

Geheim!Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.VIII. Mitteilung

Dr. Herbert Kölbl u. Dr. Ernst Ruschenburg:

Die Entwicklung von Eisenkatalysatoren auf Trägerstoffen
für die Synthese von Benzin und Paraffin.

Inhaltsverzeichnis.

I.	Einleitung	Seite 1 - 5
II.	Die Entwicklung der trägerhaltigen Eisenkatalysatoren	Seite 6 - 25
	1. Allgemeine Herstellungsbedingungen	Seite 6 - 7
	2. Die Herstellung von Eisenkieselgur-Katalysatoren	Seite 7 - 10
	3. Die Herstellung von Eisen-Eisenoxyd-Katalysatoren	Seite 11 - 13
	4. Die Herstellung von Eisenkatalysatoren mit Trägerstoffen verschiedener Art.	Seite 14
	5. Die Herstellung von Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren	Seite 15 - 16
	6. Die Herstellung von Eisen-Magnesiumkarbonat-Katalysatoren	Seite 16 - 17
	7. Die Herstellung von Eisen-Kalziumkarbonat-Katalysatoren	Seite 18 - 19
	8. Herstellung von Eisen-Dolomit-Katalysatoren	Seite 19 - 23
	9. Der Einfluß gesteigerten Alkalisatzes auf die Trägerkatalysatoren	Seite 24
	10. Die Lebensdauer der Trägerkatalysatoren im Normaldruckbetrieb	Seite 24 - 25
	11. Ausbeuten und Eigenschaften der mit trägerhaltigen Eisenkatalysatoren erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe	Seite 25

III.	Eisen-Träger-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 26 - 55
1.	Allgemeines über die Betriebsbedingungen der Mitteldrucksynthese	Seite 27 - 29
2.	Die Eisen-Träger-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese (Eisen-Kieselgur-Katalysatoren)	Seite 29 - 31
3.	Die Eisen-Eisenoxyd-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 32 - 39
4.	Die Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 39 - 44
5.	Die Eisen-Magnesiumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 44 - 46
6.	Die Eisen-Kalziumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 46 - 49
7.	Die Eisen-Dolomit-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese	Seite 49 - 55
IV.	Zusammenfassung der Ergebnisse	Seite 56 - 57

I. Einleitung.Allgemeines über trägerfreie und trägerhaltige Eisenkatalysatoren.

Nach den vorliegenden Erfahrungen muß die Entwicklung der trägerfreien Eisenkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese, durch Fällung aus Eisennitrat hergestellt, als abgeschlossen betrachtet werden.

Als Aktivatoren für diese Katalysatoren haben sich geringe Zusätze von Kupfer- und Kaliumverbindungen als die geeignetsten erwiesen. Geringe Zusätze anderer Stoffe als Aktivatoren brachten keine nennenswerten Verbesserungen der Katalysatoreigenschaften. Bleibt man bei der Verwendung von Kupfer und erhöht man die zugesetzte Menge, so kann man einen weiteren aktivierenden Einfluß feststellen (beschleunigte Formierung, unbedeutende Temperatursenkung, aber auch rasches Nachlassen der durch den erhöhten Kupferzusatz erzielten Wirkung), der aber in keinem Verhältnis zu dem Aufwand steht. Außerdem sollte grösserer Kupferzusatz aus wirtschaftlichen und rohstofflichen Gründen vermieden werden.

Steigerung des Alkalizusatzes hat ebenfalls weiteren aktivierenden Einfluß, bestehend in einer geringen Temperatursenkung, doch ist hier die Menge hinzufügbaren Alkalis eng begrenzt, weil bei etwas verstärkter Alkalisierung (1/2 - 1 % bezogen auf Eisen) die Produktion von vorwiegend festen Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Benzingerinnung einsetzt und hierbei in der Gasphase die schon bei geringer Alkalisierung vorhandene Neigung zur Rohrverstopfung durch Kontaktquellung und Kornzerstörung noch bis zur gänzlichen Unbrauchbarkeit des Katalysators gesteigert wird.

Wenn demnach durch besondere Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Änderung der Mengen der gebräuchlichen Aktivatoren oder durch neuartige Aktivatoren (in prozentual geringen Mengen zugesetzt), weder eine Steigerung der an sich bereits bei trägerfreien Eisenkatalysatoren erzielten Aktivität, noch eine Abhilfe für das bekannte ungenügende mechanische Verhalten des Kontaktkorns erreicht werden konnte, und auch durch Abänderung der physikalischen Herstellungsbedingungen (z.B. der Fällungs- und Trocknungstemperatur) eine wesentliche Verbesserung der Katalysatoren nicht eintrat, so gab es außer dem Wege der apparativen Umgehung der aufgetretenen Schwierigkeiten (hervorgerufen durch Rohrverstopfung u. hoher Betriebstemperatur) nur noch die Möglichkeit, durch Verwendung geeigneter Trägerstoffe, also größerer Zusätze an die Kontakttätigkeit günstig beeinflussenden Stoffen, zu sowohl in Bezug auf die Aktivität (Betriebstemperatur, Ausbeute), wie auch auf die technisch apparative Anwendung und Durchführung geeigneten Katalysatoren zu gelangen.

Der Stand der Benzinsynthese mit Hilfe trägerfreier Eisenkatalysatoren war demnach folgender:

1. Die Betriebstemperatur während der Synthese unter einem Druck von ca. 12 atü lag beim Arbeiten in der Gasphase bei 240-270°. Eine wesentliche Erniedrigung dieser Temperatur ohne Anwendung von Trägerstoffen konnte anscheinend nicht mehr erreicht werden.
2. Die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug pro Normal cbm Reingas (CO/H₂) bei einem Ausgangsgas mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis von 1,6 : 1 - 100-120 g
3. Das Arbeiten in der Flüssigphase brachte eine grundsätzliche Lösung der noch offenstehenden Probleme durch voll-

kommene Abkehr von den bisher bekannten Methoden und Übergang auf einen ^{neuen} Weg. Der Erfolg war überraschend.

Die Vorteile der Flüssigphase liegen im folgenden:

1. Gute Wärmeabfuhr
2. Einfachste Kontaktöfen
3. Einfache Wärmeabführung
4. Einfaches Formieren
5. Hohe Kontaktbelastung

Die zur Zeit noch nicht beseitigten Nachteile sind:

1. Die Brandgefahr.
2. Geringere Kontaktlebensdauer
3. Geringere Raumgeschwindigkeit
4. Etwas höhere Betriebstemperatur.

Demgegenüber war zu erhoffen, daß durch Entwicklung geeigneter Eisenkatalysatoren auf Trägerstoffen die sowohl für die Gasphase wie für die Flüssig-Phase bestehenden Schwierigkeiten behoben werden könnten, und darüber hinaus sich grundsätzlich neue Erkenntnisse für die Herstellung geeigneter Eisenkatalysatoren ergeben würden.

Auch in der Frage der Gaszusammensetzung lag ein Problem, das durch die Verwendung von Trägerstoffen gelöst werden sollte, und zwar in der Weise, daß der Katalysator ein Kohlenoxyd-Wasserstoffverbrauchsverhältnis aufweisen soll, das dem Gehalt des technischen Wassergases an diesen beiden Bestandteilen entspricht.

Aufgabenstellung:

Gegenüber dem Verhalten der trägerfreien Eisenkatalysatoren mußten demnach trägerhaltige Katalysatoren hergestellt werden, die folgende Forderungen erfüllen sollten:

1. eine mindestens gleich hohe oder erhöhte Ausbeute an festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie bei trägerfreien Kontakten,
2. Senkung der Betriebstemperatur,
3. Vermeidung der Rohrverstopfungsgefahr in dem Gasphasenbetrieb,
4. Weitgehende Variation der Siedelage der erhaltenen Kohlenwasserstoffe,
5. Verwendung von Wassergas als Synthesegas.

Um diese mannigfachen Probleme der Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren durch Anwendung von Trägerstoffen mit Erfolg lösen zu können, mußte die Anwendbarkeit verschiedenster Stoffe als Kontaktträgerstoffe auf breiter Basis geprüft und ihre spezifische Wirkung ermittelt werden.

In der Literatur lagen hierüber keine verwertbaren Hinweise vor. Es war zwar schon früher versucht worden, durch Trägerstoffe Verbesserungen der Eisenkatalysatoren im Sinne einer Steigerung der anfänglich geringen Ausbeute an Kohlenwasserstoffen im Normaldruckbetrieb zu erzielen, jedoch konnte der wirkliche Wert des Trägerzusatzes nicht ermittelt werden, da die Herstellungsbedingungen des Grundkatalysators nicht immer geeignet waren, der Grundkatalysator demnach schon keine volle Aktivität besaß.

Seinen wirklichen Wert für die Kohlenwasserstoffsynthese zeigt der Eisenkatalysator außerdem erst bei Betrieb in der Mitteldrucksynthese (10 - 20 atü).

Im allgemeinen arbeitet ein Eisenkatalysator auch unter Druck gut, wenn er im Normaldruckbetrieb volle Aktivität erreicht.

Ist letzteres aber nicht der Fall, so kann nicht immer daraus geschlossen werden, daß unter Druck ebenfalls keine volle Aktivität erreicht wird.

Bei der Prüfung neuer Katalysatoren wird man daher ein endgültiges Bild über den Aktivitätszustand erst nach der Inbetriebnahme unter erhöhtem Druck erhalten.

Die Herstellung der Katalysatoren mußte, selbst auf die Gefahr hin, daß das Verfahren für einige an sich vielleicht gut wirkende Trägerstoffe nicht das geeignetste ist im Interesse der Bewertung des spezifischen Einflusses des Trägermaterials bei allen Versuchsfällungen gleichartig sein.

Es sei daher schon hier darauf hingewiesen, daß es durchaus möglich ist, daß sich bei dem angeführten Herstellungsverfahren Trägerstoffe als untauglich erweisen können, die unter geeigneteren Anwendungsbedingungen noch angenehme Überraschungen zu geben in der Lage sind, wie umgekehrt sich Stoffe im folgenden als wertvoll erweisen, die in der Literatur unter anderen Kontaktherstellungsbedingungen als ungeeignet abgetan werden. Diese Erkenntnis allein ist wertvoll und liefert immer wieder den nötigen Anreiz, das Problem der Katalysatorverbesserung weiter zu verfolgen.

Es konnten auf diese Weise Vorurteile gegen die Verwendung einer Anzahl von Stoffen als Träger für die Eisenkatalysatoren beseitigt werden, und man hat heute vielmehr Grund zur Annahme, daß zahlreichen Stoffen, in der richtigen Verbindungsform, Verteilung etc., und auf dem geeignetsten Wege in den Eisenkatalysator eingebaut, irgendeine spezifische günstige Wirkung auf die Kohlenwasserstoffsynthese abzugewinnen ist.

II. Die Entwicklung der trägerhaltigen Eisenkatalysatoren.

1. Allgemeine Herstellungsbedingungen.

Als Ausgangsmaterial für die Kontaktherstellung diente in allen Fällen Ferrinitrat pro analysi. Es wurden nur Fällungskatalysatoren hergestellt.

Als Grundkatalysator wurde der aus Eisennitrat mit 0,1 % Kupfer (bezogen auf Eisen, in Form des Nitrats zugesetzt) aus 5 %iger wässriger Lösung in der Siedehitze mit der äquivalenten Menge Soda in wässriger Lösung gefällte, 9 mal mit der 10-fachen Menge des vorhandenen Eisens an destilliertem Wasser gewaschene und mit 1/4 % K_2CO_3 (bezogen auf Eisen) alkalisierte Kontakt gewählt. Der Träger wurde fast ausschließlich vor der Fällung mit Soda in die Lösung des Eisennitrats gegeben.

Bei den untersuchten Trägerstoffen handelt es sich dabei um zwei große Gruppen:

1. Trägerstoffe, die in der Eisennitratlösung unlöslich oder schwerlöslich sind und in den endgültigen Kontakt in der ursprünglichen Zusammensetzung und äußeren Gestalt eingehen (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bimsstein, Kieselgur etc.).
2. Trägerstoffe, die in der Eisennitratlösung ganz oder teilweise gelöst werden, und die bei der Fällung des Eisens mit Sodalösung ganz oder zum größten Teil in der ursprünglichen oder einer anderen Form wieder ausgefällt werden (Bariumkarbonat, Magnesiumoxyd oder basisches Magnesiumkarbonat, Dolomit gebrannt oder roh, Marmor, Kalkstein u. a. a.)

