

1. Dies ist ein Stützpunkt im Sinne des Gen. 1210/3.
2. Weitergabe nur an die für die Befehlshaber als „Einschleusen“.
3. Aufzählung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimer Verfügung.

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren

IX. Mitteilung

Synthese im flüssigen Medium

(VII. Mitteilung Dr. Kölbel - Dr. Ackermann
über Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u> Begründung der Aufnahme dieses Arbeitsgebietes, Schrifttum und technischer Stand.....	1 - 3
<u>Übersicht</u> über die Versuche.....	4 - 49
<u>Zusammenfassung</u>	50 - 54

1) Vorversuch:

Versuch mit einem Rührautoklaven.....	4
Versuche mit gasbeheiztem Ölkreislauföfen mit hoher Flüssigkeitssäule und Gaseintritt durch Sinterplatte.....	6 - 10
Versuch 1601 zur Erzielung von vollem Umsatz.....	7
Versuch 1602 zur Erzielung von vollem Umsatz.....	8

Versuch 1603: Dauerversuch zur Erzielung von hohem CO-Umsatz u.s.w.	10 - 25
--	---------

Beschreibung des Kreislaufofens 2.....	10
--	----

2) Einfluß verschiedener Betriebsbedingungen:

Einfluß des Synthesedruckes.....	13
----------------------------------	----

Einfluß des Eisengehaltes.....	13
--------------------------------	----

Einfluß der Viscosität.....	13
-----------------------------	----

Versuch mit ruhender Flüssigkeitssäule.....	16
---	----

Versuch mit gelochter, statt mit gesinterter Platte.....	18
--	----

Druckfiltration und -extraktion des Flüssigphasenkatalysators.....	19
--	----

3) Ausbeute und Eigenschaften der Produkte:

Ausbeuten an Syntheseprodukten.....	20
-------------------------------------	----

Eigenschaften der Syntheseprodukte.....	20
---	----

Physikalische, chemische und motorische Eigenschaften der Syntheseprodukte.....	22
---	----

Peroxydgehalte.....	24
---------------------	----

Betriebsbilanz von Versuch 1603.....	25
--------------------------------------	----

Versuch 1604: Einfluß der Schichthöhe auf den Gasumsatz.....	25
--	----

Anfahr- und Formierungsversuche.....	28 - 49
--------------------------------------	---------

4) Kontaktformierung und Anfahren:

Versuch 1605: 1. Formierungsversuch von frischem Katalysator im flüssigen Medium.....	29
---	----

Über die Mahlbarkeit des Eisenkatalysators.....	31
---	----

Versuch 1606: Formieren von frischem Katalysator im flüssigen Medium mit Synthesegas unter Synthesedruck nach dem Aufheizen im Stickstoffstrom.....	32
---	----

Versuch 1607: Betrieb eines unter Normaldruck in der Gasphase formierten Katalysators.....	34
--	----

Versuch 1609: Anfahrversuch unter direktem Erhitzen von suspendiertem Grünkorn im Synthesegasstrom.....	36
---	----

Versuch 1610: Formieren von frischem, suspendiertem Katalysator mit Synthesegas unter Synthesedruck nach dem Aufheizen im Stickstoffstrom.....	37
--	----

5) Betrieb mit Wassergas:

Versuch mit Wassergas.....	40
----------------------------	----

6) Bisher erfolgreichster halbtechnischer Versuch:

Versuch 1611: Formieren von suspendiertem Grünkorn durch Einführung des frischen Katalysators nach dem Aufheizen des Anreibeöfles im Syntheseeofen, Verwendung eines 10 cbm-Ofens mit ruhender Flüssigkeitssäule.....	42 - 49
---	---------

Ofenkonstruktion, Ofen 4	42
--------------------------------	----

Versuchsverlauf.....	45
----------------------	----

Einfluß der Raumgeschwindigkeit.....	47
--------------------------------------	----

Ergebnisse.....	47
-----------------	----

Zusammenfassung.....	50 - 54
----------------------	---------

Einleitung.

Nachdem unsere bisherigen Versuche über die Benzinsynthese am Eisenkatalysator in der "Gasphase" einen Stand erreicht hatten, der bereits die Einführung in die Großtechnik möglich erscheinen ließ, nahmen wir die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Synthese im flüssigen Medium auf.

Die Aufnahme dieses Arbeitsgebietes erfolgte im Rahmen unseres am 2. Juni 1940 aufgestellten Arbeitsplanes

1. um einen Weg zu suchen, der den hauptsächlichsten noch nicht beseitigten Nachteil bei der Gasphasensynthese, nämlich die Syntheseraumverstopfung durch Kontaktkornquellung umgehen ließ,
2. um sonstige, vielleicht noch unbekannte Möglichkeiten der Synthese im flüssigen Medium rechtzeitig kennenzulernen und auszunutzen,
3. in der Erwartung, daß diese neue Verfahrensweise infolge vereinfachter Ofenkonstruktion und der Möglichkeit der vollkommenen Mechanisierung der Ein- und Ausfüllung eine Senkung der Synthesekosten bringen kann.

Schrifttum.

Bereits 1932 berichtete das K.W.I. in Mülheim über Versuche zur CO-Hydrierung im flüssigen Medium¹⁾, in welchen Methoden der Gasverteilung untersucht wurden. Bei Verwendung von Zentrifugalrührern war die Gasverteilung gut, der Nachteil bestand jedoch im zu hohen Kraftverbrauch. In einem anderen Versuch wurde die Kontakt-Öl-Suspension durch ein Schleudergerät im Gasraum versprüht, was die Bildung hartnäckiger

Ölnebel zur Folge hatte. Bei einem weiteren Versuch wurde die Suspension über Füllkörpern dem Gasstrom entgegengeführt. Die Suspension entmischte sich aber auf den Füllkörpern, ausserdem war die Raumzeitausbeute schlecht. Jedenfalls haben alle drei genannten Verfahren den Nachteil, daß die Vermischung des flüssigen Mediums mit dem Gas zusätzliche mechanische Arbeit erfordert.

Da zur Zeit der obengenannten Versuche nur bei Atmosphärendruck gearbeitet wurde, hat man von der Verwendung hoher Flüssigkeitssäulen, wie sie bei der Fetthärtung üblich sind, Abstand genommen, weil man dadurch von der Normaldrucksynthese hätte abweichen müssen. Zudem wurde vermutet, daß die Gasbläschen beim Durchgang durch hohe Flüssigkeitssäulen nicht kleingehalten werden können.

In einem weiteren Versuche des K.W.I.²⁾ mit einem Kobaltkatalysator wurde ein liegender Rührautoklav verwendet, wobei erstmalig auch unter erhöhtem Druck gearbeitet wurde. Es wurden aber nur schlechter Umsatz und sehr geringe Raumzeitausbeute erzielt, während die Temperatur höher gehalten werden mußte als bei der Gasphasensynthese und die Wirksamkeit des Katalysators sehr schnell absank.

In einer späteren Arbeit des K.W.I.³⁾ über die Kohlenoxydhydrierung in wässriger Phase diente ebenfalls ein liegender Rührautoklav als Reaktionsraum. Neben anderen mit Kobalt- und Rutheniumkatalysatoren erzielten Ergebnissen erwies sich Eisen als Katalysator in wässrigem Medium suspendiert als unwirksam.

Die übrigen Veröffentlichungen über die Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium liegen, beginnend mit dem Anmeldungs-

1935, als Patente vor, deren Stand der Technik in unserer Anmeldung St 60 104 vom 27.9.1940 bereits berücksichtigt ist..

In den bekannten Patenten sind folgende Durchführungsformen und Gesichtspunkte bei der CO-Hydrierung berücksichtigt worden:

- 1) Verwendung von suspendiertem oder von fest angeordnetem Katalysator.
- 2) Abführung der Reaktionswärme mit Hilfe der Verdampfungswärme des flüssigen, unter den Synthesebedingungen siedenden Mediums.

- 1) F. Fischer, Roelen und Feißt, Brennstoff-Chem. 13, 461 (1932); Ges. Abh. Kenntn. Kohle 11, 507 - 508 (1931-33)
- 2) F. Fischer und H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 3 (1933)
- 3) F. Fischer und H. Pichler, Brennstoff-Chem. 20, 248 (1939)

Eigene Versuche, Gang der Entwicklung.

1) Vorversuch mit einem Rührautoklaven.

Der erste Vorversuch über die Mitteldrucksynthese im flüssigen Medium wurde unmittelbar anschließend an die ersten gelungenen Gasphasenversuche über die CO-Hydrierung am Eisenkatalysator am 20. Juni 1938 durchgeführt. Der Zweck war festzustellen, ob überhaupt mit einem nennenswerten Umsatz gerechnet werden kann.

Wir verwendeten einen heizbaren Rührautoklaven mit einem zylindrischen Innenraum von etwa 1,5 Liter Inhalt, der mit 600 ccm einer Suspension von 60 g Fe in Kogasin gefüllt war. Der Katalysator war erst in der Gasphase bei Normaldruck, dann unter erhöhtem Druck formiert worden und zeigte hierbei normale Wirksamkeit.

Der Versuch im flüssigen Medium wurde nur 36 Stunden betrieben, da sich der Rührautoklav als ungeeignete Apparatur erwies. Mit einem Synthesegas von 50 % CO- und 35 % H₂-Gehalt wurden bei 10 atü und geringen Raumgeschwindigkeiten von stündlich 10 bis 23 (Liter Synthesegas je Liter Kontaktraum) und Temperaturen von 260° bis 300°C nur 35 bis 46 % CO₂ im Endgas festgestellt, wenn mit strömendem Gas gearbeitet wurde. Der CO-Umsatz lag zwischen 50 und 75 %.

Um den Höchstumsatz zu ermitteln wurden auch zwei Versuche mit ruhendem Gas eingeschaltet, d.h. ohne Entnahme von Endgas wurde Synthesegas bis auf etwa 20 atü aufgepresst und die Geschwindigkeit des Druckabfalls ermittelt. Der Umsatz ging bis 54 % CO₂ im Endgas, entsprechend einem 87 %igen CO-Umsatz, was nur auf Kosten der Raumgeschwindigkeit, die nur den Wert

19 erreichte, erzielt werden konnte.

Wenig ermutigend war das Umsatzbild an sich, wie aus den folgenden Gasanalysen zu ersehen ist.

	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	C _{zahl}
Synthesegas.....%	6,2	0,1	0,0	49,3	34,7	4,5	5,1	1,0
Endgas bei strömendem Gas %	37,5	1,2	0,2	21,1	13,3	18,7	8,0	1,31
Endgas bei ruhendem Gas %	51,6	1,3	0,0	8,0	4,9	25,5	8,6	1,26

Die Olefine waren demnach stark abgesättigt worden, außerdem entstand sehr viel Methan, besonders beim Versuch mit ruhendem Gas. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Synthesetemperatur bei etwa 290 bis 300° lag und durch Spaltung des Anreibekogasins vermutlich viel Methan gebildet wurde. Der Olefingehalt der flüssigen Gesamtprodukte betrug nur 21 % gegenüber etwa 50 % bei der Gasphasensynthese.

Zusammenfassend bestätigte der Versuch die Befürchtung, daß die angewandte Versuchsanordnung für die Synthese im flüssigen Medium ungeeignet ist. Der vom Synthesegas durch die Ölphase in groben Blasen zurückgelegte Weg beträgt nur 12 cm, die Rührgeschwindigkeit genügte keineswegs zur Vermischung von Gas und Flüssigkeit. Es war keine der von uns als ausschlaggebend angesehenen Erfordernisse, nämlich gute Gasverteilung und genügend lange Berührungszeit (Gasweg) erfüllt.

Der Versuch brachte jedoch als schnell durchzuführender Vorversuch wertvolle Hinweise für die Konstruktion geeigneter Apparaturen.

2) Versuche mit einem gasbeheizten Ölkreislaufofen mit hoher Ölsäule und Gaseinführung durch Fritte.

Unter Verwendung des einfachen Ölkreislaufofens Fl.Ph.1 wurden Mitte Juni 1940 die Syntheseveruche im flüssigen Medium wieder aufgenommen. Bei allen Versuchen wurde allgemein CO-reiches Gas (54 % CO, 35 % H₂) und Drucke von 10 - 15 atü angewandt.

Versuchsanordnung, Apparatur.

Der Synthesefofen, dessen verbesserte Ausführung in der Abb. 1 wiedergegeben ist, bestand aus dem 4,7 m hohen, als Reaktionsraum dienenden Steigrohr von 25 mm lichter Weite, das oben in einen erweiterten 30 cm hohen Ausgleichstopf mündete. An diesem befand sich ein Druckrohr aus Glas zur Überwachung des Ölstandes. Das Steigrohr war oben und unten mit einem 1/2-zölligen Fallrohr verbunden. Das einen als Ausgleichs- und Ölnachfülltopf dienenden Druckbehälter durchströmende Synthesegas trat durch eine keramische Fritte in Form feiner Blächen am Boden des Reaktionsraumes ein. Das Endgas entwich zusammen mit den Syntheseprodukten am Kopf des Reaktionsrohres durch einen Kühler, Ölabscheider und Entspannungsventil. Die Heizung erfolgte direkt durch die Flammen von 3 in verschiedener Höhe um das Steigrohr angebrachten Ringbrennern. Zur Temperaturüberwachung und -regelung dienten ein Thermoelement und ein Haage'scher Quarzstabregler, die von oben in die Suspension eintauchten.

