aktivator aus, ebenso Phosphor und Silizium, da beide beim Umfällen restlos entfernt werden.

Es musste sich also beim Aktivator um ein Element handeln, das unabhängig von der Fällungsart des Eisens hartnäckig an diesem festhaftet. Da Schmiedeeisen je nach der Herkunft des Erzes und der Verhüttungsweise noch eine ganze Reihe anderer, vor allem metallischer Elemente enthalten kann, benötigen wir für die systematische Suche nach dem Aktivator vollständige Eisenanalysen. Ohne das Ergebnis dieser zeitraubenden, vom Stahlwerk Carp u. Hones durchgeführten Analysen (s. Tafel 1) von 2 Sorten Schmiedeeisen, Meisselstahl und Gusseisen abzuwarten, stellten wir zunächst durch Analyse fest, dass Schmiedeeisen 0,06 % Kupfer enthält. Chemisch reines Eisennitrat von Merck enthält nur 0,002 % Cu. Wir setzten nun dem chemisch reinen Eisennitrat 0,1 % Cu (bezogen auf Eisen) zu und erhielten einen hochaktiven Kontakt mit 30 % Kontraktion. Dieses Ergebnis war um so überraschender, als einerseits nach den Erfahrungen des Kohlenforschungsinstituts die Wirksamkeit des Eisenkupfer-Katalysators schnell abnimmt, wenn man den Kupfergehalt wesentlich unter 20 % vermindert und andererseits Kupfer sich mit ammoniakalischen Fällungsmitteln infolge Bildung löslicher Komplexsalze nicht ausfällen lässt, obwohl aus dem Schmiedeeisen auch mit Ammoniak als Fällungsmittel höchstwirksame Kontakte erhalten werden waren. Die Erklärung hierfür lieferten dann unsere Fällungsversuche am Eisen-Kupfer-Nitratgemischen mittels Ammoniak, welche zeigten, dass Kupferspuren von minimal 0,1 % (bezogen auf Eisen) auch bei starkem Ammoniaküberschuß mit dem Eisenhydroxyd niedergeschlagen werden und auch durch Waschen nicht entfernbar sind. Die Fällung kann man beliebig oft wiederholen, ohne dass der Kupfergehalt des Eisens abnimmt. Man muss sich vorstellen, dass es sich bei dieser Erscheinung um eine sehr feste Adsorption des Kupfersalzes am Eisenhydroxyd handelt.

Tabelle

T a f e l l

Eisenanalysen von Stahlwerk Carp und Hones

(Zum Vergleich sind die von uns gefundenen Werte unter V.-A. beigefügt.)

	Schmiedeeisen		Schmiedeeisen		Meißelstahl		Gußeisen	
	T.-W.		Eyer		Eyer		T.-W.	
	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.A.</u>
C	0,12		0,13		1,04		3,55	
Mn	0,33	0,28 0,42	0,41		0,26		0,561	
Si	0,07	0,002	0,07		0,15		3,77	
P.	0,025	0,043	0,053		0,021		0,181	
S	0,044		0,028		0,038		0,037	
Cu	0,06	0,065	0,08	0,06	0,12		0,11	0,08
As								
Fe	99,30		99,15		97,50		91,67	
W	---		---		---		---	
Cr	---		---		0,48		---	
Mo	---		---		---		---	
Va	---		---		---		---	
Co	---		---		0,10		---	
Ni	0,05		0,05		0,35		0,05	
Zr								
Al	---		---		---		---	
Katalyt. Wirksam- keit Höchst- kontrak- tion		31 %		32 %		22,3%		14,5 %

Glücklicherweise entsprechen diese weniger als 0,1 % Cu betragenden Spuren der optimalen zur vollständigen Aktivierung des Eisenkontaktes erforderlichen Kupfermenge, wie aus der Tafel 2 hervorgeht. Diese Tatsache allein ermöglicht die Verwendung von Ammoniak für die Fällung von Eisenkontakten. Wir haben sie daher zum Gegenstand einer Patentanmeldung (St. 58 177 IV d/120 v. 15.12.38) gemacht, wobei wir den Katalysator aus taktischen Gründen als Eisen-Kupfer-Katalysator bezeichneten, obwohl man hierunter früher nur den kupferreichen (z.B. 20 %) Katalysator verstand.