Um allgemein die Eignung der Trägerstoffe zur Herstellung aktiver Katalysatoren zu prüfen, wurden die so hergestellten Katalysatoren mit einem Synthesegas, welches Kohlenoxyd und

Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthielt, in Betrieb genommen. Die Kontaktprobe (10 g Eisen enthaltend) wurde mit 4 Liter Gas/Stunde beladen; es wurden täglich Kontraktionsmessungen vorgenommen bei Temperaturen zwischen 235 und 250°C, die als Maß der Aktivität unter Normaldruckbetriebsbedingungen gelten können.

Der Trägerstoff wurde, abgesehen von einigen Vergleichsversuchen, durchweg in Mengen von 100 % (bezogen auf Eisen) zugesetzt. Vergleichsweise wurde in einigen Fällen der Kupfergehalt des Katalysators erhöht.

Die Katalysatoren wurden teils mit geringer Alkalisierung (1/4 % K_2CO_3) für die Benzinsynthese, teils mit verstärkter Alkalisierung (1/2 - 5 %) für die Paraffinsynthese dargestellt. Während der Formierungsperiode wurde die Kohlensäure aus dem Synthesegas mittels Natronkalk entfernt.

Für den Zusatz der Trägerstoffe, ob unlöslich oder löslich in der Eisennitratlösung, gilt gleicherweise allgemein eine möglichst feine Körnung (unter 0,5 - 0,1 mm) als Voraussetzung. Die Trägerstoffe wurden zuerst in Form der pro analysi-Substanzen angewendet, teilweise auch aus solchen hergestellt. Später wurden auch die betreffenden Verbindungen in Form der natürlichen Minerale eingesetzt.

2. Die Herstellung von Eisenkieselgurkatalysatoren.

Es war zu prüfen, ob sich Kieselgur als Träger bei Eisenkatalysatoren ähnlich vorteilhaft zeigen würde, wie bei Kobaltkatalysatoren.

Allgemein scheint die Herstellung von hochaktiven Eisen-Kieselgur-Katalysatoren an besondere Herstellungsbedingungen, die

noch nicht ermittelt werden konnten, gebunden zu sein. Bei Ausgang von gleichen Salzmengen und äußerlich weitgehend übereinstimmenden Fällungsbedingungen waren die Katalysatoren einmal aktiv, das andere Mal nicht. Diese Unsicherheit ist wahrscheinlich gegeben durch das Herauslösen von Kontaktgiften aus der Kieselgur während ihres Aufenthaltes in der Eisennitratlösung. Bei ersteren konnte irgend eine besondere aktivierende (z.B. temperatursenkende) Wirkung nicht beobachtet werden. Durch Zugabe der Kieselgur in die Sodalösung anstelle der Nitratlösung konnte keine Verbesserung der Kieselgurkontakte erreicht werden (siehe E 21 u. 22 in Tab. 1).

Fällung mit K_2CO_3 statt Na_2CO_3 brachte ebenfalls keine Aktivitätssteigerung (E 37 u. 38 Tab. 1).

Erhöhung des Kupfergehaltes hatte teilweise stark aktivierende Wirkung (E 23, 24 u. 27/28, Tab. 1), teils auch nicht.

Im letzteren Falle kann der Effekt aber auch durch die eingangs geschätzten Schwierigkeiten der Herstellung aktiver Kieselgurkontakte überlagert sein.

Ein verhältnismäßig aktiver Kontakt entstand bei Alkalisierung mit 1 % K_2CO_3 trotz der verhältnismäßig geringen Kupfermenge von 0,5 % (E 63, Tab. 1).

Über eine günstigste Menge an Kieselgurzusatz lassen sich keine Aussagen auf Grund der Versuche machen, es sei denn, daß auch bei geringeren oder größeren Zusätzen als 100 % besondere Wirkungen nicht zu beobachten waren (siehe Tabelle 1.).

In Verbindung mit anderen Stoffen (Fe_2O_3 , $BaCO_3$) (siehe E 35, 36, 39 u. 40 in Tab. 1.) waren ebenfalls keine besonderen

Wirkungen zu beobachten.

Mangan als Beschleuniger bei Kieselgurkontakten angewandt, ergab bei einer Betriebstemperatur von 199°C eine Kontraktion von 4,4 % im Gegensatz zu manganfreien Kieselgurkatalysatoren, die bei dieser Temperatur noch keinerlei Kontraktion zeigen. (s. E 13, Tab. 1).

Insgesamt geht aus den Versuchen, Kieselgur als Träger zu verwenden, hervor, daß:

1. Die Bedingungen zur Herstellung reproduzierbarer Kontakte unübersichtlich sind.
2. Besondere Wirkungen des Kieselgurzusatzes nicht erkannt werden konnten.
3. Gesteigerter Kupferzusatz aktivierenden Einfluß ausübt.
4. Manganzusatz günstig wirkt.
5. Stärkere Alkalisierung zu reproduzierbaren und aktiven Kontakten führt.

Tabelle 1.

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Kieselgur-Katalysatoren
 Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kon- takt	% Cu bezogen auf Fe	%K ₂ CO ₃	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs- temp. °C	std.	Höchst- Kontrak- tion, %	Bemerkungen
E 21	0,1	1/4	50 Kieselgur	235	334	10,6	
E 22	0,1	1/4	50 Kieselgur	235	334	11,2	Kieselgur i. d. Sodalösung
E 23	10,0	1/4	50 Kieselgur	235	334	27,3	
E 24	20,0	1/4	50 Kieselgur	235	334	12,8	
E 37	0,1	1/4	50 Kieselgur	245	383	8,7	mit K ₂ CO ₃ gef.
E 38	0,1	1/4	50 Kieselgur	245	383	8,1	mit Na ₂ CO ₃ ge- fällt.
E 4	0,1	1/4	100 Kieselgur	235	183	12,5	
E 25	0,1	1/4	100 Kieselgur	245	953	9,2	
E 27	20,0	1/4	100 Kieselgur	242	953	31,6	
E 5	0,1	1/4	200 Kieselgur	235	183	11,4	
E 28	10,0	1/4	200 Kieselgur	242	953	10,7	
E 35	0,1	1/4	25 Kieselgur 25 BaCO ₃ 25 Fe ₂ O ₃	245	171	14,0	
E 39	0,1	1/4	25 Kieselgur 25 BaCO ₃ 25 Fe ₂ O ₃	245	383	20,9	
E 36	0,1	1/4	50 Kieselgur 50 Fe ₂ O ₃	245	171	7,2	
E 40	0,0	1/4	25 Kieselgur 25 BaCO ₃	245	165	5,8	
E 13	0,1	1/4	100 Kieselgur 10 Mn (als Nitrat)	199	289	4,4	
E 63	0,5	1	100 Kieselgur	250	1099	22,6	

3. Die Herstellung von Eisen-Eisenoxyd-Katalysatoren.

Eisenoxyd als Träger für Eisenkatalysatoren ist bisher in der Literatur nicht erwähnt worden.

Das Eisenoxyd mußte eine inaktive Form besitzen, das heißt, sich in einem Zustand befinden, in dem es im Gegensatz zum gefällten Eisen (der Herstellung des Grundkatalysators) unfähig ist, für sich allein die Benzinsynthese zu katalysieren. (Dies wird z.B. erreicht durch Erhitzen des gefällten Hydroxyds auf ca 500°C.).

Als inaktives Eisenoxyd wurde das häufig zur Titerbestimmung benutzte Eisenoxyd nach Brandt verwendet. Es ist in der Eisennitratlösung unlöslich. Mit diesem Träger konnten auf Anhieb hochaktive Katalysatoren hergestellt werden (E 16 u. 20, Tab. 2). Erhöhter Kupferzusatz wirkt sich in diesen Kontakten nicht so sehr aktivierend aus, wenn man von der schnelleren Formierung absieht. In Mengen von 200 % angewandt erwies sich der Zusatz von Eisenoxyd nicht günstiger als in Mengen von 100 % (E 29, Tab. 2).

Aus Eisennitrat mit Ammoniak gefälltes Eisenhydroxid wurde durch Glühen in das inaktive Eisenoxyd überführt. Als Träger verwandt erwies es sich ebenso günstig, wie das Fe_2O_3 nach Brandt (E 16a u. b in Tab. 2).

Mit "Purple Ore" (Purpur-Erz), das bei der Aufarbeitung eines Eisen-Zink-Kieses für die Zinggewinnung anfällt (Fa. Sachtleben Homberg), hergestellte Katalysatoren (E 31 u. 32, Tab. 2) waren nur mäßig aktiv. Auch eine Reinigung dieses anscheinend mit Schwefelverbindungen verunreinigten Stoffes durch Auskochen mit Wasser u./oder Salpetersäure brachte keine Besserung.

Purple Ore mit Wasserstoff bei 250°C behandelt und dann als Träger verwandt ergab gänzlich inaktive Katalysatoren. (E 33 u. 34, Tab. 2).

Stärkere Alkalisierung der mit Eisenoxyd hergestellten Katalysatoren brachte noch geringere Kontraktionssteigerung (E 58 u. 64, Tab. 2).

Auch mit natürlichen Eisenmineralien z.B. einem Eisenspat (FeCO_3) (vonder August Thyssen-Hütte, Probe genannt Kahlenbergerz) oder einem hoch-sauerstoffhaltigen Erz (Fe_2O_3) (v. d. A. Th.-H., Probe genannt Brasilerz), oder einem Schweden-Magnetit (Fe_3O_4) (ebenfalls v. d. A. Th.-H.), besonders mit den beiden letzten Mineralen ließen sich gut aktive Katalysatoren herstellen (E 80, 81 u. 82 in Tab. 2).

Die Eisen-Eisenoxyd-Katalysatoren wurden nach diesen erwiesenen günstigen Eigenschaften Gegenstand einer Patentanmeldung.

Die näheren Angaben finden sich bei der Wiedergabe der Mitteldruckversuche.

Tabelle 2.

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Eisenoxyd-Katalysatoren
Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kontakt	%Cu bezogen auf Fe	% K ₂ CO ₃	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs- temp. °C	std.	Kontraktion (Höchst-) %	
16	0,1	1/4	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	236	2273	31,5	
18	1,0	1/4	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	235	1959	23,3	
19	10,0	1/4	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	235	1959	24,5	
20	20,0	1/4	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	235	2273	28,0	
16a	0,1	1/4	100 Fe ₂ O ₃ (Belbat)	235	637	30,7	
16 b	0,1	1/4	100 Fe ₂ O ₃ hergest.)	235	637	28,8	
29	0,1	1/4	200 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	245	422	27,2	
30	0,1	1/4	100 Purple Ore	245	422	17,3	
31	0,1	1/4	100 Purple Ore	244	427	10,6	
32	0,1	1/4	100 Fe ₂ O ₃ selbst her- gestellt	244	184	18,6	
33	0,1	1/4	100 Purple Ore	} m.H ₂ redu ziert	244	184	0,0
34	0,1	1/4	100 Purple Ore		244	184	0,0
58	0,1	1	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	245	423	31,4	
64	0,1	1	100 Fe ₂ O ₃ (Brandt)	245	619	32,9	
80	0,1	1	100 Kahlenbergerz	245	358	15,8	
81	0,1	1	100 Brasilerz	245	287	25,3	
82	0,1	1	100 Magnetit	245	287	25,0	

4. Die Herstellung von Eisenkatalysatoren mit Trägerstoffen verschiedener Art.

Es wurden eine Reihe von Katalysatoren dargestellt, denen als Träger gepulverte unglasierte Tonscherben, Bimsstein, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , Magnesit oder MgO hinzugefügt wurde. Die Katalysatoren erwiesen sich unter den bekannten Herstellungsbedingungen im Normaldruckbetrieb als wenig aktiv (Tabelle 3).