Die Annahme, daß das Öl im Steigrohr eine genügende Wärmeabfuhr bewirken würde, um Kontaktüberhitzung zu verhindern, er-

wies sich jedoch als unrichtig, wie der folgende Versuch zeigt.

Versuch 1601 zur Erzielung von vollem Umsatz.

Verwendet wurde eine Suspension von 700 g Fe enthaltendem Eisenkatalysator (K 214), der bei Normaldruck in der Gasphase formiert worden war, in 3000 ccm Kogasin. Im wirksamen Kontaktraum (Steigrohr) befanden sich etwa 2000 ccm Suspension, entsprechend etwa 400 g Fe. Die Suspension enthielt also über 20 Gewichts-% Fe und war infolgedessen so dickflüssig, daß der Ölkreislauf von Anfang an sehr erschwert wurde. Deshalb zeigte das in das Kogasin etwa 1500 mm eintauchende Thermoelement nach kurzer Betriebsdauer nur 160°C, trotzdem der Umsatz bereits auf 43 % CO₂ im Endgas gestiegen war. Mit Hilfe eines hohen Gasdurchsatzes wurde nun versucht, den Ölkreislauf und die Rührwirkung zu beleben. Bei einer Raugeschwindigkeit von 120 - 140 wurden kurze Zeit bis 48 % CO₂ im Endgas festgestellt. Nach 7 Betriebsstunden sank der Umsatz fast auf den Nullpunkt ab. Das Steigrohr war durch Verstopfungskerne, die aus trockenem Kontaktstaub bestanden, an den bis auf Rotglut erhitzten Brennerstellen vollkommen verstopft. Das Synthesegas war danach durch das nicht geheizte Fallrohr nach oben gestiegen.

Die Syntheseeinrichtung wurde deshalb dahin abgeändert, daß in einem besonderen Heizraum heisse Verbrennungsgase erzeugt wurden, die dann am Steigrohr entlag nach oben geführt wurden (vergl. Abb. 1). Durch diese indirekte Beheizung wurde Überhitzung des Steigrohres vermieden. Zur Sicherstellung des Kreislaufes wurde statt des Fallrohres von 12 mm lichter Weite ein solches von 25 mm lichter Weite angebracht.

Versuch 1602 zur Erzielung von vollem Umsatz.

Katalysator: Es wurde wieder Normalkontakt (K 214), der bei Normaldruck mit CO-reichem Gas bei 245° formiert worden war, verwendet. Insgesamt wurden 480 g Fe in 6,5 ltr. Kogasin (220-280°) suspendiert angewandt.

Versuchsanordnung: Der Versuch wurde wie 1601 unter Umlauf der Suspension durchgeführt. Im Kontaktraum (Steigrohr) befanden sich jeweils etwa 200 g Fe, während gleichzeitig 280 g Fe während des Durchlaufens des Fallrohres sich an der Synthese nicht beteiligten.

Versuchsverlauf: Bei einer stündlichen Gasbelastung von etwa 2 ltr. je 10 g im Steigrohr befindliches Fe konnte in den ersten Betriebsstunden bei 260° und 12 atü Synthesedruck der CO-Umsatz bis auf 89 % des eingesetzten CO gesteigert werden. Aus den Gasanalysen ist zu erkennen, daß der Reaktionsverlauf in der Flüssigphase bei vergleichbaren Temperaturen von dem der Gasphase praktisch nicht abweicht:

	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	C _{zahl}
Synthesegas..%	4,7	0,0	0,1	54,9	33,1	0,4	6,0	-
Endgas.....%	57,1	2,3	0,0	12,2	10,3	7,1	11,0	1,50
Bez.a.Anfangs- gas b.49% Ktr.%	29,0	1,2		6,2	5,2	3,6	5,6	
Veränderung...	+24,3	+ 1,2		- 48,7	-27,9	+3,2		

CO-Verbrauch für $(CH_2)_n \sim 24,4 \% = 153 \text{ g/Nebm Synthesegas}$
 CO-Umsatz = 89 %; Verhältnis von CO : H₂-Verbrauch für die
 Gesamtkohlenwasserstoffe 24,4 : 27,9 = 1 : 1,14; Methan +
 Äthan-Neubildung (berechnet) 15 g/Nebm³.

Der Gasumsatz sank aber sehr schnell ab, so daß der CO-Umsatz trotz allmählicher Temperatursteigerung bis gegen 288° nicht mehr über 81 % gebracht werden konnte, nach 128 Betriebsstunden wurde der Versuch daher abgestellt mit der Absicht der Wiederholung mit einer verbesserten Ofenkonstruktion. Bei dem vorliegenden Versuch hatten sich nämlich folgende technischen Nachteile herausgestellt:

1. Ein zu großes Temperaturgefälle bereits im Steigrohr von z.B. 289° in halber Höhe des Steigrohres über 280° am Kopf des Steigrohres auf 236° im Fallrohr unten. Hierdurch bestand die Möglichkeit der Kontaktschädigung infolge zu großen Temperaturwechsels.
2. Das Volumen des Reaktionsraumes (Steigrohres) betrug infolge gleicher Rohrquerschnitte nur 40 % des gesamten Flüssigphasenraumes.
3. Durch Einbau des Temperaturreglers in das Fallrohr schien der Ölkreislauf behindert, was zusammen mit dem unter 2. genannten Grund zu langes Verweilen der größten Menge des Kontaktes außerhalb des Reaktionsraumes und daher starke Alterung bewirkt haben mag.

Ergebnis: Mit dem Versuch wurde erstmalig festgestellt, daß auch im flüssigen Medium ein weitgehender, wirtschaftlich aussichtsreicher CO-Umsatz erzielbar ist, daß der Syntheseverlauf ein der Gasphasensynthese ganz ähnlicher ist, und daß die Synthesetemperatur nur wenig höher liegt als bei der Gasphasensynthese. Die Vermutung, daß die Methanbildung möglicherweise ganz unterbleiben würde, hat sich dagegen nicht bestätigt, doch scheint sie bei gleichen Temperaturen

geringer zu sein als bei der Gasphasensynthese. Für die Beurteilung der Bildung fester Paraffine reichte die Versuchsdauer jedoch nicht aus.

Versuch 1603: Dauerversuch zur Erzielung von hohem CO-Umsatz, zur Gewinnung größerer Produktmengen und zur Feststellung des Einflusses der Kontaktkonzentration, des Synthesedruckes, der Art der Gasverteilung und von umlaufender oder ruhender Säule auf den Gasumsatz unter Verwendung eines verbesserten Syntheseofens. (Fl.Ph.2)

Apparatur.

Die verwendete Apparatur (Fl.Ph.-Ofen 2, Abb.2) weist unter Beibehaltung des Kreislaufs für die Flüssigphase gegenüber der bisher angewandten folgende Verbesserungen auf:

1. Das Steigrohr (Reaktionsraum) wurde auf 50 mm lichte Weite erweitert. Für das Fallrohr wurden 25 mm lichte Weite beibehalten. Im Steigrohr befanden sich somit 75 % des gesamten flüssigen Mediums.
2. Die untere Mündung des Fallrohres in den Reaktionsraum ist anstatt als Topf trichterförmig ausgebildet, so daß ein Absetzen des Kontaktschlammes weitgehend verhindert wird.
3. Der Heizmantel wird anstelle von Verbrennungsgasen mit der bewährten eutektischen Diphenyloxyd-Diphenyl-Mischung beschickt, die in einem mit Temperaturregler versehenen Heizkörper mit Leuchtgas aufgeheizt wird und durch den Mantel, ein oberes Ausdehnungsgefäß und ein Fallrohr umläuft.

4. Anstelle des bei der schwarzen undurchsichtigen Kontaktsuspension unbrauchbaren Flüssigkeitstandglases sind zur Ermittlung des Flüssigkeitsstandes am Ausdehnungstopf des Reaktionsraumes Probierventile angebracht. Wie aus dem folgenden Versuch zu erkennen ist, war der Temperaturausgleich in dieser Apparatur sehr gut, solange der Kreislauf der Suspension aufrechterhalten blieb. Die bisherige Höhe des Reaktionsraumes von 500 cm wurde beibehalten.

Katalysator: Es wurde wieder Normalkontakt (K 244) verwendet, der jedoch im Anschluß an die Normaldruckformierung noch 60 - 100 Stunden unter erhöhtem Druck in der Gasphase formiert worden war. Das Vermahlen erfolgte nach dem Formieren in Gegenwart von Leichtkogasin in Reibschalen, wonach durch Absieben nur das unter 0,1 mm feine Korn zur Einfüllung in den Ofen gelangte.

Versuchsverlauf: Einen Überblick über den Versuchsverlauf und die währenddessen vorgenommenen Abänderungen und Teilversuche gibt die Zahlentafel 1. Es sei noch vorweggeschickt, daß wir die mit dem Fl.Ph.-Kreislaufofen 2 erzielten günstigen Ergebnisse zum Gegenstand einer Patentanmeldung vom 25.9.1940 über ein Verfahren und einen Syntheseeofen machten. Das Verfahren zur Abführung der Reaktionswärme ist gekennzeichnet durch Kreislauf des flüssigen Mediums und Wärmeabgabe an Wärmeaustauscher im Fallrohr, der Syntheseeofen durch Gasverteiler am unteren Ende eines hohen mit Fallrohr versehenen Reaktionsraumes. (Anmeldung St 60 104 IVb/12 g)

Versuchsverlauf der Versuchsreihe 1603

Betr. dauer Std.	Syn- these druck atü	Temperatur			Kontakt-Fe		R.G. ¹⁾	Endgas		Bemerkungen
		Steigrohr mitte C	Fallrohr oben C	Fallrohr oben C	Konz. kg/100l	Sy-Gas 1/10 g Fe.h		CO %	Umsatz %	
10	10	250	246	240	6,2	2,0	12,5	50		Einfluß des Druckes
60	10	260	258	254	6,2	2,4	15	55	85	
100	10	275	272	268	6,2	3,0	19	56	87	
165	19	278	274	271	6,2	2,8	17	64	97	
180	11	277	274	270	6,2	2,0	12,5	57	88	
210	15	276	273	268	6,2	2,0	12,5	56	87	
290	15	276	273	268	6,2	1,3	8	59	90	
400	15	276	273	268	6,2	1,7	11	58,5	89	
410	20	276	272	268	6,2	2,4	15	60	91	
480	20	276	272	267	6,2	4,0	25	56	87	
510	15	245	245	242	13,5	3,0	40	60	91	Verdopplung der Fe-Kon- zentration mit weiteren 6 kg Fe
600	15	252	253	247	13,5	3,7	50	60	90,5	
630	15	254	255	247	13,5	5,0	67,5	60,5	91	
880	15	259	260	254	13,5	4,7	64	59,5	90	
1000	15	259	261	253	13,5	4,0	54	60,5	91	
1500	15	260	263	254	13,5	3,3	45	60	90,5	
1700	15	265	265	250	13,5	3,1	42	59,5	89,5	
1775	15	266	266	232	13,5	3,3	45	60	90	
1800	15	258	258	246	11,5	2,5	29	57	86	Kontakt extra- hiiert (9g/Nebm Paraffin)
1900	15	269	269	245	11,5	2,8	32	59	89,5	
2100	15	270	270	248	11,5	3,0	35	57	86	
2300	15	273	273	250	11,5	3,3	38	44	65	
2400	15	271	269	265	5,5	4,4	24	55	85	Einfluß der Fe- Konzentration a. Kreislauf u. Umsatz, 2,3 % Fe nachgefüllt, **/ + 3,2 % Fe nach gefüllt
2480	15	275	272	255	7,8**/	4,0	31	54	83	
2490	15	270	265	231	11,0**/	3,1	34	36	50	
2510	15	270	270	266	5,2	6,3	33	55	85	Nur 5,2 % Fe
2800	15	271	271	257	5,2	6,2	32	57	88	
3020	15	274	274	263	5,2	6,0	31	56	86	

Versuche ohne Kreislauf der Suspension (Fallrohr abgedrosselt)

		Syntheseraum								
		unten	mitte	oben						
3060	15	-	282	258	5,0	8,4	42	63	95	
3150	15	289	289	254	5,0	6,5	33	57	87	
3350	15	291	287	260	5,0	6,0	30	53	82	
3360	15	293	289	269	5,0	6,2	31	49	77	Einfluß der Gasverteilung statt keramischer Fritte Metall- sieb mit 0,6 mm Bohrungen
3450	14	293	288	273	5,0	5,6	28	48	75	
3470	14	292	288	271	5,0	5,6	28	45	70	Wieder kerami- sche Fritte eingesetzt
3530	14	292	285	267	5,0	5,6	28	48	75	
3570	14	291	283	267	5,0	5,6	28	45	70	

1) R.G. = Raumgeschwindigkeit

= NL Synthesegas je Liter Konzentration je Stunde

Einfluß des Druckes: Bis zur 500. Betriebsstunde wurde mit ^{enthaltenden} einer nur 6,2 % Fe je 100 Liter Suspension gearbeitet. Anfangs wurden bei 248° 80 % des CO umgesetzt, die Synthesetemperatur mußte verhältnismäßig schnell gesteigert werden, um einen CO-Umsatz von 88-90 % zu halten. Durch Erhöhung des Synthesedruckes von 10 auf 19 atü erhöhte sich bei gleichbleibender Gasbelastung der CO-Umsatz von 88 % auf 97 %. Andererseits konnte von der 400. Betriebsstunde an durch Erhöhung des Synthesedruckes von 15 auf 20 atü bei konstantem CO-Umsatz die stündliche Gasbelastung von 1,7 auf 4 1/10 g Fe gesteigert werden.