T a f e l 2

Einfluss des Kupfers auf die Wirksamkeit von Eisenkatalysatoren.

(Ausgedrückt in % Höchstkontraktion bei Verwendung eines CO-freien Synthesegases mit 29 % CO und 57 % H₂, alle Katalysatoren mit je 0,25 % K₂CO₃ alkaliert.)

Ausgangsmaterial	Herstellungsart	Cu-Zusatz %	Gesamt Cu-Gehalt %	Höchstkontraktion %
Chem. reines Ferrinitrat	Fällung m. Na ₂ CO ₃	0,000	0,001	7
"	" m. NH ₃	0,000	0,001	9
"	" " Na ₂ CO ₃	0,005	0,006	14
"	" " Na ₂ CO ₃	0,050	0,051	29,5
Schmiedeeisen-Nitrat	" " Na ₂ CO ₃	0,000	0,065	30
Chem. reines Nitrat	" " NH ₃	0,000	0,065	31
"	" " Na ₂ CO ₃	0,1	0,101	30
"	" " NH ₃	0,1	0,101	30
"	" " NH ₃	0,25	0,251	29
"	" " Na ₂ CO ₃	0,5	0,5	29,5
"	" " Na ₂ CO ₃	1,0	1,0	28,5
"	" " Na ₂ CO ₃	5,0	5,0	30,0
"	" " Na ₂ CO ₃	20,0	20,0	29,5

Aus der Tafel 2 erkennt man auch die auffallend starke Wirkung des Kupfers, indem bereits 0,005 % Kupfer eine annähernde Verdoppelung der Katalysatorwirksamkeit von 7 auf 14 % hervorrufen. Ausserdem sieht man, dass mehr als 0,1 % Cu nicht erforderlich sind. Aus der Tatsache, dass das Kupfer der aktivierende Bestandteil des wirksamen Eisenkatalysators ist, schlossen wir auf eine ähnliche Wirkung

auch der übrigen Elemente der 2. Untergruppe des ¹²¹⁴ ~~periodischen~~ ^{Beridischen} Systems. Tatsächlich liess sich der Eisenkontakt durch einen Zusatz von 0,1 % Silber auf 25 % Kontraktion aktivieren.

Den Patentschutz auf die Aktivierung des Eisenkatalysators durch einen Gehalt oder Zusatz von weniger als 0,5 % Cu (Ag, Au) haben wir im Zusatz II zur Anmeldung St 57 727 IVb/12o 1o3 am 27. Okt. 1938 angefordert.

2.) Ferrinitratzersetzungskontakte.

Derartige Kontakte wurden untersucht mit der Absicht der weiteren Verbilligung und Vereinfachung der Kontaktherstellung, insofern als man hierfür weder Fällungsmittel noch Waschwasser benötigt, und die Salpetersäure verhältnismässig einfach wiedergewinnen kann. Zur Herstellung des Katalysators dampften wir die mit der zum Alkalisieren erforderlichen Kaliumsalzmenge versehene Ferrinitratlösung bis zur Syrupkonsistenz ein und zersetzten dann das Nitrat in kleinen Anteilen rasch in einer erhitzten Eisenschale.

Der erhaltene Katalysator ist ebenso wirksam wie der Fällungskatalysator, nur lässt die Wirksamkeit bei der Normaldrucksynthese etwas schneller nach. Bei der Drucksynthese, die aus Mangel an Apparaturen nur über 850 Stunden durchgeführt werden konnte, lieferte der Nitratzersetzungskontakt über 100 g/Nm³ flüssige Produkte. Ein vorläufiger Nachteil dieses Kontaktes ist sein geringes Schüttgewicht von 0,3 g Fe je cm³ Kontakt (gegenüber 0,6 bis 0,65 g je cm³ beim Fällungskontakt), das im Vergleich zum Fällungskontakt nur die halbe Raumzeitausbeute zulässt. Durch eine besondere Art der Zersetzung oder durch Pulvern und anschliessendes Formen kann jedoch das Schüttgewicht weitgehend erhöht werden. Die Herstellung derartiger Katalysatoren wurde am 27.10.38 als Zusatz I zur Anmeldung St. 57 727 IVb/12o 1o3 zum Patent angemeldet.