Tabelle 3

Zusammensetzung und Aktivität verschiedener Trägerkatalysatoren.
Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kon- takt	% Cu bezogen auf Fe	% K_2O	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs- temp. °C	Betriebs- stunden	Konver- sion, %
E 6	0,1	1/4	100 Tonscherben	235	183	9,0
E 7	0,1	1/4	200 Tonscherben	235	183	10,0
E 8	0,1	1/4	100 $\text{Al}(\text{OH})_3$ p.a.	235	115	4,6
E 12	0,1	1/4	100 Bimsstein	235	289	11,2
E 9	0,1	1/4	50 Magnesit p.a.	235	115	6,1
E 14	0,1	1/4	100 MgO p.a.	235	289	4,6
E 15	0,1	1/4	200 Al_2O_3	235	289	4,5

5. Die Herstellung von Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren.

Während die bisher angeführten Trägerstoffe in der Eisennitratlösung mehr oder weniger unlöslich waren, wird Bariumkarbonat in der sauer reagierenden Eisennitratlösung unter Kohlensäureentwicklung gelöst. Es entstehen dabei Bariumnitrat und Eisenhydroxyd. Das Eisennitrat wird also durch das Bariumkarbonat, wenn man äquivalente Mengen anwendet, gefällt. Wendet man weniger an, so tritt nur eine entsprechende Abstumpfung der Acidität der Lösung ein, das Eisen kann dabei weitgehend kolloidal in Lösung bleiben. Gibt man nach dem Aufkochen der mit Bariumkarbonat versetzten Eisennitratlösung die dem Eisen äquivalente Menge Sodalösung hinzu, so wird das Eisen als Hydroxyd ausgeschieden und das in Lösung gegangene Barium als Karbonat gefällt.

Die auf diese Weise mit 100 % Bariumkarbonat (bezogen auf Eisen) hergestellten Katalysatoren zeigen gute Aktivität, sowohl bei Alkalisierung mit 1/4, wie auch 1/2 oder 1 % K_2CO_3 (bezogen auf Fe).

Gesteigerter Kupferzusatz zeigt keinen Einfluß (E 11, 62, 94; 53, 65; 92 in Tabelle 4).

Ohne Alkalisierung ist der 25 %-ige Bariumkarbonatkontakt (E 41, Tab. 4), nicht aktiv.

Anstelle des Bariumkarbonats kann man in gleicher Weise Bariumhydroxyd oder -oxyd verwenden. Es tritt dann nur keine Kohlensäureentwicklung bei Zugabe der Eisenlösung auf.

Tabelle 4.

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren
 Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kon- takt	% Cu bezogen auf Fe	% K ₂ CO ₃	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs- temp. °C	Betriebs- stunden	Höchst-	
						Kontrak- tion, %	
E 11	0,1	1/4	100	BaCO ₃ p. a.	235	115	26,1
E 41	0,1	0	25	BaCO ₃ p. a.	240	64	3,1
E 53	10,0	1/4	200	BaCO ₃ p. a.	240	770	24,5
E 62	0,1	1	100	BaCO ₃ p. a.	245	450	26,2
E 65	10,0	1/4	100	BaCO ₃ p.aa.	245	288	25,0
E 92	0,1	0,5	100	BaCO ₃ p. a.	245	333	28,0
E 94	0,1	1	100	BaCO ₃ p. a.	245	333	25,5

6. Die Herstellung von Eisen-Magnesiumkarbonat-Katalysatoren.

Anstelle des Bariumkarbonats wurde auch das basische Magnesiumkarbonat p.a. zur Katalysatorherstellung eingesetzt. Der chemische Vorgang ist der gleiche wie bei der Bariumkarbonatanwendung. Die Fällung scheint etwas empfindlicher gegen überschüssige Soda zu sein (E 61 u. 66, Tab. 5). Nur bei Einhaltung der zur Eisenlösung genau äquivalenten Menge Sodalösung (durch Titration vorher ermittelt) konnten gute und reproduzierbare Aktivitäten erreicht werden.

Nachträgliche stärkere Alkalisierung wirkt günstig (E 55, 56, 57 in Tab. 5). Die Aktivität der Kupfer- und K₂CO₃-armen Katalysatoren liegt bei 15 - 20 % Kontraktion, die der stärker alkalierten haben eine Kontraktion zwischen 20 und 30 %.

Das Magnesiumkarbonat kann auch im Kontakt erzeugt werden, indem man eine Mischung von Eisen- und Magnesiumnitrat mit der beiden Nitraten äquivalenten Menge Soda fällt. Die Aktivität ist die gleiche, nur benötigt man die entsprechende Menge Soda mehr zur Fällung, abgesehen von dem kostspieligeren Magnesiumnitrat. (E 95, Tab. 5).

Gebrannter Magnesit anstelle des bas Karbonats p.a. ergab ebenfalls einen Kontakt guter Normalaktivität. (E 78, Tab. 5).

Insgesamt liegt die Kontraktion bei den Magnesiumkarbonatkontakten niedriger als bei den Eisenoxyd- oder Bariumkarbonatkontakten. Sie zeigten aber bei den Mitteldruckversuchen zu besprechende besondere Vorteile, die ihre weitere Untersuchung angezeigt erscheinen ließen.

Tabelle 5 .

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Magnesium-Katalysatoren.

Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kontakt	% Cu bezogen auf Fe	% K ₂ CO ₃	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs-temp. °C	Höchst-Kontraktion, %	Bemerkungen
E 10	0,1	1/4	225 MgCO ₃ .bas.p.a.	235 115	20,0	
E 54	0,1	1/4	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 333	16,2	
E 55	0,1	1	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 333	16,4	
E 56	0,1	2	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 333	18,0	
E 57	0,1	5	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 333	28,2	
E 61	0,1	1	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 180	10,0	überschüss.
E 66	0,1	1	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 282	12,0	Soda bei der Fällung.
E 67	0,1	1	100 MgCO ₃ .bas.p.a.	245 549	22,5	genau äquivalente Menge Soda
E 95	0,1	1	290,5 Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	240	23,0	
E 78	0,1	1	100 Magnesit gebrannt	245	20,0	

7. Herstellung von Eisen-Kaliumkarbonat-Katalysatoren.

Gegen die Verwendung von Kalziumverbindungen bestanden bisher größte Bedenken. Analog zu den oben beschriebenen Barium- und Magnesiumkarbonatkatalysatoren wurden aber trotzdem auch Kalziumkarbonatkatalysatoren hergestellt. Da im Zeitpunkt ihrer Entwicklung Paraffinkatalysatoren gesucht wurden, wurden nur höher alkalisierte (1 - 3 %) Kalziumkarbonatkatalysatoren hergestellt. Normalalkalisierte Katalysatoren konnten aus Zeitmangel noch nicht untersucht werden.

Der mit CaCO_3 p.a. hergestellte Katalysator (E 68, Tab. 6) zeigte 20 % Kontraktion. E 69 bei gleicher Zusammensetzung, aber in 5-fachem Ansatz gefällt, zeigte dagegen nur 11,2 %. Hier scheint auch ein geringer Überschuß an Soda bei der Fällung die Aktivität ungünstig beeinflußt zu haben.

In Anlehnung an die Verwendung von Naturstoffen (Mineralen) bei der Anwendung von Eisenoxyden, Magnesiumoxyd und -karbonat wurde besonders beim Kalzium die Verwendungsmöglichkeit der billigen CaCO_3 -Minerale geprüft.

CaCO_3 in Form von Marmorabfällen (weißer karrarischer M.) erwies sich noch günstiger als die p.a.-Substanz. (E 83, Tab. 6). Bei Steigerung des Cu-Gehaltes auf 5 % konnte eine Aktivitätszunahme beobachtet werden (E 106, Tab. 6). Steigerung des Alkaligehaltes von 1 auf 3 % hatte keine Kontraktionserhöhung zur Folge. (s. E 108 u. 109, Tab. 6).

Mit Abfällen von deutschem Marmor (rotem eisenhaltigen M. oder einer bläulichen Sorte unbekannter Beimengungen, Herkunft Villmar/Lhn) konnten ebenfalls gute Katalysatoren hergestellt werden (E 117 und E 120, Tab. 6).

Ein ausgezeichneter Kontakt wurde mit natürlichem Kalkstein (die Probe stammt von der August Thyssen-Hütte) hergestellt (E 116 in Tab. 6).

Tabelle 6.

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Kalziumkarbonat-Katalysatoren
Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kon- takt	% Cu bezogen auf Fe	% K ₂ CO ₃ auf Fe	Trägerstoff % Verbindung	Betriebs- temp. °C	Betriebs- stunden	Wärme- leistung, %
					285	
E 68	0,1	1	100 CaCO ₃ p.a.	245	189	20,0
E 69	0,1	1	100 CaCO ₃ p.a.	245	287	11,2
E 83	0,1	1	100 Marmor weiß	245	833	25,0
E 106	5,0	1	100 Marmor weiß	245	833	28,6
E 108	0,1	3	100 Marmor weiß	245	833	22,1
E 109	0,1	1	100 Marmor weiß	245	250	22,6
E 116	0,1	1	100 Kalkstein, A.Th.H.	245	250	31,4
E 117	0,1	1	100 Marmor, rot	245	250	20,0
E 120	0,1	1	100 Marmor, blau	245		22,0

8. Herstellung von Eisen-Dolomit-Katalysatoren.

Eine Kombination von Magnesium- und Kalziumkarbonat liegt im Mineral Dolomit vor.

Mit diesem Mineral wurden hervorragende Katalysatoren hergestellt. Das Mineral entstammte Proben, die auf Hüttenbetrieben zur Herstellung von Auskleidungen für Stahlföfen gebraucht werden.

Der "Dolomit, gebrannt, Zeche Sterkrade" ist also Rohdolomit,

der für Hüttenzwecke gebrannt worden war. (teilweise Entfernung der CO_2). Die Probe wird im folgenden "Dol. Z. St." bezeichnet.

Die Katalysatoren ergaben (E 70 u. 71, Tab. 7) Kontraktionen von 34,3 bzw. 37,5 %. Hier scheint eine verstärkte Lenkung der Umsetzung in Richtung Wasserbildung anstelle von Kohlensäurebildung die Ursache der hohen Kontraktion zu sein.

Eine andere Probe gebrannten Dolomits stammte von der August Thyssen-Hütte, im folgenden mit "Dol. A.Th.H." bezeichnet.

Der hiermit hergestellte Katalysator (E 72, Tab. 7) zeigte eine etwas geringere Kontraktion von 28,9 %. Wurde jedoch von dieser Probe nur das Korn unter 0,5 mm (E 73, Tab. 7) zur Kontaktherstellung verwandt, stieg die Kontraktion ebenfalls auf 37,3 %. Wurde das über 0,5 mm große Korn gepulvert und im ursprünglichen Verhältnis zum kleineren Korn hinzugegeben, so fiel die Kontraktion des damit hergestellten Katalysators wieder auf 27,6 % (E 74, Tabelle 7).

Das über 0,5 mm große Korn gepulvert und allein als Träger verwandt brachte nur eine Kontraktion von 19,4 % hervor. (E 76, Tab. 7). Hier scheinen schädliche Beimengungen von Natur aus im Dolomit vorhanden zu sein.

Der Dol. Z. St. ist demnach dem Dol. A.Th.H. etwas überlegen. Durch mechanische Aufbereitung scheint letzterer sich jedoch auf die gleiche Qualität verarbeiten zu lassen.

Der Dol. Z. St. stammte aus dem Hüttenbetrieb der Gute-Hoffnungshütte und war in einer peinlichst gesäuberten Mühle einer Zechenziegelei gemahlen worden. Für weitere Versuche wurden einige Zentner gebrannten Dolomits von der G.H.H. beschafft

und in der Gesteinstaubmühle der Zeche Neumühl gemahlen.
Eine vollkommene Säuberung von den Resten an Feinreinergermasse, die vorher in dieser Mühle gemahlen worden war, ließ sich jedoch nicht durchführen.

Gegenüber einer im Mörser zerstoßenen Probe des G.H.H.-Dolomits (im weiteren mit "Dol. G.H.H." bezeichnet), die 34,8 % Kontraktion (E 102, Tab. 7) einbrachte, zeigte der in der Gesteinstaubmühle gemahlene Dolomit (im weiteren mit "Dol. G.H.H.gem." bezeichnet) eine solche von 29,4 % (E 103, Tab. 7).

