

1448

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren

X. Mitteilung

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
<u>Übersicht</u> über die Versuche	2 - 55
<u>Zusammenfassung</u>	55 - 60
 I. Versuche über Katalysatoren	 2 - 22
1) Cadmiumhaltige Katalysatoren	2 - 3
2) Ammoniakgefällte, Ferro-Ferri-Katalysatoren, Nitratkontakte	3 - 7
3) Katalysatoren aus Eisenchloriden	7
a) Fällung mit Soda	7 - 9
b) Fällung mit Ammoniak	9 - 10
4) „Magnetitkontakte“	11 - 14
5) Stärker alkalisierte Katalysatoren	14 - 15

6) Alkalisierung mit dem letzten Waschwasser	15 - 18
7) Waschwasserbedarf beim sodagefällten Ferrinitratkontakt	18
8) Katalysatoren für Waschversuche mit Filterpressen und Zentrifugen	18 - 19
9) Katalysatoren für Trocknungsversuche	19 - 20
10) Einfluss der Temperaturbehandlung getrockneter Katalysatoren	20 - 22
<u>II. Versuche über Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren</u>	22 - 29
1) Inbetriebnahme durch Wasserstoffreduktion	22 - 24
2) Formierungsversuche durch CO-Behandlung bei vermindertem Druck	24 - 29
<u>III. Mitteldrucksynthese in der Gasphase.</u>	
Versuche über die Verhinderung der Verstopfung des Kontaktraumes	29 - 37
1) Vorschaltung einer kurzen Kontaktschicht vor die Hauptreaktionsstufe	29 - 31
2) Versuche über die Entfernung von Eisencarbonyl aus dem Synthesegas	31 - 34
3) Einfluss des Rohrmaterials auf den Syntheseverlauf. Drucksynthese im Glasrohr	34 - 37
<u>IV. Mitteldrucksynthese in der Gasphase, Dauerversuch</u> ..	37 - 39
<u>V. Versuche über Gaserzeugung durch Konvertieren</u>	40 - 47
<u>VI. Versuche über die Schwefelreinigung von CO-reichem Synthesegas</u>	48
1) Versuche mit kokereigashaltigen Gasgemischen	48 - 51
2) Einfluss der Temperatur des Heissreinigers auf die Veränderung von CO-reichem Synthesegas ...	51 - 55
Zusammenfassung	55 - 60

Einleitung.

Neben den im Bericht vom 1. Juli 1941 erstmalig mitgeteilten Arbeiten über die Benzinsynthese im flüssigen Medium wurden zahlreiche Versuche verschiedener Art über mit der Benzinsynthese zusammenhängende Fragen durchgeführt.

Das vorstehende Inhaltsverzeichnis gibt einen Überblick über diese, in der Zeit von Juni 1940 bis Juni 1942 durchgeführten Versuche. Ein Teil dieser Versuche diente zur Klärung von unmittelbar mit der Planung der großtechnischen Versuchsanlage zusammenhängenden Fragen.

I. Versuche über Katalysatoren.

1. Cadmiumhaltige Katalysatoren.

In der Weiterverfolgung der Frage der Verhinderung der Kohlenstoffabscheidung bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase an Eisenkatalysatoren wurden mehrere Katalysatoren hergestellt, die nach einigen I.G.-Patenten durch die Gegenwart von Cadmium die Kohlenstoffabscheidung verhindern sollten.

In der Tafel 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tafel 1. Zusammensetzung und Wirksamkeit von cadmiumhaltigen Katalysatoren mit H₂-reichem, CO₂-freiem Synthesegas unter Normaldruck bei 235°.

Katalysator Nr.	Zusammensetzung			Höchstaktivität		Angewandtes Cd - Salz
	Fe	Cu	Cd	Kontr. %	n/Stdn.	
224	100	0,2	1	8,7	61	Cd-Acetat
225	100	0,2	5	4,3	61	"
226	100	0,2	20	2,3	61	"
227	100	0,2	1	13,3	185	Cd-Nitrat
228	100	0,2	5	5,5	113	"
229	100	20	5	28,3	89	"
230	100	20	50	8,1	160	"

Die Katalysatoren waren aus Ferrinitrat und Cuprinitrat unter Normalbedingungen mit Soda gefällt und mit je 0,25 % K₂CO₃ alkalisiert worden. Es handelt sich bei allen Katalysatoren um Normalkatalysatoren, die ohne Cadmium etwa 30 - 33 % Kontraktion ergeben.

Mit zunehmendem Cd-Zusatz werden diese Katalysatoren zunehmend inaktiviert, wobei ein hoher Kupfergehalt stärker schützend wirkt als ein geringer. So wird bei einem Gehalt von 20 % Kupfer der Katalysator durch 5 % Cd noch nicht wesentlich geschädigt (K 229). Ein wesentlicher Einfluss der angewandten Cadmiumbindungsart liegt nicht vor.

Auf Grund dieser Versuche erschien es unwahrscheinlich, dass die in den genannten Patentschriften erwähnten Katalysatoren mit 20 % Cd-Gehalt in der Wirksamkeit mit unseren hochwirksamen Normal-Katalysatoren vergleichbare Katalysatoren darstellen, weshalb von Versuchen in der Mitteldrucksynthese abgesehen wurde.

2. Ammoniakgefällte, kupferarme Katalysatoren aus Salzen des 2-wertigen Eisen. (Ferrokontakte)

Nitratkontakte.

In der VI. Mitteilung (vom 14. Juni 1940, Seite 13-20) war ausführlich über Katalysatoren aus Ferronitrat berichtet worden. Diese Katalysatoren wurden ausschließlich durch Verwendung von Soda als Fällungsmittel hergestellt. Der einzige Nachteil dieser Katalysatoren gegenüber den Ferrikontakten bestand in der geringeren Kornfestigkeit, die sich in der Gasphasenmitteldrucksynthese ungünstig auswirken mußte. Wie auf Seite 20 der genannten Mitteilung ausgeführt, konnte durch Anwendung von mehr als 20 % Ferrieisen bei der Fällung, beispielsweise von gleichen Teilen Ferri- und Ferroeseisen, ein Katalysator von genügender Abriebfestigkeit erhalten werden.

1453

Im Gegensatz zur Sodafällung, bei welcher aus Ferrosalzen das Ferrokarbonat entsteht, das beim Trocknen durch Kohlendioxydabgabe locker aufgebläht wird, entsteht bei der Ammoniakfällung (wie auch mit anderen Basen) Ferrohydroxyd, das beim Trocknen eine bedeutend festere Masse bildet. Es war daher zu erwarten, dass zur Erzielung eines für die Mitteldrucksynthese genügend festen Kontaktkornes bei der Ammoniakfällung keine grössere als zur normalen Aktivierung notwendige Ferrosalzmenge erforderlich sein wird.

Ammoniakgefällte Ferro-Ferrinitrat-Katalysatoren.

In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben Katalysatoren von wesentlich festem Korngefüge als bei der Sodafällung, die sich auch bei der Mitteldrucksynthese als sehr wirksam erwiesen und ohne Verstopfung durch Kornquellung über 5000 Stunden betrieben werden konnten. (K 220, Vers.-Reihe 1094 a)

Katalysatorherstellung:

Als Ausgangsmaterial wurde eine aus Bandeisestücken durch vorsichtiges Auflösen mit 7 - 10 %iger Salpetersäure in der Kälte hergestellte Ferronitratlösung unter Zusatz einer 20 Gewichtsprozent des Ferroeisens entsprechenden Menge Ferrinitratlösung derselben Herkunft verwendet. Die Fällung mit gasförmigem Ammoniak wurde bei etwa 50° vorgenommen. Dabei fällt zuerst braunes Ferrihydroxyd aus, dann erst Ferrohydroxyd, wodurch der Niederschlag ohne Luftzutritt schwarz wird. (Fe_3O_4 -Bildung).