Einfluß des Eisengehaltes der Suspension.

Nach 500 Betriebsstunden wurde durch Hinzugabe von frisch in der Gasphase unter normalem und erhöhtem Druck formiertem Katalysator der Eisengehalt der Suspension von 6,2 % auf 13,5 % heraufgesetzt. Obwohl die Hälfte der Kontaktmasse bereits hohen Temperaturen ausgesetzt und in der Wirksamkeit geschädigt war, konnte die Synthesetemperatur auf 245° herabgesetzt und die Raumgeschwindigkeit auf 40 - 67, im Mittel auf 55 heraufgesetzt werden, wobei ein CO-Umsatz von 90 % gehalten wurde. Die Steigerung der Temperatur betrug von 510 bis 1775 Stunden etwa 20°, das sind rd. 1,6° je 100 Stunden.

Einfluß der Viscosität auf Gasverteilung und Umsatz.

Mit 1775 Betriebsstunden hatte sich schon so viel festes Paraffin in der Suspension angesammelt, daß der Stockpunkt des in der Wärme vom Kontakt abgesaugten Filtrates bereits auf + 40° gestiegen war. Der Katalysator wurde daher durch

Filtration und Extraktion vom Paraffin befreit. Je Neben eingesetztes Synthesegas wurden dabei 9 g Paraffin vom Schmelzpunkt $72 - 73^{\circ}$ gewonnen.

Nach der Wiederinbetriebnahme des extrahierten Kontaktes in 11 %iger Suspension mit frischem Schwerkogasin (Sdp. $240 - 300^{\circ}$) war jedoch eine Verbesserung des Umsatzes nicht festzustellen. Die Temperatur mußte sehr schnell von 258° auf 276° innerhalb 500 Stunden (2300 Betriebsstunden) erhöht werden.

Durch Beobachtung des Temperaturgefälles vom Syntheseraum nach dem Fallrohr wurde nun festgestellt, daß mit der Verschlechterung des Umsatzes jeweils eine zunehmende Störung des Mediumkreislaufes verbunden war. Infolge der Wirkungslosigkeit der Paraffinextraktion auf den Umsatz konnte nicht etwa angesammeltes Hartparaffin die Ursache der Störung des Kreislaufes und des Umsatzes sein.

Wir stellten nun durch Viscositätsmessungen fest, daß ein besonderer Zustand des gebrauchten Katalysators selbst die genannten Störungen verursachte, und zwar lag der Katalysator, wie sich durch mikroskopische und Viscositätsmessungen herausstellte, in viel feinerer Verteilung vor als unmittelbar nach der Mahlung. Ausserdem hatte sich freier Kohlenstoff in äußerst feiner Verteilung in einer Menge von 44 % des Gesamtkontaktgewichtes abgeschieden (Glühverlust 34 %).

Die Abscheidung so großer Mengen an freiem Kohlenstoff haben wir in späteren sorgfältig gefahrenen Versuchsreihen bei der Flüssigphasensynthese nicht wieder beobachtet. Wir führen sie daher auf die hohe Synthesetemperatur zurück. Ob dieser

Kohlenstoff durch thermische Spaltung des aus der Synthese am Kobaltkontakt stammenden Anreibekogasins, aus der Überkohlung des Katalysators oder aus Carbidzerfall herrührt, könnten wir eindeutig nicht entscheiden. Bei dem angewandten Kreislaufverfahren wäre der letztere Vorgang immerhin denkbar, insofern als im oberen Teil des Syntheseraumes frischgebildetes, labiles Carbid auf dem Weg durch das Fallrohr infolge der Abwesenheit von Wasserstoff unter Kohlenstoffabspaltung zerfällt.

Der Einfluss des Kontaktalters, der Kontaktkonzentration und der Gegenwart von Syntheseparaffin auf die Viscositätseigenschaften geht aus der Abb. 3, besonders aus 3 b hervor, in welcher die Engländergrade in Centistokes umgerechnet sind. Infolge der absoluten Undurchsichtigkeit der Suspensionen konnten Messungen nur im Engler-Viskosimeter durchgeführt werden. Wegen der Selbstentzündlichkeit waren Messungen oberhalb 150° nicht möglich. Die Temperatur-Viscositätskurven sind aber in diesem Temperaturbereich, da das Paraffin restlos geschmolzen ist, so flach und verhältnismäßig geradlinig, daß man auf die ungefähren Viscositäten bei Synthesetemperatur extrapolieren kann.

Wenn man vom besonders steilen Anstieg und den Überschneidungen der an paraffinhaltigen Suspensionen erhaltenen Kurven 3, 5 und 6 unterhalb 120° absieht, so ergibt sich bei 150° folgende Reihenfolge:

lfd.Nr.	Betriebsdauer Stunden	Katalysator-Konzentration g Fe/ 100 ccm Susp.	Viscosität cSt
1	0	14,0	1,0
2	2400	6,5	1,3
3	3000	6,0	3,5
4	2400	13,0	4,8
5	3300	6,0	6,9
6	2400	13,0	7,8

Beim Vergleich der Viscositäten gleicher Konzentration fällt der starke Einfluss der Betriebsdauer auf die Viscosität ohne weiteres auf.

Im selben Sinne steigt auch der durch Glühverlust festgestellte Gehalt an freiem Kohlenstoff mit der Betriebsdauer: Bei 2200 Stunden 34 % Glühverlust, bei 3570 Stunden 55 %.

In welcher Weise die durch erhöhten Katalysatorgehalt der Suspension bewirkte Zähigkeitssteigerung den Kreislauf und Umsatz ungünstig beeinflusst, zeigen die Betriebsdaten von 2400 - 2490 Stunden. Bis 3020 Stunden wurde dann wieder mit der halben Fe-Konzentration (5,2 %) gearbeitet mit dem Erfolg, daß gegenüber dem vorherigen 11 %igen Eisengehalt bei nur geringer Temperatursteigerung und verdoppelter stündlicher Gasbelastung (6,2 l Synthesegas je 10 g Fe) der CO-Umsatz von 50 auf etwa 87 % gesteigert und gehalten werden konnte.

Versuchsreihe ohne Kreislauf der Suspension.

Im Hinblick auf die Verwendung von vereinfachten Ofenkonstruktionen, bei welchen eine Abführung der Reaktionswärme mittels in den Reaktionsraum eintauchender Kühlrohre ohne

Anwendung des Kreislaufsprinzips gedacht ist, führten wir von der 3020. Betriebsstunde an einen Syntheseversuch mit ruhender Flüssigkeitssäule, d.h. ohne Kreislauf durch.

Zu diesem Zwecke wurde das Fallrohr abgedrosselt. Durch Wegfall der Kreislaufkühlwirkung auf die Suspension trat nun eine starke Wärmestauung im unteren Teil des Reaktionsrohres ein, verbunden mit starkem, 32° betragendem Temperaturabfall zum Kopf des Reaktionsraumes, z.B. von 289° auf 254° . Nimmt man als Mitteltemperatur hieraus 272° an, so liegt sie etwa in der gleichen Höhe wie bei der vorhergehenden Versuchsperiode mit Kreislauf.

Anfangs lag der Umsatz bei also etwa gleicher Mitteltemperatur (aber bedeutend höherer Gaseintrittstemperatur) mit 95 % CO-Umsatz bei 8,4 ltr. stündlicher Gasbelastung je 10 g Fe auffallend hoch. Er sank dann innerhalb von 300 Stunden auf 82 % bei gleichbleibender Temperatur. Den schnellen Abfall des Umsatzes führen wir auf die infolge der hohen Gaseintrittstemperatur verstärkte Bildung von freiem Kohlenstoff zurück, der die Zähigkeit weiter erhöhte und die Gasverteilung ungünstig beeinflusste. Diese Überhitzung wirkte sich auch in einer ungünstigen Erhöhung der Methanbildung von 13 g je Ncm Synthesegas beim Kreislauf auf 24 g aus.

Trotz dieser durch innere Kühlung einfach zu beseitigenden Nachteile zeigte der Versuch, daß die Flüssigphasensynthese auch mit ruhender Flüssigkeitssäule durchführbar ist.

Diese Tatsache machten wir daraufhin zum Gegenstand einer Patentanmeldung (Anmeldung St 60 527 vom 28.2.1941), eines

Verfahrens und Syntheseeofens, gekennzeichnet durch die Abführung der Reaktionswärme aus dem Innern des Reaktionsraumes mittels kühlmitteldurchflossener Rohre.

Versuche mit einem Siebblech anstelle der keramischen Fritte:
Einfluß der Gasverteilung auf den Umsatz.

Anstelle der bisher durchweg angewandten keramischen Fritte mit sehr hoher Gasverteilung (ca 0,5 - 2 mm Blasengröße) verwandten wir von der 3350. Betriebsstunde an ein Messingblechsieb, das bei einem Durchmesser von 45 cm 280 Bohrungen von je 0,6 mm Durchmesser aufwies. Die Blasengröße betrug, bei Normaldruck beobachtet, etwa 3 - 4 mm. Unter Beibehaltung der Arbeitsweise mit ruhender Flüssigkeitssäule und denselben Temperaturen sowie gleichem Gasdurchsatz wie zuvor mit der keramischen Fritte wurden über 130 Stunden Betriebszeit ein konstanter CO-Umsatz von 77 % (49 % CO₂ im Endgas) gegenüber vorher 82 % erzielt. Er fiel allmählich auf 75 %, ein Wert, der auch während der anschließenden 100-stündigen Betriebsperiode mit der keramischen Fritte trotz feiner Gasaufteilung nicht wieder überschritten wurde.

Aus diesem Versuch kann der Schluß gezogen werden, daß anstelle der stoß- und druckempfindlichen Keramischen Fritten gegebenenfalls die mechanisch zuverlässigeren Metallsiebe verwendet werden können. Durch Verwendung von noch feineren Bohrungen als 0,6 mm würde voraussichtlich auch die Gasverteilung noch wesentlich gesteigert werden können. Weiterhin besteht für die großtechnische Durchführung die Möglichkeit der Verwendung von Metallfritten.

Über die Druckfiltration und -Extraktion des Flüssigphasen-
katalysators.

Mit 3570 Betriebsstunden wurde die Versuchsreihe abgestellt. Da die bei 1775 Betriebsstunden durchgeführte Filtration und Extraktion des Katalysators unter Verwendung von Vacuum größte Schwierigkeiten machte und außerdem ein während des Synthesebetriebs unter Ausnutzung des Synthesedruckes durchführbares Verfahren erprobt werden sollte, wurde die Extraktion der gesamten Suspension des bis zu 3570 Stunden betriebenen Katalysators in einem eigens für diesen Zweck angefertigten eisernen Druckfiltrationsapparat durchgeführt. Der Apparat besitzt eine Filterfläche von 700 cm^2 , ist durch einen Dampfmantel heizbar und ist mit einem durch Stopfbüchse gedichteten Rührer, dessen Flügel bis 5 mm über den Filterboden eintauchen, sowie einer Einschleusvorrichtung für das Extraktionsmittel versehen.

Die Filtration und vollständige Extraktion von 15 Liter Kontaktsuspension, die etwa $1,5 \text{ g Fe}$ und ebensoviel freien Kohlenstoff enthält, erforderte unter Verwendung von 4×5 Liter Leichtkogasin bei einer Arbeitstemperatur von 120° nur wenige Stunden. Eine Probeextraktion mit Benzol im Soxhletapparat ergab, daß der Katalysator vollkommen paraffinfrei war. Diese gute Extraktionswirkung wurde neben der hohen Temperatur besonders durch die dauernde Durchmischung und Aufschlämmung mit Hilfe des Rührers erzielt. Den Einfluß des Druckes auf die Filtriergeschwindigkeit zeigt folgende Zusammenstellung:

Druck atü	Filtriergeschwindigkeit ccm/Minute
5	33
15	60
20	120

Ausbeute an Syntheseprodukten beim Versuch 1603:

Die Zahlentafel 3 gibt das Ergebnis der Ausbeutebestimmungen wieder, die bis zu 2900 Betriebsstunden durchgeführt wurden:

Betriebs- zeit Stunden	Temp. °C	Flüss.Prod. +	Paraffin	Gasol	Zusammen	
		g/Ncbm Sy- Gas	g/Ncbm CO + H ₂	g/Ncbm Sy-Gas	g/Ncbm Sy-Gas	g/Ncbm CO+H ₂
310-500	272	97	110	30	127	146
500-600	247	114	128	29	143	158
600-800	254	106	120	28	134	152
800-1200	259	112	127	27	139	157
1200-1500	260	104	118	30	134	152
1500-2300	267	107	121	30	137	156
2400-2900	272	98	112	34	132	150
Durchschnitt: 261°		105,4	119,4	29,7	135,1	153

Daneben entstanden durchschnittlich 10 - 15 g je Ncbm Methan-
Aethan.

