

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren

Geheim!

VI. Mitteilung

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 NSGG.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Ergebnisse der Laboratoriumsversuche seit Januar 1939.

Einleitung:

Neben den halotechnischen Versuchen, von deren Ergebnis bereits mehrfach berichtet worden ist, wurde auch an der Weiterentwicklung der Benzinsynthese am Eisenkatalysator nach allen als wesentlich erkannten Richtungen gearbeitet. Es wurde zu diesem Zwecke eine grosse Anzahl von Versuchen hauptsächlich im Laboratoriumsmaassstab durchgeführt. Die Art und Vielzahl der bearbeiteten Probleme ist dem folgenden Inhaltsverzeichnis zu entnehmen:

I. Eiseneinstoffkatalysatoren.

Versuche mit Ammoniakfällungskatalysatoren:

- 1) Einfluß der Alkalimenge auf die Wirksamkeit
- 2) Einfluß der Art des zugesetzten Alkali
- 3) Aktivierung mit Silber anstelle von Kupfer
- 4) Versuche über die Auswaschung

II. Versuche zur Vervollkommenung der Herstellungsverfahren.

- 1) Einfluß des Alkaliüberschusses beim Füllen auf die Filtrier- und Waschengeschwindigkeit
- 2) Fällungsversuche im gusseisernen Rührkessel
- 3) Filtrierversuch mit der Filterpresse

4) Versuch zur Formgebung

III. Einfluß der Wertigkeit der Eisensalze auf die Wirksamkeit der daraus hergestellten Katalysatoren.

IV. Über die Wirkungsweise des Kupfers in kupferarmen Ferrikatalysatoren.

V. Fällung des kupferreichen Eisenkatalysators mit Ammoniak in der Kälte.

VI. Trägerkatalysatoren.

VII. Mitteldrucksynthese im Laboratoriumsmaßstab:

1) Verhalten verschiedenartiger Katalysatoren bei der Drucksynthese unter normalen Bedingungen

a) Einfluß der Wertigkeit und des Kupfergehaltes

b) Kupferfreie Katalysatoren

c) Kieselgurreicher Trägerkatalysator

2) Untersuchung verschiedener Synthesebedingungen am normalen Katalysator

a) Einfluß des Abkühlens nach dem Anfahren

b) Inbetriebnahme mit CO₂-haltigem Synthesegas

c) Mitteldrucksynthese nach vorheriger Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff zum Metall

d) Synthese in 2 Stufen

VIII. Mitteldrucksynthese im Dauerbetrieb.

I. Versuche mit Eiseneinstoffkatalysatoren.

1) Einfluß der Alkalimenge auf die Wirksamkeit von Ammoniak-gefällten Katalysatoren.

Im Gegensatz zu den Soda-gefällten Katalysatoren, die von der Fällung her immer noch Spuren von Alkali enthalten, schienen die Ammoniak-gefällten Katalysatoren für die nachträgliche Aktivierung etwas mehr Alkali zu benötigen. Zur Feststellung der optimalen Alkalimenge wurde eine Versuchsreihe mit NH_3 -gefällten Katalysatoren durchgeführt, die mit 0,25 % (K 67, 128, 140), 0,5 % (K 136, 138) und 1,0 % (K 137, 139) Kaliumkarbonat alkalisiert waren.

Die günstigste Menge liegt für die Normaldrucksynthese bei 0,25 bis 0,5 %. Ein K_2CO_3 -Zusatz von 1 % bewirkt zwar ein schnelleres Anspringen aber auch schnellere Ermüdung des Katalysators, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tafel 1: Einfluß des K_2CO_3 -Zusatzes zum NH_3 -Katalysator

Wirksamkeit in %-Kontraktion mit Synthesegas $2 \text{H}_2 : 1 \text{CO}$
bei 235° und Atmosphärendruck

		%Kontraktion nach Betriebsstunden:			
	% K_2CO_3	38 Stunden	62 Stunden	140 Stunden	206 Stdn.
K 67	0,25	23,0 %	26,5 %	29,0 %	29,2 %
K 136	0,50	23,0 %	29,6 %	26,6 %	—
K 137	1,0	25,0 %	31,3 %	24,2 %	—

Während die sich freiwillig abscheidende Ölfraction der Kontakte mit 0,25 und 0,5 % K_2CO_3 nach 140 und mehr Stunden noch vollkommen farblos ist, bildet der 1 % K_2CO_3 Kontakt nach dieser Zeit schon gelbe Produkte, die ausserdem wesentlich mehr festes Paraffin enthalten.

Als besonders nachteilig erwies sich der hohe Alkalizusatz bei der Mitteldrucksynthese (Tafel 2).

Tafel 2: Mitteldrucksynthese (mit CO-reichem Gas) mit NH_3 -gefällten Katalysatoren mit 0,5 und 1,0 % K_2CO_3 . Wirksamkeit ausgedrückt durch % CO_2 im Endgas (100 % Umsatz = 68 % CO_2).

Versuchsreihe 1076				Versuchsreihe 1078			
Betr. Stdn.	Temp. °C	K 138 0,5% K_2CO_3 % CO_2	K 139 1% K_2CO_3 % CO_2	Betr. Stdn.	Temp. °C	K 145 0,5% K_2CO_3 % CO_2	K 146 1% K_2CO_3 % CO_2
20	234	62	56	22	250	49	49
41	236	52	43	42	255	50	54,5
130	254	56	54	117	258	50	52
Ölfraction:		klar, flüssig	dickflüssig, dunkel	Ölfraction:		klar, flüssig	dickflüssig, dunkel
Katalysator:		lose Körner	verbacken weich	Katalysator:		lose	verbacken weich

Durch den hohen Alkaligehalt bilden sich schon nach kurzer Betriebsdauer dickflüssige, dunkle Produkte, die viel festes

Paraffin enthalten. Ein grosser Teil des Paraffins wird von der Kontaktschicht von Anfang an festgehalten und führt zur Aufquellung der Kontaktkörner und baldigen Verstopfung des Rohres. Nach diesen Ergebnissen darf der Ammoniak-gefüllte Ferrinitratkatalysator für die Mitteldrucksynthese mit bis zu 0,5 % K_2CO_3 Alkalisiert werden.

2) Einfluß der Art des zugesetzten Alkali auf die Wirksamkeit von Ammoniak-gefüllten Katalysatoren.

Bei den vorliegenden Versuchen gingen wir von der Überlegung aus, daß ein anderes Alkalimetall als das Kalium, beispielsweise das Natrium mit seiner schwächeren Polymerisationskraft bei der Drucksynthese die unerwünschte Bildung höhermolekularer Produkte hinten halten könnte. Wie bekannt ist, wirken sämtliche Alkalimetalle - meist in Form ihrer Verbindungen angewandt - aktivierend auf den Eisenkatalysator, und zwar in steigendem Masse mit zunehmendem Atongewicht. Entsprechend verläuft auch die polymerisierende Wirkung auf die Syntheseprodukte. Ein geeignetes und billiges Alkalisierungsmittel stellt Natrium in Form seiner Verbindungen dar. Es muß zwar zur Erzielung gleicher Aktivierungswirkung in etwas größerer Menge als das Kalium angewandt werden, es besteht aber die Möglichkeit, daß trotz des größeren Natriumzusatzes dessen polymerisierende Wirkung auf die Syntheseprodukte geringer ist.

Um zunächst die für die Aktivierung günstigste Natriummenge (als Soda) festzustellen, wurden die folgenden Versuchsreihen

unter Normaldruck an Katalysatoren, die mit 0,2, 0,5 und 1,0 % Na_2CO_3 alkalisiert wurden, durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch mit verschiedenen Mengen K_2CO_3 alkalisierte Katalysatoren herangezogen. Damit die Katalysatoren nicht schon von der Fällung her Soda enthielten, wurde mit Ammoniak gefüllt.

Man erkennt aus der Versuchsreihe (Tafel 3) die schwächer aktivierende Wirkung des Natriumcarbonats gegenüber dem Kaliumcarbonat.

Tafel 3: Alkalisierung NH_3 -gefällter Eisenkatalysatoren mit Soda.

Verhalten bei der Normaldrucksynthese mit CO_2 -freiem, CO -reichem Gas bei 250° ; mit 4 ltr./10 g Fe stündlicher Gasbelastung bei 30 cm Schichtlänge.

Betr. Dauer Stdn.	Temp. $^\circ\text{C}$	<u>K 153</u>			<u>K 152</u>			
		Alkalisieren mit Na_2CO_3			Alkalisieren mit K_2CO_3			
		0,2 %	0,5 %	1,0 %	0,25 %	0,125 %	0,25 %	0,5 %
Kontraktion in %					Kontraktion in %			
2	250	16,7	16,7	18,5	25,0	25,2	27,0	27,5
19	"	19,6	19,6	28,3	29,8	30,0	30,8	29,6
29	"	19,5	27,4	32,7	30,5	31,0	30,5	30,0
44	"	18,0	26,4	32,3	32,0	32,8	31,8	30,6

Beim Kaliumcarbonat genügen bereits 0,125 % zur vollen Aktivierung, während beim Natriumcarbonat 0,5 % noch nicht ganz ausreichen.

Bei der Mitteldrucksynthese mit demselben Gas (56 % CO, 35,3 % H₂) dagegen verhielt sich der 0,5 % Na₂CO₃-Katalysator ebenso wirksam wie der 1,0 % Na₂CO₃-Katalysator. (Versuchsreihe 1084) und Der letztere zeigt bereits die Nachteile der Überalkalisierung - ähnlich wie dies beim 0,5 %-K₂CO₃-Katalysator der Fall ist -, indem nach 300 Betriebsstunden bereits dickflüssige, bräunliche Produkte auftreten und die Kontaktkörner bereits fest verbacken sind. Eine Verstopfung durch abgeschiedenen Kohlenstoff war in der genannten Betriebszeit aber noch nicht eingetreten; die Ausbeute an Flüssigprodukten + Paraffin betrug 107 g je Neben Synthesegas, was bei einem 86 % CO-Umsatz einen Verflüssigungsgrad von 71 % entspricht.

3) Aktivierung von Eisenkatalysatoren mit Silber anstelle von Kupfer.