Es zeigte sich nun, dass das in der technischen Eisenlösung bereits vorhandene oder nachträglich zugegebene Kupfer von

1454
derartigen, nur Ferrohydroxyd und hydratisches Fe_3O_4 enthaltenden Niederschlägen nicht festgehalten wird und größtenteils in das Filtrat und die Waschwässer geht (K 218). Deshalb wurde das Kupfer erst nach dem Waschen, und zwar unmittelbar vor dem Alkalisieren zugegeben. Hierfür wurden die normalen Mengen, nämlich 0,2 % Cu als Nitrat und 0,25 % K_2CO_3 angewandt. Solche, nach dem Waschen mit Kupfer versetzte Katalysatoren erreichten die normale Wirksamkeit von 30 - 33 % Kontraktion mit H_2 -reichem Synthesegas bei 235° unter Normaldruck (K 219, K 220), während der Katalysator mit Kupferzusatz vor dem Füllen nur auf 14 % Kontraktion kam.

Versuche zur Formgebung:

Da der Ferronitratkatalysator im Gegensatz zum Ferrinitratkatalysator beim Trocknen nur einen geringen Volumenschwund zeigt, wurde versucht, den Ferrokontakt vor dem Trocknen in der Weise zu formen, dass er gegebenenfalls in eine besondere Durchführungsform der Synthese im flüssigen Medium als fest angeordneter Katalysator eingesetzt werden konnte.

Der feuchte, gewaschene Katalysator (K 220) wurde zu diesem Zweck zunächst bei 100° bis zur Grenze der Verformbarkeit vortrocknet und die zähe Paste in Messingzylindern zu Ringen von 12 mm Höhe, 20 mm äußerem und 12 mm innerem Durchmesser geformt. Nach dem Trocknen bei 110° war die Farbe erwartungsgemäß von schwarz nach braun umgeschlagen. Die Druckfestigkeit der trockenen Ringe war mit 4 kg/je Ring verhältnismäßig hoch, jedoch war die Stossfestigkeit noch sehr gering. Durch Anwendung von hohem Druck beim Formen dürften auch genügend stoßfeste Ringe herstellbar sein.

Wissenschaftliches über Ferrokatalysatoren:

Wie in der 6. Mitteilung (14. Juni 1940, Seite 17) ausgeführt, entsteht bei Ferro-Ferrifällungen als Endprodukt der Autoxydation beim Trocknen bei 110° aktives kubisches Fe_2O_3 . Dieses enthält immer noch etwas Wasser, das durch 3-stündiges Erhitzen auf 300° weitgehend entfernbare ist. Den Nachweis der kubischen Kristallstruktur erbrachten Röntgenaufnahmen. Beide Präparate (K 220 - 110° und K 220 - 300°) zeigten dasselbe kubische Debye-Scherer-Diagramm, wobei die Linien des auf 300° erhitzten Präparates bereits stärker verbreitert waren als die des nur bei 110° getrockneten Präparates. Hieraus musste auf einen trotz der Temperaturbehandlung etwas wirksameren Zustand des 300° Präparates geschlossen werden. Die katalytische Prüfung bei Normaldruck (mit H_2 -reichem Synthesegas bei 235°) bestätigte diese Annahme. Nach anfänglicher Höchstwirksamkeit von 33 - 34 % Kontraktion bei 110 Stdn. zeigte das 300° Präparat einen langsameren Wirksamkeitsabfall als das nicht getemperte, in-dem ersteres beispielsweise bei 1600 Betriebsstunden noch 22 %, das letztere noch 20 % Kontraktion bewirkte.

Die Temperaturbehandlung von aus Ferrosalzen hergestellten kubischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Kontakten bei 300° ist also im Gegensatz zu den aus Ferrisalzen bei der Fällung entstehenden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Kontakten nicht nachteilig für die Wirksamkeit. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass, wie durch thermomagnetische Messungen nachgewiesen wurde, aktives kubisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 300° sich bereits langsam in das hexagonale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umzuwandeln beginnt, ein Vorgang, der in seinem Anfangsstadium abgebrochen,

besonders aktive Kristallisationszustände, nämlich teilweise gestörtes kubisches und noch unvollkommenes hexagonales Gitter hinterlässt. Die Erhitzung eines bereits im hexagonalen Gitter vorliegenden Präparates (Ferrisalzkontakte) auf 300° bewirkt dagegen eine weitere Stabilisierung dieses Gitters und somit Inaktivierung des Katalysators.

3. Katalysatoren aus Eisenchloriden.

Nachdem die Möglichkeit und die Verfahren zur Herstellung von wirksamen Katalysatoren aus Eisennitratens sichergestellt waren, erwies es sich als wünschenswert die Herstellung von Katalysatoren aus Eisensalzen, die mit billigeren Säuren gewonnen wurden, zu versuchen. Neben Schwefelsäure ist es besonders die Salzsäure, die für die Herstellung billiger Eisensalze in Frage kommt. Das Auflösen von Eisen in Salzsäure, das in besonders einfacher Weise und ohne besondere Vorsichtsmassnahmen durchführbar ist, führt ausschließlich zum Ferrochlorid, womit im Gegensatz zum Auflösen in Salpetersäure zur Herstellung von 1 Mol Eisensalz immer nur 2 Mol Salzsäure erforderlich sind.

a) Sodafällungskontakte.

Nach den Gesichtspunkten der früher beschriebenen Nitratkontakte wurden aus Ferrochlorid unter Zugabe von wechselnden Mengen Kupfersalz oder Ferrichlorid durch Sodafällung Chloridkontakte hergestellt und nach Alkalisierung mit je 0,25 % K_2CO_3 bei Normaldruck mit CO_2 -freiem, wasserstoffreichem Synthesegas bei $238 - 240^{\circ}$ geprüft. Als Fällungstemperatur wurde 70° gewählt, wobei die auf 100° vorerwärmte Sodalösung in die Chloridlösung gegeben wurde.

Tafel 2: Sodagefällte Ferrokontakte aus chemisch reinen Eisenchloriden. Einfluss des Kupfer- bzw. Ferrizusatzes.

Prüfung mit wasserstoffreichem Synthesegas unter Normalbedingungen.

Kator. Nr.	Zusammensetzung			Farbe nach dem		Höchstkontr.		Abfall d. Aktivität
	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Cu	Fällen	Trocknen	%	Std.	
182	100	--	20	schwarz	braun	29	103	schwach
183	100	--	10	grün	braun	25	70	stark
184	100	--	5	grün	braun	28	70	sehr stark
185	80	20	0,2	grün- schwarz	braun	27	103	schwach
186	100	--	1	weiss- grün	braun	29	80	sehr stark
187	100	--	--	weiss	braun- rot	1	--	schwach

Man erkennt aus der Tafel 2, dass mit abnehmender Menge des Oxydationsvermittlers (Cu, Fe^{III}) entsprechend hellere Niederschläge ausfallen, dass aber andererseits die Autoxydation beim Trocknen auch bei den hellen Präparaten eintritt. Der Kupfergehalt wirkt sich bei den Kontakten aus Ferrochlorid in der Höchstkontraktion nicht aus, wohl aber in der Dauerwirksamkeit. Je geringer der Kupfergehalt ist, desto schneller erlahmen die Katalysatoren. Der Katalysator mit 20 % Ferri-eisen (K 185) dagegen hat bei etwa gleicher Höchstwirksamkeit dieselbe Dauerwirksamkeit wie der Katalysator mit 20 % Kupfer. Die Verhältnisse liegen hiernach entsprechend den Nitratkontakten.