3.) Versuche mit Eisenmischkatalysatoren.

Diese zur Zeit noch im Gang befindlichen Versuche bezwecken vor allem eine weitere Senkung der Synthesetemperatur und, wenn irgend möglich, auch des Druckes. Bisher haben wir 2 Katalysatoren feststellen können, die uns vielleicht einen Schritt in der angedeuteten Richtung weiter bringen. Der eine ist ein Eisen-25 % Cu -

25 % Mn-Kontakt, der bei Normaldruck bei einer 5 bis 10° niedrigeren Temperatur gefahren werden kann als ein Normalkontakt und im Gegensatz zu diesem noch nach 350 Stunden vollkommen farblose Produkte liefert.

In etwas anderer Richtung arbeitet ein Fe-25 % Cu- 25 % Mn - 300 % Kieselgur-Trägerkontakt, der selbst bei doppelter Belastung (0,8 ltr./Std. Synthesegas je 1 g Fe) 35 % Kontraktion ergibt und teilweise wie der Kobaltkontakt die Synthese über die Bildung von Wasser verlaufen lässt. Er lieferte z.B. nach 200 Betriebsstunden mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Normaldruck 55 g/Nm³ flüssige Produkte und 24 g Wasser (Die entsprechenden Ausbeuten für den Normalkontakt sind 49 g flüssige Produkte und 5 g Wasser.).

Drucksyntheseveruche mit diesen Kontakten sind für die nächste Zeit vorgesehen, nachdem nunmehr die geeignete Apparatur vorhanden ist.

II. Drucksynthese

1.) Soda-Fällungskontakt im Dauerbetrieb. (Vers. R. 1041)

Ein mit Soda aus Schmiedeeisen gefällter Kontakt ist nun 3500 Stunden im Betrieb. Er wurde nach der neuen Verfahrensweise mit CO₂-reichem (CO₂-freiem) Synthesegas bei Normaldruck und 250° innerhalb 12 Stunden auf Höchstkontraktion angefahren und unter Druck anschließend in Betrieb genommen. Der Syntheseverlauf bis zu 3100 Stunden ist auf dem Kurvenblatt 1 im einzelnen wiedergegeben. Von der 550. Stunde an machte sich ein Druckabfall im Rohr bemerkbar, der sich mit der Zeit verstärkte. Der Kontakt wurde daher nach 1620 Stunden aus dem Rohr entleert; wobei 90 % leicht herausfielen, während rd. 10 % und zwar an der Gaseintrittsstelle durch abgeschiedenen Kohlenstoff festgebacken waren. Die Kohlenstoffabscheidung tritt bekanntlich bei Kontaktüberhitzung ein. Sie lässt sich im Laboratoriumsofen, der keine Wasserkühlung besitzt, dadurch vermeiden, dass man an der Gaseintrittsstelle den Rohrquerschnitt nur zum Teil mit der Kontaktmasse ausfüllt. Dadurch kommt ein grosser Teil des eintretenden Synthesegases mit dem Kontakt überhaupt nicht in Berührung, ausserdem wird die Reaktionswärme schneller der benachbarten Rohrwand zugeführt. Nach dem Wiedereinfüllen des Kontaktes, dessen Korn im übrigen noch vollkommen erhalten war, nach diesem Gesichtspunkt wurde keine Verstopfung mehr beobachtet. Die Synthesetemperatur

brauchte innerhalb von 3000 Stunden nur um 4°C von 255- bis 259° gesteigert zu werden. Allgemein haben wir festgestellt, dass zur Erhaltung des vollen Umsatzes es vorteilhafter ist, den Gasdurchsatz langsam zu senken als die Temperatur zu erhöhen. Man vermeidet damit am besten eine unerwünschte Steigerung der Methanbildung. Die stündliche Gasbelastung wurde daher (von einigen Schwankungen abgesehen) von 0,32 Ltr./g Fe (Raumgeschwindigkeit : cm^3 Gas / Stunde je cm^2 Ofenraum = 160) bei 200 Betriebsstunden auf 0,25 Ltr./g Fe (Raumgeschwindigkeit = 125) bei 3200 Betriebsstunden gesenkt.