Die mit den ersten gemahlenden Anteilen hergestellten Katalysatoren (Dol. G.H.H. Vorlauf) ergaben 28,9 % Kontraktion (E 98, Tab. 7), die mit der Hauptmenge hergestellten zeigten 30,4 % Kontraktion (E 100, Tab. 7 - "Dol. G.H.H. Mitte"), und die mit dem Nachlauf hergestellten Katalysatoren zeigten 27,5 % Kontraktion (E 99, Tab. 7). Ein mit Dol.G.H.H. ohne Alkalisierung hergestellter Katalysator (E 104, Tab. 7) zeigte eine Kontraktion von 29,2 %.

Der mit Dol. G.H.H. gem. hergestellte schwach alkalisierte Kontakt (E 97, Tab. 7) zeigte eine Kontraktion von 23,9 %.

Die Gesteinstaubmühle war mit einer Absaugvorrichtung für das Mahlgut eingerichtet. Durch die Absaugung scheint eine Veränderung der Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsmaterial in gemahlenden Gut (hervorgerufen durch verschiedene Härten und spezifisches Gewicht von Gefügeteilen) eingetreten zu sein. Wurden 100 % des Dol. G.H.H. zur Kontaktherstellung angewandt, so hatte der fertige Katalysator einen Eisengehalt von ca. 36%. Bei Anwendung von 100 % des Dol. G.H.H. gem. hatte der fertige Katalysator einen Eisengehalt von nur 30 - 32 %.

Es wurden daher Katalysatoren mit ~~ca~~ 80 % Dol. G.H.H. gem. (E 111, Tab. 7) hergestellt, deren Eisengehalt dann wieder ca 36 % betrug. Die Kontraktion stieg in diesem Kontakt auch wieder auf 35,2. Aus diesen Versuchen werden einige Umstände deutlich, die bei der Aufarbeitung des Dolomits vor der Anwendung als Träger gegebenenfalls zu beachten sind.

Auch eine Probe Rohdolomits, also ungebrannt, (Probe stammt von der August Thyssen Hütte) wurde als Trägerstoff eingesetzt. Der Kontakt (E 79, Tab. 7) zeigte die gute Aktivität von 20,0%. Aus Gründen, die bei der Mitteldrucksynthese näher erläutert werden, wurde auch ein Katalysator hergestellt, bei dem 20 % des Dol. Z. St. durch Bariumkarbonat ersetzt wurden. (E 91, Tab. 7). Die Kontraktion blieb dadurch unbeeinträchtigt auf 35,9 % im Vergleich zu E 70 u. 71 in Tab. 7.

Die Verwendung von Magnesium und Calcium oder auch von Magnesium, Calcium und Barium, insbesondere in Form der natürlichen Minerale hat also ausgezeichnete Katalysatoren entstehen lassen. Es erwiesen sich also die billigsten Trägermaterialien, trotz der Bedenken, die bisher gegen sie standen, vorerst unter Normaldruck betrieben, als die geeignetsten. Auch die Verwendung dieser Stoffe wurde Gegenstand einer Patentanmeldung.

Tabelle 7.

Zusammensetzung und Aktivität von Eisen-Dolomit-Kontakten.

Normaldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas.

Kon- takt	% Cu bezogen auf Fe	% K ₂ CO ₃	Trägerstoff % Dolo.-Probe	Betriebs- temp. °C	Betriebs- stunden	Höchst- Kontrak- tion, %
E 70	0,1	1	100 Dol. Z. St.	245	546	34,3
E 71	0,1	1	100 Dol. Z. St.	245	246	37,5
E 72	0,1	1	100 Dol. A. Th. H.	245	246	28,9
E 73	0,1	1	100 Dol. " 0,5 mm	245	246	37,3
E 74	0,1	1	100 Dol. A. Th. H.	245	246	27,6
E 76	0,1	1	100 Dol. " 0,5 mm	245	384	19,4
E 75	0,1	1	100 Dol. Z. St.	245	384	33,0
E 77	0,1	1	(25 Dol. Z. St. 10 Th-Nitrat	245	358	30,0
E 79	0,1	1	100 Rohdol. A. Th. H.	245	358	20,0
E 84	0,1	1	50 Dol. Z. St.	245	287	24,5
E 85	0,1	3	100 Dol. Z. St.	245	74	30,9
E 87	0,1	1	100 Dol. Z. St.	245	333	33,9
E 88	0,1	1	50 Dol. Z. St.	245	333	21,7
E 89	0,1	1	100 Dol. roh A. Th. H.	245	333	23,6
E 91	0,1	1	(80 Dol. Z. St. 20 BaCO ₃	245	333	35,9
E 97	0,1	1/4	100 Dol. GHH, gem.	245	310	23,9
E 98	0,1	1	100 Dol. GHH, Vorl.	245	310	28,9
E 99	0,1	1	100 Dol. GHH, Nachl.	245	310	27,5
E 100	0,1	1	100 Dol. GHH, Mitte	245	310	30,4
E 101	0,1	1	100 Dol. Z. St.	245	424	31,7
E 102	0,1	1	100 Dol. G. H. H.	245	424	34,8
E 103	0,1	1	100 Dol. GHH, gem.	245	424	29,4
E 104	0,1	0	100 Dol. G. H. H.	245	424	29,2
E 111	0,1	1	80 Dol. GHH, gem.	245	280	35,2
E 129	0,1	3	80 Dol. GHH, gem.	245	430	27,7

9. Der Einfluß gesteigerten Alkalisausatzes auf die Trägerkatalysatoren.

Die Ölfractionen aus dem Normaldruckbetrieb der mit mehr als 1/4 % K_2CO_3 versetzten Trägerkatalysatoren - Eisenoxyd, Bariumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Kalziumkarbonat und Dolomit als Träger zeigen einen stärkeren Paraffingehalt, teils bis zu 30 %. Bei den Kieselgurkatalysatoren war die Paraffinbildung sehr schwach, selbst wenn man das am Kontakt adsorbierte Paraffin mit einrechnet. Die besondere Rolle der verschiedenen Träger bei gesteigerter Alkalisierung wird aber in dem technisch vorerst allein interessierenden Mitteldruckgebiet deutlich und dort näher erläutert.

10. Die Lebensdauer der Trägerkatalysatoren im Normaldruckbetrieb

Die aktiven Trägerkatalysatoren haben, unter Normaldruck betrieben, eine lange Lebensdauer. Insbesondere zeichnen sich die Eisenoxyd-, Bariumkarbonat- und Dolomitzkatalysatoren aus. Nach 2000 Betriebsstunden mit wasserstoffreichem Synthesegas getrieben zeigen sie durchweg noch eine Mindestkontraktion von 20 %. Das Öl/Benzinverhältnis in der Ausbeute verschiebt sich allerdings dabei schnell und weitgehend zugunsten der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe. Der Anteil gasförmiger Kohlenwasserstoffe nimmt mit fortschreitender Betriebszeit zu, so daß die Gesamtausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen abfällt. Da die Kontraktion dabei verhältnismäßig wenig absinkt, scheint die Ursache in der Erlahmung der Polymerisationskraft des Katalysators, vielleicht durch die Beladung der Katalysatoroberfläche mit hochpolymeren Kohlenwasserstoffen⁴ liegen.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die durch die Kontaktanalyse ermittelten Veränderungen der Kontaktzusammensetzung hingewiesen (letzter Bericht: Kontaktanalyse). Die Eisenkarbidverhältnisse bei langer Betriebszeit können demnach auch eine der Ursachen für die Erlahmung der Polymerisationskraft im Normaldruckbetrieb sein.

Der Einfluß des Trägers scheint aber auch im Normaldruckbetrieb in einer teilweisen Verhinderung oder Verzögerung der Bildung steigender Mengen Eisenkarbids im Kontakt zu liegen, also eine Stabilisierung der Aktivität über längere Zeit als im trägerfreien Kontakt vorhanden, zu bewirken.

11. Ausbeuten und Eigenschaften der mit trägerhaltigen Eisenkatalysatoren erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Ausbeutebestimmungen wurden bei den Normaldruckversuchen mit trägerhaltigen Eisenkatalysatoren im allgemeinen nicht gemacht. Sie liegen bei Eisenkatalysatoren noch allgemein außerhalb technischen Interesses und spielen auch bei der Beurteilung der Tauglichkeit der Katalysatoren für die Mitteldrucksynthese keine Rolle.

Eher können dazu die Endgasanalysen aus der ersten Zeit nach der Formierung zur Beurteilung der Aufarbeitung des Reaktionsgases herangezogen werden.

Die Ölfraktionen der unter Normaldruck betriebenen trägerfreien Eisenkatalysatoren haben eine grünlich-gelb fluoreszierende Farbe. Auch die Eisenoxyd-Trägerkatalysatoren zeigen dieselbe Farbe, während die Erdalkal karbonatkontakte über lange Zeit wasserklare Ölfraktionen liefern, sogar bei verstärkter Alkalisierung.

III. Eisen-Träger-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese.

Wie schon einleitend hervorgehoben besitzen die Eisenkatalysatoren im Gegensatz zu den Kobaltkatalysatoren im Normaldruckbetrieb keine genügende Aktivität und Stabilität in Bezug auf die Höhe der Ausbeute und die Dauer, mit der die Kontakte in der Lage sind, sie zu halten. Die Ursachen liegen vermutlich, wie schon erwähnt und durch Kontaktanalyse deutlich gemacht werden konnte, in der Erlahmung von aktiven Zwischenprodukten des Katalysators im Normaldruckbetrieb.

Unter Druck haben sich diese aktiven Zwischenprodukte, entstanden im Zeitraum der Formierung aus dem frischen Kontakt, der im allgemeinen aus Fe_2O_3 bzw. seinen Hydraten neben den Trägerstoffen und Aktivatoren wie Cu oder K besteht, als beständiger erwiesen. Genauer gesagt, ist der stete Wechsel von Kohlenstoffaufnahme aus dem Kohlenoxyd und seine Überführung in die Radikale der Kohlenwasserstoffe (CH_2) durch den Wasserstoff des Synthesegases unter Druck über einen vielgrößeren Zeitraum möglich, als unter Normaldruck, wo ein Teil des gekohlten Eisens sich nicht mehr "reduzieren" läßt. Aber auch die Polymerisationskraft des Katalysators, die aus den Kohlenwasserstoffelementen flüssige bzw. feste Kohlenwasserstoffe entstehen läßt, wirkt unter Druck stärker und länger als unter Normaldruck, so daß unter diesen Verhältnissen die technischen und wirtschaftlichen Voraussetzungen einer hohen Ausbeute an flüssigen bzw. festen Kohlenwasserstoffen über einen langen Zeitraum erst gegeben sind.

Auch der trägerfreie Eisenkatalysator:

Fe 100 %, Cu 0,1 %, K_2CO_3 1/4 %

aus Nitrat mit Soda gefällt, der in den vorhergehenden Entwicklungsversuchen für die Trägerkatalysatoren als Grundkatalysator gewählt wurde, war in seiner Entwicklung diesen damals experimentellen Erfahrungen gefolgt.

Es mußte sich daher jetzt zeigen, ob, nachdem unter Normaldruck auch mit trägerhaltigen Katalysatoren keine technischen Verwendungsmöglichkeiten gegeben waren, diese, unter Druck betrieben, Vorteile gegenüber den trägerfreien Eisenkatalysatoren aufweisen würden und vor allem, ob die bei der Anwendung trägerfreier Katalysatoren aufgetretenen Schwierigkeiten (Kontaktzerstörung, hohe Betriebstemperatur etc.) beseitigt werden können.

1. Allgemeines über die Betriebsbedingungen der Mitteldrucksynthese.

a) Die Formierung für die Mitteldrucksynthese.

Die Katalysatoren wurden ausschließlich unter Normaldruck während 40 - 50 Stunden mit dem gleichen Gas, das auch im Mitteldruckbetrieb verwandt werden sollte, aber von Kohlensäure befreit war, angefahren. Die Betriebstemperatur betrug dabei in den ersten 24 Stunden 245°C und wurde danach auf 250° erhöht. Nach dieser "Normaldruckformierungsperiode" wurde die Temperatur auf ca 180° gesenkt und der Gasdruck erhöht. Teilweise wurde der Druck sofort auf 12 atü eingestellt, teilweise aber auch erst auf 3 atü und dann stufenweise über 5, 7, 9 atü auf 12 atü eingestellt. Die Temperatur wurde dabei so weit gesteigert, daß der Gasumsatz bis auf Kohlenoxydwerte von ca 10 % im Endgas stieg. Es stellt sich dann in einiger Zeit eine Temperatur ein, bei der der Katalysator mit konstantem Umsatz arbeitet.