Bemerkung zur Fällungsrichtung.

Eine interessante Beobachtung wurde mit sodagefällten Ferro-20 %-Ferrichloridkontakten noch gemacht. Fällt man in normaler Richtung, das heißt durch Zugabe der Sodalösung zur Eisenlösung, so erhält man wirksamere Katalysatoren (K 185, K 241). Fällt man dagegen in umgekehrter Richtung, durch Zugabe der Eisenlösung zur Sodalösung, so entsteht ein weniger wirksamer Katalysator (K 242) mit nur 17,5 % Höchstkontraktion.

Übereinstimmend mit der geringeren Wirksamkeit ist auch die Kornfestigkeit des derart gefällten Katalysators geringer.

b) Ammoniakgefällte Kontakte.

Im Anschluss an die positiv verlaufenen Fällungsversuche aus Eisennitraten mit Ammoniak wurde die Verwendung von Ammoniak als Fällungsmittel für Chloridkontakte untersucht, wobei nach den früheren Erfahrungen das Kupfer erst nach dem Auswaschen zugegeben wurde. Verwendet wurde eine blaugrüne Ferrochloridlösung, die durch Auflösen von Eisenfeilspänen (Merck) in Salzsäure hergestellt war. Zusammensetzung und katalytische Wirksamkeit sind aus der Tafel 3 zu entnehmen.

Tafel 3.

Tafel 3: Ammoniakgefällte Ferrokontakte aus Eisenchloriden.
Einfluss des Ferrigehaltes.

Prüfung mit wasserstoffreichem Synthesegas unter Normalbedingungen.

Kator. Nr.	Zusammensetzung %			Farbe nach dem		Kornfestig- keit	Höchst- kontrak- tion in %
	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Cu	Fällen	Trocknen		
234	33	67	0,2	braun- schwarz	schwarz braun	fest	0,0
235	40	60	0,2	braun- schwarz	dunkel- braun	fest	0,0
233	80	20	0,2	schwarz	braun	locker, gebläht	2,1
232	90	10	0,2	grünlich	schwarz- braun	locker, gebläht	1,7
231	100	—	0,2	weiss	schwarz	locker, gebläht	1,7

Ergebnis: Durch Ammoniakfällung konnten keine wirksamen Ferrochloridkontakte erhalten werden. Auch die beiden in der Magnetitzusammensetzung gefällten (K 234, K 235) waren vollkommen unwirksam. Als wahrscheinliche Ursache ist die mit einer Unvollständigkeit der Fällung verbundene schwierige Auswaschbarkeit der letzten Chlorspuren anzusehen; denn es wurde beobachtet, dass

1. trotz NH_3 -Überschuss mehrere Prozent des Ferroeisens und zwar als Ferrohydroxyd in Lösung gehen.
2. an der Gasaustrittsseite des Kontaktrohres sich immer ein weissen Beschlag von NH_4Cl bildet.

4. „Magnetitkontakte“

Für die Erwidernng eines Prüfungsbescheides der Patentanmeldung St 58 992 vom 31.7.1939 über die Herstellung von Ferro-Ferrikatalysatoren erwies es sich als erforderlich, das zur direkten Magnetitfällung führende $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Mischungsverhältnis im Hinblick auf die Katalysatoreigenschaften zu untersuchen.

In Nacharbeitung der entgegengehaltenen Literaturstelle (Baudisch und Welo, Chem.Ztg. 49, 661/1925) wurden für die Magnetitfällung die Sulfate des Eisens zu vorgelegter Natronlauge gegeben. Darüber hinaus wurden die für die Erzielung wirksamer Katalysatoren bewährten Massnahmen getroffen: Zusatz von 0,2 % Cu, Temperatur der Sulfatlösung 60° , der Natronlauge 100° (K 240).

Zum Vergleich wurde auch ein Ferro-Ferrikatalysator mit 20 Atomprozent Fe^{III} in derselben Fällungsweise hergestellt (K 239). Während der Magnetitkatalysator nach dem Trocknen ein festes Korn bildete, war der letztere locker gebläht. Über die katalytische Wirksamkeit dieser Katalysatoren und solcher, die aus Chloriden oder Nitraten im Magnetitverhältnis (1 Fe^{II} ; 2 Fe^{III}) gefällt worden waren, gibt die Tafel 4 Auskunft.

Tafel 4.

Tafel 4. Magnetitkontakte aus Sulfat, Nitrat und Chlorid.

Alkalisierung und Prüfung unter Normalbedingungen (0,25 % K_2CO_3 , H_2 -reiches Synthesegas, CO_2 -frei, 235° , 4 Ltr./10 g Fe je Stde.)

Kat. Nr.	Anion	Fällmittel	Zusammensetzung			Korn	Höchstkontr.		Kontrakt. n. 500 Std. %
			Fe ^{II}	Fe ^{III}	Cu		%	Stdn.	
236	NO_3	Soda ⁺⁾	33,3	66,7	0,2	fest	20	100	19
238	NO_3	NH_3	33,3	66,7	0,2	fest	28	116	24
239	SO_4	$NaOH^+)$	80	20	0,2	locker	0,0	—	0,0
240	SO_4	$NaOH^+)$	33,3	66,7	0,2	fest	31	68	20
234	Cl	NH_3	33,3	66,7	0,2	fest	0,0	—	0,0
243	Cl	Soda ⁺⁾	33,3	66,7	0,2	fest	10,0	190	—

+) umgekehrte Fällung Eisenlösung in Fällungsmittel

Es ist noch zu bemerken, dass für die Auswaschung der beiden Sulfatkontakte nicht mehr Waschwasser gebraucht wurde als normal (90-fach bezogen auf den Eisengehalt). Der nach dem Trocknen lockere, geblähte Kontakt 239 wurde, da Verdacht auf Vorliegen von basischem Sulfat bestand, in einer Probe in Salzsäure gelöst und auf SO_4^{--} -geprüft. Er erwies sich als SO_4^{--} -frei.

Ergebnis: Das bemerkenswerteste Ergebnis ist die Tatsache, dass aus Eisensulfaten in direkter Fällung ein hochwirksamer Katalysator erzielt wurde. Ob nur das Magnetitverhältnis der Ausgangssalze oder auch andere Ferro-Ferriverhältnisse hierfür geeignet sind wurde nicht untersucht. Jedenfalls führte das Verhältnis von $20 \text{ Fe}^{\text{III}}$; $80 \text{ Fe}^{\text{II}}$ bei derselben Herstellungsweise zu einem völlig unwirksamen Katalysator.

Spätere Versuche über Eisensulfatkontakte, bei welchen Soda als Fällungsmittel und die normale Fällungsrichtung angewandt wurden, lieferten beim Verhältnis $80 \text{ Fe}^{\text{II}}$; $20 \text{ Fe}^{\text{III}}$ (mit 0,2 % Cu) einen Katalysator mit einer Wirksamkeit von 19 % Kontraktion bei 235° (K 258, Versuchsreihe 1108). Der Versuch, aus 100 %igem, d.h. ferrifreiem Ferrosulfat (+ 0,2 % Cu) in derselben Fällungsart einen Katalysator herzustellen, schlug fehl. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen fiel dieser Katalysator nach dem Trocknen in lockerem ^{geblähten} Zustand an, während der Katalysator 258 ein festes Korngefüge aufwies.