Wie bereits früher mitgeteilt wurde (II. Mitteilung über Eisenkatalysatoren S. 6), läßt sich der Eisenkatalysator auch mit Silber in ähnlichem Maße aktivieren wie mit Kupfer, wenn die Fällung der gemeinsamen Nitratlösung mit Soda erfolgt. In wieweit nun mit Ammoniak als Fällungsmittel aus der gemeinsamen Lösung von Eisen- und Silbernitrat sich wirksame Katalysatoren herstellen lassen, mußte erst der Versuch ergeben, da Silbersalze ebenfalls wie Kupfersalze mit Ammoniak leichtlösliche Komplexsalze bilden, deren Adsorption durch das gefällte Eisenhydroxyd nicht vorauszusehen war. Daß die Adsorption des komplexen Silbersalzes nicht in dem Maße erfolgt wie im Falle des Kupfers, zeigte nun die Herstellung der Katalysatoren aus Ferrinitrat, dem 0,1 % bzw. 0,2 % Silber als Nitrat zugesetzt waren.

Bei Fällung mit NH_3 -Gas bei 100° blieben in beiden Fällen nur Spuren von Silber am Ferrihydroxydniederschlag haften, während über 95 % in das Filtrat gingen, wie durch Ag-Bestimmung als AgCl nachgewiesen werden konnte. Trotz der geringen, im Katalysator verbliebenen Silberspuren von rd. 0,005 % wurde dieser auffallend stark aktiviert, wie aus der Tafel 4 hervorgeht:

Tafel 4: Vergleich der Aktivierung des Ammoniak-gefällten p.a.-Ferrinitratkatalysators mit Silber und mit Kupfer.

Verhalten bei der Normaldrucksynthese mit 30 % CO und 59 % H_2 ,
Wirksamkeit in % Kontraktion:

Betriebs- Stunden	Temp. °C	K 160 ohne Zusatz	K 161 + 0,1 % Cu	K 162 + 0,1 % Ag	K 163 + 0,2 % Ag
76	235	8,5	22,0	14,5	18,2
189	236	12,1	29,5	23,5	30,0
286	236	12,3	27,0	25,0	26,5

Man könnte aus diesen Ergebnissen annehmen, daß das Silber bereits in viel geringerer Konzentration wirksam ist als das Kupfer. Ein abschliessendes Urteil auf Grund dieser einen Versuchsreihe erscheint uns jedoch noch verfrüht.

4) Versuche zur Auswaschung von Ammoniakfüllungskatalysatoren.

Da bei der Ammoniakfüllung kein fixes Alkali in den Katalysator gelangt, genügt bereits die Hälfte des bei dem Soda-gefällten

Kontakt erforderlichen Waschwassers für die Auswaschung des Katalysatorniederschlags. Für die von uns regelmässig angewandte periodische Auswaschung verwandten wir bei der Ammoniakfällung bezüglich des Eisengehaltes die 50 fache Waschwassermenge. Vermindert man die Waschwassermenge erheblich unter diesen Betrag, so verbleiben grössere Mengen von Ammoniumnitrat im Katalysator. Da das Ammonitrat bei der Synthesetemperatur, teilweise bis zum Ammoniak reduziert, rastlos aus dem Katalysator verdampft, wirkt es in geringer Menge nicht schädigend. So können beispielsweise auch durch Auswaschen mit der 30 fachen Wassermenge noch hochwirksame Katalysatoren erhalten werden.

In dem Bestreben, die Herstellungskosten noch weiter zu senken, untersuchten wir nun einen Ammoniak-gefüllten Katalysator (K 147), der überhaupt nicht ausgewaschen, sondern nur abgesaugt worden war. Abgesehen davon, daß dieser bei 110° getrocknete Katalysator noch 64 % Ammoniumnitrat und Wasser enthielt und ein hohes Schüttvolumen von 3,3 ccm je g Fe gegenüber 1,5 ccm je g Fe beim gewaschenen Katalysator aufwies, zeigte er auch nur eine halb so grosse Wirksamkeit wie ein gewaschener Kontakt.

Ein weiterer Versuch diente zur Feststellung, ob gewöhnliches Leitungswasser zum Auswaschen des Katalysators geeignet ist. Der hierbei erhaltene Katalysator (K 148) war aber nahezu inaktiv. Das Leitungswasser des Treibstoffwerkes enthält demnach vergiftende Bestandteile (Chloride, Sulfate).

II. Versuche zur Vervollkommnung der Kontaktherstellungsverfahren.

1) Einfluß des Alkaliüberschusses beim Fällen auf die Filtrier- und Waschengeschwindigkeit.

Bei den Fällungen, insbesondere mit Soda, waren des öfteren große Unterschiede in der Filtrier- und Waschengeschwindigkeit aufgetreten. Die Ursachen hierfür mussten nun untersucht werden, um die Bedingungen für die bei der großtechnischen Katalysatorherstellung sehr wesentliche kürzeste Waschdauer festzustellen. Auf Grund einiger Probefällungen (K 156) erwiesen sich die Herkunft und der Reinheitsgrad des Eisens und des Soda als unwesentlich für die Waschdauer. Als einzige und wesentliche Ursache erkannten wir dann die Wasserstoffionenkonzentration nach beendeter Fällung. Diese muß möglichst bei pH 7 bis 7,5 liegen, einem Punkt, der durch schwache Violettfärbung von rotem Lackmuspapier leicht festzustellen ist. Praktisch führt man die Fällung so durch, daß man solange die Sodalösung zur Ferrinitratlösung hinzugibt, bis das Fällungsgemisch rotes Lackmuspapier eben violett färbt, dann aufkocht und weiter solange vorsichtig Sodalösung zusetzt, bis die Violettfärbung bestehen bleibt. Gibt man weniger Soda hinzu, so ist die Filtrierbarkeit anfangs ebenfalls sehr gut, wird aber meist nach dem 3. bis 4. Waschen plötzlich sehr schlecht und der Niederschlag beginnt kolloidal durch das Filter zu laufen. Diese Erscheinung ist auf unvollständige Fällung zurückzuführen. Wendet man andererseits zuviel Soda bei der Fällung an, so daß Lackmus tiefblau gefärbt wird, so ist die Filtrierbarkeit von Anfang an schlecht.

Die Filtrier- und Waschzeit einer 10 g Eisen-Fällung bei neun-

maligen Waschen mit je 100 cm Wasser und Verwendung einer 90 cm² grossen Nutsche beträgt bei:

Sodaunterschuss, Lackmus rosa	200-400 Minuten
0,5 % Sodaüberschuss, Lackmus violett	25-30 Minuten
über 2 % Sodaüberschuss, " blau	220-250 Minuten

Diese für die technische Durchführung der Katalysatorherstellung wesentliche Feststellung wurde am 24.5.1939 zum Patent angemeldet (Als Zusatz 3 zur Anmeldung St 57 727 IVb/12 o, 103) (Anmeldung St. 58 750 IVd/12o, 103).

2) Fällungsversuche im gusseisernen Rührkessel.

Für die großtechnische Katalysatorherstellung ist die Wahl des geeigneten Behälternaterials von entscheidender Bedeutung. Emaillierte Behälter oder solche aus V₂A-Stahl eignen sich gut für Zweck, sind aber verhältnismäßig teuer in der Anschaffung. Schmeldeeiserne Gefässe werden von der Ferrinitratlösung bereits in der Kälte angegriffen unter Auflösen des Eisens und Abscheiden eines rötlichen, den Katalysator schädigenden Oxydes. Eine im gusseisernen Rührkessel in der Wärme durchgeführte Fällung ergab ebenfalls einen schlechten Katalysator (K 134). Dabei wurde durch Wiederauflösen einer Probe des Katalysators und Fällen im Glasgefäß festgestellt, daß keine schädlichen Fremdstoffe aus dem Gasseisen ~~nicht~~ in den Katalysator gelangt waren; denn der umgefällte Katalysator war hochwirksam. Diese wie alle bisherigen Fällungen sind dadurch gekennzeichnet, daß das Fällungsmittel (Soda, Ammoniak) zu der Eisennitratlösung hinzugegeben wurde. Das eiserne Fällungsgefäß war also bis zur beendeten

Fällung dem Angriff der Eisennitratlösung ausgesetzt. Dabei spielt die an sich schwach saure Reaktion der Nitratlösung noch nicht einmal eine wesentliche Rolle, denn selbst solche Lösungen, die mit der Hälfte der zur Fällung erforderlichen Sodamenge abgestumpft sind, zersetzen sich im Eisengefaß schon bei gelindem Erwärmen.

Inzwischen konnten wir aber feststellen, daß auch mit der umgekehrten Fällungsweise, d.h. beim Zugeben der Eisennitratlösung zur vorgelegten Sodalösung, wirksame Katalysatoren hergestellt werden können (K 207, 212). Damit war nun die Möglichkeit gegeben, die Fällungen in Eisengefäßen durchzuführen, wobei lediglich darauf zu achten ist, daß die Eisennitratlösung nicht über den Neutralpunkt hinaus zu der vorgelegten Sodalösung hinzugegeben wird. Auch soll das fertige Fällungsgemisch nicht zu lange im eisernen Behälter belassen werden, da das darin enthaltene Natriumnitrat wahrscheinlich korrodierend wirkt, zum mindesten aber alternd auf das Eisenhydroxyd, was man aus dessen zunehmender Rotfärbung schliessen muss.

3) Filterversuch mit der Filterpresse.

In Ermangelung einer für grössere Fällungschargen genügenden Filternutsche wurde eine im emaillierten Kessel mit Ammoniak gefällte Großcharge durch eine Rahmenfilterpresse filtriert und gewaschen. Die Filterpresse erwies sich aber als ungeeignet für eine gründliche Auswaschung; denn der Katalysator enthielt trotz Anwendung der 125-fachen statt normal 60-fachen Wassermenge noch erhebliche Mengen an Ammoniumnitrat und erreichte

nur 50 % der normalen Wirksamkeit (K 143, K 144).

4) Versuch zur Formgebung.