Auf solche Weise konnte der Gasumsatz während der ganzen Betriebszeit nicht nur erhalten, sondern noch gesteigert werden, wie die Kontraktions- und Endgas- CO_2 -Kurven (Kurvenblatt 1) zeigen. Die Steigerung ist allerdings in der Hauptsache auf eine allmähliche Verbesserung des Synthesegases zurückzuführen. Bezogen auf das eingesetzte Kohlenoxyd bleibt er über die ganze Betriebszeit ziemlich konstant bei 88 - 90 %. Die schwankenden Werte der Ausbeuten an flüssigen Produkten führen wir auf nicht ganz kontinuierliches Abfließen der Alfraktion aus dem Rohr zurück. Ein besseres Bild der Ausbeuten geben die Mittelwerte über je 500 Betriebsstunden, wie sie in Tafel 3 und Kurvenblatt 2 wiedergegeben sind.

T a f e l 3

Umsatz und Betriebsdauer. Mittelwerte von 500 zu 500 Betriebsstunden.

Betriebsstunden:	0-500	500-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000
Co-Umsatz % des angewandten Co	89,2	92,0	87,3	91,5	89,5	92,0
Berechn. $(\text{OH}_2)_n$ g/Nm ³	147	147	138	151	152	165
<u>Gebildete Produkte bez. auf Synthesegas:</u>						
Flüssige g/Nm ³	102	100	100	99,5	97	98,5
Gasol g/Nm ³	26	29	25	26	28	30
zusammen	128	129	125	125,5	125	128,5
<u>Gebildete Produkte bez. auf Reingas: CO + H₂</u>						
Flüssige g/Nm ³	117	117	118	115	111	110
Gasol g/Nm ³	30	34	29,5	30	31,5	34
zusammen	147	151	147,5	145	142,5	144

T a f e l 4

Betriebsstunden:		0-500	500-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000
<u>Gebildete Produkte in % des umgesetzten CO</u>							
<u>Flüssige (Verflüss.-Grad)</u>							
	%	69,3	68,0	72,3	66	64	60
Gasol	%	17,6	19,6	21,3	19,8	18,6	18,7
Methan	%	12,0	12,0	6,0	13	15	20

Im Verlaufe von 3000 Stunden ging die Ausbeute an flüssigen Produkten von 102 g auf 98 g je Nm³ Synthesegas zurück, die Ausbeute an Gasol stieg etwas an von 26 auf 30 g, so dass die mittlere Gasamtausbeute über 3000 Stunden an flüssigen Produkten und Gasol 127 g/Nm³ Synthesegas beträgt. Auf Reingas (CO + H₂) umgerechnet erhöht sich der Wert auf 145 g/Nm³.

Aufschlussreich für den Anteil der gebildeten Produkte am Kohlenoxydumsatz sind die im Kurvenblatt 3 dargestellten Zahlen der Tafel 4. Man erkennt, dass der Verflüssigungsgrad von rund 69 % mit der Zeit auf 60 % des umgesetzten CO abnimmt. Die entsprechenden Werte für die gesamten verwertbaren Produkte liegen zwischen rd. 88 und 79 % des umgesetzten CO. Dementsprechend nimmt die Methanbildung allmählich zu von etwa 12 % auf etwa 18-20%.

Nach den geschilderten Ergebnissen wird man den Katalysator immerhin noch mehrere 1000 Stunden mit annehmbaren Ausbeuten betreiben können. Vorteilhaft hierfür ist, dass durch Senkung des Gasdurchsatzes der volle Umsatz erhalten werden kann, ohne eine Steigerung der Temperatur vornehmen zu müssen.

2.) Ammoniak-Fällungskatalysator.

Ein mit Ammoniak aus Schmiedeeisennitrat gefällter Katalysator, der zur Zeit 500 Stunden in Betrieb ist, zeigt praktisch dasselbe Verhalten wie der vorher beschriebene sodagefällte. Er liefert rund 100 g flüssige Produkte, deren Ölfraktion im Gegensatz zum Soda-Fällungskontakt vollständig wasserklar ist. Da bei der Fällung mit Ammoniak weniger Waschwasser gebraucht wird und im Grossbetrieb

das Fällungsammoniak aus dem Filtrat voraussichtlich auf einfache Weise wiedergewonnen werden kann, haben wir diese Fällungsart auch bei der Herstellung des Kontaktes für den vorgesehenen halbertechnischen Syntheserversuch angewendet.