Eigenschaften der Syntheseprodukte:

Entsprechend der besonderen Verfahrensweise, wonach bei der Ausbeutebestimmung nur die unter den Synthesebedingungen freiwillig abdestillierten und mitgeführten Produkte erfaßt

werden, liegt der Siedeendpunkt der Flüssigprodukte bei etwa 270 - 290°. Da aber nachweislich auch feste Paraffine, und zwar etwa 9 g je Ncbm Synthesegas gebildet werden, sind selbstverständlich auch die dazwischen liegenden hochsiedenden Produkte gebildet worden. Ihre quantitative Erfassung war nicht möglich, da sie im Siedebereich des Anreibeöles liegen.

Auf der anderen Seite sind die leichtsiedenden Anteile des Anreibeöles laufend mit überdestilliert, deren Menge durch Flüssigkeitsstandmessung am Syntheseraum unter Berücksichtigung der von Zeit zu Zeit nachgefüllten Anreibeölmengen ermittelt und bei der Ausbeuteberechnung in Abzug gebracht wurden. Die über 240° siedenden Anteile des Syntheseproduktes dieser Versuchsreihe enthalten somit immer etwas Anreibeöl (Kogasin vom Kobaltkatalysator aus dem Betrieb) gewissermaßen als Ersatz für die nicht erfaßten höhersiedenden Syntheseprodukte. Dieser Tatsache muß bei der Beurteilung des Siedeverhaltens und der Eigenschaften Rechnung getragen werden.

Über das Siedeverhalten des Gesamtproduktes gibt die Tafel 4 Auskunft.

Tafel 4

Betriebsstunden: 500 - 1000			1000 - 2000		2000 - 3000	
Siedetemperatur	Vol. %	g/Ncbm CO + H ₂	Vol. %	g/Ncbm CO + H ₂	Vol. %	g/Ncbm CO + H ₂
20 - 150°	44	63	55	68	56	68
150 - 200°	7	12	7,5	10	10	13
200 - 250°	30	48	16	21	16	20
Summe 20 - 200°		75		78		81

Man erkennt aus der Tafel 4 einen allmählichen Anstieg der bis 200° siedenden Benzinfraktion von 75 auf 81 g /Ncbm Reingas. Die Fraktion 200 - 250° enthält bereits Anreibeöl und ist somit kein Maß für die wirkliche Menge an gebildeten Syntheseprodukten in dieser Siedelage. Ihre Abnahme mit der Betriebsdauer ist auf allmähliche Stabilisation des Anreibeöles zurückzuführen.

Physikalische, chemische und motorische

Eigenschaften der Syntheseprodukte.

Die Olefingehalte, Jodzahlen und Dichten der flüssigen, paraffinfreien Gesamtprodukte, die mit zunehmender Laufzeit abnehmende Mengen Kobaltprodukt enthalten, gehen aus der Tafel 5 hervor.

Tafel 5: Dichte, Olefingehalte (H_2SO_4 - P_2O_5 - Methode) und Jodzahlen (nach Wijs) der Gesamtprodukte.

Betriebsdauer Stunden	Dichte b/15°	Olefine Vol%	Jodzahl
529 - 595	0,722	34	79,0
595 - 649	0,722	35	85,7
649 - 714	0,723	36	86,0
714 - 810	0,714	37	95,8
810 - 883	0,709	44	101,1
883 - 999	0,711	42	104,3
999 - 1049	-	43	107,3
1049 - 1129	0,706	42	119,3
1129 - 1144	-	44	112,2

Entsprechend dem Gehalt an Kobaltprodukten werden selbst die Olefinwerte von 810 Stunden an noch zu niedrig liegen.

Die wahren Olefingehalte der Syntheseprodukte liegen höher, sie sind an leichtersiedenden Fraktionen einwandfrei festzustellen und liegen ebenso hoch wie bei den entsprechenden Fraktionen der Gasphasensynthese, wie die Tafel 6 zeigt.

Tafel 6: Chemische, physikalische und motorische Eigenschaften von Benzinfraktionen aus der Flüssigphasensynthese im Vergleich mit der Gasphasensynthese:

Syntheseart	Betr. Stdn.	D ₁₅	Olefine %	Jodzahl Wijs	Siedekz	Hieraus		Motorische Oktanzahl	Siedepkt.
						Czahl	Olefine %		
Flüssigphase	- 284	0,683	59,0	177,5	70,9°	6,23	62	61,1	150°
Versuch R.1603)	- 595	0,679	57,0	167,7	77,6	6,44	60	72,8	150°
	- 999	0,677	62,0	181,4	74,7	6,35	65	76,3	150°
	-1129	0,687	60,0	169,4	75,9	6,39	59,2	70,7	150°
	- 162	-	42,0	-	-	-	-	50,0	190°
	- 284	-	-	-	-	-	-	63,2	190°
	- 999	-	-	-	-	-	-	68,5	190°
Gasphase	400	-	61	-	-	-	-	72,6	170°
Versuch R.1503)	- 400	-	56	-	-	-	-	65,0	190°

Abgesehen von den Produkten der ersten 300 Betriebsstunden kann auch die Klopffestigkeit der Flüssigphasenbenzine denjenigen der Gasphasenbenzine gleichgesetzt werden.

Anmerkung über Peroxydgehalte.

Bei der Nachprüfung der motorischen Eigenschaften eines Gasphasensyntheseproduktes (30-120°), das im frischen Zustand die Oktanzahl 85 gehabt hatte, ergab sich nach 14 monatiger Lagerung in einer Glasflasche am Licht nur ein Wert von 28 Oktanzahlen. Eine andere Probe (30-170°), die im Eisenfaß aber ebenfalls in Gegenwart von Luft dieselbe Zeit gelagert hatte, war die Oktanzahl nur von 72,6 auf 69,6 gesunken. Die erstere Probe hatte einen intensiven Geruch nach Peroxyden angenommen, während der Geruch der letzteren unverändert war.

Die Bestimmung der Peroxydgehalte gab hierüber näheren Aufschluß.

Tafel 7: Einfluß der Lagerungsweise und -Dauer auf die Peroxydbildung.

rs.Reihe	Betr. Stdn.	Siede- enpkt. °C	Lagerbedingung	Lagerzeit Monate	Peroxydzahl milläquiv. Sauerst/Ltr.	Oktanzahl vor u. nach d. Lagerung	
1603	- 595	150	Glas, Licht, Luft	0,2	1,1	-	-
1503	- 2400	170	Eisen, Dunkel, Luft	14	0,75	72,6	69,6
1503	- 2400	190	Glas, Licht, Luft	14	32,2	65	54
1503	- 408	120	Glas, Licht, Luft	14	367,0	85	28

Hieraus ergibt sich die praktische Schlußfolgerung, olefinreiche Benzine nur im Dunkeln aufzubewahren, wenn der Luftzutritt nicht absolut vermeidbar ist. Inwieweit ein Einfluß des Gefäßmaterials vorliegt, wird anhand von Standproben geprüft.

Betriebsbilanz der Flüssigphasensynthese aus Versuch 1603.

Durchschnittswerte.

Synthesetemperatur:	Anfang 245° b. 3570 Stdn. 278°
Temperatursteigerung:	0,9° je 100 Stunden
Betriebsdruck:	15 atü
Raumgeschwindigkeit:	50
Lebensdauer des Katalysators:	mindestens 4000 Stunden
CO-Umsatz:	90 %
Ausbeuten in g/Ncbm Reingas CO + H ₂	
Aus Gasanalysen berechnet:	176 g
Praktische Ausbeute:	171 g
Davon festes Paraffin:	9 g
Fraktion 200 - 320° :	35 g
" 20 - 200° :	79 g
Gasol (C ₄ + C ₃) :	33 g
Methan + Aethan	15 g

Versuchsreihe 1604. Einfluß der Schichthöhe auf den Gasumsatz.

In der Versuchsreihe 1603 war gelegentlich die Schichthöhe infolge Herausdestillierens von Anreibeöl bis auf 2/3 der normalen Höhe von 5 m abgesunken, ohne daß eine Verschlechterung des Umsatzes zu erkennen war. Die folgende Versuchsreihe diente unter Zuhilfenahme eines für bestimmte Schichthöhen besonders konstruierten Syntheseofens zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Schichthöhe auf den Umsatz.

Der verwendete Syntheseeofen Nr. 3 unterscheidet sich vom Ofen 2 (Abb.2) nur durch Verwendung eines engeren Syntheseraumes (25 mm l.W.) und durch 3 Austrittsverbindungen des Fallrohres (statt bisher einer), die ein Arbeiten mit 170, 340 oder 510 cm Schichthöhe erleichtern.

Der Versuch wurde mit einem bereits 2400 Stunden im Versuch 1603 betriebenen Katalysator in 5,7 %iger Suspension durchgeführt. Zwecks Einhaltung vergleichbarer Bedingungen wurde das Prinzip des Ölkreislaufes beibehalten.

Zunächst wurde unter Verschuß der beiden Fallrohrableitungen bei 170 und 340 cm Höhe mit 510 cm Schichthöhe gearbeitet, dann die Suspension bis zur Höhe 340 cm abgelassen und mit dieser Schichthöhe gearbeitet u.s.w. Die Gasbelastung des Katalysators wurde über die gesamte Versuchsreihe bei stündlich $6 \frac{1}{10}$ g Fe möglichst konstant gehalten.

Die Ergebnisse sind der Tafel 8 zu entnehmen.

Tafel 8: Einfluß der Schichthöhe (Gasweg) der Suspension auf den Gasumsatz.

Synthesedruck 15 atü, Fl.Ph.Ofen 3, Konzentration der Suspension 5,7 g je 100 ccm.

Schicht- höhe cm	Betr. Stdn.	Mittl. Temp. °C	Synthese- gas l/10g Feu.h	Endgas % CO ₂	CO-Umsatz %
510	2460	273	6,5	55	84
"	2480	276	5,8	56	85
"	2510	274	5,8	58	87
340	2530	277	5,1	59	89
"	2542	275	6,5	55	84
"	2558	278	6,8	55	84
170	2610	276	7,2	55	84
"	2663	279	5,5	59	89
"	2800	278	6,4	56	85
"	2840	278	11,6	50	76
"	2890	278	6,3	56	85
"	2955	275	5,8	56	85

Die Betriebsergebnisse lassen erkennen, daß die Flüssigphasensynthese auch mit geringen Schichthöhen erfolgreich durchführbar ist. Für die Beurteilung der Betriebsbedingungen ist das verhältnismäßig hohe Kontakalter zu berücksichtigen. Entsprechend der hohen Synthesetemperatur ist die Methanbildung etwas höher, es wurden unabhängig von der Schichthöhe 20 - 22 g Methan + Aethan je Norm Synthesegas gebildet.

Anfahr- und Formierungsversuche.

Nach dem besonders mit dem Versuch 1603 sich die Synthese im flüssigen Medium als aussichtsreich selbst für die großtechnische Durchführung erwiesen hatte, nahmen wir sofort in einer Reihe von Versuchen die Klärung des Anfahrproblems in Angriff. Bekanntlich bestehen selbst beim Anfahren des Eisenkatalysators für die Mitteldrucksynthese in der G a s p h a s e noch gewisse Schwierigkeiten, die vorläufig noch dadurch umgangen werden, daß erst unter Normaldruck angefahren (formiert) und ^{anschließend} erst bei möglichst niederen Temperaturen erhöhter Druck angewandt wird.

Ein solcher, bei Normaldruck und Mitteldruck in der Gasphase formierter Katalysator läßt sich ohne weiteres mit gutem Erfolg für die Synthese im flüssigen Medium verwenden, wie der Versuch 1603 zeigte. Diese Anfahrweise wurde angewandt, nachdem die Gasphasenformierung nur unter Normaldruck bei den Versuchen 1601 und 1602 keine vollauf befriedigenden Ergebnisse gebracht hatte.

Das Ziel unserer Versuche war die Auffindung der technisch einfachsten und wirtschaftlichsten Anfahrweise, welches dann erreicht war, wenn es gelang, den Katalysator in der Ölsuspension im Syntheseraum mit dem syntheeigenen Synthesegas bei Synthesetemperatur auf die höchstmögliche Wirksamkeit anzufahren. Wie im folgenden noch beschrieben wird, haben wir dieses Ziel tatsächlich erreichen können.
(vgl. die Versuche 1606 besonders aber 1610 und 1611)

Versuchsreihe 1605: 1. Formierungsversuch im flüssigen Medium

Dieser Versuch diente zur orientierenden Feststellung, ob eine direkte Formierung von frischem, nichtreduziertem Katalysator in der Ölphase unter Druck mit dem Synthesegas überhaupt möglich ist.