Wird der Druck sofort auf 12 atü eingestellt, darf die Temperatur nur vorsichtig gesteigert werden, da sonst zu starke

Kohlungsreaktion auftritt mit verstärkter Kohlensäurebildung (während der "Druckformierungsperiode").

b) Der Kontaktofen und die Temperaturreglung.

Der Ofen hatte senkrechte Kontaktrohre, die von einem Heiz- bzw. Kühlmantel umgeben waren. Zur Wärmeübertragung wurde anfänglich in das Thermosyphon-System Diphenyl (Schmelzpkt. ca 60°) - von der Teerverwertung bezogen - später eine eutektische Mischung von Diphenyloxyd und Diphenyl, ersteres von der I.G. bezogen, mit einem Schmelzpunkt von ca 12°C und einem Siedepunkt von ca 255°C eingefüllt. Damit wurden die bei Beschickung des Thermosyphons mit Wasser auftretenden hohen Drucke und Gefahren für die Wasserstandsgläser vermieden.

Das Aufheizgefäß des Thermosyphons war mit einem Gas-Temperaturregler ausgestattet.

Das Gas strömte in den Kontaktrohren von oben nach unten. Die Kontaktrohre hatten eine lichte Weite von 16 - 18 mm. Die beheizte Länge der Kontaktrohre betrug ca 1000 mm.

c) Die Gasbelastung der Katalysatoren.

Während der Normaldruckformierungsperiode wurden die Katalysatoren pro 10 g Eisen und Stunde mit 4 Liter Betriebsgas beschickt. Für die Betriebszeit mit erhöhtem Druck wurde der Durchsatz durch Einstellung der Endgasmenge auf 2 Liter pro 10 g Eisen und Stunde entsprechend einer Gasmenge von 4 Liter Betriebsgas bei 50 %iger Gaskontraktion festgelegt.

In den meisten Fällen kamen 50 - 60 g Eisen pro Kontaktrohr in wenigen anderen 30 - 40 g % Eisen zur Anwendung.

Der Betriebsgas-Durchsatz pro Stunde lag daher zwischen 12 und 24 Liter.

Die Raumgeschwindigkeit errechnet sich in den einzelnen Fällen aus dem stündlichen Durchsatz und dem Kontaktvolumen.

d) Paraffingehalte in den Ölfraktionen.

Die höhersiedenden und die festen Kohlenwasserstoffe, die sich in der Vorlage abscheiden, wurden täglich abgelassen und gemessen. Bei den Paraffin-Katalysatoren wurden in diesen "Ölfraktionen" Paraffinbestimmungen nach der Butanonmethode ausgeführt, die also die Summe erhaltenen Weich- und Hartparaffins in der Fraktion angeben.

2. Die Eisenträgerkatalysatoren in der Mitteldrucksynthese.

a) Die Eisen-Kieselgur-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese.

In die Mitteldrucksynthese wurde der folgende Eisen-Kieselgurkatalysator eingesetzt:

E 27 Fe 100 %, Cu 20 %, Kieselgur 100 %, K_2CO_3 1/4%.

Betriebs - Gas ($CO:H_2 = 1,6:1$)

- Zeit 600 Stunden

- Temp. 240 - 250°C

- Druck 12 - 16 atü

Katalysatorbeurteilung:

Die Endgaskohlensäurewerte schwanken bei konstanter Betriebstemperatur stark, was auf eine wechselnd starke Wasser- bzw. Kohlensäurereaktion besonders in den ersten 400 Betriebsstunden schließen läßt. Die Schwankungen werden mit steigender Betriebszeit geringfügiger und hören nach der 400. Betriebsstunde gänzlich auf.

Aus der Gasanalysenbilanz ergibt sich, daß in der 210. Betriebsstunde von den gebildeten (CH_2)

73,4 % aus der Reaktion $2 CO + H_2 = CH_2 + CO_2$ (I)

26,6 % aus der Reaktion $CO + 2 H_2 = CH_2 + H_2O$ (II)

stammen. Das CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis war in diesem Betriebspunkt = 1,37.

In der 350. Betriebsstunde stammten aus der Reaktion I 86 % (CH_2)
aus der Reaktion II 14 % (CH_2)

bei einem CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis von 1,47.

Die Ausbeute von der 210.-240. Betriebsstunde an flüssigen Kohlenwasserstoffen belief sich pro Ncbm Reingas auf 107 g.
Von der 350.-380. Std. war sie pro Ncbm Reingas = 101 g.

Dabei betrug während der 210.-240. und 350.-380. Betriebsstunde

der Verflüssigungsgrad	73,5 %	83 %
der CO - Umsatz	64,2 %	74 %
das Öl/Benzin-Verhältnis	1,35	2,3

Die Kornbeschaffenheit nach 600 Betriebsstunden:

Das Korn war in den obersten 20 cm zerstört und gequollen und mußte ausgebohrt werden.

E 63 Fe 100 %, Cu 0,5 %, Kieselgur 100 %, K_2CO_3 1 %

Betriebs - Gas ($CO:H_2=1,6:1$)	30 g Fe = 73,2 g Kontakt = 190 com
- Dauer 550 Stunden	
- Temp. 240-250°C	
- Druck 12 atü	
	Raumgeschwindigkeit = ca 63

Katalysatorbeurteilung:

In den ersten 340 Betriebsstunden fand wieder verstärkte Wasserreaktion statt (CO_2 im Endgas : 35 - 40 %), anschließend vorwiegende Kohlensäurereaktion (CO_2 im Endgas : 55 - 60 %).

Gasanalysenbilanz in der 430. Betriebsstunde:

Gasanalysenbilanz in der 430. Betriebsstunde:

CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	(CH ₄) _z	N ₂	Z	Gasart
59,0	3,1	0,3	10,1	6,1	9,7	11,7	1,6	Endgas
29,5	1,6	-	5,1	3,1	4,8	5,8	-	Endgas 100-Kontraktion
5,5	0,0	0,1	54,9	33,4	0,3	5,8	-	Betriebsgas
+24,0	+1,6	-	-49,8	-30,3	+4,5	0,0	-	Gasumsatz

CO/H₂ - Verbrauchsverhältnis = 1,64

CO - Umsatz (49,8 / 54,9) = 90,8 %

Die Methanproduktion von 4,5 % ist verhältnismäßig hoch.

Die Ölfraction war während der ganzen Betriebsdauer wasserklar.

Paraffin wurde trotz der verstärkten Alkalisierung nicht gebildet

Kornbeschaffenheit nach 550 Betriebsstunden

Das Korn war in der obersten Hälfte zerstört und gequollen und mußte ausgebohrt werden.

b) Die charakteristischen Eigenschaften der Kieselgurkatalysatoren:

Die spezifischen Wirkungen des Kieselgurzusatzes können demnach wie folgt beschrieben werden:

1. Anfänglich günstige Wasserreaktion
2. Wasserklare Produkte
3. Keine Paraffinbildung bei 1%iger Alkalisierung
4. Hohe Methanbildung
5. Großes Kontaktvolumen und daher geringe Raumgeschwindigkeit
6. Erhöhter Kupferbedarf
7. Geringer Kohlenoxyd-Umsatz
8. Geringere Gesamtausbeute
9. Geringe Temperatursenkung.

3. Die Eisen-Eisenoxydkatalysatoren in der Mitteldrucksynthese.

E 16 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Fe₂O₃ (Brandt) 100 %, K₂CO₃ 1/4 %

- Betriebs - Gas (CO:H₂ = 1,6:1)
- Dauer 600 Stunden
- Temp. 240-250°C
- Druck 12 - 16 atü

Katalysatorbeurteilung:

Während der Normaldruckformierungsperiode stieg die Endgaskohlensäure bis 22 % in 14 Stunden an. Bei Umstellung auf Druck (sofort 12 atü) tritt starke Kohlungsreaktion mit erhöhter Kohlensäurebildung auf, die schnell abfällt und nach geringer Temperaturerhöhung von neuem Kohlensäureestöße liefert, die langsam abebben um dann konstant hohe Werte von 60-65 % CO₂ zu zeigen. Bei solch hohen Endgaskohlensäurewerten ist nur noch geringste Wasserreaktion möglich.

Gasanalysenbilanz während der 350.-380. Betriebsstunde:

CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	(CH ₄) _z	N ₂	Z	Gasart
62,1	3,2	0,2	7,8	6,4	0,0	11,3	1,5	Endgas
30,2	1,6	-	3,6	3,1	4,4	5,5	-	Endg. <u>100-Kontr.</u> 100
5,0	-	-	56,1	33,1	0,2	5,5	-	Betriebsgas
+25,2	+1,6	-	-52,3	-30,0	+4,2	0,0	-	Gas-Umsatz

(CH₂) über Wasserreaktion = 7 %

(CH₂) über Kohlensäurereaktion = 93 %

Theoretische Ausbeute = 169,5 g/Ncbm Reingas

Praktische Ausbeute an fl.Prod. = 124,5 g/Ncbm Reingas

Davon Ölfraktion = 88,2 g/Ncbm Reingas

Benzinfraktion = 36,3 g/Ncbm Reingas

Verflüssigungsgrad	=	73,5 %
CO - Umsatz	=	93,2 %
Öl/ Benzinverhältnis	=	2,33
Ungesättigte / Gesamtprodukte	=	48, Vol.% (Phosph.Schwefels. Methode)
CO/H ₂ -Verbrauchsverhältnis	=	1,74

Kornbeschaffenheit nach 600 Betriebsstunden:

Das Korn war in der oberen Hälfte zerstört und gequollen und mußte ausgebohrt werden. E

E 20 Fe 100 %, Cu 20 %, Fe₂O₃ (Brandt) 100 %, K₂CO₃ 1/4 %.

Dieser kupferreiche Eisenoxydkatalysator zeigte unter den gleichen Betriebsbedingungen wie vorhin E 16 stärkere Schwankungen in der Endgaskohlensäure. In der Druckformierungsperiode waren die Kohlensäurespitzen stärker als bei dem kupferarmen Kontakt E 16. Unter gleichen Temperaturbedingungen erreichte E 20 aber nicht die konstant hohen Kohlensäurewerte von E 16, sondern nur durchschnittlich 45 % CO₂.

Die Ausbeute betrug bei E 20 an flüssigen Produkten - 110 g/Ncbm Reingas.

Kornbeschaffenheit:

Kontaktzerstörung wurde ebenfalls nicht vermieden.

Ein Vorteil des verstärkten Kupferzusatzes konnte nicht festgestellt werden.

a) Versuche zur Verhinderung der Kontaktzerstörung an E 16.

(Der Einfluß von Wasserdampf im Betriebsgas)

Bei einer Wiederholung des Mitteldruckversuches mit E 16 wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie beim ersten Versuch.

Es sollte hier versucht werden, die Kontaktzerstörung und -quel-

lung, die eventuell durch starke Kohlenstoffabscheidung an in der Synthese im Kontakt entstandenen metallischen Eisen hervorgerufen worden sein konnte, durch periodischen oder ständigen Wasserdampfzusatz zum Betriebsgas zu vermeiden.

Es zeigte sich aber, daß bei 5 %igem Wasserdampfzusatz die Kontraktion sofort auf die Hälfte sank und nach Unterbindung des Wasserdampfzusatzes nicht mehr anstieg im Gegensatz zu einem gleichzeitig und gleichartig betriebenen trägerfreien Eisenkatalysator.

Die beabsichtigte Wirkung konnte also auf diesem Wege nicht erreicht werden. Es geht aber aus dem Versuch hervor, daß zur Aufrechterhaltung der vollen Aktivität größerer Feuchtigkeitsgehalt im Betriebsgas vermieden werden muß.

b) Einfluß der Dauer der Normaldruckformierung.

Der Katalysator E 16 war 950 Stunden unter Normaldruck mit wasserstoffreichem Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2=2:1$) betrieben worden. Er enthielt danach ca 30 % des vorhandenen Eisens in Form von Eisenkarbid.