Beim Körnen des Katalysators fallen je nach der Arbeitsweise 5 bis 20 % als Staub und Korn unter 1 mm an, die für die Ofenfüllung ungeeignet sind. Die Überführung dieser feinsten Anteile in ein brauchbares Korn wird wahrscheinlich möglich sein, z.B. durch Pressen zu Tabletten entweder ohne oder mit Verwendung eines Bindemittels. Am vorteilhaftesten wäre es natürlich, wenn man den Staub einer Charge direkt in den Kontaktschlamm der nächsten Charge hineinrühren könnte. Ein derartiger von uns durchgeführter Versuch brachte jedoch ein negatives Ergebnis: In eine frischgefällte und gewaschene, 150 g Fe enthaltende Katalysatorprobe (K 149) wurden 45 g trockener feinsten Katalysatorstaub (mit 30 g Fe-Gehalt) vor dem Trocknen eingerührt. Nach dem Trocknen war dieser Katalysator zu feinstem Gries und Staub zerfallen. Der schon einmal getrocknete Katalysator wirkt also zerstörend auf das frische Eisenoxydhydratgel.

III. Einfluß der Wertigkeit des Eisens in Eisensalzen auf die Wirksamkeit der daraus hergestellten Katalysatoren.

Wie bekannt ist, können durch hohen Kupferzusatz (20 %) sowohl aus Fe^{III} -Nitrat als auch aus Fe^{II} -Salzen wirksame Katalysatoren gewonnen werden. Im Gegensatz hierzu entstehen in Gegenwart von wenig Kupfer (0,1 bis 0,5 %) nur aus Fe^{III} -Nitrat wirksame Katalysatoren, aus reinen Fe^{II} -Salzen jedoch nicht,

wie unsere früheren Versuche ergeben haben. Demnach wirkt ein hoher Kupfergehalt bei der Katalysatorherstellung aus Fe^{II} -Salzen in einer bestimmten Weise aktivierend. Durch systematische Untersuchungen konnten wir dann nicht nur die Rolle des hohen Kupfergehaltes bei der Katalysatorherstellung aus Eisen $^{\text{II}}$ -Salzen klären, sondern wir fanden auch den Weg, wie man aus Fe^{II} -Salzen mit wenig Kupfergehalt (0,1 %) wirksame Katalysatoren herstellen kann. Im Zusammenhang damit konnten wir dann auch wissenschaftlich wertvolle Aufschlüsse über das Wesen des Eisenkatalysators erzielen.

Tafel 5: Einfluß des Gehaltes an Kupfer oder an 3-wertigen Eisen auf die Wirksamkeit von Fe -Katalysatoren aus reinem Fe^{II} -Nitrat.

	1	2	4	5	3	6
Katalysator Nr.	174	175	180	181, 169	201	179
Zusatz zum Fe^{II} -Salz bez. auf Fe	0,0% Cu 0,0% Fe^{III}	0,1% Cu 0,0% Fe^{III}	0,0% Cu 20% Fe^{III}	0,1% Cu 20,0% Fe^{III}	20% Cu 0,0% Fe^{III}	20% Cu 0,0% Fe^{III}
Farbe beim Fällen	weiß-grün -schwarz	weiß-grün -schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz
Trocknen unter Luftabschluß ?	nein	nein	nein	nein	ja	nein
Farbe nach dem Trocknen b/110°	schwarz	schwarz	hellbraun	hellbraun	schwarz	hellbraun
<u>Wirksamkeit mit L_2-reich. S_2-Gas</u>						
<u>% Kontraktion:</u>						
Höchstkontr. %	1,3	5,7	9,0	31,5	2,9	33,0
Nach 100 Std. Ktr. %	1,3	4,0	6,8	30,5	2,1	30,0
Nach 200 Std. Ktr. %	1,3	3,3	3,7	28,0	1,3	25,5
Nach 300 Std. Ktr. %	-	-	2,0	24,5	-	24,0

In der Tafel 5 sind die grundlegenden Herstellungsweisen zusammengefasst. Ausschlaggebend ist die Farbe des Katalysators nach dem Trocknen und zwar unabhängig vom hohen oder niedrigen Kupfergehalt. Aus der Tafel 5 ersieht man, daß ein nach dem Trocknen schwarz gebliebener Katalysator immer inaktiv ist und zwar unabhängig davon, ob kein, wenig oder viel Kupfer zugegen ist. Ist der Katalysator beim Trocknen braun geworden, so ist er immer aktiv, wenn er Kupfer enthält. Ohne Kupfergehalt ist auch der braungewordene Katalysator inaktiv (K 180).

Dieser Farbumschlag von schwarz nach beendeter Fällung nach braun ist durch Oxydation während des Trocknens bedingt; denn der 20 % Cu enthaltende, nach dem Trocknen immer braun werdende Katalysator bleibt schwarz, wenn er in O_2 -freien Stickstoffstrom getrocknet wurde (K 201). Auch die beim Trocknen schwarz gebliebenen Katalysatoren mit geringem Cu-Gehalt (0,1 %) lassen sich bei höheren Temperaturen 300° durch Oxydation in die braune Form überführen. Ein solcher Katalysator wird dadurch in seiner Wirksamkeit aber nur unwesentlich verbessert (K 175).

Obwohl wir die genannten Vorgänge nicht nach allen Seiten wissenschaftlich untersuchen konnten, z.B. durch röntgenographische Untersuchungen und quantitative Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation, glauben wir doch folgende Feststellungen machen zu können:

1. Fällt man von kupferfreien oder kupferarmen Ferrosalzen ausgehend mit Soda bzw. Natronlauge oder Ammoniak, so entsteht zunächst weisses Ferrocarbonat bzw. weisses Ferrohydroxyd. Beide Niederschläge sind, besonders das Hydroxyd äußerst sauerstoffempfindlich und oxydieren sich bereits beim Erwärmen des

Fällungsgemisches über eine grüne Zwischenstufe durch die geringen Zutretenden Luftmengen und werden schwarz. In diesem Zustand ist der Katalysator stark ferromagnetisch geworden, woraus geschlossen werden muß, daß er - mindestens teilweise - aus dem bekanntlich schwarzen, ferromagnetischen Magnetit = Fe_3O_4 besteht. Beim Trocknen bei 110° oxydiert sich dieser Katalysator trotz Luftzutritt nicht weiter.

2. Setzt man dem kupferfreien oder kupferarmen Ferrosalz die entsprechenden Ferrisalze in Mengen von einigen Melprozentsen an aufwärts zu, so fällt mit Zugabe der genannten Fällungsmittel der Niederschlag sofort grünschwarz bis schwarz aus. Es entsteht hier also neben dem Ferrohydroxyd bzw. -carbonat sofort Magnetit und zwar in grösserer Menge als im vorigen Falle nach dem Aufkochen. Ein derartiger Katalysator ist empfänglicher für die Oxydation und oxydiert sich bereits während des Trocknens (bei 110°) zum kubischen Ferrioxyd ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), was am Farbumschlag von schwarz nach gelbbraun zu erkennen ist. Dafür, daß das Oxydationsprodukt kubisches Ferrioxyd ist und nicht etwa hexagonal-rhombödrisches Ferrioxyd ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) spricht ausser der Farbe erstens der hohe Ferromagnetismus und zweitens die Tatsache, daß das kubische Ferrioxyd durch Erhitzen auf 600° in das nichtmagnetische hexagonal-rhombödrische Ferrioxyd umgewandelt werden konnte. Diese Umwandlung ließ sich mit Hilfe eines gewöhnlichen Stahlmagneten einwandfrei verfolgen. Diese Befunde stimmen mit den röntgenographisch und magnetisch erhärteten Versuchsergebnissen von Baudisch und Welo (Chem.Ztg. 49, 661 (1925) übrigens genau überein. Die Genannten stellen durch Füllen von Äquimolekularen Mengen Ferro- und Ferrisalzfäts zunächst den schwarzen Magnetit

her und daraus durch Oxydation das kubische und weiter durch glühen des letzteren der hexagonal-rhombödrische Fe_2O_3 .

3. Enthalt das Ferrosalz grössere Mengen Kupfer als Cuprisalz, so vollzieht sich die Oxydation des bereits schwarz ausgefallenen Niederschlags zum kubischen Ferrioxyd ebenfalls bereits während des Trocknens. In beiden Fällen, in einem Fall beim Vorhandensein von genug Ferrisalz, im anderen Fall beim Vorhandensein von genug Cuprisalz wird dieselbe Wirkung erzielt, nämlich Bereitschaft des gefällten Niederschlags zur Selbstoxydation unter sehr gelinden Bedingungen zum kubischen Ferrioxyd. Von Ferrosalzen ausgehend ist dieses allein die Oxydstufe, die einen brauchbaren Katalysator liefern kann, die niedrigeren Stufen Fe_3O_4 und FeO (bzw. $FeCO_3$) sind nach den bisherigen Ergebnissen ungeeignet.

Nun wird bekanntlich aus Ferrisalzen ebenfalls ein wirksames Oxyd, das hexagonal-rhombödrische Fe_2O_3 gewonnen. Somit kennen wir zwei aktive Oxyde, die die Oxydationsstufe gemeinsam haben und sich nur in der Kristallstruktur unterscheiden, wobei als selbstverständlich zu bemerken ist, daß, wie immer bei guten Katalysatoren, das Kristallgitter nur unvollkommen durchgebildet sein darf. Dieses trifft besonders auffallend für das kubische Fe_3O_4 zu, wenn es durch Oxydation bei einer die Gitterdurchbildung begünstigenden höheren Temperatur aus niedrigeren Oxydationsstufen hergestellt wird. Es ist dann ebenso inaktiv für die Benzinsynthese wie die schwarze Magnetitstufe, wie durch Oxydation eines solchen Oxydes (K 175) bei 300° festgestellt wurde.

Auch in den übrigen, für die Inbetriebnahme und Synthese wesentlichen Eigenschaften besteht zwischen den beiden Ferrioxyd-

modifikationen kein Unterschied. Beide sind ohne Kupfer inaktiv, beide werden bereits mit Kupferspruren von 0,05 % an zur höchsten Wirksamkeit aktiviert, wobei die Inbetriebnahme nur mit CO₂-freiem Synthesegas vorgenommen werden darf (K 169). Enthalten beide Oxydmodifikationen dagegen viel Kupfer, so wirkt die CO₂ im Synthesegas nicht störend auf die Formierung (K 167, 168).