Versuchsanordnung: Zur Anwendung gelangte der 3-stufige Kreislaufofen 3, der zu $\frac{2}{3}$ der Höhe (340 cm) mit 230 g Fe in Form von in der Kugelmühle auf 0,1 mm Korngröße feingemahlenem frischem Normalkatalysator (K 214) gefüllt wurde. 56 % (130 g Fe) des Katalysators befanden sich bei diesem Ofen im Steigrohr, 44 % im Fallrohr.

Versuchsverlauf: Der Versuchsverlauf ist der Zahlentafel 9 zu entnehmen. Bei einer verhältnismäßig geringen Synthesegasbelastung von etwa 2 l je 10 g Fe wurde innerhalb von 4-5 Stunden auf 255 - 260° aufgeheizt und die Temperatur in diesem Bereich bis 21 Stunden belassen, ohne daß ein nennenswerter Umsatz zu beobachten war.

Tafel 9: Direkte Inbetriebnahme von suspendiertem Grünkorn
im Synthesegasstrom unter Druck.

Synthesegasdruck 15 atü, Synthesegas 53,5 % CO,
34,5 % H₂, CO₂-haltig. (Versuchsreihe 1605)

Betr. Std.	Temp. °C	Synthese- gas 1/10g u.Std.	Endgas % CO ₂	CO-Umsatz %	Bemerkungen
5	257	2,1	10	9	
21	267	2,3	9	9	
22	276	2,3	11	11	Temperatur erhöht
26	276	4,3	13	15	Gasdurchsatz erhöht
40	276	5,0	23	30	
52	277	2,0	22	28	Gasdurchsatz gesenkt
60	278	1,9	34	48	
90	276	2,3	41	59	
113	276	1,7	52	76	
123	276	3,2	38	54	
150	276	2,5	48	70	

Durch Erhöhung der Temperatur allein nach 22 Stunden stieg der Umsatz nicht, wohl aber nach der Erhöhung des Gasdurchsatzes von 2 auf 4 - 5 1/10 g Fe von 22 - 40 Stunden. Nach anschließender Senkung des Gasdurchsatzes auf die ursprüngliche Höhe von 2 ltr. stieg innerhalb von 60 weiteren Stunden der CO-Umsatz auf einen Höchstwert von 76 %, der jedoch beim Heraufgehen auf 3,2 ltr. Durchsatz wieder auf 54 % abfiel.

Nach 170 Betriebsstunden wurde die Suspension ausgefüllt. Auf der Fritte befanden sich 30 % des Kontaktes in nicht-reduziertem Zustand als zäher noch brauner Griesschlamm. Diese Schlammschicht hat offensichtlich die Gasverteilung behindert. Ihre Bildung hätte nur durch noch feineres Mahlen und durch stark erhöhten Gasdurchsatz verhindert werden können.

Trotz dieser technischen Mängel erbrachte der Versuch die grundsätzliche Möglichkeit, frischen Katalysator unmittelbar in Betrieb zu nehmen. Es erschien uns daher als sehr wahrscheinlich, daß durch diese Anfahrweise in technisch richtiger Durchführung der Katalysator auch in den höchst wirksamen Zustand überführbar sein wird.

Bemerkung über die Mahlbarkeit des Ferrioxyd-katalysators:

Ohne Anwendung eines Aufschlammungsmittels läßt sich der nichtreduzierte, trägerfreie Ferrioxyd-katalysator weder in der Reibschale noch in der Kugelmühle wesentlich unter eine Korngröße von 0,05 mm mahlen, da das Material sich zu Klumpen und Schuppen wieder zusammenballt. Versuche zeigten, daß sich diese Erscheinung weder durch scharfes Nachtrocknen bei 110°, noch durch Mahlen im Vacuum noch durch vollständige Entwässerung bei 1000° (von 13 % auf 0 % H₂O) verhindern oder beeinflussen läßt. Hieraus muß geschlossen werden, daß es sich um eine typische Materialeigenschaft handelt, die unseres Erachtens durch die zur Blättchenbildung neigende hexagonale Struktur des α -Fe₂O₃ bedingt ist. Durch Mahlen in Kogasin als Anreibemittel konnten wir nun diese Schwierigkeit teilweise beheben und nach Anwendung

einer Mahldauer von mehreren Stunden eine genügende Kornfeinheit von unter 0,05 erzielen.

Leicht mahlbar und zu noch größerer Kornfeinheit ist der Katalysator im formierten Zustand, was in Anbetracht der kubischen Kristallstruktur des hauptsächlich als Magnetit vorliegenden formierten Katalysators verständlich erscheint.

Ebenso glauben wir, auch von dem aus Ferrosalzen herstellbaren sogenannten Ferrokontakt eine gute Mahlbarkeit erwarten zu können, da dieser bekanntlich nach dem Trocknen bereits als Grünkorn in kubischer Kristallstruktur, dem $\mu\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anfällt. Mahlversuche mit einem solchen, in der katalytischen Wirksamkeit dem Ferrioxyd-katalysator ähnlichen Ferro-katalysator sind in Vorbereitung.

Versuchsreihe 1606. Formieren im flüssigen Medium mit Synthesegas unter Synthesedruck nach dem Aufheizen im Inertgasstrom auf Synthesetemperatur.

Dieser Versuch unterscheidet sich vom Versuch 1605 grundsätzlich dadurch, daß der Katalysator erst dann und zwar schlagartig mit dem Synthesegas in Berührung gebracht wird, wenn die Synthesetemperatur erreicht ist. Wir beabsichtigten mit dieser Arbeitsweise eine der Reduktionswelle beim Reduzieren des Kobaltkatalysators ähnliche Formierungswelle zu erzeugen.

Inbetriebnahme: In dem Kreislaufofen 2 wurden 1050 g Katalysator (= 700 g Fe, K 214), der in Schwerkogasin in der Kugelmühle auf eine Korngröße von weniger als 0,05 mm gemahlen worden war, zusammen mit 13 Liter Schwerkogasin bei 14 atü mit 140 Normalliter je Stunde Stickstoff innerhalb

von 5 Stunden auf 260° aufgeheizt.

Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Stickstoffstrom schlagartig durch 150 l/Std. CO-reiches Synthesegas unter 16 atü ersetzt. Der Erfolg dieser Arbeitsweise geht aus der Zahlentafel 10 hervor.

Tafel 10: Aufheizen von suspendiertem Grünkorn im Stickstoffstrom und Umstellen auf Synthesegas nach Erreichen der Synthesetemperatur.

Betriebsdruck 16 atü, Synthesegas % : 54 CO₂, 35 H₂

Betr. Stdn.	Temp. °C	Synthesegas 1/10g Fe u. h	Endgas % CO ₂	CO-Umsatz %	Bemerkungen
0 - 5	260	-	-	-	150 l/h N ₂
(5) 0	260	3,5	2	-	Synthesegas
1	262	3,6	14	16	
4	263	4,5	12	11	Temp. erhöht
5	270	4,9	21	27	
6	270	4,9	37	52	
13	270	5,1	51	75	
30	270	4,8	54	80	
48	270	4,6	56	84	
116	270	5,5	56	84	

Bereits 13 Stunden nach der Umstellung auf Synthesegas stieg der CO-Umsatz auf 75 %, wofür beim Versuch 1605 113 Stunden benötigt wurden. Der Höchstumsatz des CO wurde nach 48 Stunden mit 84 % erreicht, der sich bis zum Abschluß des

des Versuchs bei 116 Stunden vollkommen konstant verhielt. Daß ein 90 %iger CO-Umsatz nicht erreicht wurde hängt damit zusammen, daß für diesen und auch einige weitere orientierende Versuche ein nicht voll aktiver Katalysator einer im Eisenkessel hergestellten halbertechnischen Charge K 214 zur Anwendung gelangte.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann der Versuch 1606 als vollkommen gelungener Anfahrversuch angesehen werden. Anstelle von Stickstoff als Rührgas kann selbstverständlich auch jedes andere inerte Gas, wie Restgas oder CO_2 , verwendet werden. Durch Umpumpen des Rührgases durch den Syntheseofen würde sich auch in der Großtechnik der mengenmäßige Bedarf selbst bei hohem Durchsatz in niederen Grenzen halten lassen. Wie der Versuch 1611 im folgenden zeigt, kann bei besonderer Arbeitsweise auf das Aufwirbeln der Suspension mit Inertgas sogar ganz verzichtet werden.

Versuchsreihe 1607: Betrieb eines unter Normaldruck in der Gasphase formierten Katalysators.

Dieser Versuch diente zur Nachprüfung der Versuche 1601 und 1602 unter technisch besseren Bedingungen.

Versuchsanordnung: Verwendet wurde der Kreislaufofen 3, bei welchem der Fallrohr Austritt der 1. Stufe verschlossen wurde.

Der Katalysator (K 214) war zunächst unter Normaldruck in der Gasphase mit CO-reichem, CO_2 -freiem Synthesegas bei 245° auf Höchstaktivität angefahren und anschließend in Gegenwart von Schwerkogasin auf 0,5 mm Korngröße vermahlen

worden. Der Ofen wurde mit der 7,5 % Fe enthaltenden Suspension auf 340 cm Höhe gefüllt und unter Durchleiten von 3 Normalliter Synthesegas bei 15 atü aufgeheizt.

Versuchsverlauf: Vergl. Zahlentafel 11

Bereits 6 Stunden nach dem Aufheizbeginn beim Erreichen einer Temperatur von 252° stieg die Endgaskohlensäure auf 56° und erreichte nach 21 Stunden 61 %. Anschließend wurde die Synthesetemperatur auf 243° gesenkt, ohne daß der Umsatz wesentlich abfiel.

Zahlentafel 11: Betrieb eines unter Normaldruck in der Gasphase formierten Katalysators in der Flüssigphase. Fl.Ph.-Kreislauföfen 3, 340 cm Füllhöhe, Synthesegas % : 4,8 CO₂, 54,4 CO, 33,5 H₂, Betriebsdruck 15 atü.

Betriebs- stunden	Temp. °C	Synthesegas l/10gFe u. h	Endgas % CO ₂	CO-Umsatz %
6	252	3,0	56	85
20	252	4,3	60	91
40	243	2,8	57	86
44	243	1,9	67	97
60	241	3,5	56	85
80-140	244	4,0	60	91
140-175	240	4,5	56	85
- 310	244	4,0	56	85
- 640	252	4,2	55	84
- 900	253	4,0	55	84
- 1350	258	4,0	55	84

Bis 1350 Betriebsstunden mußte die Temperatur allmählich wieder bis 258° erhöht werden, um den CO -Umsatz auf etwa 85 % zu halten.

Ergebnis: Der Versuch zeigte, daß auch ein nur unter Normaldruck in der Gasphase formierter Katalysator für die Flüssigphasensynthese geeignet ist.

Versuchsreihe 1609: Anfahrversuch unter direktem Erhitzen von suspendiertem Grünkorn im Synthesegasstrom. Wiederholung von 1605.

Dieser Versuch stellt im wesentlichen eine Wiederholung der Versuchsreihe 1605 dar, wobei jedoch zur Verhinderung der Sedimentation der Katalysator in Kogasin gemahlen und sorgfältig geschlämmt und der Synthesedruck, beginnend mit 1,7 atü, stufenweise auf 15 atü erhöht wurde.

Versuchsverlauf: Die im Kreislaufofen 2 befindlichen 700 g Fe (= 5 %) als Grünkorn unter 0,05 mm enthaltende Suspension wurde mit einer stündlichen Belastung von 4,5 Liter Synthesegas je 10 g Fe bei 1,7 atü auf 265° aufgeheizt. Dieser geringe Anfangsdruck bewirkt infolge des 9 mal so großen absoluten Gasvolumens eine mehrfach verstärkte aufwirbelnde Bewegung gegenüber der Anwendung von 15 atü Gasdruck bei gleicher Normalliterzahl. Bei einer mittleren Temperatur von 265° und einer stündlichen Synthesegasbelastung von 5 - 6 NL je 10 g Fe wurde innerhalb von 60 Stunden der Druck stufenweise auf 10 atü erhöht. Dabei stieg der CO_2 -gehalt des Endgases ebenfalls stufenweise auf 35 %. Nach 100 Stunden wurden 40 % CO_2 erreicht. Dieser Wert blieb

bei sonst konstanten Bedingungen bis 170 Stunden konstant. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur auf 270° bei 175 Stunden stieg die Endgaskohlensäure auf 50 % bei 7,5 NL Synthesegasbelastung.

Durch Erhöhen des Synthesedruckes auf 15 atü nach 200 Stunden wurden bei einer Belastung von 5 NL Synthesegas 56 % CO_2 im Endgas erreicht, entsprechend einem CO-Umsatz von 85 %, der unter gleichgehaltenen Bedingungen (272° , 5 NL Synthesegas je 10 g Fe je Stunde) bis zum Abschluß des Versuchs bei 380 Stunden gehalten wurde.