3.) Nitratersetzungskontakt.

Der über 850 Stunden ausgedehnte Drucksyntheserversuch ergab (unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den Fällungskontakten) im Durchschnitt 102 g/Nm³ Synthesegas an flüssigen Produkten, deren Ölfraktion, obwohl eine Verstopfung nicht vorlag, stark bräunlich gefärbt war und etwas mehr Paraffin enthielt. Infolge des kleinen Schüttgewichtes der blasig aufgetriebenen Kontaktkörner musste eine kleinere Raumgeschwindigkeit des Gasdurchsatzes von 80 - 70 (cm³ Gas/Std. je cm³ Ofenraum) in Kauf genommen werden. Vorteilhaft wird man mit diesem sehr billigen Kontakt daher nur bei Angleichung des Schüttgewichtes an dasjenige des Fällungskontaktes arbeiten können, was z.B. durch Pulvern und anschließendes Formen möglich sein wird.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die weiteren Untersuchungen über die Benzinsynthese am Eisenkatalysator brachten folgende Ergebnisse:

- 1.) Der für die bessere Wirksamkeit der Katalysatoren aus technischen Eisensorten und -Salzen gegenüber derjenigen aus chemisch reinen Eisensalzen allein verantwortliche Bestandteil ist das in Spuren von 0,06 % bis 0,1 % im technischen Eisen enthaltene Kupfer.
- 2.) Die übrigen Begleitstoffe des technischen Eisens, wie C, Mn, P, Si, S sind in der z.B. im Schmiedeeisen vorliegenden Konzentration ohne Einfluss auf die Katalysatorwirksamkeit.
- 3.) Durch Zusatz von etwa 0,05 % bis höchstens 0,5 % Cu werden aus chemisch reinen Eisensalzen ebenso wirksame Katalysatoren erhalten, wie z.B. aus technischem Schmiedeeisen ohne Kupferzusatz.
- 4.) Da die für die vollständige Aktivierung des Eisenkatalysators optimale Kupfermenge von 0,05 % bis 0,1 % auch bei der Fällung mit Ammoniak infolge von Adsorption quantitativ mit dem Ferrihydroxyd niedergeschlagen wird, können für die Katalysatorherstellung

ammoniakalische Fällungsmittel ebenso gut verwendet werden wie Alkalicarbonate.