Der so vorbehandelte Katalysator wurde unter 12 atü mit CO-reichem Gas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1,6:1$) in Betrieb genommen. Er zeigte bereits bei 220°C 60 % CO_2 im Endgas. Nach 90 Druckbetriebsstunden war das Kontaktrohr vollkommen verspopt. Das Katalysator-korn war durch und durch zerstört und mußte mühsam ausgebohrt werden. Die Aktivität scheint jedenfalls durch den langen Normaldruckbetrieb nicht gelitten zu haben. In der starken Erniedrigung der Betriebstemperatur ist eher eine Aktivierung zu erblicken.

E 58 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Fe₂O₃ (Brandt) 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Dieser Katalysator sollte unter Druck auf seine paraffinbildenden Eigenschaften untersucht werden.

Betriebs - Gas (CO:H₂ = 1,6:1) 60 g Fe = 147,6 g Kontakt
 - Dauer 444 Stunden = 180 cm
 - Temp. 225-240°C
 - Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit ca 133

Der Betriebsdruck wurde in der Druckformierungsperiode stufenweise gesteigert.

Katalysatorbeurteilung:

Von der 140. Druckbetriebsstunde ab war die Ölfraction durch starken Paraffingehalt bei Zimmertemperatur fest. Sie hatte braune Farbe, die sich fortschreitend aufhellte.

Der Paraffingehalt der Ölfraction betrug 35 - 40 %.

Von der 420. Betriebsstunde ab lief das Paraffin durch Kontaktmitführung schwarz ab. Öffnung des Kontaktrohres ergab, daß zwar keine Rohrverstopfung eingetreten war, das Korn war aber derartig fein zerstört, daß es mit dem Paraffin ausgetragen wurde.

Gasanalysenbilanz während der 260.-280. Betriebsstunde:

CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	(CH ₄) _z	N ₂	Z	Gasart
59,0	2,4	0,4	9,1	16,4	4,7	8,0	1,53	Endgas
30,0	1,2	-	4,65	8,35	2,8	4,6	-	Endg. ungerech
5,0	0,0	-	55,1	34,7	0,5	4,6	-	Betriebsgas
+25,0	+1,2	-	-50,45	-26,35	+ 2,3	0,0	-	Gasumsatz

(CH₂) über Kohlensäurereaktion = ca 100 %

Theoretische Ausbeute = 159 g/Nebm Rang

Praktische Gesamtausbeute an festen, flüssigen u. Gasolkohlenwasserstoffen	= 147 g/Ncbm Reingas
darunter an Paraffin	= 45,2g/Ncbm Reingas
an Öl	= 81,8g/Ncbm Reingas
an Benzin	= 14,0 g/Ncbm Reingas
an Gasol	= 6,0 g/Ncbm Reingas
Der Verflüssigungsgrad	= 88,8 %
Der CO-Umsatz	= 91,7 %
Das CO/H ₂ -Verbrauchsverhältnis	= 1,92
Die Gasolkohlenwasserstoffe enthalten	= 60 % unges. KWSt.

Kornbeschaffenheit nach 444 Betriebsstunden:

Das Korn wurde zerstört.

E 64 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Fe₂O₃ (Brandt) 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Der Katalysator hat die gleiche Zusammensetzung wie E 58.

Er wurde mit wasserstoffreichem Synthesegas in Betrieb genommen.

Betriebs - Gas	(CO:H ₂ = 1:2	60 g Fe = 153 g Kontakt
- Dauer	900 Stunden	= 180 com
- Temp.	225-240°C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit ca 133</u>

(Stufenweise Druckerhöhung nach der Normaldruckformierung)

Katalysatorbeurteilung:

Bis zur 145. Betriebsstunde wurde wasserklares Öl abgeschieden, dann erschien grauweißes Paraffin in der Ölfraction.

Durchschnittliche Endgaskohlensäurewerte von 25 - 30 %.

Der Paraffingehalt in der Ölfraction lag zwischen 45 u. 60 %.

Gasanalysenbilanz zwischen der 145.u.160. Betriebsstunde:

CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	(CH ₄) ₂	N ₂	z	Gasart
28,0	0,8	1,2	3,0	44,6	3,9	18,5	1,6	Endgas
16,8	0,5	-	1,8	26,7	2,3	-	-	Endg.umgerechnet
8,7	-	-	27,1	53,5	1,9	9,6	-	Betriebsgas
+8,1	+0,5	-	-25,3	-26,8	+0,4	-	-	Gasumsatz

(CH ₂) über Wasserreaktion	= 53 %
(CH ₂) über Kohlensäurereaktion	= 47 %
CO - Umsatz	= 93,5 %
CO/H ₂ - Verbrauchsverhältnis	= 0,95
Theoretische Ausbeute	= 107,5 g/Ncbm Reingas
Praktische Ausbeute (Flüss. u.fest)	= 77,4 g/Ncbm Reingas
davon Paraffin	= 33,0 g/Ncbm Reingas
Benzin	= 11,6 g/Ncbm Reingas
Der Verflüssigungsgrad betrug	= 72 %

<u>Praktische Ausbeute während der 610.-640. Betriebsstunde:</u>	
an flüssigen und festen Produkten	= 96,3 g/Ncbm Reingas
davon Paraffin	= 28,6 g/Ncbm Reingas
Benzin	= 45,0 g/Ncbm Reingas

Auffallend ist bei diesem Versuch die Produktion von rein weißem Paraffin und die Höhe der Paraffinmenge.

Es konnte während des ganzen Versuches nur geringe Methanbildung beobachtet werden (Methan im Endgas: niedriger als 3 %).

Kornbeschaffenheit nach 900 Betriebsstunden:

Das Korn war zerstört und gequollen. Das Rohr mußte ausgebohrt werden. Kontakt war aber während des Synthesebetriebs nicht mit dem Paraffin abgelaufen.

E 90/81 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Brasilierz 100 %, K_2CO_3 1 %.

Betriebs - Gas	($CO:H_2 = 1,3:1$)	60 g Fe = 146,1 g Kontakt
- Dauer	1 200 Stunden	= 155 ccm
- Temp.	240 - 248°C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 155</u>

Katalysatorbeurteilung:

Bis zur 140. Betriebsstunde lieferte der Katalysator ein dunkles Öl, dann dunkelbraunes Paraffin, das sich allmählich nach graugelb aufhellte. Die Paraffinwerte in der Ölfraction lagen zwischen 20 und 45 %

Gasanalysenbilanz zwischen der 225. und 250. Betriebsstunde:

CO_2	SKW	O_2	CO	H_2	$(CH_4)_z$	N_2	z	Gasart
48,5	2,7	0,0	11,7	20,4	6,5	10,2	1,6	Endgas
27,5	1,5	-	6,6	11,6	3,7	5,8	-	Endg.umgerechnet
5,9	-	-	50,1	37,3	0,8	5,8	-	Betriebsgas
+21,6	+1,5	-	-43,5	-25,7	+2,9	0,0	-	Gasumsatz

(CH_2) über CO_2 -Reaktion = ca 100 %
 CO/H_2 - Verbrauchsverhältnis = ca 1,7
 CO - Umsatz = ca 87 %
 Theoretische Ausbeute = 137 g/Ncbm Reingas
 Praktische Ausbeute an
 festen und flüssigen K.W.St. = 76,5 g/Ncbm Reingas
 davon Paraffin = 30,3 g/Ncbm Reingas
 Verflüssigungsgrad = 56 %
 Praktische Ausbeute von der 625.-650. Betriebsstd.:
 an flüssigen und festen K.W.St. = 90,0g/Ncbm Reingas
 (Verflüssigungsgrad = 65 %)
 von der 830.-855. Betriebsstd.: = 105 g/Ncbm Reingas
 (Verflüssigungsgrad = 75 %.

Kornbeschaffenheit nach 1 200 Betriebsstunden: . . 1369

Das Korn war zerstört und gequollen. Es mußte ausgebohrt werden.

c) Die charakteristischen Eigenschaften der Eisenoxydkatalysatoren.

Die spezifischen Wirkungen des Eisenoxydzusatzes können demnach wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Sowohl bei schwacher, wie bei starker Alkalisierung ist eine erhöhte Gesamtausbeute eingetreten.
2. Bei erhöhter Alkalisierung werden bis zu 45 g/Ncbm Reingas an Paraffin erhalten.
3. Kontaktzerstörung und Rohrverstopfung werden nicht verhindert.
4. Erhöhter Kupferzusatz ist ohne Wirkung.
5. Methanbildung ist nicht erhöhte.
6. Es können auch Eisenerze mit guter Ausbeute als Trägermaterial verwandt werden.
7. Mit wasserstoffreichem Synthesegas kann rein weißes Paraffin (33 g/Ncbm) gewonnen werden.

4. Die Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldruck-synthese.

E 11 Fe 100 %, Cu 0,1 %, BaCO₃ 100 %, K₂CO₃ 1/4 %.

Die ersten Mitteldruckversuche mit Eisen-Bariumkarbonat-Katalysatoren wurden zusammen mit anderen Katalysatoren in 4-Rohr-Öfen durchgeführt. Bei diesen Katalysatoren handelte es sich um bei 240-250° bereits vollen Umsatz zeigende Kontakte. Der Bariumkarbonatkontakt fiel bei diesen Temperaturen nach anfänglicher

Formierung auf geringe Endgaskohlensäurewerte und geringen Kohlenoxydumsatz ab. Erst als er allein bei höheren Temperaturen betrieben wurde, zeigte er vollen Umsatz.

Betriebsgas (CO:H₂=1,6:1) 60 g Fe = 160,2 g Kontakt

- Temp. 250-268°C = 160 ccm

- Dauer 1100 Stunden

- Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit 150

Gasanalysenbilanz (630.-660. Betriebsstunde):

CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	(CH ₄) ₂	N ₂	Gasart
60,4	3,3	0,1	8,3	8,2	9,7	10,2	Endgas
30,2	1,15	-	4,15	4,1	4,85	5,1	Endgas umger.
4,7	-	-	54,9	34,6	0,6	5,1	Betriebsgas
25,5	+1,15	-	-50,75	-30,5	4,25	0,0	Gasumsatz

(CH₂) über CO₂-Reaktionen = ca 100 %

CO/H₂ - Verbrauchsverhältnis = ca 1,66

CO - Umsatz = ca 92,5 %

Theoretische Ausbeute = 159 g/Ncbm Reingas

Praktische Ausbeute

an flüss. Kohlenwasserstoffen = 108,8 g/Ncbm Reingas

Ol/Benzinverhältnis = 2 : 1

Kornbeschaffenheit nach 1100 Betriebsstunden:

Der Kontakt war unverändert, lediglich die ersten 2-3 cm waren leicht verbacken, aber das Korn war nicht zerstört.

E 53 Fe 100 %, Cu 10 %, BaCO₃ 200 %, K₂CO₃ 1/4 %.

Betriebsgas-Gas (CO:H₂=1,6:1) 50 g Fe = 177,8 g Kontakt

- Dauer 500 Stunden = 175 ccm

- Temp. 235 - 250°C

- Druck 12 atü

Raumgeschwindigkeit 114

Katalysatorbeurteilung:

Dieser mit 10 % Cu und 200 % BaCO₃ hergestellte Kontakt arbeitete gegenüber E 11 schon bei 235 - 255°C.

Die praktische Ausbeute belief sich auf 109 g/Nebm Reingau an flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Eine Kornveränderung trat durch den 500 stündigen Betrieb nicht ein. Der Kontakt blieb locker und war leicht ausfüllbar und das Korn vollkommen erhalten.

E 62 Fe 100 %, Cu 0,1 %, BaCO₃ 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Für die Paraffinsynthese wurden die 100 % Bariumkarbonatkontakte stärker alkalisiert.

Betriebs - Gas (CO:H₂=1,6f1) 60 g Fe = 151,5 g Kontakt
- Dauer 280 Stunden - 149 ccm
- Temp. 230 - 235°C
- Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit ca 160

Katalysatorbeurteilung:

Die Ölfraktion aus der Normaldruckformierung enthielt bereits 30 % Paraffin.