Was nun den t e c h n i s c h e n F o r t s c h r i t t der neu aufgefundenen Herstellungsweise von Katalysatoren aus einem Gemisch von Ferrosalz mit verhältnismässig wenig Ferrisalz anbelangt, so besteht dieser gegenüber der Herstellung aus Ferrisalzen in der Einsparung von etwa 40 % an Auflösungsäure und von etwa 30 % an Fällungsmittel und gegenüber Eisen-20%-Kupfer-Mischkatalysatoren in der Einsparung fast des gesamten Kupfers; denn in diesen letzteren Katalysatoren spielt die Hauptmenge des Kupfers in der Hauptsache nur die Rolle eines Oxydationsvermittlers, die, wie gezeigt wurde, ebensogut durch einen entsprechenden Ferrisalzgehalt ausgeübt wird. Wir haben daher diese neuartigen Katalysatoren und ihre Herstellung am 31.7.1939 zum Patent angemeldet (Anmeldung St. 58 992 IVd/120).

Versuche mit Mischkatalysatoren aus Ferrosalzen mit weniger als 20 % Kupfer.

Um festzustellen, ob es vielleicht nicht doch möglich ist, die als Oxydationsvermittler erkannte Rolle der Hauptmenge des Kupfers schon durch geringere Kupfermengen zu erzielen, wurden Katalysatoren mit 10 %, 5 % und 1 % Cu aus reinem, ferrifreiem Ferrochlorid untersucht (K 183, 184, 186). Es stellte sich

dabei heraus, daß auch diese kleineren Kupferzusätze, und zwar bis herunter zu 1 % zur Selbstoxydation des Ferrokatalysators ausreichen; denn die Katalysatoren sind nach dem Trocknen braun geworden. Sie zeigen auch eine gute Anfangsaktivität bei der Synthese, die Wirksamkeit fällt aber mit der Betriebsdauer sehr schnell ab und zwar um so schneller, je niedriger der Kupfergehalt liegt. Sie sind also dem bekannten Ferro-20%Cu-Katalysator und dem Ferro-Ferri-0,1%Cu-Katalysator sichtbar unterlegen. Man muß daraus schliessen, daß die schon durch geringere Kupfergehalte als 20 % bewirkte Selbstoxydation des Ferrokatalysators nur die ausserlich sichtbare Nebenerscheinung der Aktivierung des Katalysators darstellt und daß diese Aktivierung erst durch hohen Kupfer- bzw. Ferrigehalt während des Fällens bewirkt wird.

Sonstige Versuche mit Ferrokatalysatoren.

Wie anfangs schon ausgeführt wurde, reicht bei Fällungen aus reinem ferrifreien Ferrosalzen mit 0,1 % (oder 0 %) Cu-Gehalt der normale Luftzutritt beim Fallen nicht einmal dazu aus, die Selbstoxydation während des Trocknens zu aktivieren. Es ist dabei anzunehmen, daß beim Fallen mit Soda entstandene Ferrocarbonat nur oberflächlich zu Fe_3O_4 oxydiert wurde. Wir versuchten nun, die Oxydation eines derartigen Niederschlages durch Einleiten von Luft während des Aufkohlens nach dem Fällen weiterzutreiben. Dies gelang jedoch nicht; denn der Katalysator blieb auch nach dem Trocknen schwarz und verhielt sich in der Synthese dementsprechend nahezu inaktiv (K 189). Auch hieraus geht hervor, daß die Voraussetzung für die Selbstoxydation beim Trocknen das Vorliegen grösserer Fe_3O_4 -Mengen schon beim Fällens ist.

Ein gewisser Nachteil der neuen sodagefällten Ferro-Ferri-
0,1%Cu-Katalysatoren ist die geringe Abriebfestigkeit des
Korns (ähnlich wie beim Ferro-20%Cu-Katalysator). Dieser läßt
sich beheben durch Anwendung von mehr als 20 % Ferrisalz. So
lieferte beispielsweise ein Katalysator, der zu gleichen Teilen
aus Ferronitrat und Ferrinitrat - bezogen auf den Fe-Gehalt -
hergestellt war (K 190), ein ziemlich hartes und sehr zähes
Korn mit noch grösserer Abriebfestigkeit als ein normaler Fer-
rinitratkatalysator. Bei der Synthese verhielt sich dieser
Katalysator ausgezeichnet.

IV. Untersuchungen über die Wirkungsweise des Kupfers in kupfer- armen Ferrikatalysatoren.

Die bekannte, bemerkenswert starke Aktivierungswirkung von
Kupferspuren auf den Eisenkatalysator stellt ein Problem dar,
das erst durch eingehende wissenschaftliche Untersuchungen unter
Zuhilfenahme aller verfügbaren Forschungsmethoden wird gelöst
werden können. Obwohl uns die wesentlichen Hilfsmittel nicht
zur Verfügung stehen und die erschöpfende wissenschaftliche
Untersuchung ausserhalb unseres Aufgabenkreises liegen würde,
konnten wir doch in einer einfachen Versuchsreihe das Problem
der Wirksamkeit der Kupferspuren einengen. Wir stellten uns
dabei die Aufgabe, festzustellen, ob das Kupfer bereits die
der Bildung des trockenen Eisenoxydhydratgels aus dem feuchten
Niederschlag irgendwie beeinflusst oder ob die Wirkung des
Kupfers erst bei der Inbetriebnahme des Katalysators in Er-
scheinung tritt. Zu diesem Zwecke stellten wir zwei Katalysatoren
aus chemisch reinem Ferrinitrat her, von welchen dem einen

erst nach dem Trocknen (bei 110°), dem anderen schon vor dem Fällen 0,1 % Cu (als Cuprinitrat) zugesetzt wurden. Um einen etwaigen Einfluss des Alkali auszuschliessen, wurden beide Katalysatoren erst nach dem Trocknen alkalisiert. Die Aktivitätsprüfung - mit wasserstoffreichen Synthesegas bei Normaldruck - ergab nun, daß der nach dem Trocknen mit Kupfer versetzte Katalysator (K 196) ebenso wirksam ist wie der schon vor dem Fällen mit Kupfer versetzte (K 197); denn beide Katalysatoren erreichten 29-30 % Kontraktion. Mit diesem Versuch ist somit erwiesen, daß das Kupfer erst unter den Bedingungen der Synthese seine Wirkung ausübt.

V. Eisen-Zweistoffkatalysator. Eisen-20%-Kupferkatalysator mit NH_3 in der Kälte gefällt.

Zur Nachprüfung, ob kupferreiche Katalysatoren auch durch Ammoniakfällung herstellbar sind, führten wir die Fällung aus einem Ferrinitrat-Cuprinitratgemisch, das 20 % Cu bezogen auf den Eisengehalt enthielt, mittels Ammoniaklösung bei 20° durch, wobei das Ammoniak bis zum genauen Neutralpunkt zugegeben wurde. Dadurch wurde die Auflösung des gefällten Kupferhydroxyds als Komplexverbindung weitgehend vermieden. Etwa $\frac{1}{10}$ des angewandten Kupfers ging aber doch in Lösung. Die Waschgeschwindigkeit des Niederschlages war verhältnismässig gering. Nach dem Alkalisieren (mit 0,25 % K_2CO_3) fiel ein auffallend lockeres Kontaktkorn an. Die katalytische Wirksamkeit des auf diese Weise erhaltenen Katalysators (K 195) ist annähernd dieselbe wie bei einem normal (mit Soda in der Wärme) gefällten 20% Kupferkatalysator. Es

ergab sich also, daß sich in der Kälte kupferreiche Katalysatoren mit Ammoniak fallen lassen, ohne daß allzuviel Kupfer verloren geht.

VI. Trägerkatalysatoren.

In der 3. Mitteilung (15.1.1939, Seite 7) berichteten wir bereits über einen Eisen-Kupfer-Mangan-Trägerkatalysator, der, bezogen auf das Eisen, 300 Gew.-% Kieselgur enthielt. Es wurde dabei festgestellt, daß dieser Katalysator teilweise über die Bildung von Wasser (24g/m^3) arbeitet. Bei zwei anderen Katalysatoren (K 131, K 130), die 200% bzw. 300 % Kieselgur enthielten und mit 1 % K_2CO_3 , bezogen auf den Eisengehalt, alkalisiert wurden, konnten wir nun dasselbe katalytische Verhalten bestätigen. Diese Katalysatoren waren mit Soda gefällt worden und gaben, mit H_2 -reichem, CO_2 -freiem Synthesegas bei 236° betrieben, bis zu 39 % Kontraktion bei Normaldruck bei einer Gasbelastung von 5 ltr. je 10 g Fe. Mit CO -reichem (CO_2 -freiem) Synthesegas ließen die Katalysatoren sich jedoch selbst bei 250° nicht auf volle Wirksamkeit anfahren. Die Kontraktion erreichte selbst nach 30 Stunden nur 25 %. Verwandte man dagegen statt Soda Natronlauge als Fällungsmittel, so ergab ein 300 % Kieselgur enthaltender Katalysator (K 132) auch mit CO -reichem Synthesegas die hohe Kontraktion von 38 % nach 30 Stunden. Über das Verhalten des oben erwähnten 200%-Kieselgur-Katalysators in der Drucksynthese mit CO -reichem Gas wird im folgenden Abschnitt berichtet.

VII. Laboratoriumsversuche über die Mitteldrucksynthese.

1. Verhalten verschiedenartiger Katalysatoren bei der Drucksynthese unter normalen Bedingungen.

Unter *N o r m a l b e d i n g u n g e n* sind die folgenden bisher immer angewandten Betriebsbedingungen zu verstehen: Anfahren mit CO-reichem CO₂-freiem Synthesegas bei 245 - 255°, Abkühlen auf rd. 180° und allmähliches Ansteigenlassen des Druckes auf rd. 10 atü innerhalb weniger Stunden, wobei die Temperatur nur so langsam erhöht wird, daß im Endgas nicht über 60 % CO₂ auftreten. Bei der Drucksynthese wird das CO₂ nicht mehr aus dem Synthesegas entfernt. Gasbelastung 4 ltr./10 g Fe.

a) Einfluß des Kupfergehaltes und der Wertigkeit auf das Verhalten bei der Mitteldrucksynthese.