Ergebnis: Der Fortschritt gegenüber dem Versuch 1605 besteht darin, daß bei einer verdoppelten Synthesegasbelastung und bei $4 - 5^{\circ}$ niedrigerer Temperatur der maximale CO-Umsatz von 76 auf 85 % gesteigert werden konnte. Damit ist erwiesen, daß auch beim Aufheizen von suspendiertem Grünkorn im Synthesegasstrom eine fast volle Katalysatorwirksamkeit erzielt werden kann, wenn durch genügende Kornfeinheit und genügende absolute Gasströmungsgeschwindigkeit die Sedimentation des Grünkorns verhindert wird.

Versuchsreihe 1610: Formieren im flüssigen Medium mit Synthesegas unter Synthesedruck nach dem Aufheizen im Inertgasstrom auf Synthesetemperatur.

Versuch zur Senkung der Synthesetemperatur nach dem Formieren.

Nachdem mit dem Versuch 1606 die direkte Formierung von suspendiertem Grünkorn durch plötzliche Synthesegaszugabe bei erreichter Synthesetemperatur sich als brauchbare Anfahrweise erwiesen hatte, galt es als nächstes, die noch hohe,

etwa 270° betragende Synthesetemperatur zu senken. Nach dem Versuch 1606 schien es, als ob die Anfahrtemperatur für die Temperatur der anschließenden Syntheseperiode maßgebend wäre. Danach musste zur Erzielung einer niedrigeren Synthesetemperatur auch die Anfahrtemperatur von vornherein niedriger als bisher gewählt werden. Ein solches Vorgehen erwies sich aber als unzweckmäßig, da hierdurch die Formierungsperiode verlängert und der nachgewiesene starke Effekt der plötzlichen Synthesegaszugabe verwischt wird. Wir erhöhten daher bei dem vorliegenden Versuch 1610 die anfangs auf 251° eingestellte Formierungstemperatur sofort auf 262° und anschließend auf 272° , nachdem bei der niedrigen Temperaturstufe keine Umsatzsteigerung mehr eintrat.

Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse dieses Versuches zeigt die Tafel 12.

Versuchsanordnung: Im ^{ofen} Kreislauf 2 wurde eine 5 %ige Suspension von in Kogasin in der Kugelmühle auf 0,05 mm Korngröße gemahlenem, normalem Ferrioxyd-katalysator (K 244) in 500 cm Füllhöhe im Stickstoffstrom von 200 NL/Stunde bei 2 atü, also mit einer absoluten Strömungsgeschwindigkeit von 100 l/Stunde innerhalb von 4,5 Stunden auf 251° aufgeheizt, dann der N_2 -Druck auf 15 atü erhöht und schlagartig auf 230 NL/Std. Synthesegas von 15 atü umgestellt.

Die Endgas- CO_2 erreichte dabei nur 10 % und erhöhte sich nach 3 weiteren Stunden nicht,

Durch Erhöhen der Temperatur nach 3 Stunden auf 262° stieg die Endgas- CO_2 auf 21 % und stieg bis zur 16. Betriebsstunde auf 29 %, um über 5 weitere Stunden konstant zu bleiben.

Daher wurde mit 21 Stunden die Temperatur auf 272° erhöht,

wodurch bei immer gleichgehaltener Synthesegasbelastung von 6 l/10 g je Stunde die Endgas-CO₂ innerhalb von 7 Stunden auf 50 % und innerhalb weiterer 22 Stunden auf 58 % anstieg.

Bei gleichbleibender Gasbelastung konnte nun unter Beibehaltung eines durchschnittlichen CO-Umsatzes von 88 - 90 % (58-61 % CO₂) die Synthesetemperatur bis 425 Betriebsstunden stufenweise von 272° auf 255° also um 17° gesenkt werden.

Tafel 12: Versuchsreihe 1610. Aufheizen von suspendiertem Grünkorn und Umstellen auf Synthesegas nach Erreichen der Synthesetemperatur.

Betriebsdruck 15 atü, Synthesegas % : 5,5 CO₂, 55 CO, 34 H₂

Betr. Stdn.	Temp. °C	Synthesegas 1/10g Fe u. h	Endgas % CO ₂	CO-Umsatz %	Bemerkungen
0 - 4,5	253	-	-	-	200 l/h N ₂
(4,5) 0	253	5,4	10	8	
5	259	5,4	20	23	
15	261	5,5	28	36	
21	261	5,7	29	37	
28	271	6,0	50	73	Temp. erhöht
50	272	6,0	58	88	Formierung beendet
80	269	6,0	58	88	Temp. gesenkt
100	263	6,0	57	86	" "
150	260	6,0	57	86	" "
200	255	6,0	57	86	" "
350	256	6,2	60	90	" "
365	249	6,2	57	86	" "
420	254	6,2	58	88	
430-530	247	6,2	50	92	Versuch mit "Wassergas" 45 % CO, 41 % H ₂

Ergebnis: Durch den Versuch, eine Formierung schon bei 253° zu erreichen und durch das stufenweise Ansteigen auf 271° erst innerhalb 28 Stunden wurde die Formierung verzögert. Der volle Umsatz wurde erst nach einer Formierungsdauer von 50 Stunden erreicht. Im Gegensatz hierzu erscheint beim Versuch 1606 durch die schon nach 5 Stunden erfolgte Einstellung der wahrscheinlich optimalen Formierungstemperatur von 270° die Formierung bereits nach 30 Stunden abgeschlossen. Die Tatsache des höheren CO-Umsatzes von 87 - 90 % beim Versuch 1610 gegenüber einem solchen von nur 84 % beim Versuch 1606 ist auf die Verwendung eines besseren Katalysators (K 244) zurückzuführen. Das bemerkenswerteste Ergebnis des vorliegenden Versuches ist jedoch der Nachweis, daß man trotz hoher Formierungstemperatur die eigentliche Synthesetemperatur um rund 17° senken kann.

Versuch mit Wassergas: Der von 430 - 530 Stunden durchgeführte Versuch mit einem Gasgemisch wassergasähnlicher Zusammensetzung, das jedoch noch etwas zuviel CO enthielt, wurde im Hinblick auf die leichtere Zugänglichkeit von normalem Wassergas für eine etwaige Erstellung einer großtechnischen Versuchsanlage durchgeführt.

Bei Einhaltung eines 92 %igen CO-Umsatzes konnte die Temperatur auf 247° gesenkt werden. Der mittels Gasanalysen verfolgte Reaktionsverlauf ergab gegenüber dem CO-reichen Synthesegas eine erhöhte Methanbildung und eine verminderte Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, was auf den nunmehr höheren Wasserstoffgehalt des Synthesegases sowie auf den vermutlich zu hohen Synthesedruck zurückzuführen ist. Im folgenden sind die Analysen des Ausgangs- und End-

gases wiedergegeben:

		CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	O ₂ zahl
Wassergas	%	6,1	0,0	0,2	45,4	40,6	0,5	7,2	-
Endgas	%	49,7	2,0	0,0	6,6	16,7	11,8	13,2	1,6
50 % Kontraktion		24,8	1,0		3,3	8,4	5,9	6,1	
Veränderung		+ 18,7	+1,0		-42,1	-32,2	+5,4		

CO-Verbrauch für (CH₂)-Bildung 23,4 % entspricht 146 g/Ncbm

Gesamt CO:H₂-Verbrauchsverhältnis = 42,1 : 32,2 = 1,3 : 1

CO:H₂-Verbrauchsverhältnis für (CH₂) + H₂O = 23,4 : 32,2 = 1,44

% CO-Umsatz zu CO₂ = 18,7

% CO-Umsatz zu H₂O = 42,1 - 37,4 = 4,7 % = 37,5 g/Ncbm

% H₂-Umsatz zu H₂O = 4,7 %

% H₂-Umsatz zu CH₂ 32,2 - 4,7 = 27,5 %

CO : H₂-Verbrauchsverhältnis für (CH₂) allein 23,4:27,5=1:1,18

CO-Umsatz = 42,1 : 45,4 = 92,7 %

Das umgesetzte CO wurde wie folgt verbraucht:

23,4/42,1 = 55,6 % für die (CH₂)-Bildung

18,7/42,1 = 44,4 % für die CO₂-Bildung

Methan + Aethan entstanden unter Berücksichtigung eines höheren Sättigungsgrades der Flüssigprodukte schätzungsweise 20 g/Ncbm gegenüber nur 10-15 g beim Arbeiten mit CO-reichem Gas.

Ganz ähnliche Verbrauchsverhältnisse wurden bei einem gleichzeitig unter demselben Synthesedruck und mit demselben Wassergas durchgeführten Gasphasensyntheseversuch festgestellt.

Aufgrund einer aus den Erfahrungen der Normaldruck- und Mitteldrucksynthese, mittels verschiedenster Gasgemische

von uns für Eisenkatalysatoren aufgestellten Arbeitshypothese, nach welcher einerseits für die Erzielung eines hohen CO-Umsatzes andererseits für die Vermeidung unerwünschter Ab-sättigung und Methanbildung der absolute Partialdruck des Wasserstoffs im Endgas 0,5 ata nicht unterschreiten und 2 ata nicht übersteigen soll, glauben wir für den vorstehend beschriebenen Wassergasversuch annehmen zu können, daß niedrigere, etwa zwischen 2 und 5 atü liegende Synthesedrucke geeigneter sind als der angewandte Druck von 15 atü. Versuche zur Erprobung dieser Arbeitshypothese, die neue Anhaltspunkte für eine erfolgreiche Verwendung von wasserstoffreichen Synthesegasen liefert, sind in Vorbereitung. Inzwischen machten wir die genannte Arbeitshypothese vorsorglich zum Gegenstand einer Patentanmeldung (St 60 285 IVd/12o vom 9.12.1940)

Versuchsreihe 1611. Formierungsversuch von suspendiertem Grünkorn durch Einführung des frischen Katalysators nach dem Aufheizen des Anreibeöles unter Verwendung eines größeren Syntheseofens mit stehender Flüssigkeitssäule.

Unter Ausnutzung der mit den beschriebenen Flüssigphasenversuchen (1601 - 1610) gemachten Erfahrungen konstruierten wir nunmehr einen größer dimensionierten Syntheseofen, der als Vorstufe für einen großtechnischen gedacht war.

Ofenkonstruktion: Fl.Ph.-Ofen 4

Der Versuch 1603 hatte gezeigt, daß anstelle einer durch Fallrohre umlaufenden Ölphase mit dem gleichen Erfolg auch die stehende Ölsäule angewandt werden kann. Es musste nur

durch ein geeignetes Kühlsystem die starke Wärmestauung in der unteren Reaktionszone verhindert werden.

Der in Abb.4 dargestellte Fl.Ph.-Ofen 4 trägt dieser Erkenntnis Rechnung. Er besteht aus einem 6 m hohen zylindrischen Reaktionsraum (1) von 200 mm Durchmesser und einem aus 4 zylindrischen Tauchrohren (2) von 48 mm Durchmesser und dem Dampfsammler (3) bestehenden Kühlsystem. Die Tauchrohre sind nach Art der Tauchkühler ausgebildet, indem das Kühlwasser durch die in den Tauchrohren konzentrisch angeordneten oben und unten offenen Fallrohre (4) nach unten strömt und nach teilweiser Verdampfung im Ringraum zwischen Fallrohr und Tauchrohr nach oben gerissen wird.

Im Gegensatz zum großtechnischen Ofen erübrigt sich bei der vorliegenden Konstruktion eine laufende, automatische Speisewasserzuführung und Dampfentnahme am Dampfsammler, da bei dem vorgesehenen maximalen Synthesegasdurchsatz von 10 cbm/Std. die Reaktionswärme durch mehr oder weniger starke Wärmeisolierung des Dampfsammlers von diesem restlos abgestrahlt werden kann.

Das Synthesegas wird durch die im Boden (5) befindliche keramische Fritte (6), (Filterplatte aus Aerolith von der Schumacher'schen Fabrik, Bietigheim) in feinen ca. 1 - 2 mm großen Bläschen in den Reaktionsraum eingeführt und verlässt diesen als umgesetztes Endgas durch das Ableitungsrohr (7). Dieses besitzt eine mit wassergekühltem Kühler (8) versehene Abzweigung zur Auskühlung von mitgerissenem Anreibeöl, das in den Reaktionsraum zurückfließt. In dem Druckkühler (9) werden die flüssigen Syntheseprodukte ausgekühlt und sammeln sich in der Vorlage (10). Das ölfreie und nahezu benzinfreie

Restgas wird nach der Entspannung der Aktivkohlenanlage für die restliche Benzin- und die Gasolgewinnung zugeführt. Das Druckgefäß (11) dient zum Einschleusen von Katalysatorbrei oder von Anreibeöl. Durch das Rohr (12) wird der Ofen ohne Öffnen entleert. Die Temperaturkontrolle erfolgt mittels Thermoelementen (14), die über den Reaktionsraum so verteilt sind, daß die Temperaturen beim Gaseintritt in halber Schichthöhe (am inneren Ofenmantel, am äußeren Tauchrohrmantel und in der Suspension in weitester Entfernung von Ofen- und Tauchrohrmantel) und am oberen Ende der Flüssigkeitssäule genau verfolgt werden können.