In der 113. Betriebsstunde bei 9 atü und 228°C wurde die Ölfraktion nach der Umstellung auf Druck wieder fest. Die schwarze Farbe des Produktes zeigte an, daß fein verteilter Kontakt mit ablief. Das Kontaktrohr wurde nach der 280. Betriebsstunde geöffnet. Der Kontakt war im Rohrvollkommen festgebacken. Das Korn war gequollen und zerstört. Der Paraffingehalt in der Ölfraktion betrug durchschnittlich 50 %, maximal 80 %.

Durch die verstärkte Alkalisierung zeigt sich also bei diesem

Katalysator ein äußerst starkes Ansteigen der Paraffinproduktion.

Das Kontaktkorn ist dieser Beanspruchung nicht gewachsen

E 92 Fe 100 %, Cu 0,1 %, BaCO₃ 100 %, K₂CO₃ 0,5 %.

Die Alkalimenge wurde daher gegenüber dem vorhergehenden Katalysator auf die Hälfte herabgesetzt.

Betriebs - Gas (CO:H₂=1,6:1) 60 g Fe = 163 g Kontakt

- Dauer 415 Stunden = 155 com

- Temp. 235 - 268°C

- Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit 155

Katalysatorbeurteilung:

Die Versuchstemperatur scheint hierbei deshalb etwas hoch zu liegen, weil bei der Normaldruckformierung durch Versagen des Temperaturreglers für 1 Stunde die Temperatur auf 320° gestiegen war, wodurch der Katalysator geschädigt wurde.

Nach der Normaldruckformierung wurde der Druck sofort auf 12 atü eingestellt.

Die Paraffinwerte in der Ölfraktion lagen zwischen 26 und 53 %.

Durch die schwächere Alkalisierung ist also eine Abnahme der Paraffinbildung zu verzeichnen. Kontakt lief bei diesem Versuch auch nicht mit dem Paraffin ab.

Kornbeschaffenheit nach 415 Betriebsstunden:

Der Kontakt war am Gaseingang so verstopft, daß ein Druckabfall im Rohr auftrat. Die Ursache liegt wohl sicher in der Überhitzung bei der Normaldruckformierung.

Die Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen betrug

Während der 365.-390. Betriebsstunde = 124 g/Nebm Reingas
Der Verflüssigungsgrad betrug dabei = 84 %
Der CO - Umsatz betrug = 85 %
(CH₂) über Kohlensäurereaktion = ca 100 % **1373**
Das CO/H₂ - Verbrauchsverhältnis betrug = 1,54

E 96 Fe 100 %, Cu 0,1 %, BaCO₃ 100 %, K₂CO₃ 0,5 %.
====

Der gleiche Katalysator wie E 92 wurde mit einem CO-ärmeren Gas betrieben.

Betriebs - Gas (CO:H ₂ =1,3:1)	60 g Fe = 160 g Kontakt
- Dauer 735 Stunden	= 160 com
- Temp. 225 - 260°C	
- Druck 12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 150</u>

Katalysatorbeurteilung

Der Paraffingehalt in der Ölfraktion auf 10 - 30 %.

Kornbeschaffenheit:

Kontaktquellung und Rohrverstopfung sowie Kontaktzerstörung trat nicht ein. Der obere Teil des Kontaktes war lediglich etwas verklebt.

Hieraus geht hervor, daß für die Kontaktzerstörung erhöhte Paraffinbildung verantwortlich ist.

E 94 Fe 100 %, Cu 0,1 %, BaCO₃ 100 %, K₂CO₃ 1 %.
====

Wiederholung des Katalysators E 62 nur mit CO-ärmeren Gas betrieben:

Betriebs - Gas (CO:H ₂ =1,3:1)	60 g Fe = 163 g Kontakt
- Dauer 300 Stunden	= 155 com
- Temp. 235 - 250°C	
- Druck 12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 155</u>

Katalysatorbeurteilung:

1374

Der Paraffingehalt in der Ölfraktion betrug 40 - 60 %.

Der Kontakt lief aber wieder mit dem Paraffin ab.

Der Kontakt saß nach 300 Betriebsstunden in der oberen Hälfte gequollen und festgebacken im Rohr und mußte ausgebohrt werden.

a) Die charakteristischen Eigenschaften der Eisen-Bariumkarbonat-katalysatoren.

Die spezifischen Wirkungen des Bariumkarbonatzusatzes können demnach wie folgt beschrieben werden:

1. Hohe Betriebstemperatur 250 - 270 °C
2. Bei geringer Alkalisierung geringere Kontaktzerstörung
3. Starke Paraffinbildung bei verstärkter Alkalisierung
4. Kontaktzerstörung bei verstärkter Alkalisierung.

5. Die Eisen-Magnesiumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese.

E 67 Fe 100 %, Cu 0,1 %, MgCO₃.bas. 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Betriebs - Gas	(CO:H ₂ =1,6:1)	50 g Fe = 124 g Kontakt
- Dauer	645 Stunden	- 180 ccm
- Temp.	230 - 255 °C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 111</u>

Der Druck wurde nach der Normaldruckformierung stufenweise erhöht.

Katalysatorbeurteilung:

Anfänglich zeigte der Kontakt verstärkte Wasserreaktion, die allmählich nachläßt.

Die Paraffingehalte der Ölfraction liegen zwischen 10 und 25 %.

Die Ausbeute in der 265.-290. Betriebsstunde betrug:

an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen = 122,5 g/NOBm Reing.

Der Verflüssigungsgrad betrug = ca 78 %

Der CO - Umsatz betrug = 85 %

Das CO/H₂ - Verbrauchsverhältnis = 1,65

Kornbeschaffenheit nach 645 Betriebsstunden:

Nach Beendigung des Versuches war das Korn vollkommen erhalten und nicht verbacken oder gequollen.

E 95 Fe 100 %, Cu 0,1 %, MgCO₃.bas. 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Die dieser Zusammensetzung entsprechende Menge Magnesium war als Nitrat in die Eisenlösung gegeben worden und mit der Fe + Mg äquivalenten Menge Soda gefällt worden.

Katalysatorbeurteilung:

Der Katalysator arbeitet mit den gleichen Ausbeuten und Paraffingehalten bei denselben Temperaturen wie E 67.

Kornbeschaffenheit nach 600 Betriebsstunden:

Das Korn war noch gut erhalten, jedoch im oberen Teil leicht verklebt. Es konnte aber mit Hilfe eines Drahtes leicht ausgefüllt werden, ohne das Korn zu zerstören.

a) Die charakteristischen Eigenschaften der Eisen-Magnesium-karbonat-Katalysatoren.

Die spezifischen Wirkungen des Magnesiumkarbonatzusatzes können demnach wie folgt beschrieben werden:

1. Es findet keine Temperatursenkung statt
2. Durch verstärkte Alkalisierung findet nur mäßige Paraffinbildung statt.
3. Das hervorstechendste Merkmal ist das Fehlen der Kontaktzer-

störung und Rohrverstopfungsgefahr.

1376

6. Die Eisen-Kalziumkarbonat-Katalysatoren in der Mitteldruck-
synthese.

E 69 Fe 100 %, Cu 0,1 %, CaCO₃ p.a. 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Betriebsgas (CO:H₂=1,3:1) 50 g Fe = 133 g Kontakt
- Dauer 500 Stunden = 180 ccm
- Temp. 230 - 240°C
- Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit 111

Der Druck wurde nach der Normaldruckformierung sofort auf 12 atü eingestellt.

Katalysatorbeurteilung:

Bis zur 150. Betriebsstunde war die Ölfraktion flüssig, dann paraffinhaltig und zwar schwankend zwischen 20 und 35 % Paraffin. Die Wasserbildung war verhältnismäßig stark.

In der 400. Betriebsstunde versagte der Regler. Die Betriebstemperatur stieg vorübergehend auf 330°C. Danach war der Kontakt geschädigt und wurde ausgebaut.

Kornbeschaffenheit:

An der Gaseintrittsstelle war das Korn zerstört und gequollen und mußte ausgebohrt werden. Der übrige Teil des Kontaktes war locker und das Korn erhalten.

E 106 Fe 100 %, Cu 5 %, Marmor, weiß 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Betriebs - Gas (CO:H₂=1,3:1) 50 g Fe = 144 g Kontakt
- Dauer 1120 Stunden = 205 ccm
- Temp. 210 - 230°C
- Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit 97,5

Der Druck wurde nach der Normaldruckformierung stufenweise erhöht.

Katalysatorbeurteilung:

Bei 210° und 12 atü wurde bereits voller Umsatz festgestellt. Im Verlauf der nächsten 200 Stunden wurde die Temperatur auf 225°C gesteigert, nach weiteren 200 Stunden wurde sie auf 228-230° erhöht. Bei dieser Temperatur blieb der Umsatz konstant bis zum Abbruch des Versuches. Ermüdungserscheinungen waren auch dann noch nicht zu bemerken.

Der Paraffingehalt der Ölfraktion schwankte periodisch zwischen 20 und 50 %.

Kornbeschaffenheit:

Nach 1120 Betriebsstunden war das Kontaktkorn zerstört aber nicht gequollen.

Die Ausbeute (375.-400. Betriebsstd.) an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen betrug = 100 g/Nebm Reingas

Während der 950.-975. Std. = 113 g/Nebm Reingas

dazu Gasol-K.W.St. = 27 g/Nebm Reingas

Der Verflüssigungsgrad betrug = 75 %

Der CO - Umsatz betrug = 92 %

Das CO/H₂ - Verbrauchsverhältnis = 1,65

E 108 Fe 100 %, Cu 0,1%, Marmor, w. 100 %, K₂CO₃ 3%.

=====

Katalysatorbeurteilung:

Dieser stark alkalisierte Kontakt lieferte von der 160. Betriebsstunde (mit CO:H₂=1,3:1) sehr hartes Paraffin. Der Kontakt lief mit dem Paraffin ab. Die Betriebstemperatur betrug hierbei 220°. Die Endgaskohlensäurewerte lagen zwischen 10 und 20 %.

Wegen der dauernden Verstopfung mußte der Kontakt nach der 180. Betriebsstunde ausgehütet werden. Er war im Rohr vollkommen festgebacken und gequollen und das Korn zerstört.

E 116 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Kalkstein 100 %, K_2CO_3 1 %.

(Versuch noch nicht abgeschlossen)

Kalkstein anstelle von $CaCO_3$ oder Marmor brachte verstärkte Wasserreaktion bei Betrieb mit $CO:H_2=1,3:1$. Die Betriebstemperatur lag bei $230-240^\circ C$. (12 stü)

Der Kontakt lieferte braungelbes Paraffin, der Kontakt lief nicht mit ab.

E 117 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Marmor, rot 100 %, K_2CO_3 1 %.

(Versuch noch nicht abgeschlossen)

Dieser stark eisenhaltige Marmorkontakt zeigte dagegen keine auffallende Wasserbildung, bei gleichen sonstigen Betriebsbedingungen. Der Kontakt lief mit dem Paraffin ab.

E 120 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Marmor, blau 100 %, K_2CO_3 1 %.

(Versuch noch nicht abgeschlossen)

Dieser Katalysator zeigte unter den gleichen Betriebsbedingungen wie E 116 und E 117 nur schwache Wasserreaktion.

Der Kontakt lief auch hier mit dem Paraffin ab.

Die Verwendung von Kalkstein scheint demnach gegenüber den Marmorsorten gewisse Vorteile zu bringen.

E 107 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Marmor, w. 50 %
Kieselgur 50 %, K_2CO_3 1 %.

Der Katalysator bewirkt, mit $CO:H_2=1,6:1$ betrieben unter 12 atü keine Paraffinbildung (Temperatur $245-255^\circ C$)

a) Die charakteristischen Eigenschaften der CaCO₃-Eisenkatalysatoren.

Die spezifischen Wirkungen des CaCO₃-Zusatzes (bzw. Marmor, Kalkstein etc.) können demnach wie folgt beschrieben werden:

1. Bisher stärkste Temperatursenkung. Bei einem Gehalt von 5 % Cu im Katalysator bis auf 210-230°C.
2. Starke Paraffinbildung bei verstärkter Alkalisierung.
3. Kornzerstörungsgefahr etwas geringer als bei BaCO₃-Kontakten.