Nach bisherigen Versuchen hat sich der aus Ferrosalzen mit 20 % Cu hergestellte Katalysator in der Mitteldrucksynthese nicht besonders bewährt. Meist traten nach kurzer Betriebszeit braune, paraffinreiche Produkte auf bei gleichzeitigem Absinken der Wirksamkeit. Das Kontaktkorn war dann vollkommen zerstört und bildete eine einheitliche, paraffinetränkte Masse, die nur schwer aus dem Reaktionsrohr entfernt werden konnte. Da andererseits der kupferarme Ferrikatalysator dieses Verhalten im allgemeinen nicht zeigte, sondern sich in jeder Hinsicht bei der Mitteldrucksynthese gut bewährte, so konnte man schließen, daß das Versagen des Cu-reichen Ferrokatalysators entweder durch den hohen Kupfergehalt oder durch die Wertigkeitsstufe des Ausgangseisensalzes bedingt ist. Welcher dieser beiden Faktoren hierbei den Ausschlag gab, konnte nun dadurch geprüft

werden, daß man sowohl einen kupferreichen Ferrikatalysator als auch einen kupferarmen Ferrokatalysator zum Vergleich mit heranzog. In der Tafel 6 sind die Versuchsergebnisse einer derartigen Versuchsreihe wiedergegeben.

Tafel 6: Einfluss des Kupfergehaltes und der Wertigkeit.

(Vers.Reihe 1086) Schichtlänge 40 cm, Rohrdurchmesser 12 mm, sämtliche Katalysatoren mit Soda gefällt.

Betr.- Dauer	Temp. °C	0,1 % Cu				20 % Cu			
		Ferri (K 158/164)		Ferro-20% Ferri (K 192)		Ferri (K 193)		Ferro (K 191)	
		L/10gFe	CO ₂ im Endgas%	L/10gFe	CO ₂ im Endgas%	L/10gFe	CO ₂ im Endgas%	L/10gFe	CO ₂ im Endgas%
176	245	2,9	49,5	3,4	55	3,3	49,5	3,2	48,0
240	255	3,5	51,0	2,8	58,5	3,6	50,0	3,7	55,0
290	258	3,3	52,0	2,8	50,0	3,6	51,0	3,0	57,5
320	258	2,7	49,0	3,1	47,0	3,6	51,0	3,6	58,0
370	260	3,8	53,0	2,1	56,0	4,5	60,0	4,5	65,0
450	256	-	-	-	-	4,0	56,5	4,4	59,5
600	255	-	-	-	-	4,0	54,5	4,2	56,5
Aussehen der Produkte		grünlich-gelb fast klar		braun, dickflüssig		fast farblos klar		wasserklar	
Entleerung d. Kontaktes		mittelschwer, gelbes Paraffin zwischen den Körnern		sehr schwer, homogene, halbfeste Masse		mittelschwer, Gaseintritt, 10 cm langer Stopfen		mittel bis gut Gaseintritt, Beginn Stopfenbildung	

Auffallenderweise zeigte der kupferreiche Ferrokatalysator das beste Verhalten von allen 4 Katalysatoren. Fast ebenso gut war der kupferreiche Ferrikatalysator. Der kupferarme Ferri-Katalysator war etwas schlechter, was aber deshalb zu erwarten stand, da die Probe dem nicht sehr aktiven Feinkorn einer Großcharge entnommen worden war. Der kupferarme Ferrokatalysator sprang zwar gut an, fiel aber mit der Betriebszeit bedeutend schneller ab als die anderen Katalysatoren. Dieser Abfall war auch an der braunen, stark paraffinhaltigen Ölfraktion zu erkennen. Während die Vergleichskontakte noch verhältnismäßig gut entleerbar waren, war bei diesem Katalysator das Korngefüge vollkommen zerstört; die gesamte Kontaktmasse bestand aus einem halbfesten homogenen Brei. Als Ursache für das Versagen des kupferarmen Katalysators möchten wir das lockere Korngefüge ansehen, während der Mindergehalt an Kupfer keinen Einfluß haben dürfte. Im Gegensatz zu den Katalysatoren, die aus Ferrisalzen gefällt wurden und immer als hartes, dichtes Korn anfallen, entstehen aus Ferrosalzen, sei es als Ferrocobonat oder Ferrohydroxyd gefällt, beim Trocknen ziemlich lockere und weiche Katalysatoren. Das kommt auch im Schüttvolumen zum Ausdruck, welches mit 2 bis 3 ccm/g Fe beim Ferrokatalysator wesentlich grösser ist als beim Ferrikatalysator mit 1,5 ccm je g Fe. Ein etwas festeres Korn kann dann erhalten werden, wenn der Katalysator aus Ferrosalz etwa 20 % Kupfer enthält. Das Korn ist dann fest genug, um den mechanischen Anforderungen der Drucksynthese gewachsen zu sein. Hierauf führen wir das günstige Verhalten des Ferro-20%-Cu-Katalysators in der in Tafel 6 wiedergegebenen Versuchswerte zurück. Es gelingt aber offenbar nicht

immer, beim Fallen von Ferro-20%-Cu-Katalysatoren, ein genügend festes Korn zu erhalten. So wenigstens könnte man das früher beobachtete Versagen derartiger Katalysatoren bei der Mitteldrucksynthese erklären.

Als Ergebnis der vorstehend beschriebenen Versuchsreihe kann somit festgestellt werden, daß die Katalysatoren unabhängig vom grossen oder geringen Kupfergehalt und von der Wertigkeit des Eisens im Ausgangsmaterial nur dann für die Mitteldrucksynthese geeignet sind, wenn ein genügend festes Korn vorliegt. Bei dem Ferro-20%-Ferri-0,1%-Cu-Katalysator war das Korngefüge offensichtlich noch zu locker. Inzwischen wurden durch Erhöhen des Ferrisalzgehaltes im Ferrosalz bereits Katalysatoren mit ausgezeichneter Kornfestigkeit hergestellt, deren Verhalten bei der Mitteldrucksynthese zurzeit geprüft wird. Im Falle der Bewährung würden derartige Katalysatoren trotz des etwas höheren Ferrisalzverbrauchs als bei Ferro-20%-Ferri-Katalysatoren gegenüber dem reinen Ferrikatalysator immerhin eine wesentliche Einsparung an Auflösungssäure mit sich bringen.

Man kann Ferrokontakte mit grosser Kornfestigkeit aber auch durch Fällung mit karbonatfreien Fällungsmitteln, z.B. mit Ammoniak oder Natronlauge erhalten, ohne den Ferrisalzgehalt erhöhen zu müssen. Das hängt damit zusammen, daß das mittels Karbonatlösungen gefällte Ferrokarbonat beim Trocknen unter Selbstoxydation CO_2 abspaltet und daher das hinterbleibende kubische Ferrioxyd locker aufgetrieben anfällt. Bei der Fällung mit Ammoniak hingegen entsteht kein Ferrokarbonat, bei der Oxydation wird daher kein Gas entbunden, so daß das entstandene kubische Ferrioxyd in ziemlich dichten harten Stücken anfällt,

ohne daß ein grösserer Zusatz von Ferrisalz zum Ausgangsmaterial erforderlich ist. Die Versuche über die Eignung derartiger NH_3 -gefällter Ferro-20%-Ferri-0,2%-Cu-Katalysatoren für die Mitteldrucksynthese sind in Vorbereitung. Die grössere Dichte und Festigkeit der mit NH_3 -gefällten Katalysatoren geht aus folgender Gegenüberstellung der Schüttvolumen hervor:

(K 215) Ferro-0 % Ferri, sodagefällt	3,0ccm/lgFe
(K 192) Ferro-20% Ferri, " "	2,3 ⁰ ccm/l g Fe
(K 190) Ferro-50% Ferri, " "	1,9 ccm/l g Fe
(K 216) Ferro-0% Ferri, NH_3 -gefällt	2,0 ccm/l g Fe
(K 198) Ferro-25% Ferri, " "	1,7 ccm/l g Fe

Das Schüttvolumen des letzteren Katalysators ist bereits annähernd so klein wie bei dem sehr dichten reinen Ferrikatalysator (1,6 ccm/ 1 g Fe).

b) Mitteldrucksynthese mit nahezu kupferfreien Katalysatoren.

Bisher waren praktisch kupferfreie Eisenkatalysatoren nur in der Normaldrucksynthese untersucht worden. Für die Mitteldrucksynthese lagen noch keine Erfahrungen vor. In der vorliegenden Versuchsreihe wurde nun gefunden, daß derartige Katalysatoren (aus chemisch reinem bzw. kristallisiertem Ferrinitrat von Merck durch Sodafällung hergestellt) in der Mitteldrucksynthese etwas wirksamer sind als in der Normaldrucksynthese, in ihrer Wirksamkeit jedoch im besten Falle 50 % derjenigen der Cu-haltigen Katalysatoren erreichen. Die Versuchsergebnisse der Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Synthesegas sind in der Tafel 7 wiedergegeben.

Tafel 7 : Verhalten eines Katalysators aus chemischreinem Ferrinitrat und aus kristallisiertem Ferrinitrat in der Mitteldrucksynthese (Versuchsreihe 1091).

Str.- tdn.	Temp. °C	p.a. Nitrat K 213			Katalysator aus krist. Nitrat K 210		
		Endgas CO ₂ %	CO-Aufar- beitung %	Flüss. Prod. g/Ncbm	Endgas CO ₂ %	CO-Aufar- beitung %	Flüss. Prod. g/Ncbm
137	236	21	37	44,5	22	40	53
217	245	28	46	45,5	26	46	52
257	256	29,5	-	-	32,5	-	-

Man erkennt aus der Versuchsreihe, daß auch für die Mitteldrucksynthese ein unserer früheren Patentanmeldung entsprechender Kupfergehalt notwendig ist zur Erzielung der vollen Wirksamkeit. Einen gewissen Bruchteil dieser Wirksamkeit erreichten die beiden untersuchten Katalysatoren entsprechend ihren sehr geringen Kupfergehalten, die beim p.a. Nitrat-Katalysator mit etwa 0,001 % Cu, beim Katalysator aus kristallisiertem Nitrat mit etwa 0,005 % noch unterhalb der Grenze der vollen Aktivierung liegen.

o) Verhalten eines kieselgurreichen Trägerkatalysators bei der Mitteldrucksynthese.