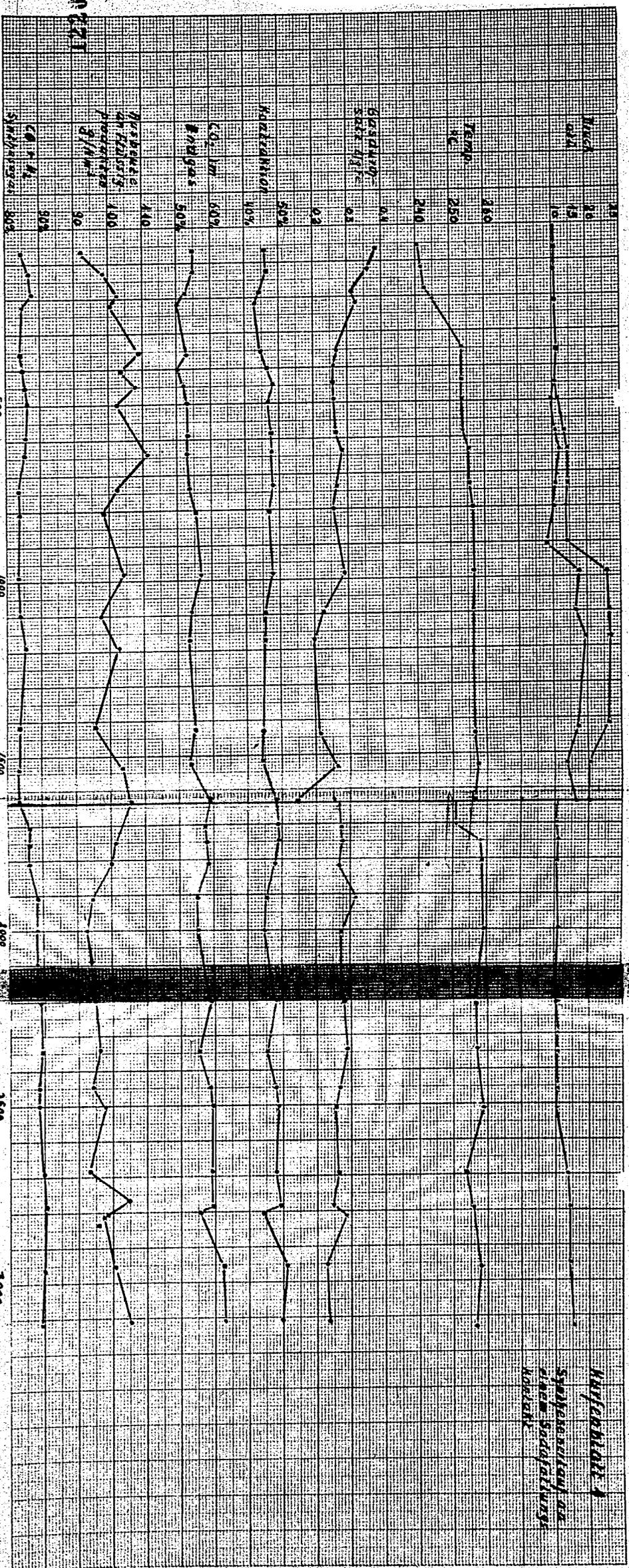
- 5.) Die Auffindung des Kupfers als Aktivator für den Eisenkatalysator ist für die grosstechnische Katalysatorherstellung von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als man ohne Rücksicht auf den zufälligen Kupfergehalt des Rohstoffes allein durch Zugabe einer Spur Kupfer gleichmässig hochwirksame Katalysatoren herstellen kann.
- 6.) Zum Zwecke der weiteren Verbilligung der Katalysatorherstellung wurden Ferrinitrat-Zersetzungskatalysatoren untersucht, deren Wirksamkeit derjenigen der Fällungskatalysatoren nahezu gleich ist. Der Vorteil dieser Herstellungsweise ist die vollständige Einsparung von Fällungsmitteln und Waschwasser, sowie die Wiedergewinnbarkeit der Salpetersäure. Der Nachteil des kleineren Schüttgewichtes kann voraussichtlich behoben werden.
- 7.) Das Verhalten eines sodagefällten, mit CO-reichem (CO₂-freiem) Synthesegas angefahrenen Schmiedeisennitratkontaktes im 3500-stündigen Dauerbetrieb der Drucksynthese wurde näher beschrieben, ebenfalls das Verhalten eines mit Ammoniak gefällten Katalysators sowie eines Ferrinitrat-Zersetzungskatalysators.
- 8.) Zur Klärung der Frage der Temperatur- und Drucksenkung bei der Synthese wurden Eisenmisch- und Trägerkatalysatoren hergestellt und zunächst bei Normaldruck geprüft.

Treibstoffwerk-Versuchsanlage,
den 15. Januar 1939.