7. Die Eisen-Dolomit-Katalysatoren in der Mitteldrucksynthese

Die Magnesiumkarbonat-Katalysatoren zeigten bisher die geringste Neigung zur Kornveränderung. Mit den Kalziumkarbonatkatalysatoren war die bisher größte Temperatursenkung erreicht worden. Es erschien daher die Anwendung eines Gemisches beider Karbonate auch für die Mitteldrucksynthese aussichtsreich.

Ein Gemisch von Magnesium- und Kalziumkarbonat lag in dem Mineral Dolomit vor. Herkunft und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien sind bereits beschrieben worden. Die mit diesen Trägerstoffen in der Mitteldrucksynthese erzielten Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

E 75 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Dolomit 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Betriebs - Gas (CO:H₂=1,6:1) 50 g Fe = 135 g Kontakt
 - Dauer 1230 Stunden = 156 cm
 - Temp. 238 - 240°C
 - Druck 12 atü Raumgeschwindigkeit 128

Nach der Normaldruckformierung wurde der Druck stufenweise auf 12 atü erhöht.

Katalysatorbeurteilung:

Von der 160. Betriebsstunde ab erschien Paraffin in der Ölfraktion. Die Paraffingehalte schwankten darin zwischen 15 und 35 %. Das Paraffin hatte graugelbe Farbe.

Ausbeutebestimmung (305.-330. Betriebsstunde):

Paraffin	= 28,3 g/Ncbm Reingas
Öl	= 62,1 g/Ncbm Reingas
Benzin	= 23,7 g/Ncbm Reingas
Gasöl	= ca 35 g/Ncbm Reingas
feste u. Flüssige Produkte	= 114 g/Ncbm Reingas
Verflüssigungsgrad	= ca 71 %
CO - Umsatz	= ca 85 %
CO/H ₂ - Verbrauchsverhältnis	= 1,56
(CH ₂) über Wasserreaktion	= 25 %
(CH ₂) über Kohlensäurereaktion	= 75 %
Gas-Kontraktion	= 49 %

Ausbeutebestimmung (1035.-1060. Betriebsstunde):

Paraffin	= 27 g/Ncbm Reingas
Öl	= 63,7 g/Ncbm Reingas
Benzin	= 31,8 g/Ncbm Reingas
feste u. flüssige Produkte	= 122,5 g/Ncbm Reingas
(CH ₂) über Wasserreaktion	= 19,8 %
(CH ₂) über Kohlensäurereaktion	= 80,2 %
CO - Umsatz	= 84 %
CO/H ₂ - Verbrauchsverhältnis	= 1,65

Nach 1230 Betriebsstunden waren keinerlei Ermüdungserscheinungen festzustellen.

Kornbeschaffenheit:

Das Korn war vollkommen erhalten und fiel nach dem Öffnen des Rohres ohne weiteres heraus.

Derartig günstige Verhältnisse: Senkung der Betriebstemperatur auf maximal 240°C und vollkommene Vermeidung der Rohrverstopfung Kontaktquellung und -zerstörung trotz verstärkter Paraffinbildung (ca 30 g/Ncbm Reingas) waren bisher noch nicht erreicht worden.

Zur weiteren Verstärkung der Paraffinbildung wurde ein Kontakt gleicher Zusammensetzung mit 3 % Alkaligehalt hergestellt und unter gleichen Betriebsbedingungen in die Mitteldrucksynthese eingesetzt.

E 85 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Dolomit 100 %, K₂CO₃ 3 %.

Betriebs - Gas	(CO:H ₂ =1,6:1)	50 g Fe = 140 g Kontakt
- Dauer	2050 Stunden	= 175 ccm
- Temp.	225 - 240 °C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 114</u>

Der Druck wurde nach der Normaldruckformierung stufenweise auf 12 atü erhöht.

Katalysatorbeurteilung:

Die Ausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen bewegten sich in verschiedensten Betriebsperioden

zwischen = 115 u. 120 g/Ncbm Reingas

Die Paraffinausbeute lag dabei

zwischen = 30 u. 35 g/Ncbm Reingas

Der Co - Umsatz betrug = 86 - 88 %

Der Verflüssigungsgrad betrug = ca 78 %

Das CO/H₂-Verbrauchsverhältnis

lag zwischen = 1,6 u. 1,7

Kornbeschaffenheit:

Das Korn war trotz der 3 %igen Alkalisierung und noch stärkere

Paraffinbildung nach dem 2050 stündigen Betrieb vollkommen erhalten, saß locker im Rohr und fiel ohne weiteres beim Öffnen heraus.

E 75 (Zusammensetzung wie Seite 49)

Mit wasserstoffreichem Synthesegas betrieben fand keine Paraffinbildung statt. Die Betriebstemperatur lag bei 220-235°.

E 87/75 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Dolomit 100 %, K₂CO₃ 1 %.

Betriebs - Gas	(CO:H ₂ =1,3:1)	50 g Fe = 130,5 g Kontakt
- Dauer	860 Stunden	= 160 com
- Temp.	240 - 245°	
- Druck	12 atü	
		<u>Raumgeschwindigkeit</u> 125

Katalysatorbeurteilung:

Die Betriebstemperatur lag mit 240-245° unerwartet hoch, die Paraffinbildung mit 10 - 25 % in der Ölfraktion niedriger als in den Vergleichsversuchen E 75 u. 85 mit CO-reichem Gas.

Die Ausbeute betrug 90 g/Nochm Reingas (fl. u. feste Produkte)

Der Verflüssigungsgrad lag bei = 58 %

Die C6 - Aufarbeitung war = 93,5 %ig

Das CO/H₂-Verbrauchsverhältnis betrug = 1,48

E 104 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Dolomit 100 % (ohne K₂CO₃.)

Dieser Katalysator wurde zur Feststellung, ob Alkali für die Aktivität der Katalysatoren erforderlich ist, in die Mitteldruck-synthese eingesetzt.

Betriebs - Gas	(CO:H ₂ =1,6:1)	40 g Fe = 122 g Kontakt
- Dauer	1290 Stunden	= 180 cfm
- Temp.	260° C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit ca 90</u>

Katalysatorbeurteilung:

Der Katalysator arbeitete konstant bei 260° mit vollem Umsatz. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 100 g/Ncbm Reingas an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Die Methanbildung war hierbei (wohl wegen der hohen Betriebstemperatur) stärker als bei alkalisierten Katalysatoren.

Der Einfluß der Alkalisierung besteht demnach auch in erheblicher Senkung der Betriebstemperatur außer der Anregung der Paraffinbildung.

Eine Verbindung der guten Eigenschaften der Dolomitkontakte (niedrige Temperatur, keine Verstopfung) mit der stark zur Paraffinbildung anregenden Wirkung des Bariumkarbonats sollte in E 91 versucht werden.

E 91 Fe 100 %, Cu 0,1 %, Dolomit 80 %, K₂CO₃ 1 %.
 BaCO₃ 20 %

Betriebs- Gas	(CO:H ₂ =1,6:1)	50 g Fe = 143 g Kontakt
- Dauer	1000 Stunden	= 180 ccm
- Temp.	220 - 240 °C	
- Druck	12 atü	<u>Raumgeschwindigkeit 111</u>

Katalysatorbeurteilung:

Die Betriebstemperatur wurde durch den Bariumkarbonatzusatz nicht verändert. Die Paraffinbildung wurde auf 20-40 % in der Ölfraktion erhöht. Die Gesamtausbeute an flüssigen und festen

Kohlenwasserstoffen lag bei 115 - 120 g/Ncbm Reingas.

Der Kontakt war an der Gaseintrittsstelle nach 1000 Stunden leicht verbacken aber nicht gequollen. Er ließ sich leicht ausfüllen.

a) Die charakteristischen Eigenschaften der Eisen-Dolomit-Kontakte.

Die spezifische Wirkung des Dolomitzusatzes kann demnach wie folgt beschrieben werden:

1. Die Katalysatoren zeigen die niedrigen Betriebstemperaturen der Kalziumkarbonatkontakte.
2. Sie zeigen ferner die Kornbeständigkeit der Magnesiumkarbonatkatalysatoren trotz 3 %-iger Alkalisierung.
3. Die Paraffinbildung liegt zwischen den Werten der Kalzium- bzw. Magnesiumkarbonatkontakte.
4. Die Wasserreaktion ist bei den Dolomitkontakten verstärkt.
5. Die Ausbeuten sind denen der trägerfreien Katalysatoren mindestens ebenbürtig.
6. Der Einfluß verstärkten Kupferzusatzes wurde noch nicht untersucht, besteht aber aller Voraussicht nach in einer ähnlichen Temperatursenkung, wie sie sich bei den Kalziumkarbonatkontakten zeigte.

Durch den Dolomitzusatz wurde demnach der erste ohne Verstopfungserscheinungen arbeitende Eisenkatalysator hergestellt. Die Betriebstemperatur konnte dabei um ca 20 - 25° gesenkt werden.

T a f e l 8.

Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der Trägerkatalysatoren bei Betrieb mit CO-reichem Synthesegas (CO:H₂=1,6:1) im Vergleich mit denen des trägerfreien Katalysators. (Mitteldrucksynthese).

Trägerstoff	Betriebs-temp. b. 12 atü	Gesamt- Ausbeute g / Ncbm Reingas	Mögliche Par.menge g / Ncbm Reingas	CO-Umsatz %	Verflüssigungsgrad %	CO / H ₂ - Verbrauchsverhältnis	Raumgeschwindigkeit	CH ₄ - % über H ₂ O-Reaktion	Kornbeschaffenheit
ohne	250/70	100/20	35/40	90/95	60/70	1,6	256	5/10	Kornzerfall und Quellung sehr stark bei verstärkter Alkalisierung
Kieselg.	240/50	101/07	0	64/90	73/83	1,3/1,67	60/70	5/15	Kornzerfall und Quellung
Fe ₂ O ₃	225/50	110/40	35/45	90/95	70/88	1,7/1,9	133/155	5/10	Kornzerfall und Quellung stark bei erhöhter Alkalmenge
BaCO ₃	235/68	109/24	30/60	85/95	68/84	1,5/1,66	150/160	0	geringer Kornzerfall und Quellung
MgCO ₃	230/55	115/22	10/20	85	78	1,65	110/115	5/15	Starke Zerstörung, b. erhöhter Alkalmenge Kein Kornzerfall oder Quellung
CaCO ₃	210/40	100/13	20/40	90/95	75	1,65	95/115	5/15	Kornzerfall ohne Quellung besonders bei erhöhter Alkalmenge
Dolomit	225/40	114/22	25/35	85	71/78	1,5/1,7	90/130	15/25	Kein Kornzerfall oder Quellung, selbst bei 3 %-iger Alkalisierung.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte mit Hilfe der verschiedenartigsten Trägermaterialien hochaktive Eisenkatalysatoren hergestellt werden.

Diese Trägerstoffe werden dargestellt durch:

1. Kieselgub
2. Eisenoxyd, synthetischer oder mineralischer Herkunft.
3. Erdalkal karbonate, synthetischer oder mineralischer Herkunft.

Die Trägerstoffe sind dabei billigst zu beschaffende Stoffe wie Eisenerze, Luxmasse, künstliche Eisenoxyde, Kalkstein, Dolomit, Marmorabfälle etc.

Die bisher mit trägerfreien Katalysatoren erzielten Ausbeuten wurden dabei gehalten, in einigen Fällen übertroffen. Dabei wurde der Kupferbedarf nicht erhöht.

Die Betriebstemperatur wurde in fast allen Fällen gesenkt, zum Teil um 20 - 30 °C.

Durch den Trägerzusatz wurde auch die Paraffinsynthese am Eisenkontakt ermöglicht.

Die schon bei schwacher Alkalisierung vorhandene Neigung der trägerfreien Kontakte zur Kontaktzerstörung und Quellung wurde durch geeigneten Trägerzusatz aufgehoben, so daß einwandfreie Arbeiten in der Gasphase auch bei verstärkter Alkalisierung, also bei der Paraffinsynthese, möglich ist.

Durch den Trägerzusatz konnte in einigen Fällen das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis gesenkt werden, so daß Weiterarbeit auf diesem Gebiet mit Bezug auf die Anwendungsmöglichkeit technischen Wassergases aussichtsreich erscheint.

Mit diesen Ergebnissen ist die gestellte Aufgabe befriedigend gelöst worden.

Oskar Koles v. Ditzfundering