Kieselgurreiche Trägerkatalysatoren zeichnen sich gegenüber den trägerfreien durch starke Wasserbildung bei der Normaldruck-

synthese aus. Es war daher interessant, festzustellen, wie sich Trägerkatalysatoren bei der Mitteldrucksynthese verhalten. Zu diesem Zwecke wurde ein Eisen-25% Cu-25% Mn-200% Kieselgur-Katalysator (K 131) zunächst mit H_2 -reichem, CO_2 -freiem Synthesegas bei 235° auf 29 % Kontraktion angefahren und anschließend unter 10 atü mit CO -reichem Synthesegas betrieben (Versuchsreihe 1082). Mit einer normalen Gasbelastung von 4,5 l je 10 g Fe betrieben, zeigte nun dieser Katalysator nur mässige Wirksamkeit, weshalb die Temperatur innerhalb von 24 Stunden von 225 auf 253° erhöht werden mußte, wobei der CO_2 -Gehalt im Endgas maximal 54 % erreichte. Nach 217 Stunden wurde der Versuch abgestellt, nachdem die Endgaskohlensäure bei 253° auf 43 % abgefallen war. Die Wasserbildung war Anfangs mit 40 g/Nbcm etwa so hoch wie unter Normaldruck, fiel aber ziemlich schnell auf 20 g/Nbcm ab. Eine nach 170 Stunden entnommene Endgasprobe ließ auf keine vermehrte Wasserbildung schliessen. Die Ölfraktion war anfangs dünnflüssig und wasserklar, nach 145 Stunden jedoch schieden sich nur noch halb feste, gallertige Produkte ab. Es scheint, als ob das Paraffin durch die Kieselgur anfangs bis zur Sättigung zurückgehalten wurde. Im übrigen fiel der starke Geruch nach Alkohol und anderen sauerstoffhaltigen Produkten auf. Auch scheinen die Produkte stärker hydriert zu sein als die Produkte trägerfreier Katalysatoren. Bei der Entleerung zeigte sich, daß der Katalysator zusammen mit dem adsorbierten Paraffin eine einheitliche, schwer zu entfernende Masse bildete. Offenbar bewirkte hier die lockere Kornbeschaffenheit besonders schnell die Zerstörung und Quellung des Kontaktkornes. Der Kieselgurreiche Trägerkatalysator hat sich somit für die Mitteldrucksynthese nicht bewährt. Ein besonderer Nachteil ist auch

das hohe Schüttvolumen von 12 ccm/ 1 g Fe, das nur geringe, stündliche Raugeschwindigkeit von etwa 40 - 50 (ccm Gas/ccm Kontaktraum) zulässt. Erst durch Verminderung des Schüttvolumens und gleichzeitige Verfestigung des Korngefüges wird man mit Trägerkatalysatoren brauchbare Ergebnisse erzielen können.

2. Prüfung verschiedener Synthesebedingungen am normalen Katalysator.

Unter dem normalen Katalysator ist der aus Ferrinitrat durch Sodafällung hergestellte, 0,1 bis 0,2 % Cu enthaltende und mit 0,25 % K_2CO_3 alkalisierte Katalysator zu verstehen.

a) Einfluß des Abkühlens nach dem Anfahren.

In manchen Fällen kann es sich aus technischen Gründen als notwendig erweisen, den Katalysator zwischen dem Anfahren und der Drucksynthese auf Zimmertemperatur abkühlen zu lassen. In einer besonderen Versuchsreihe (1079) mit 2 Proben ein und desselben Katalysators, von denen die eine nach dem Anfahren abgekühlt wurde, konnte nun nachgewiesen werden, daß eine derartige Verfahrensweise keine Schädigung der Katalysatorwirksamkeit mit sich bringt.

b) Inbetriebnahme mit CO_2 -haltigem Synthesegas.

Wie schon früher u.a. auch in einer Patentanmeldung ausgeführt wurde, lassen sich kupferarme Eisenkatalysatoren für die Normaldrucksynthese nur dann auf volle Wirksamkeit anfahren, wenn während der Anfahrzeit das CO_2 sorgfältig aus dem Synthesegas entfernt worden ist, unabhängig davon, ob CO -reiches oder H_2 -

reiches Synthesegas verwendet wird. Dies gilt vornehmlich für die niedrigen Betriebstemperaturen der Normaldrucksynthese von 230 - 235°. Für die Mitteldrucksynthese haben sich auch höhere Anfahrtemperaturen (250°) bewährt, wobei die Formierungsdauer sich von etwa 80 - 100 Stunden auf 15 - 20 Stunden ermässigt. Andererseits hatten wir die Erfahrung gemacht, daß der CO_2 -Gehalt mit zunehmender Anfahrdauer besonders schädigend wirkt. Es stand daher zu erwarten, daß bei hoher Anfahrtemperatur, die an sich schon eine stark verkürzte Anfahrzeit mit sich bringt, das CO_2 nicht unbedingt aus dem Synthesegas entfernt zu werden braucht. Der Versuch (1080) bestätigte diese Annahme; es gelang, einen normalen Katalysator bei 252° unter Normaldruck in 40 Stunden mit einem 55,5 % CO , 35 % H_2 und 4,5 % CO_2 enthaltenden Synthesegas auf volle Wirksamkeit (33 % Kontraktion) anzufahren. In der Mitteldrucksynthese verhielt sich dieser Katalysator vollkommen normal. Die Anfahrdauer ist damit zwar gegenüber der Arbeitsweise mit CO_2 -freiem verdoppelt, das Verfahren bietet aber den in der großtechnischen Durchführung ausschlaggebenden Vorzug, das Kohlendioxyd aus dem Synthesegas nicht entfernen zu müssen.

d) Mitteldrucksynthese am metallischen Eisenkatalysator.

Wie allgemein angenommen wird, liegt bei der Benzinsynthese der Eisenkatalysator in carbidartig gebundener Form vor. Dieses Eisencarbid (bzw. Carbide) scheint sich nach den bisherigen Erfahrungen in seiner wirksamsten Form von der Oxydseite her zu formieren. Zum mindestens musste das für die Normaldrucksynthese angenommen werden; denn alle besonders am K.W.I-für

Kohleforschung unternommenen Versuche, wirksame Eisenkatalysatoren auf metallischer Grundlage herzustellen, schlugen fehl. Wenn wir trotzdem die Versuche mit Metallkatalysatoren wieder aufgenommen haben, so besonders aus dem Grunde, weil in der Mitteldrucksynthese Metallkatalysatoren sich möglicherweise anders verhalten als in der Normaldrucksynthese und weil es die in einigen I.G.-Patenten angegebene gute Eignung solcher Katalysatoren nachzuprüfen galt.

In unserem Versuch (1089) wurde normaler, sodagefällter Katalysator (K 158/164) von 1 mm Korngröße im Glasrohr mit Kokeiswasserstoff, der über Silicagel und Carbotoxkohle gereinigt und getrocknet worden war mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 ltr H_2 /10 g Fe bei 405° 6 Stunden lang reduziert. Der Reduktionsgrad wurde durch Wägen des gebildeten und in 2 hintereinandergeschalteten Chlorkalziumrohren aufgefangenen Wassers bestimmt. Er betrug rund 50 %. Daher wurde bei 450° weiter reduziert bis keine Gewichtszunahme des Chlorkalzium mehr eintrat, was nach 8 stündiger Behandlung bei 450° erreicht wurde. Der berechnete Reduktionsgrad lag dann bei rd. 100 - 108 %.

Der reduzierte Katalysator hatte ein metallisch graues Aussehen. Einige Zentimeter der Kontaktschicht auf der Wasserstoffeintrittsseite bestanden aus tiefschwarzen, flockig aufgeblähten Körnern, was offensichtlich durch Kohlenoxydzerfall am Eisenmetall zurückzuführen ist; denn der Wasserstoff enthielt 3 % CO. Diese Flocken bestanden in der Hauptsache aus Kohlenstoff, enthielten aber selbst in den äussersten Schichten genug aktives Eisenmetall um, an die Luft gebracht, augenblickliche Selbst-

entzündung hervorzurufen. Die Kontaktkörner sind also durch den CO-Zerfall richtiggehend aufgebläht worden, eine Erscheinung, die ganz in Übereinstimmung mit den von W. Baukloh (Chem. Fabrik 13, 101/104 (1940) an Eisenerzen gemachten Beobachtungen ^{Metall} übereinstimmt und die bei der Mitteldrucksynthese vorläufig das schwierigste Problem darstellt.

Die kohlenstoffhaltigen Kontaktkörner wurden vom reinen Metallkatalysator getrennt und eine Probe des letzteren bei 235° unter Normaldruck mit CO₂-freiem H₂-reichem Synthesegas geprüft. Dabei erwies sich der Katalysator als nahezu unwirksam, indem er nur 6 - 7 % Kontraktion bewirkte und bereits nach 70 Stunden gelbe Produkte lieferte.

Eine andere Probe wurde mit CO-reichem Synthesegas bei 200° direkt unter 10 atü in Betrieb genommen. Die CO₂ im Endgas betrug nur 8 %, nach 20 Stunden bei 235° 26 %, nach 30 Stunden bei 250° 48 %, nach 50 Stunden bei 260° 28 % und nach 90 Stunden bei 270° 19 % bei jeweils nur halber Gasbelastung (2 ltr./10 gFe). Die Ölfraction roch etwas nach Aldehyden und war anfangs wasserklar und wurde später gelb, Wasser wurde nicht gebildet. Die Kontaktkörner waren nach dem Entleeren schwarzgrau, weich und durch gelbes Paraffin verbacken.

Abschliessend kann aufgrund dieses Versuches festgestellt werden, daß durch vorherige vollständige Reduktion des Eisenkatalysators zum Metall bei 400 - 450° dieser nicht nur für die Normaldruck- sondern auch für die Mitteldrucksynthese gänzlich unbrauchbar wird.

d) Mitteldrucksynthese in 2 Stufen.

Beim einstufigen Verfahren werden auf ein mittleres Kontaktalter von 4000 Stunden, etwa 62 % des umgesetzten CO in Flüssigprodukte umgewandelt. Aufgrund von Überlegungen, die auch in der 5. Mitteilung (Bericht dr. Kölbel Nr. 112 vom 15.12.1939) dargelegt wurden, erwarteten wir von der zweistufigen Synthese u. a. eine Erhöhung des Verflüssigungsgrades. Ein in dieser Richtung durchgeführter Versuch (1088) ist in folgenden beschrieben:

Versuchsordnung: Für die 1. Stufe wurde ein 3000 Stunden alter, extrahierter Katalysator (K 158/164) in einem Rohr von 17 mm Durchmesser auf 50 cm Schichtlänge angewandt. Der Eisengehalt betrug 60 g, das Kontaktvolumen 80 ccm, der Kontaktraum 120 ccm.