Die Fällungen aus den Nitraten im Magnetitverhältnis brachten gegenüber den bereits beschriebenen Katalysatoren mit nur 20 % Ferrizusatz keinen Fortschritt. Normale Wirksamkeit zeigte der normal mit Ammoniak gefällte Katalysator 238, während der mit Soda umgekehrt gefällte Katalysator 236 nur 2/3 der Höchstwirksamkeit aufweist.

Die Fällung aus den im Magnetitverhältnis gemischten Chloriden ergibt bei normaler Fällungsrichtung mit Ammoniak einen unwirksamen (K 234) und bei umgekehrter Fällung mit Soda einen nur schwach wirksamen Katalysator (K 243). Inwieweit bei

letzterem die umgekehrte Fällung oder das Magnetitverhältnis für die Minderwirksamkeit verantwortlich ist, wurde nicht untersucht.

5. Stärker alkalisierte Katalysatoren.

Zur Untersuchung der Wirkungsweise des Alkali in Eisenkatalysatoren, die im Rahmen der Forschungsgemeinschaft mit Doz. Dr. Juza, Heidelberg durchgeführt wird, erwies es sich, da die geringe normale Alkalimenge von 0,25 % röntgenographisch nicht mehr erfassbar ist, als notwendig, auch grössere Alkalizusätze anzuwenden.

Zu diesem Zwecke wurde eine einheitliche, aus Ferrinitrat mit Soda gefällte trägerfreie Probe in drei Teilen mit 0,25 %, 1 % und 5 % K_2CO_3 versetzt und bei 110° getrocknet. Diese verschieden alkalisierten Proben wurden, einmal unbehandelt und einmal bei Normaldruck unter Normalbedingungen angefahren, zur Untersuchung eingesandt (K 259). Der Aktivitätsverlauf ist aus der Tafel 5 zu entnehmen:

Tafel 5.

Tafel 5: Einfluss der Alkalimenge auf die Wirksamkeit von Ferrinitratkontakten bei 235° unter Normaldruck mit H₂-reichem, CO₂-freiem Synthesegas.

Betriebsstunden	K 259 a 0,25 % K ₂ CO ₃	K 259 b 1 % K ₂ CO ₃	K 259 c 5 % K ₂ CO ₃
	K o n t r a k t i o n i n %		
6	16,4	17,8	21,0
23	22,7	27,2	23,6
47	29,2	30,0	15,8
70	32,6	27,3	8,3
95	31,6	27,1	6,5

Ergebnis: Von dem Versuch waren keine neuen Erkenntnisse zu erwarten, sondern nur die Bestätigung der bekannten Tatsache, dass trägerfreie Eisenkatalysatoren mit zunehmendem Alkaligehalt verkürzte Anfahrzeiten benötigen und entsprechend schneller wieder abklingen. Über die magnetischen, analytischen und röntgenographischen Untersuchungsergebnisse wird voraussichtlich in der nächsten Mitteilung berichtet werden können.

6. Alkalisierung mit dem letzten Washwasser.

Im Zuge der Planung der neuen Katalysatorfabrik erschien eine apparative Vereinfachung dann gegeben zu sein, wenn die genaue Dosierung der für die Alkalisierung erforderlichen Alkalimenge durch Zugabe zum letzten Washwasser möglich ist. Nach Versuchen von Dr. Ruschenburg wurde dieser Zweck an Trägerkatalysatoren erreicht. Durch eigene Versuche an sodagefällten

trägerfreien Ferrinitratkatalysatoren wurde die Anwendbarkeit dieses Alkalisierungsverfahrens auch für diese Katalysatoren nachgewiesen.

In der Annahme, dass grössere Anteile des mit dem letzten Waschwasser in den Katalysator gebrachten Kaliumcarbonats in das Filtrat gehen können, wurden dem letzten Waschwasser größere als zur optimalen Alkalisierung erforderliche K_2CO_3 -Mengen zugesetzt. Die Titration des Filtrats dieses Waschwassers, sowie die katalytische Wirksamkeit der derartig alkalisierten Proben zeigten jedoch, dass das Kaliumkarbonat weitgehend vom Katalysator festgehalten wird.

Ein solcher Alkalisierungsversuch ist in der Tafel 6 am Beispiel des Katalysators K 267 a - d wiedergegeben.

Tafel 6: Ergebnis der Alkalisierung eines Normalkontaktes durch Alkalizugabe zum letzten Waschwasser. Angewandt je 30 g Fe entsprechende mit Soda aus Ferrinitrat gefällte Katalysatormenge. 9 mal mit ^{oder} 10-facher Wassermenge vorgewaschen; Waschwassermenge je 300 ccm.

Fällungs-Nr.	9. Waschung		K_2CO_3 -Zugabe z. 10. Waschung		K_2CO_3 im Filtrat als Na_2CO_3 bezeichnet mg	% K_2CO_3	
	Dauer Min.	Na_2CO_3 Gehalt mg	mg	-fach		angewandt	verblieben
267 a	10	4,0	112	1,5	6,8	0,375	0,35
267 b	15	3,7	150	2	13,2	0,50	0,46
267 c	7	4,2	225	3	13,7	0,75	0,71
267 d	7	3,5	450	6	14,0	1,5	1,45

Die Auswaschergebnisse bei einem Wiederholungsversuch (K 268), bei welchem jedoch zum Teil andere Alkalimengen angewandt wurden, stimmen mit den vorstehenden Ergebnissen weitgehend überein. Es wurden auch hier 92 bis 97 % des zugesetzten Kaliumcarbonats vom Katalysator festgehalten.

Die Normaldruckprüfung mit CO₂-freiem, H₂-reichem Synthesegas bei 235° gibt die Tafel 7 wieder.

Tafel 7 : Katalytische Wirksamkeit von mit dem letzten Waschwasser alkalisierten Katalysatoren.

Nummer	268 a	268 b	268 c	268 d
K ₂ CO ₃ angewandt %	0,37	0,37	0,5	1,0
K ₂ CO ₃ verblieben %	0,36	0,34	0,44	0,94
Betriebsd.Stdn.	K o n t r a k t i o n i n %			
12	22,4	17,3	17,6	21,7
22	23,4	23,6	24,6	26,1
46	25,9	27,8	24,1	28,5
71	31,6	30,4	30,8	31,3
94	31,8	31,1	30,9	29,5
118	31,0	29,2	30,0	26,1
143	30,8	29,0	30,0	23,0
167	29,0	27,5	25,2	21,8
214	27,0	26,0	24,3	20,4
232	26,0	25,5	23,0	20,3
340	23,0	20,6	19,0	12,5

Der Aktivitätsverlauf der Proben der Tafel 7 zeigt im zunehmend schnelleren Abfall der Proben c und d den Einfluss einer Überalkalisierung, was nach den titrimetrisch gefundenen Alkaliwerten auch zu erwarten war. Abschliessend kann man zu den geschilderten Versuchen bemerken, dass die Alkalisierung auch von trägerfreien Ferrinitratsfällungskatalysatoren durch Zugabe der erforderlichen Alkalimenge zum letzten Waschwasser mit genügend grosser Reproduzierbarkeit und ohne nennenswerten Mehrverbrauch an Alkali durchführbar ist.

7. Waschwasserbedarf beim sodagefällten Ferrinitratkontakt.

An zwei verschiedenen Fällungen, die jeweils in Viertelteilen mit der 90-, 70-, 50- und 30-fachen Waschwassermenge bezogen auf den Eisengehalt in 9, 7, 5 und 3 Waschungen heiss gewaschen wurden, wurde die Beobachtung gemacht, dass bei normalen Sodaüberschuss beim Fällen (Lackmus violett) die 70-fache Waschwassermenge noch genügte um einen vollwirksamen Katalysator zu erhalten. Bis zur 50-fachen Waschwassermenge ist im Filtrat noch NO_3^- nachweisbar (K 266 a, b, c, d).