Der Wasserdampfdruck des Tauchkühlsystems wird am Manometer (15) gemessen und erlaubt bekanntlich eine sehr genaue Temperaturberechnung. Die Aufheizung des Syntheseraumes erfolgt einfacherweise wie bei den früheren kleinen Syntheseöfen mittels einer aus dem eutektischen Gemisch von Diphenyloxyd und Diphenyl bestehenden Heizflüssigkeit, die im Heizsystem (16) durch einen gasbeheizten Heizkörper, einen um den Syntheseraum gelegten Heizmantel, einen Ausgleichstopf und ein Fallrohr nach dem Thermosiphonprinzip umläuft. Zur einfacheren Durchführung der Thermoelemente in den Syntheseraum ist der Heizmantel in halber Höhe unterbrochen, wobei die beiden Mantelhälften durch 4 Rohrbogen miteinander verbunden sind.

Einen Schnitt durch den Syntheseraum in der Höhe dieser Thermoelemente und die Anordnung der Thermoelemente zeigt die Abb. 4a, aus welcher auch die Anordnung der 4 Tauchrohre mit dem inneren Fallrohren zu ersehen ist.

Zur Überprüfung des Flüssigkeitsstandes im Syntheseraum

dienen 3 in verschiedener Tiefe eintauchende Proberöhrchen, von welchen eines (17) in der Abb. 4 wiedergegeben ist.

Ergänzend ist noch zu bemerken, daß das für diesen Ofen verwendete Heizsystem nur eine zeitsparende Notlösung darstellt, da uns kein Dampfkessel für die Erzeugung von 50 atü Dampf zur Verfügung stand. Für die großtechnische Ofenkonstruktion ist dagegen Aufheizung mit hochgespanntem Wasserdampf unter Verwendung eines 50 atü Dampfkessels vorgesehen, was keine besonderen Heizleitungen im Syntheseofen erfordert, sondern durch Verwendung eines Dampfsammlers mit doppeltem Rohrboden in einfacher Weise erreicht wird.

Versuchsverlauf: Anfahrperiode (vgl. Tafel 13)

Ein 9,2 kg Fe enthaltender Normalkatalysator (K 250), der in Gegenwart von 30 Liter Schwergas in der Kugelmühle auf 0,05 mm Korngröße gemahlen worden war, wurde, nachdem der bereits 80 Liter Schwergas enthaltende Syntheseofen auf 265° aufgeheizt war, durch den Fülltopf (11) in den Syntheseofen eingeschleust. Während des Einschleusens des Katalysatorschlammes wurde unter Normaldruck ein lebhafter Stickstoffstrom durch die Flüssigkeitssäule geblasen. Die Temperatur des Ofens sank durch das Einfüllen auf 245°. Nach einer Stunde waren 255° erreicht.

Bei dieser Temperatur erfolgte die Umstellung auf 5000 NL/Std. Synthesegas (CO-reich, CO₂-haltig) von 10 atü. Nach weiteren 7 Stunden war die Formierungstemperatur von 270° erreicht. Bereits 10 Stunden nach Erreichen der Formierungstemperatur war die Endgas-CO₂ auf 61 % gestiegen bei einer stündlichen Gasbelastung von 7 NL je 10 g Fe. Nach weiteren 5 Stunden

(23. Betriebsstunde) wurde die Formierung als beendet angesehen und die Temperatur gesenkt.

Syntheseperiode: (vgl. Tafel 13)

Die erste Syntheseperiode von 23 - 83 Stunden diente zur Ermittlung der niedrigsten Synthesetemperatur bei gleichgehaltenem Gasdurchsatz von etwa 5 l/10 g Fe. Zu diesem Zwecke wurde die Temperatur stufenweise von 272° auf 246° gesenkt, wobei der CO-Umsatz auf 90 % gehalten werden konnte. Die Raumgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 50.

Tafel 13: Formierungs- und Syntheserversuch 1611 im Ofen 4. Einfüllen des frischen Katalysators nach dem Aufheizen. Stehende Flüssigkeitssäule.

Synthesedruck 10 atü. Suspension ca. 9 % Fe.

Temperatur im			Syntheseraum		Synth. gas NL/10 u. h	R.G. ^{x)} l/l u. h	End- CO ₂ %	CO-Um- satz %	Schicht- höhe cm
0 _C unten	0 _C mitte	0 _C oben	Wasserdampf Druck	0 _C					
263	266	264	54	267,5	7,0	67	28	45	500
266	272	267	55,5	269,5	7,0	67	51	76	500
267	272	268	56	270	7,0	67	61	92	490
266	272	268	55	269	6,8	65	63	95	490
251	258	256	46	257	5,3	52	60	91	470
250	258	256	44	255	4,9	49	61	92	460
245	252	246	41	251	4,8	48	61	92	450
241	246	242	38,5	246,5	4,8	49	59	89	440
241	246	241	38,0	246	4,8	50	59	89	430
243	244	244	38,5	246,5	5,8	58	59,5	90	480
252	253	253	44	255	10,3	122	62	93	430
256	257	256	46,5	258	10,5	140	60	91	360
253	254	253	44	255	10,5	150	64	95	320
250	251	251	41,5	251	10,5	176	59	89,5	280

x) Raumgeschwindigkeit, bezogen auf den vom flüssigen Medium eingenommenen Raum, ändert sich sowohl mit der Gasbelastung, als auch mit der Volumenabnahme des flüssigen Mediums infolge Überdestillierens.

Einfluß der Raumgeschwindigkeit.

In der 2. Syntheseperiode (von 83 - 143 Stunden) wurde die höchstmögliche Raumgeschwindigkeit ermittelt. Hierfür wurde die stündliche Synthesegasbelastung von 5 auf 10,5 l/10 g Fe heraufgesetzt. Zunächst musste die Temperatur um einige Grade erhöht werden, um den vollen Gasumsatz einzuleiten. Dieser führte alsdann infolge der um 100 % vermehrten freien Reaktionswärme zu einer selbsttätigen weiteren Erhöhung der Temperatur bis 257°, die dann langsam durch starkes Drosseln der Umlaufheizung allmählich auf 251° gesenkt wurde. Noch bei 254° lag der CO-Umsatz bei 95 %.

Die stündliche Raumgeschwindigkeit des Synthesegases stieg in dieser Versuchsperiode von 58 über 122 bis auf 176 Liter Synthesegas je Liter Katalysatorraum. Dieser laufende Anstieg trotz gleichgehaltener Kontaktbelastung erklärt sich aus der dauernden Abnahme des Flüssigkeitsvolumens, da der Rückflußkühler bei dem hohen Gasdurchsatz nicht mehr ausreichte.

Ergebnisse.

a) Raumgeschwindigkeit, Schichthöhe, Kontaktgehalt.

Die hierdurch gegen Ende der Versuchsperiode sich einstellen-
den Betriebsbedingungen sind für die Beurteilung der Leistungs-
fähigkeit der Flüssigphasensynthese sehr aufschlußreich. Sie
zeigen, daß mit einer ca. 16 %igen ^{Fe-}Suspension bei nur 280 cm
Schichthöhe und einer R.G. von über 170 bei 251° ein voller
Gasumsatz erzielbar ist.

Diese Raumgeschwindigkeit liegt in der Höhe einer überdurchschnittlichen Raumgeschwindigkeit bei des Gasphasensynthese am Eisenkontakt und doppelt so hoch wie diejenige der 2-stufigen Kobalt-Normaldruck-Synthese des Großbetriebs.

Der noch gute Umsatz bei der geringen Schichthöhe von 280 cm steht in Übereinstimmung mit dem Schichthöhenversuch aus 1603. Praktischerweise wird man jedoch in der Großtechnik größere Schichthöhen wählen.

b) Ausbeuten und Gasumsatz

An Flüssigprodukten + Gasol wurden je Ncbm Reingas 160 g erhalten. Methan wurde, wie aus den Analysen hervorgeht, bedeutend weniger gebildet als bei den bisherigen Versuchen mit engrohrigen Öfen.

Gasanalysen:

	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	C _{zahl}
Synthesegas %	5,3	0,0	0,0	53,2	34,2	0,8	6,5	-
Endgas %	59,0	2,8	0,0	9,8	11,2	5,0	12,2	2,3
B.50,5 Kontr. auf Synth.Gas berechnet:	29,2	1,4	0,0	4,9	5,5	2,5	6,2	
Veränderung	+23,9	+1,4		-48,3	-28,7	+1,7		

CO-Verbrauch für (CH₂) 24,4 % = 153 g/Ncbm Synthesegas

= 176 g/Ncbm CO + H₂

CH₄-KW-stoffe (C_{1,1}) 1,7 - 1 = 0,7 % = 5 g/Ncbm Synth.Gas

= 5,7 g/Ncbm CO + H₂

CO-Umsatz 48,3 : 53,2 = 91 %

Praktische Ausbeute: g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$

Flüssigprodukte	128
-----------------	-----

Gasol	32
-------	----

Methan $\text{C}_{1,1}$	6
-------------------------	---

Insgesamt	166, berechnet 176
-----------	--------------------

Der fehlende Rest von 10 g verteilt sich auf die nicht erfassten über 300° siedenden flüssigen und festen Anteile.

Auf geringe Methanbildung weist ferner auch das geringe CO:H_2 Verbrauchsverhältnis für die (CH_2) -Bildung von $24,4 : 28,2 = 1 : 1,15$ sowie besonders die auffallend hohe C-Zahl von 2,3 des Endgases.

c) Gasverteilung

Das Aussehen der Gasverteilerfritte, die nach den Versuchunterbrechungen bei 83 und 143 Betriebsstunden ausgebaut worden war, bestätigte den schon im Versuch 1603 gemachten Befund, daß feingelochte Verteilerflächen wahrscheinlich anstelle von Fritten verwendet werden können. Nach 83 Betriebsstunden war nämlich die Frittenoberfläche zu 80 % mit einer 2 cm hohen zähen Kontaktschlammsschicht bedeckt, während nur 20 % für den Gaszutritt freigelegt hatten. Noch auffallender war das Aussehen der Fritte nach 143 Betriebsstunden. Hier war die ganze Frittenfläche, trotz des hohen Gasdurchsatzes, mit einer 1 cm starken, zähen Schlammsschicht bedeckt, die in gleichmäßiger Verteilung über die ganze Fläche mehrere hundert kraterähnliche Durchblasungsstellen enthielt.

Tafel 15

Tabellarische Übersicht der Flüssigphasenversuche 1036, 1601 - 1605 bis Mitte März 1941

Versuchs Nr.	Zweck	Apparatur	Formierung	Temp. °C	Druck atü	Belastung 1/10g Fe	stündl. Raumgeschwindigkeit	Umsatz % CO ₂	Besondere Bemerkungen	Beurteilung
1036 18.-19.6. 20.6.38	Feststellen, ob überhaupt Umsatz in Flüssigphase.	Rührautoklav Gasweg nur 12 cm	Mit CO-reichem Gas. 1. Normaldruck- 2. Druckformierung in Gasphase	260°-300°	10-17	1,3-2,7	15 - 23	35-45	Vers. mit ruh. und ström. Gas. Viel CH ₄ KW, wenig skw. Prod. sehr gesättigt, 12 %ige Suspension, nur 36 Stdn. Betr.-dauer	Umsatz in Fl.-Phase vorhanden Apparatur ungeeignet
1601 18.-19.6. 1940	1. Versuch für Erzielung von vollem Umsatz	Kreislauföfen Fl. Ph. 1. Direkte Heizung mit 3 Ringbrennern 500 cm Gasweg, Fritte.	Nur bei Normaldruck i. d. Gasphase K 214	250°-500° überhitzt	5-13	5-1	60 - 10	43-7	Überhitzung durch direkte Heizung, ab 7. Stdn. Steigrohr verstopft. Fallrohr immer frei.	Direkte Heizung vollkommen ungeeignet.
1602 4.7.-9.7. 1940 128 Stdn.	2. Versuch zur Erzielung von vollem Umsatz	Kreislauföfen Fl. Ph. 1., auf indirekte Beheizung mit Verbr.-gasen umgebaut, Heizkörper extra, 500 cm Gasweg, Fritte.	Nur bei Normaldruck i. d. Gasphase	260°-290°	12-15	1,5 - 2	15 - 20	30-55 Durchschn. 45 %	Nach sehr hoher Synthesetemp. ungenügender Umsatz.	Zu starke Abkühlung der Suspension im Fallrohr (-50°). Steigrohr ø mit 25 mm zu eng.
1603 14.8.40 b. 11.3.41 3569 Stdn.	3. Versuch zur Erzielung von vollk. Umsatz, Konzentration, Ausbeuten, Dauer- und Einfluß von Druck, Gasverhältnis, Kreislauf oder ruh. Säule?	Kreislauföfen 2 Diphenyloxid-Diphenyl 8:1 - Heizung. Steigrohr ø 50 mm Höhe 5000 mm	Bei Normaldruck und Mitteldruck in der Gasphase K. 214	245°-280° mittel 260°	10-15	4 - 6	40 - 70 Durchschn. 50	56-60 Durchschn. 57 %	Umsatz gut. Mit und ohne Kreislauf gearbeitet, wenig Einfluß, Druck etwas Einfl. Starke Viscositätszunahme durch Paraffin und G.	Anordnung geeignet, Kreislauf sowie feinste Gasverteilung nicht sehr wesentlich.
1604 28.1.-2.3. 1941 2978 Stdn.	Einfluß der Schichthöhe auf den Umsatz	Kreislauföfen 3-stufig, Schichthöhe 510 cm " 340 cm " 170 cm	Alter Kontakt aus 1603 (2400 Stunden alt)	275°-280°	15	5 - 7	30 - 50	54-58	Umsatz in Anbetracht des Kontaktes gut	Auch kurzer Gasweg geeignet
1605 6.3.-17.3. 1941	Formierungsversuch im flüssigen Medium	Kreislauföfen 3-stufig, 340 cm Schichthöhe, Fritte.	Direktes Erhitzen von Grünkornusp. im CO-reichen Synth Gasstrom unter Druck, K 214	260°-277°	15	2 - 5 mittel 3	25	40-52	Schlagartig erhöhter Durchsatz günstig. Vielleicht wegen besserer Aufwirbelung. Anfahrtdauer 110 Stunden.	Ergebnis mäßig, Kontakt wird durch zu langes Verweilen vor der Synthesearbeit zu sehr geschädigt.