In der 2. Stufe befanden sich in 2 parallel geschalteten Röhren von 12 mm lichter Weite je 20 g Fe, entsprechend insgesamt 65 ccm Kontakt auf 30 cm Schichtlänge. Der gesamte Kontaktraum betrug 80 ccm. Als Katalysator wurde frischer, normal unter Normaldruck und anschliessend unter 10 atü angefahrener Ferrinitratfüllungskatalysator (K 204) verwendet.

Nach dem Durchlaufen einer wassergekühlten Vorlage konnte das Endgas der 1. Stufe entweder unmittelbar zur 2. Stufe geleitet werden oder mittels einer Zweigleitung durch ein mit Natronkalk beschicktes Druckrohr. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, den Einfluss der Entfernung der Kohlensäure auf die II. Stufe zu untersuchen.

Syntheseverlauf ohne Herausnahme der CO₂ und leichten Kohlenwasserstoffe vor der II. Stufe.

Der Syntheseverlauf ist am besten aus den Gasanalysen der Tafel 8

zu erkennen:

Tafel 8: Gasanalysen.

Betr.- Stdn.	Raum- geschw.	Stufe	Temp. °C	Gas	CO ₂	sKw	CO	H ₂	KW	N ₂	O ₂
99	120			Sy-Gas	5,5	0,0	55,8	32,9	0,4	5,4	-
"	"	I	231	Endg. I	42,6	2,6	24,5	13,2	8,2	9,2	1,55
"	"	II	245	" II	59,2	3,0	11,8	8,1	9,1	9,9	1,56
127	120	I	235	Endg. I	45,0	-	20,0	-	-	-	-
"	"	II	244	" II	58,6	2,8	11,7	7,4	10,2	9,3	1,81
440	60	I	215	Endg. I	21,5	1,2	39,7	25,0	3,4	8,8	
"	"	II	252	" II	58,4	3,1	10,8	8,4	9,9	9,3	1,72
527	60	I	215	Endg. I	18,8	1,2	43,0	27,3	1,8	7,9	1,3
"	"	II	252	" II	58,2	3,2	11,6	9,3	9,9	7,8	1,86

Unter diesen Bedingungen wurden folgende Ausbeuten und Verflüssigungsgrade erzielt:

Tafel 9 :

Betriebsdauer	Stdn.	99	127	440	527
Ölfraction I. Stufe	g/Ncbm	43	43	29	23
Flüssigprod.	g/Ncbm	102	93	96	99
Gasöl	g/Ncbm	20	34	21	23
Methan C _{1,2}	g/Ncbm	17	21	23	27
CO-Umsatz	%	90	89	90	89
(CH ₂) _n berechnet	g/Ncbm	152	149	154	154
Verflüssigungsgrad	%	67	62	62	64

Die Versuchsreihe ist gekennzeichnet durch eine Syntheseperiode mit fast gleichen Temperaturen und durch eine solche mit stark unterschiedlichen Temperaturen in der I. und II. Stufe. Am besten ist der Gasumsatz, wenn bereits in der I. Stufe ein wesentlicher Teil des Synthesegases aufgearbeitet wird; wie es bei der Synthesetemperatur von 230 - 236° der Fall ist. Hier konnte auch die stündliche Raugeschwindigkeit (= Liter Synthesegas je Liter Gesamtkontaktraum) mit 120 ziemlich hochgehalten werden.

Vermindert man dagegen den Gasumsatz der I. Stufe durch Senkung der Temperatur auf 215°, so musste zur Erzielung des vollen Umsatzes sowohl die Temperatur der II. Stufe auf 252° erhöht als auch der Durchsatz auf die Hälfte (R.G. 60) ermässigt werden. Der starke Einfluß der Temperatur der I. Stufe wird in der Versuchsanordnung dadurch bedingt, daß in der I. Stufe mit 60 g Fe eine grössere Katalysatormenge zur Anwendung kam als in der II. Stufe mit 40 g Fe. Das mittlere Katalysatoralter beider Stufen kann mit etwa 2400 Stunden angenommen werden. Beim einstufigen Verfahren lag der Verflüssigungsgrad eines 2400 Stunden alten Katalysators bei etwa 62 %, beim Zweistufen wurden durchschnittlich 64 % gefunden, die Verbesserung ist also nur sehr unwesentlich. So war auch die Methanbildung praktisch ebenso hoch, wie sie bei der einstufigen Synthese gefunden wird, nämlich 20 - 23 g / Ncbm.

Syntheseverlauf bei Herausnahme des CO₂ aus dem Endgas der I. Stufe.

Durch Umleiten durch ein Druckrohr mit schwach angefeuchtetem

Natronkalk wurde nun die Kohlensäure aus dem Endgas der I. Stufe entfernt. Die übrigen Bedingungen wurden dabei nicht geändert, um einen besseren Vergleich mit der vorherigen Arbeitsweise zu haben. Die Gasanalysen gaben folgendes Bild:

Tafel 10:

Betr.- Stdn.	Raum- geschw.	Stufe	Temp. °C	Gas	CO ₂	sKw	CO	H ₂	KW	H ₂	C ₂
746	70	I	235	Sy-Gas	5,5	0,0	54,7	33,3	0,5	5,9	-
				Endgas	23,0	-	40,5	-	-	-	
"	"	II	257	Endg. I	0,0	2,0	50,6	31,6	5,4	10,4	1,7
"	"	II	257	Endg. II	42,7	3,8	15,7	8,7	13,2	15,8	1,75

Man ersieht aus den Analysen, daß das Endgas der I. Stufe nach der Entfernung des CO₂ wieder nahezu ebensoviel CO + H₂ enthält wie das ursprüngliche Synthesegas. Trotzdem - und obwohl die Temperaturen etwas höher und die Raumgeschwindigkeit gleich hoch gehalten wurden wie beim Vergleichsversuch ohne CO₂-Absorption - ist der CO-Umsatz nicht höher. Er errechnet sich (bei 63 % Kontraktion) auf 89,6 %. (AGH₂) wurden 154 g errechnet, Methan (C_{1,2}) 26 g. An Flüssigprodukten wurden gefunden 82 g, an Gasol 20 g/Noba. Anhaltspunkte dafür, daß der Katalysator der II. Stufe durch das über den Natronkalk geleitete Gas geschädigt wurde, liegen zwar nicht vor; denn nachdem der Natronkalk mit CO₂ gesättigt war, stieg die CO₂ im Endgas der II. Stufe wieder auf über 60 %. Immerhin könnte die scharfe Trocknung des Gases über dem Natronkalk von Einfluß gewesen sein. Die geringe Ausbeute an Flüssigprodukten, die den geringen Ver-

flüssigkeitsgrad von nur 53 % zur Folge hatte, könnte auf das Hängenbleiben, insbesondere der sauerstoffhaltigen Syntheseprodukte im Natronkalk zurückzuführen sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in der von uns angewandten Versuchsanordnung die Synthese in 2 Stufen den erwarteten Fortschritt nicht gebracht hat. Inwieweit andere Versuchsanordnungen, bei welchen insbesondere die Kohlensäure durch andere Mittel entfernt wird, bessere Ergebnisse erwarten lassen, müssen erst die in Vorbereitung befindlichen Versuche ergeben.

VIII. Über die Mitteldrucksynthese im Dauerbetrieb. Fortsetzung der Versuchsreihe (1041) mit einem sodagefällten Ferrinitratkatalysator von 3500 bis 9700 Stunden.

Der bereits in der 3. Mitteilung (Bericht Nr. 95 vom 15.1.1939 Seite 8) bis 3500 Betriebsstunden beschriebene Versuch ist jetzt 9900 Stunden = 13 1/2 Monate in Betrieb. Die Ergebnisse über je 1000 Stunden sind in der Tafel 11 zusammengestellt.

Syntheseverlauf: Nach 4800 Stunden trat Verstopfung des Rohres auf der Gaseintrittseite ein, so daß der Katalysator entleert werden mußte. Der Verstopfungskern nahm 1/4 der gesamten Schichtlänge ein. Das Volumen des Katalysators hatte gegenüber der Einfüllung bei 1600 Stunden um 58 %, das Gewicht um 22,6 % zugenommen. Entsprechend hatte das Schüttvolumen je g Fe von 2,05 auf 3,2 zugenommen, nach der Extraktion mit Schwerbenzin ging es auf 2,6 ccm / 1 g Fe zurück. Der Staub unter 1 mm wurde nicht wieder verwendet, so daß von den ursprünglichen 70 g Fe

Tafel 11: Umsatz und Betriebsdauer.

Betriebsstunden	3000-5000	5000 bis 6000	6000 bis 7000	7000 bis 8000	8000 bis 9000
stündl. Kontaktbelastung ltr./10 g	2,3	2,2	2,4	2,9	2,3
Raumgeschwindigkeit	115	99	102	110	91
CO-Umsatz %	90	91	92	89	87
Berechn. (CH ₂) _n g/Ncbm	155	161	158	155	148
<u>Produkte bezogen auf Synthesegas:</u>					
Flüssige g/Ncbm	89	85	86	89	86
Gasol g/Ncbm	42	33	37	31	36
Zusammen	131	118	125	120	122
<u>Produkte bezogen auf CO + H₂ (Reingas):</u>					
Flüssige g/Ncbm	98	94	96	99	95
Gasol g/Ncbm	46	36	41	35	41
Zusammen	144	130	137	134	136
<u>Gebildete Produkte in % des unges. CO:</u>					
Flüssige (=Verflüss. Grad)	57,5	53	55	57	56
Gasol	27,5	22	24	20	24
Methan	14	17	19	18	20
Summe	99,0	92,0	98,0	95,0	100,0

nur 50 g zur Einfüllung gelangten. Die Ausbeute an Flüssigprodukten + Gasol hatte bis zu der Verstopfung 144 g /Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$ betragen, der Verflüssigungsgrad 57,5 %. Wie aus der Tafel II hervorgeht, ging die Ausbeute an Flüssigprodukten von 5000 Stunden an vorübergehend auf 130 g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$ zurück, hielt sich aber von 6000 bis 9000 Stunden auf durchschnittlich 135,5, dementsprechend stieg auch der Verflüssigungsgrad, der von 5000 - 6000 Stunden auf 53 % abgesunken war, wieder auf 56 %. Dabei konnte die Gasbelastung des Katalysators trotz gleichbleibender Temperatur von 259 bis 260° nicht nur gehalten, sondern zeitweise bis 2,9 ltr./10 g Fe gesteigert werden. Die mittlere stündliche Raugeschwindigkeit betrug daher 100 cm Gas/cm Kontaktraum. Als einziges sichtbares Anzeichen einer Kontaktalterung ist die allmähliche Zunahme der Methanbildung von 14 % des umgesetzten CO bei 3000 Stunden auf 20 % bei 9000 Stunden anzusehen. Auffallend ist die Beschaffenheit der Produkte; denn der Katalysator lieferte selbst bei 9700 Stunden eine farblose, fast wasserklare Ölfraction, ein Beweis dafür, daß von einer wirklichen Alterung noch nicht gesprochen werden kann.