Wurde dagegen mit nicht genügend Sodaüberschuss gefällt (Lackmus rosa) so war ein Einfluss der Waschwassermenge auf die Wirksamkeit auffallenderweise nicht festzustellen, obwohl z.B. das 3. Waschwasser noch sehr starke NO_3^- -Reaktion zeigte (K 265 a, b, c, d).

8. Katalysatoren für Waschversuche mit Filterpressen und Zentrifugen für die grosstechnische Katalysatorherstellung.

Für die Auswaschversuche mit Filterpressen bzw. Zentrifugen wurden mehrere Großchargen Normalkatalysator durch Fällen aus Ferrinitrat mit Soda hergestellt und Waschversuche in Gemein-

schaft mit den Herstellungsfirmen für Filterpressen durchgeführt.

Nach diesen Versuchen erwiesen sich Filterpressen allgemein als wenig geeignet, da sie einen zu grossen Bedarf an Waschwasser verursachen. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass der Filterkuchen in der Filterpresse „zur Ruhe“ kommt, d.h. dass keinerlei Aufschlammwirkung vorhanden ist. Nur durch mehrmaliges Entleeren, mechanischen Aufschlännen und Wiedereinführen in die Filterpresse konnte die Waschwirkung verbessert und die Wassermenge vermindert werden. Diese Betriebsweise erfordert viel Handarbeit und verlängert den Waschprozess wesentlich.

Brauchbare Ergebnisse wurden dagegen in der Zentrifuge erzielt. Auch hier kommt man ohne Aufschlännen nicht aus, die Entleerung in das Aufschlammgerät kann jedoch im Gegensatz zur Filterpresse mechanisch durchgeführt werden. Die in der Zentrifuge gewaschenen Katalysatorproben zeigten normale Wirksamkeit.

9. Katalysatoren für Trocknungsversuche.

Beim Trocknen von wasserhaltigen Gelen, wie sie auch die Eisenfällungskatalysatoren darstellen, werden zur Abkürzung der Trocknungsdauer vorteilhaft auch weit höhere Temperaturen als 100° angewandt. Inwieweit durch derartige Temperaturbehandlung eine Schädigung der Katalysatorwirksamkeit eintritt, wurde in Laboratoriumsversuchen untersucht.

Proben aus einer einheitlichen, gewaschenen Charge eines Ferrinitratfällungskatalysators (K 249), die bei 105° in

4 Stunden, bei 150° in 6 Stunden, bei 200° in 2,5 und 3,5 Stunden getrocknet worden waren, zeigten gleich gute katalytische Wirksamkeit. Bei den angewandten, verhältnismässig kurzen Trocknungszeiten konnte eine Temperaturschädigung nicht beobachtet werden.

Trocknungsversuche mit dem Spiralband-Turbinentrockner (Büttnerwerke, Uerdingen) brachten dieselben Ergebnisse. Für die Herstellung von Katalysator für die Synthese im flüssigen Medium erwies sich der Walzentrockner als besonders geeignet, da hierbei ein feinpulveriges Trockengut anfällt, das zu 73 % aus einer für die Suspendierung direkt verwendbaren Korngröße unter 0,1 mm besteht. Durch Mahlen direkt mit einer Schwingmühle ist das gesamte Trockengut mit geringen Mahlkosten in die für die Flüssigphasensynthese geeignete Korngröße überführbar.

10. Einfluss der Temperaturbehandlung getrockneter Katalysatoren (Versuchsreihe 1093 a, 1093 b).

Für die technische Katalysatorherstellung und die Aufheizperiode beim Anfahren ist die Kenntnis der Alterung des Katalysators durch Temperatureinfluss von Bedeutung. Wie schon früher nachgewiesen wurde, wird die Alterung, die mit Abnahme der Aktivität verbunden ist, durch die Gegenwart von Feuchtigkeit beschleunigt, während umgekehrt die Abwesenheit von Wasser die Temperaturbehandlung sich nur unter extremen Bedingungen ungünstig auswirkt, wie aus den folgend beschriebenen Versuchsreihen zu ersehen ist (Tafel 8, Tafel 9).

In der Versuchsreihe 8 wurden 3 Proben einer gemeinsamen, bei 110° getrockneten Katalysatorfällung (K 214) je gleiche Zeiten (15 Stunden) verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, während

1470

in der Versuchsreihe der Tafel 9 3 Proben derselben Fällung (K 214) verschieden lange Zeiten bei gleicher Temperatur von 110° behandelt wurden.

Tafel 8: Einfluss 15-stündiger Temperaturbehandlung bei 200°, 300° und 400° eines bei 110° getrockneten Katalysators. Wirksamkeit in % Kontraktion bei 235° mit H₂-reichem, CO₂-freiem Synthesegas.

Betriebs- stunden	nicht getempert	200°	300°	400°
31	16,0	11,5	5,6	3,0
98	28,5	18,5	10,2	7,0
168	24,0	20,2	12,0	11,0
214	22,0	20,0	11,5	9,5

Tafel 9: Einfluss der Behandlungsdauer bei 110° eines bei 110° getrockneten Katalysators auf die Wirksamkeit. Katalytische Prüfungsbedingungen wie in Tafel 8.

Betriebs- stunden	nicht ge- tempert	8 Stdn.	120 Stdn.	240 Stdn.
45	21	19	18,5	18,5
93	27	25,5	25	25
141	26	24	23,5	25,5
213	21	19	18	19
268	22,5	20,5	21,8	20,2
334	18,5	19	19,5	18,5
477	18	17	17,2	17,6

Die Tafel 8 zeigt ausserdem den für das Anfahren vielleicht wichtigen Befund, dass der Wirksamkeitsabfall von 110° auf 200° Behandlungstemperatur noch gering ist und erst bei 300° stärker wird. Diese Feststellung wurde in einer für röntgenographische und magnetische Untersuchungen durchgeführten Versuchsreihe (1101) an einer anderen Probe eines Normalkatalysators (K 248) bestätigt.

II. Versuche über Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren.

1. Inbetriebnahme durch Wasserstoffreduktion bei 250° .

Nach verschiedenen Veröffentlichungen wird vor der Inbetriebnahme der Eisenkatalysator gelegentlich mit Wasserstoff vorbehandelt. Je nach der dabei angewandten Temperatur ist mit den verschiedensten Reduktionsgraden von Fe_3O_4 bis zum freien Metall zu rechnen. Dass unter den von uns angewandten Synthesebedingungen der metallische Katalysator ungeeignet ist, wurde von uns früher (VI. Mitteilung, Juni 1941, S. 31-33) bereits auseinandergesetzt und durch eine Versuchsreihe nachgewiesen.

Es musste deshalb die Reduktion mit Wasserstoff bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden, bei welchen nur wenig oder kein Metall gebildet wird. In Übereinstimmung mit einigen Literaturangaben wurde die Temperatur von 250° als Reduktionstemperatur gewählt.

Experimentelles: Zur Anwendung gelangte ein sog. Normalkontakt (Ferrinitratfällungskontakt, mit 0,25 % K_2CO_3), der in 4 Proben zu je 16 g oxydischem Kontakt (= je 10 g Fe) in 30 cm Schichtlänge in Hartglasrohre von je 14 mm l.W. eingelegt wurde. (K 250, Vers.1102). Zur Reduktion wurde Elektrolytwasserstoff

aus einer Druckflasche verwendet, der durch Ferricyankaliumlösung und je einen Trockenturm mit Silicagel und Aktivkohle geleitet wurde. In 4 Vergleichsproben wurde die Reduktion 1 Stunde und 5 Stunden mit Strömungsgeschwindigkeiten von 5 Ltr./Std. und 45 Ltr./Std. durchgeführt.