Tafel 15 (Fortsetzung)

Tabellarische Übersicht der Flüssigphasenversuche 1606 - 1611 bis Ende Juli 1941

Versuchs Nr.	Zweck	Apparatur	Formierung	Temp. °C	Druck atü	Belastung stündl. 1/10g Fe	Belastung stündl. Raumgeschwindigkeit	Umsatz % CO ₂	Umsatz % CO	Besondere Bemerkungen	Beurteilung
1606 19.-24.3. 1941 116 Stdn.	Formierung im flüssigen Medium	Kreislauföfen 2 500 cm Schicht- höhe	Grünkorn-Susp. im N ₂ -Strom erhitzen, dann Synth.gas K 214	260°- 271°	15	4,7	25 - 30	52-56	82-84%	Hohe Anfahrtemp. beim Umstellen auf Synth.-Gas günstig, Anfahrtdauer 20 Stdn.	Ergebnis besser als bei 1605, fast gut. Nach- teil hohe Temp.
1607 24.3.-22.5. 1941 1333 Stdn.	Normaldruck for- mieren in Gas- phase. Wieder- holung von 1601 und 1602 im bes- seren Ofen	Kreislauföfen 3 340 cm Schicht- höhe	Gasphase-Nor- maldruck for- miert, dann in Kog. gemahlen K 214	245°- 262°	15	4 - 5	35 - 40	55-60	86-90%		sehr gut, besser als 1606, niedere Temperatur
1608 26.3.-2.4. 1941 111 Stunden	Formieren im flüssigen Medium Wiederholung von 1605	Kreislauföfen 2 500 cm Schicht- höhe	Direktes Er- hitzen von Grün- korn K 214 in Susp. im Synth- Gasstrom	260°- 270°	15	3 - 4	20	10-20	30-40%	Sedimentation, Gas- kreislauf und Gas- verteilung.	Versuch mäßig- gen
1609 7.-24.4. 1941 380 Stdn.	Formieren im flüss. Medium, Wiederholung von 1608 mit beson- ders sorgfältig geschlämmten Grünkorn	Kreislauföfen 2 500 cm Schicht- höhe	Wie 1608 aber stufenweiser Druckanstieg	265°- 275°	1-15	5-8	35 - 45	40-56	70-86%	Stufenweiser Druck, erhöht ab 1 atü. für hohe Rührge- schwindigkeit.	Ergebnis mittel- mäßig
1610 5.5.-31.5. 1941	Formieren im flüss. Medium, Wiederholung von 1606 statt K 214, K 244	Kreislauföfen 2 500 cm Schicht- höhe	Wie 1606 K 244	255°- 247°	15	6	40	57-58	87-89%	Temp. Senkung nach dem Anfahren. Was- sergasversuch 430- 530 Stunden	Ergebnis günstig, Wassergas weniger geeignet.
1611 27.5.-14.7. 1941	Größerer Ofen. Stehende Fl.-Säule Formierung, Temp.- Senkung, Gasbe- lastung, Temp.- Ausgleich.	Fl.Ph.Ofen 4 Stehende flüssig- keits Säule, Tauch- kühler 130°C, Kon- taktarm, Gasein- tritt durch Fritte	Aufheizen des Säulefüllten Ofens. Bei For- mierungstemp. gemahlene Grünkornkontakt einschleusen. Kurz N ₂ -Spülung, sofort Synth.Gas	245°- 271°	10	5 - 11 mittel 5 u. 10	60 u. 120	59-64	89-95%	Stärkere Rückfluß- kühlung erforder- lich, zuviel Destil- lat. Fritte wird nur teilweise aus- genutzt.	Ergebnis sehr günstig. Ein- faches For- mieren. Niedere Synthesetemp- eratur, hohe Raum- geschwindigkeit, guter Temperatur- ausgleich.

Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht wurde die Entwicklung unserer seit dem 20. Juni 1938 begonnenen Versuche über die Kohlenoxydhydrierung mit im flüssigen Medium suspendiertem Eisenkatalysator beschrieben.

Der Zweck der Durchführung der Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium besteht in erster Linie in der Vermeidung der bei der Gasphasensynthese auftretenden Verstopfungsgefahr des Reaktionsraumes, weiterhin in der Vereinfachung und damit Verbilligung der Syntheseofenkonstruktion sowie der Mechanisierung der Ofenbeschickung und Entleerung.

Die angewandten Versuchsbedingungen und damit erzielten Ergebnisse, die in der Zahlentafel 15 zusammengefasst sind, lassen folgende Beurteilung zu:

I. Katalysator und Anreibeöl

- 1) Die Verwendung von im flüssigen Medium suspendiertem Eisenkatalysator führt zu brauchbaren Ergebnissen. (Versuche mit festangordnetem Katalysator wurden nicht durchgeführt)
- 2) Nach den bisherigen Ergebnissen sind Katalysatorkonzentrationen bis zu 18 g Kontaktmetall je 100 ccm Suspension verwendbar.
- 3) Die Korngröße des Katalysators soll 0,05 mm nicht übersteigen, damit die Schwebefähigkeit erhalten bleibt.
- 4) Die Mahlung des Katalysators erfolgt vorteilhaft in Gegenwart der Anreibeflüssigkeit. Nur auf diese Weise

wird beim Grünkorn eine genügende Kornfeinheit erzielt.

5) Als Anreibe flüssigkeit können synthetische Kohlenwasserstoffe sowohl vom Eisen- als auch vom Kobaltkatalysator verwendet werden.

6) Die Siedelage des zu verwendenden Anreibeöles richtet sich nach den Betriebsbedingungen der Flüssigphasensynthese. Für Drucke von 10 - 20 atü und Temperaturen von 245 - 270° soll der Siedebeginn des Anreibeöles nicht unter 270°/760 Torr. liegen.

II. Formierung und Inbetriebnahme

- 1) Katalysatoren, die in der Gasphase unter Normaldruck oder in der Gasphase unter normalem und anschließend unter erhöhtem Druck formiert worden sind, können ohne besondere Maßnahmen unmittelbar in der Flüssigphase bei niedriger Synthesetemperatur betrieben werden.
- 2) Für die direkte Formierung des frischen Katalysators im flüssigen Medium mittels Synthesegas wurden technisch brauchbare Verfahren entwickelt, wonach der Katalysator erst nach Erreichen der Formierungstemperatur mit dem Synthesegas in Berührung gebracht wird.
- 3) Hiernach wird entweder der im flüssigen Medium suspendierte Katalysator unter Aufwirbelung mittels eines Inertgasstromes erst aufgeheizt und bei Erreichen der Formierungstemperatur schlagartig mit Synthesegas unter Synthesedruck betrieben.

- 4) Oder der in wenig Öl suspendierte Katalysator wird nach dem Aufheizen der Hauptmenge des Anreibeöles im Syntheseofen auf Formierungstemperatur in diesen eingeschleust und sofort mit Synthesegas betrieben.
- 5) Das von uns hiermit ausgearbeitete Verfahren der direkten und schnellen Druckformierung mit Synthesegas stellt einen bedeutenden Fortschritt gegenüber bisherigen Erfahrungen bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase dar.
- 6) Die Formierungstemperatur liegt 20 - 25° ^{der} über Temperatur der anschließenden Syntheseperiode.

III. Synthesebedingungen und -ergebnisse

- 1) Die Höhe der Flüssigkeitssäule im Syntheseraum kann bei guter Gasverteilung bis auf 2 Meter vermindert werden, ohne daß der Gasumsatz nachläßt. Aus ofenbautechnischen Gründen ist eine Schichthöhe von mindestens 5 Meter vorteilhaft.
- 2) Es wurden Versuche mit umlaufendem und mit ruhendem Medium durchgeführt. Beide Verfahrensarten haben sich bewährt.
- 3) Die Abführung der Reaktionswärme erfolgt bei umlaufendem Medium vorteilhaft durch Wärmeaustauscher am Fallrohr, bei ruhendem Medium durch Kühlung von innen, z.B. mittels Tauchkühler, die mit einem Dampfsammler verbunden sind.

- 4) Die Synthesetemperatur liegt mit $243 - 265^{\circ}$ nicht höher als bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase.
- 5) Die stündliche Synthesegasbelastung liegt etwa doppelt so hoch wie bei der Gasphasensynthese, sie kann bis 10 NL je 10 g Kontaktmetall gesteigert werden.
- 6) Die stündliche Raumgeschwindigkeit betrug bei Versuchen mit geringer Fe-Konzentration rund 50 NL je Liter Syntheseraum, bei höherem Fe-Gehalt im Mittel 120. In einem kurzen Versuch konnte sie auf 170 gesteigert werden.
- 7) Der Kohlenoxydumsatz liegt bei 88 - 97 %.
- 8) Der Reaktionsverlauf der Gasaufarbeitung ist praktisch derselbe wie bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase, die Methanbildung ist bei gleicher Temperatur unter Anwendung des gleichen Katalysators jedoch geringer als in der Gasphasensynthese.
- 9) Die Laufzeit des Katalysators beläuft sich nach den bisherigen Ergebnissen mindestens auf 4000 Stunden. Die zur Erhaltung des Umsatzes erforderliche Temperaturerhöhung beträgt ungünstigstenfalls $0,9^{\circ}$ je 100 Betriebsstunden.
- 10) $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnis im Synthesegas:
Das für die Gasphasenmitteldrucksynthese bewährte Verhältnis von 1,6 Vol. CO auf 1 Vol. H_2 erwies sich auch in der Flüssigphasensynthese als besonders geeignet. Aber auch mit 1,1 CO : 1 H_2 wurden noch brauchbare Ergebnisse erzielt.

- 11) Zur Regelung des Flüssigkeitsstandes im Syntheseraum muß mitgerissenes Anreiböl aus dem Restgas ausgekühlt und zurückgeführt werden.
- 12) Die Entfernung des in der Suspension angesammelten festen Paraffins wird durch Druckfiltration erreicht, wofür der Synthesedruck ausgenutzt werden kann.

IV. Ausbeute und Beschaffenheit der Syntheseprodukte

- 1) Die Ausbeute an festen und flüssigen Gesamtprodukten beträgt bei 90 %igem CO-Umsatz im Mittel 158 g je Ncbm angewandtes CO + H₂.
- 2) Die Zusammensetzung der Syntheseprodukte nach der Siedelage unterscheidet sich von derjenigen der Gasphasensyntheseprodukte (unter Zugrundelegung des trägerfreien Normalkatalysators) durch erhöhten Anteil der Flüssigprodukte auf Kosten einer stark verringerten Methanbildung.
- 3) Der Olefingehalt der zwischen 30 und 280° siedenden Gesamtprodukte beträgt etwa 45 %, der Fraktion 30 - 150° 60 %.
- 4) Die motorischen Eigenschaften der Benzinfraktionen entsprechen ganz denjenigen der Gasphasensynthese. Z.B. Benzin 30 - 150° 74 OZ, Benzin 30 - 190° 67 OZ.
- 5) Die Flüssigprodukte enthalten bis zu mehreren Prozent sauerstoffhaltige Verbindungen, hauptsächlich Alkohole.)

Schlußbetrachtung

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Versuche hat sich die Flüssigphasensynthese als eine brauchbare Durchführungsform der Mitteldrucksynthese am Eisenkatalysator erwiesen. Die in sie gesetzten Erwartungen wurden in jeder Weise erfüllt und in wesentlichen Punkten teilweise übertroffen. Die im kleintechnischen Maßstab bearbeiteten Fragen der technischen Durchführung der Flüssigphasensynthese konnten soweit gelöst werden, daß wir aufgrund der Ergebnisse die Durchführung in einer großtechnischen Anlage glauben rechtfertigen zu können.

Treibstoffwerk „Rheinpreußen“
Abt. Versuchsanlage

R. A. Hermann