Von 4800 bis 9100 Stunden wurde der Katalysator mit einem Gas betrieben, welches etwa $\frac{2}{3}$ des Schwefelgehaltes des feingereinigten Synthesegases für die Ofenhalle enthielt, d.h. etwa 0,2 g/100 cbm. Eine Schädigung des Katalysators konnte dabei nicht beobachtet werden. Für diese Versuchszeit war das zur Adsorption der Ölnebel und des Gasschwefels dienende Aktivkohledruckrohr zwischen dem Kompressor und dem Syntheserohr entfernt worden. Infolgedessen gelangte bei rd. 8500 Betriebs-

stunden etwas Kompressor-Schmieröl bis in das Syntheserohr, was eine vollständige Vergiftung fast der halben Kontaktschicht zu Folge hatte. Diese Vergiftung war an der stetigen Abnahme des Gesamtumsatzes zu erkennen. Deshalb wurde der Versuch bei 9100 Stunden abgestellt und der mit Schmieröl vergiftete Teil der Kontaktmasse abgetrennt. Dieser Teil hatte gegenüber der nichtvergifteten Kontaktmasse ein graues Aussehen und erwies sich selbst nach der Extraktion mit Schwerbenzin u. A.K.-Benzin, sogar bei 270° unter Druck betrieben, als vollkommen inaktiv.

Der nicht vergiftete Anteil des Katalysators, der an der Gaseintrittseite einen längeren Verstopfungskorn bildete, wurde ebenfalls extrahiert, vom Staubanteil befreit und wieder in Betrieb genommen. Es kamen so etwa 25 g Fe wieder zur Anwendung, die auf 40 cm Schichtlänge verteilt wurden. Der Katalysator läuft nun 9900 Stunden bei einer Raumgeschwindigkeit von 130, bei 259° Synthesetemperatur, wobei der Verflüssigungsgrad über 60 % liegt.

Zusammenfassung.

Zusammenfassung.

Die im vorliegenden Bericht beschriebenen Arbeiten zur Weiterentwicklung der Benzinsynthese am Eisenkatalysator brachten eine Reihe praktisch und wissenschaftlich wichtiger Ergebnisse.

I. Untersuchungen an NH_3 -gefällten Katalysatoren ergaben folgendes:

- 1) Bei Ammoniak-gefällten Katalysatoren liegt die günstigste Alkalimenge für die Mitteldrucksynthese zwischen 0,25 und 0,5 % K_2CO_3 .
- 2) Natriumcarbonat hat eine schwächer aktivierende Wirkung als Kaliumcarbonat. Für die Normaldrucksynthese sind 0,5 - 1,0 % für die Mitteldrucksynthese zwischen 0,3 und 0,5 % Na_2CO_3 erforderlich für die optimale Aktivierung. Eine geringere Neigung des sodaalkalisierten Katalysators zur Bildung von festem Paraffin gegenüber dem pottaschealkalisierten Katalysator gleicher Aktivität wurde nicht beobachtet. Die Ausbeute an Flüssigprodukten entspricht derjenigen des pottaschealkalisierten Katalysators.
- 3) Die Aktivierung mit Silber anstelle von Kupfer lässt sich auch bei Ammoniak-gefällten Katalysatoren feststellen. Das Silber geht zwar bei gemeinsamer Fällung mit Ammoniak fast vollständig in Lösung, doch genügen die vom Katalysator zurückgehaltenen Spuren von 0,005 % Silber bereits zur fast vollständigen Aktivierung.
- 4) Für die Auswaschung des NH_3 -gefällten Katalysators genügt die 20 - 30-fache Wassermenge bezogen auf den Eisengehalt.

Das Leitungswasser des Treibstoffwerkes ist ungeeignet, da der Katalysator vollständig vergiftet wird. Obwohl das auszuwaschende Fällungsnebenprodukt, das Ammoniumnitrat, infolge seiner Flüchtigkeit in geringen Mengen den Katalysator nicht schädigt, muß die Hauptmenge jedenfalls durch Auswaschen doch entfernt werden, wie der Versuch mit einem nur abgesaugten, nicht gewaschenen Katalysator zeigte. Dieser erreichte nur 50 % der normalen Wirksamkeit.

I. Die Versuche zur technischen Vervollkommnung der Katalysatorherstellung ergaben:

- 1) Zur Erzielung einer möglichst kurzen Filtrierdauer muß sowohl ein Unterschuß als auch ein größerer Überschuß von Fällungsmittel (Soda, NH_3) vermieden werden. Die Fällung muß so durchgeführt werden, daß nach dem Aufkochen der Niederschlag Lackaus gerade violett färbt (pH 7 bis 7,5) (Patent. Anmeldung St. 58 750 vom 24.5.39).
- 2) Als Fällungsbehälter können eiserne Gefäße nur dann ohne Schaden angewendet werden, wenn die sogenannte umgekehrte Fällung angewandt wird, d.h. durch Zugeben der Eisensalzlösung zu der im Eisengefaß vorherhitzen Sodaauslösung. Hierbei muß das Fällungsgemisch dauernd schwach sodaalkalisch gehalten werden.
- 3) Die für die Schmierölversuche vorhandene Rahmenfilterpresse eignet sich nicht zur Auswaschung von Katalysatoren.

- III. Aus kupferarmen zweiwertigen Eisensalzen lassen sich dann hochwirksame Katalysatoren herstellen, wenn dem zweiwertigen Eisensalz etwa 10 bis 30 Atomprozent 3-wertiges Eisensalz zugesetzt werden. Die Trocknung des Katalysators hat dabei immer unter Luftzutritt zu erfolgen, so daß sich die im frischgefällten Niederschlag vorliegenden niederen Oxydationsstufen des Eisens zum kubischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxydieren können. Dieses und das aus 3-wertigen Eisensalzen nach den bisherigen Verfahren entstehende hexagonal-rhomboedrische $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind die einzigen katalytisch hochwirksamen Oxyde des Eisens. Dieser neuartige, hauptsächlich aus zweiwertigen Eisensalzen herzustellende Katalysator ermöglicht eine wesentliche Herabsetzung der Herstellungskosten. (Patentanmeldung St. 58 992 vom 31.7.39).
- IV. Bezüglich der Wirkungsweise des Kupfers im Eisenkatalysator wurde festgestellt, daß dessen Gegenwart erst bei der Inbetriebnahme des Katalysators mit Synthesegas erforderlich ist. Ein Einfluß beim Fällern und Trocknen liegt nicht vor.
- V. Kupferreiche Eisen-Mischkatalysatoren lassen sich durch Ammoniakfällung ohne allzugrossen Kupferverlust herstellen, wenn in der Kälte bis zum genauen Neutralpunkt gefällt wird. Die katalytische Wirksamkeit erreicht fast die des mit Soda-gefällten Katalysators, das Korngefüge ist jedoch sehr weich.
- VI. Kieselgurreiche Eisen-Kupfer-Mangan-Trägerkatalysatoren lassen sich nur dann mit CO-reichem Synthesegas auf volle Kontraktion anfahren, wenn als Fällungsmittel statt Soda Natronlauge angewandt wurde.

VII. Mitteldrucksynthese

1) Verschiedenartige Katalysatoren unter normalen Synthesebedingungen.

- a) Die Ursache für das zeitweilige Versagen von Katalysatoren, die aus Ferrosalzen mit geringem oder auch hohem Kupfergehalt hergestellt wurden, ist in dem lockeren Gefüge der Katalysatormasse zu suchen. Ein festes, für die Mitteldrucksynthese geeignetes Korngefüge läßt sich durch bestimmte Herstellungsmaßnahmen erzielen.
- b) Reine Eisenkatalysatoren, die praktisch ganz oder fast kupferfrei sind, sind in der Mitteldrucksynthese etwas wirksamer als in der Normaldrucksynthese, erreichen aber im besten Fall nur die halbe Wirksamkeit kupferhaltiger Katalysatoren.
- c) Ein kupfer- und manganhaltiger Trägerkatalysator mit 200 % Kieselgur hat sich in der Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Gas nicht bewährt. Als Hauptursache wird das lockere Katalysatorgefüge angesehen.

2) Prüfung verschiedener Synthesebedingungen am Normalkontakt.

- a) Der unter Normaldruck mit CO-reichem Synthesegas formierte Katalysator kann zwischen dem Anfahren und dem Umstellen auf die Drucksynthese auf Zimmertemperatur abgekühlt und aufbewahrt werden, ohne hierdurch an Wirksamkeit zu verlieren.
- b) Die Inbetriebnahme von kupferarmen Katalysatoren kann auch mit CO₂-haltigem Synthesegas durchgeführt werden, wenn die Formierungszeit durch Anwendung höherer Temperaturen wesent-

lich abgekürzt wird.

- c) Ein mit Wasserstoff bis zum Metall reduzierter Eisenkatalysator erwies sich sowohl in der Normaldruck- als auch in der Mitteldrucksynthese als nahezu inaktiv.
- d) In einem Versuch über die Mitteldrucksynthese in 2 Stufen wurde ein Erhöhung des Verflüssigungsgrades von 62 auf 64 % bezogen auf einen 2400 Stunden alten Katalysator festgestellt. Versuche über die Herausnahme der Kohlensäure hinter der 1. Stufe sind noch nicht abgeschlossen.

VIII. Mitteldrucksynthese in Dauerbetrieb

Der Syntheseverlauf an einem 9900 Stunden in Betrieb befindlichen Eisenkatalysator wurde näher beschrieben.

Treibstoffwerk „Rheinpreußen“
Abt. Versuchsanlage

Philmann