Tafel 10: Inbetriebnahme durch Wasserstoffbehandlung bei 250°.

Einfluss von Reduktionszeit und Wasserstoffmenge auf katalytische Wirksamkeit bei 235° mit H₂-reichem, CO₂-freiem Synthesegas bei 4 Ltr./10 g Fe je Stde.

Red. Zeit 1/Stdn.	1	1	5	5
H ₂ in 1/Stde.	5	45	5	45
Betriebs.Stdn.	K o n t r a k t i o n i n %			
21	18,3	25,9	17,3	25,0
45	28,5	29	24,8	28,8
69	31,5	32	31,5	31,2
142	28,6	30,8	29,5	30,4
165	28,6	30	29,7	30,4
238	27,5	29	29,1	luftge- schädigt
309	26,8	26,5	28,4	
455	26,4	23,5	22,9	
551	24,6	22,0	21,0	
671	21,5	20	22	
791	16,5	17,5	16,9	
913	17,3	16,5	15,0	

Aus der Tafel 10 geht hervor, dass ein Einfluss der Reduktionsdauer nicht besteht und dass sich die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs nur auf die Geschwindigkeit der Formierung beim Anfahren mit Synthesegas auswirkt. Nach 69 Stunden Anfahrtdauer ist dieser Unterschied bereits verschwunden, und der weitere Aktivitätsverlauf ist dann für alle Proben derselbe wie beim Betrieb ohne vorhergehende Wasserstoffbehandlung.

Diesem Versuch muss im Endergebnis entnommen werden, dass die Wasserstoffvorbehandlung unter den genannten Bedingungen ohne Einfluss auf das Anfahren und das spätere Verhalten des Katalysators und infolgedessen überflüssig ist.

Als neue Erkenntnis ist diesem Versuch zu entnehmen, dass im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen auch niedrigere Oxyde als das Fe_2O_3 (α oder β) wirksame Katalysatoren darstellen können, in der Annahme, dass diese niedrigen Oxyde (Fe_3O_4) sich bei der Wasserstoffbehandlung gebildet haben. Versuche, durch direkte Herstellung der niederen Oxyde ohne Wasserstoffanwendung, z.B. durch Trocknen von Ferrosalz-fällungen unter Luftabschluss, wirksame Katalysatoren herzustellen, sind bisher misslungen (Vergl. K 201, Bericht Juni 1940).

2. Formierung mittels Kohlenoxyd bei vermindertem Druck.

In den folgenden Versuchsreihen wurde die Angabe von Dr. Pichler, KWI-Mülheim, nachgeprüft, wonach durch Formieren mit reinem Kohlenoxyd bei 1/10 Atmosphäre bei 315° ein für die Mitteldrucksynthese mit CO-reichem Synthesegas wirksamerer Katalysator entstehen soll als bei Normaldruckformierung mit mit CO-reichem Synthesegas bei 250° .

Versuchsordnung:

Das einer Bombe entnommene CO wurde durch einen mit Quecksilber gefüllten Überlauf durch eine Gasuhr, einen Aktivkohleturm über ein Nadelventil über den in Glasrohren befindlichen Katalysator (Normalkontakt 244) geleitet und verließ als Endgas den Syntheseofen durch eine Vakuumpumpe (Ölkapselpumpe). Hinter die Ölkapselpumpe wurde eine Endgasuhr geschaltet. Der Unterdruck wurde mittels eines Quecksilbermanometers zwischen Kontaktrohr und Pumpe gemessen. Die Ansaug- und Ausstossseite der Pumpe waren miteinander durch eine Rücklaufleitung verbunden, die zur Regelung des Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit mit einem Ventil versehen wurde. Die Endgasproben wurden vor der Endgasuhr gezogen.

Versuchsdurchführung:

Es wurden 5 Versuchsreihen durchgeführt, davon 4 bei 315° und eine bei 255°. Bei 315° wurde einmal mit 4 Normalliter je Stde. und einmal mit 40 Normalliter je Stde. 300 und 110 Minuten lang formiert (Versuchsreihe 1096 b und 1096 a). Im Vergleich hierzu wurde in der Versuchsreihe 1097 a und b mit 40 und 4 Normalliter je Stunde die Formierung kurz nach Überschreiten des Höchstgehaltes an CO₂ im Endgas abgebrochen, was bei 40 Liter/Stde. nach 47 Minuten und bei 4 Liter/Stde. nach 165 Minuten der Fall war.

Die Tafel 11 zeigt den Kohlenoxydverbrauch in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Formierungsdauer anhand der gebildeten Kohlensäure.

Tafel 11: Formierung mit CO bei 0,1 atü und 315°C.

	1096 a CO 40 1/Stde.	1096 b CO 4 1/Stde.	1097 a CO 40 1/Stde.	1097 b CO 4 1/Stde.
Formierungszeit in Min.	Endgas-CO ₂ %	Endgas-CO ₂ %	Endgas-CO ₂ %	Endgas-CO ₂ %
10				
20	27		21	
30	29,3		25	
40		59	33,5	53
50	30,7	52	26,5	50
70	13,5	62		63
90	5,7	57		65
110	3,8			63
130				
150				60
170				58
240		41		
300		33		

Erwartungsgemäss ist die CO₂-Bildung bei geringer Strömung höher als bei 40 Ltr./Stde. Inwieweit die längere Formierungszeit (1096 a, b) oder der Abbruch der Formierung beim höchsten CO-Umsatz auf die Wirksamkeit in der Mitteldrucksynthese ist, zeigt die Tafel 12.

Tafel 12: Mitteldrucksynthese nach Formierung mit CO bei
0,1 at. Synthesedruck 12 atü.

Vers.-Nr.	1096 a			1096 b		1097 a			1097 b	
Formierungszeit i./Min.	110/40 1/Std.			300/4 1/Std.		47/40 1/Std.			165/4 1/Std.	
Synthesebetriebsd. i./Stdn.	Temp. °C	Sy-Gas 1/10 g Fe	End-gas CO ₂ % ²	Sy-Gas 1/10 g Fe	End-gas CO ₂ % ²	Temp. °C	Sy-Gas 1/10 g Fe	End-gas CO ₂ % ²	Sy-Gas 1/10 g Fe	End-gas
2	216	4	31	4	33	200	4	27	4	15
3	220	4	40	4	43	212	4	39	4	34
4	223	3	50	3	51	220	4	44	4	41
5	231	3	61	3	60	228	4	58	4	58
8						228	3,5	54	3,5	58
20	231	3	50	3	46	233	3,2	35	3,0	37
30	237	2,8	41	3	33	255	2,6	48	2,6	51
50	247	2	41	3	36	253	2,5	45	2,6	61
70						254	2,5	43	2,5	44
80	252	2	39	3	32					
100	257	2	50	3	41					
Produkte:	gelbliches Paraffin			gelbl. Paraffin		Öl fast klar			Öl fast klar	

Aus der Tafel 12 geht ein sichtbarer Einfluß der CO-Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Formierungsdauer mit CO nicht hervor. Auffallend ist die rasche Temperatursteigerung um überhaupt den an sich nicht hohen CO-Umsatz zu halten.