gez. Kölbl gez. Aukermann

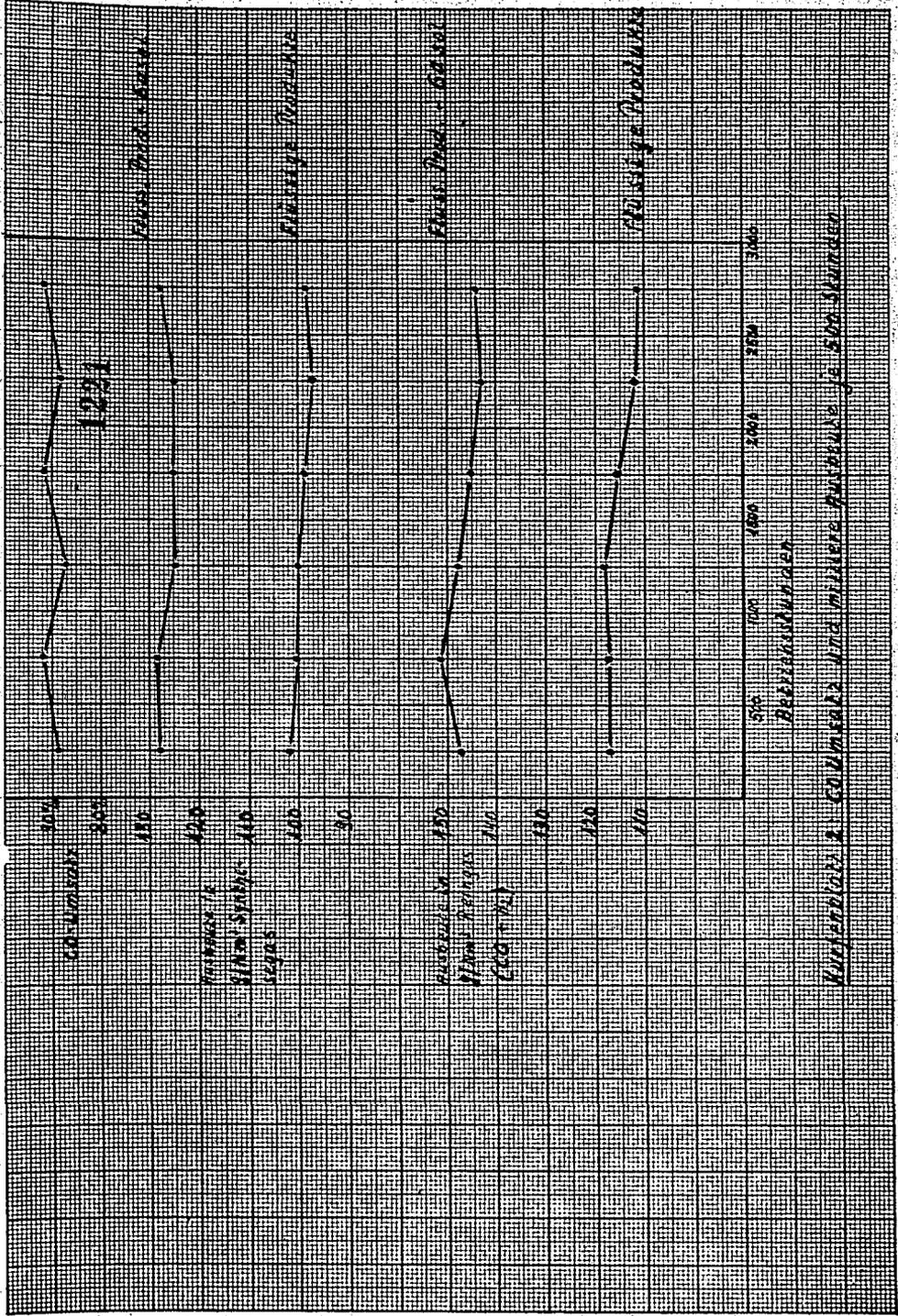
Waffenblatt 1

Spannungsausgang
einem Synchronisierungs-
kontakt

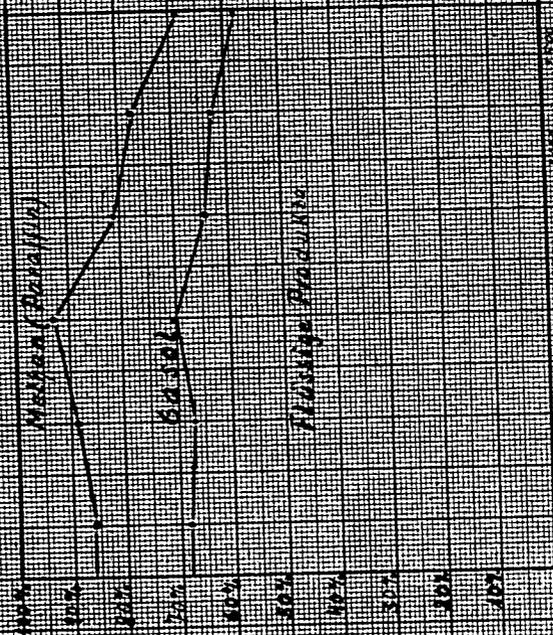


Betriebsstunden

0221



MACHUNGEN
 PRÜFUNG DER PRODUKTION
 AM 20. JUNI 1952



t
 1000
 500
 0
 Jahre
 1950 1951 1952

Betriebsstunden

U