In einem Vergleichsversuch mit demselben Katalysator mit normaler Formierung d.h. mit Co-reichem Synthesegas bei 255°

und Atmosphärendruck wurde folgendes Verhalten in der Mitteldrucksynthese festgestellt:

Stdn.	Temp. °	Synth.-Gas 1/10 g Fe Std.	% CO ₂ im Endgas
3	226	4,1	59
6	231	4,4	60
19	233	4,2	63
30	235	3,9	63
41	235	4,1	60

Im Vergleich zur Tafel 12 ist der Vorteil der normalen Anfahrweise, die ausserdem im Gegensatz zur CO-Formierung technisch leicht durchführbar ist, gegenüber der CO-Formierung klar zu erkennen.

Ergebnis: Die Formierung mit CO bei 0,1 at erwies sich in der beschriebenen Versuchsreihe als ungeeignet und brachte nicht nur nicht die erwartete Senkung, sondern sogar eine wesentliche Steigerung der Synthesetemperatur um etwa 20°, wobei der sonst leicht erzielbare 90 %ige CO-Umsatz (entsprechend 60 % CO₂ im Endgas) nicht erreicht wurde.

Die Klärung des Widerspruchs dieser experimentell einwandfreien Versuchsergebnisse gegenüber den vom KWI mitgeteilten Ergebnisse steht noch offen. Möglicherweise wurden uns nicht die genauen Bedingungen der CO-Formierung mitgeteilt. Vergleichsweise wurde noch versucht, die CO-Formierung bei der normalen Formierungstemperatur von 255° durchzuführen.
(Vers. 1098)

Bei 40 l/Std. CO-Strömungsgeschwindigkeit wurden nach 30 Minuten 21,5 % CO₂ als Höchstwert gefunden, dann sank die Endgas-CO₂ plötzlich auf 3,5 % ab und stieg erst wieder durch Temperaturerhöhung (55 Minuten), die stufenweise bis 300° durchgeführt wurde. Bei 300° wurden nach 105 Minuten 22 % CO₂ als Höchstwert erreicht, während nach 140 Minuten der CO₂-wert bereits wieder auf 12 % abgesunken war.

Zur Erzielung eines nennenswerten CO-Verbrauchs reicht hiernach die Temperatur von 255° offensichtlich nicht aus.

Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt, da uns diese Formierungsweise technisch uninteressant erscheint.

III. Mitteldrucksynthese in der Gasphase.

Versuche über die Verhinderung der Verstopfung des Kontakt-
raumes.

1. Vorschaltung einer kurzen Kontaktschicht vor die Haupt- reaktionsstufe.

Dem Versuch 1092 lag die Absicht zugrunde, durch Vorschaltung einer sehr kurzen Kontaktschicht (in einem gesonderten Rohr) 1.) schädliche Bestandteile aus dem Synthesegas zu entfernen und 2.) einigen Einblick über die Synthesevorgänge in den ersten Zentimetern der Katalysatorschicht zu gewinnen.

Versuchsordnung: Zu diesem Zweck wurde der Katalysator (K 214) in 2 Kontaktrohren in ungleichen Teilen untergebracht. In das 1. Rohr wurden 2,5 g Fe auf 10 cm Schichtlänge und im 2. Rohr 10 g Fe auf 30 cm Schichtlänge als

Grünkorn eingebracht und bei Normaldruck zunächst getrennt formiert. Für die Mitteldrucksynthese wurde dann Rohr 2 hinter Rohr 1 geschaltet unter Zwischenschaltung einer Vorlage für Produkte und einer Gasabzapfstelle. Beide Rohre wurden bei derselben Temperatur betrieben, wobei eine dem Gesamteisengehalt entsprechende Gasmenge von ca. 5 ltr./Stde. angewandt wurde. Bezogen auf die geringe Kontaktmenge des 1. Rohres allein war somit die Gasbelastung die mehrfache als normal, es wurde deshalb selbstverständlich nur mit einem geringen Gasumsatz in dieser Vorschaltstufe gerechnet.

Versuchsverlauf:

Der Versuch wurde insgesamt 1385 Stunden durchgeführt. Die Temperatur (für beide Rohre gleich) wurde in dieser Zeit unter Einhaltung eines 88-90 %igen CO-Umsatzes allmählich von 248 auf 258° gesteigert.

Den Anteil der beiden Stufen am Gesamtumsatz zeigen folgende Gasanalysen bei 600 Betriebsstunden, 258°C:

	CO ₂	skw	CO	H ₂	KW	N ₂	C
Synthesegas	5,1	0,1	55,2	34,2	0,2	5,2	fehlt
Endgas I.Stufe	14,5	1,6	47,7	27,5	1,3	7,4	"
Endgas II.Stufe	55,9	2,6	14,1	8,5	9,7	9,2	"

Ergebnis:

1) Produkte:

Die sich freiwillig abscheidenden höhersiedenden Produkte wurden in der 1. Stufe bezogen auf den Umsatz in derselben Menge gebildet wie in der zweiten Stufe. Ein Unterschied in der Beschaffenheit bestand nicht; in den beiden Stufen

bildeten sich anfangs fast farblos klare, später trübe gelbliche Ölfraktionen.

2) Katalysatorbeschaffenheit

I. Stufe: Der Kontakt ließ sich leicht herausstoßen, die Körner waren gut erhalten, jedoch durch gelbes Paraffin stark verbacken. Das Rohr war nicht verstopft.

II. Stufe: Der Kontakt fiel zur Hälfte von allein heraus, der Rest nach leichtem Kratzen. Die Körner waren durchweg lose bis auf einen kleinen Rest auf der Gasaustrittseite, der durch gelbes Paraffin verbacken war.

Schlußfolgerung

Das Vorschalten einer kurzen Vorstufe wirkt auf die Hauptstufe günstig entweder wegen des geringeren CO-Gehaltes im Synthesegas oder weil die I. Stufe schädliche Bestandteile herausgenommen haben kann. Höheres gelbes Paraffin wird aber auch in der II. Stufe gebildet, offenbar eine typische Kontakteigenschaft. Auch in der vordersten Kontaktzone (= I. Stufe) werden bereits höhere Kohlenwasserstoffe gebildet (Paraffin) trotz nur sehr geringem CO-Umsatz (Überbelastung). Kohlenstoffabscheidung trat aber auffallenderweise nicht ein.

2. Versuche über Entfernung des Eisencarbonyls aus dem Synthesegas.

Die katalytische Wirkung von metallischem Eisen auf den Kohlenoxydzerfall ist aus der Literatur und aus eigenen Versuchen bekannt (Bericht Juni 1940 S. 31-33). Es ist als sicher anzusehen, daß die Kontaktkornblähung bei der Mittel-drucksynthese eine Folgeerscheinung des CO-Zerfalls ist.

Inwieweit nun das im verdichteten CO-reichen Synthesegas infolge Anwendung von Eisen als Werkstoff sowie des Transports des Kohlenoxyds in Stahlflaschen sicherlich immer vorhandene Eisencarbonyl von Einfluss auf den Katalysator und den Syntheseverlauf ist, wurde im Versuch 1099 untersucht.

Zuvor hatten wir uns in einem Vorversuch (1090 b) davon überzeugt, daß Eisencarbonyl im komprimierten CO-reichen Synthesegas normalerweise vorhanden ist und nach bekannter Methode durch thermische Zersetzung entfernt werden kann.

Versuchsordnung 1090 b:

Ein Stahlrohr von 18 mm lichter Weite wurde mit einem enganliegenden Glasrohr ausgelegt und mittels Talkum-Asbest-Wasserglas an den Enden dicht eingekittet. Die Rohrlänge und Verkittung wurden so gewählt, daß das mit einer Kupferkapillare zugeführte CO-reiche Synthesegas von 13 atü an keiner Stelle mit erhitzter Eisenoberfläche in Berührung kam.

Versuchsverlauf:

Das Synthesegas wurde bei 260°C über eine Laufzeit von 540 Stunden mit einer Raumgeschwindigkeit von 150 durch das leere Glasrohr geleitet. Eine gasanalytische feststellbare Veränderung des Synthesegases trat hierbei nicht ein.

Als Ergebnis dieses Versuches wurde festgestellt, daß das Glasrohr nach dieser Betriebszeit zur Hälfte der Gesamtlänge mit einem Metallspiegel überzogen war, der praktisch aus reinem Eisen bestand.

Diese Feststellung wurde für die Durchführung des Mitteldruck-syntheseversuchs 1099 verwertet, indem das dem in einem

Stahlrohr untergebrachten Eisenkatalysator (K 244, trägerfreier Normalkontakt) zugeführte CO-reiche Synthesegas zuvor über 2 hintereinandergeschaltete, in Eisendruckrohre eingekittete, auf 380 - 400° erhitzte Glasrohre geleitet wurde. Das Gas befand sich also bereits beim Durchleiten durch die Glasrohre unter Synthesedruck von 13 atü.

Zum Vergleich wurde im selben Syntheseeofen eine Probe desselben Katalysators mit einem Zweigstrom desselben, jedoch nicht durch Glasrohre geleiteten Gases betrieben.

Versuchsverlauf:

Eine nähere Beschreibung des Versuchverlaufs erübrigt sich, da sich beide Katalysatorproben vollkommen gleich verhielten. Die Belastung mit Synthesegas wurde auf stündlich 4 1/10 g Fe gehalten, der Druck auf 13 atü, die Temperatur im Verlaufe der 1100-stündigen Laufzeit von 220° allmählich ansteigend auf 256° unter Einhaltung eines 90 %igen CO-Umsatzes (57 % - 60 % CO₂ im Endgas).

Bei der nach 1100 Betriebsstunden erfolgten Entleerung der Kontaktrohre war ebenfalls kein Unterschied in der Katalysatorbeschaffenheit zwischen den mit und ohne Carbonylreinigung gefahrenen Proben festzustellen. Auf der Gaseintrittsseite befand sich jeweils ein 15 cm langer Verstopfungskern, der jedoch den Gasdurchgang noch nicht verspernte. Die übrige 35 cm-Schicht bestand aus losen Körnern.

Die Erklärung dieses gleichartigen Verhaltens brachte das Öffnen der Glasrohre: Weder im 1. noch im 2. Rohr war ein Eisenbelag zu sehen. Nur im Rohr 1 auf der Gaseintrittsseite waren ca. 3 cm eines bräunlichen, hauchdünnen aber eisenfreien Anflugs.

Schlußfolgerung:

Der Versuch brachte nicht die gewünschte Aufklärung. Es ist beispielsweise nicht ausgeschlossen, dass unter Druck bei 380 - 400° Eisencarbonyl infolge des hohen Betriebsdrucks des Synthesegases nicht mehr zerfällt. Es kann aber auch sein, dass das Synthesegas von vornherein frei von Eisencarbonyl war, dann müsste allerdings die Katalysatorquelle durch andere Faktoren bedingt sein (z.B. typische Katalysatoreigenschaft oder zunehmende Druckformierung nach der Normaldruckformierung).

Abschliessend sei bemerkt, dass die Wahl der höheren Zersetzungstemperatur für Eisencarbonyl auf Grund der Angaben nach dem Handbuch für anorg. Chemie von Gmelin erfolgte, wonach die bei 200° beginnende Carbonylzersetzung durch höhere Temperaturen bis zu dunklen Rotglut in der Geschwindigkeit gesteigert und vervollständigt wird. Diese Angaben beziehen sich auf Normaldruck ohne Angabe der Gasatmosphäre. Bei 260° erfolgt jedenfalls trotz Gegenwart von CO-reichem Synthesegas bei 13 atü weitgehende Carbonylzersetzung, wie der Versuch 1090 b zeigte.

3. Versuch über den Einfluss des Rohrmaterials.

Synthese im Glasrohr im Vergleich zum Eisenrohr.

Der Versuch 1090 a diente zur Feststellung, ob der normalerweise aus Eisen bestehende Werkstoff des Syntheseapparates den Syntheseverlauf, insbesondere den CO-Zerfall und die damit verbundene Kontaktkornquelle beeinflusst.

Versuchsordnung.

Ein Eisendruckrohr von 16 mm l.W. wurde mit einem eingekitteten Glasrohr von 11 mm l.W. ausgelegt, und auf 41 cm Schichtlänge mit einem Eisennormalkatalysator (K 214) von 2 mm Korngrösse (Fe-Gehalt 15 g) beschickt.

Eine Vergleichsprobe wurde im selben Syntheseeofen geprüft, wofür eine 15 g Fe entsprechende Kontaktmenge (K 214) in einem Eisenrohr von 16 mm l.W. in 22 cm Schichtlänge eingefüllt wurde.

Versuchsverlauf.

Nach 22-stündiger Normaldruckformierung bei 250° wurde nach vorübergehender Temperatursenkung auf 218°C der Druck des CO-reichen Synthesegases auf 10 atü erhöht und die Temperatur unter Einhaltung eines 83 - 87 %igen CO-Umsatzes im Verlaufe der 600-stündigen Versuchsdauer allmählich auf 260° erhöht. Da es sich um einen weniger wirksamen Katalysator handelte, mußte die stündliche Belastung mit Synthesegas allmählich von 4 Ltr. auf 2,5 Ltr. je 10 g Fe ermäßigt werden, um den CO-Umsatz über 80 % zu halten.

Versuchsergebnis:

Die Wirksamkeit des Katalysators im Glasrohr war 10 % geringer als diejenige des im Eisenrohr befindlichen Katalysators. Außerdem waren die freiwillig sich abscheidenden Produkte des Glasrohrversuchs dunkler gefärbt als die des Eisenrohres.

Nach dem Öffnen der Rohre wurde festgestellt:

Katalysator im Eisenrohr:

Durch Klopfen entfernbar bis auf die Schicht von 4 bis 13 cm an der Gaseintrittsseite. Diese Schicht war etwas verbacken und enthielt kleine Kontaktsplitter zwischen den gut erhaltenen Körnern eingebettet. Die Splitter scheinen durch Sprengung der Körner entstanden zu sein.

Katalysator im Glasrohr:

Ein ausgesprochener Verstopfungskern war nicht vorhanden, es fiel aber folgendes auf:

1. Der Katalysator war auf der ganzen Schichtlänge mit Paraffin behaftet, das vorne farblos, in der Mitte gelb und nach hinten zunehmend dunkler braun war, offensichtlich infolge Zersetzung des auch ganz vorne sich schon bildenden Paraffins mit zunehmender Verweilzeit.
2. Vom 3. cm hinter den ersten Körnern ab war die innere Glasrohroberfläche mit einer braunen, hauchdünnen Haut von ca. 12 cm Länge überzogen, die an den Stellen der direkten Berührung der Kontaktkörner mit dem Glasrohr unterbrochen war. Der Kontakt wurde aus dem Rohr entfernt und versucht, die Haut mit siedendem Benzol bzw. siedender Salzsäure oder beiden bzw. mit Benzol-Alkohol-Gemisch und Salzsäure zu lösen. Eine Auflösung erfolgt nicht, sondern nur Ablösung von der Wand. Beim Veraschen im Tiegel verbrannte die Haut bei 500° plötzlich unter Feuererscheinung und hinterließ winzige Spuren einer gelblichen Asche. Es ist hieraus anzunehmen, dass die Haut im wesentlichen aus (humin-ähnlichem) Kohlenstoff bestand. Über die Herkunft dieses Kohlenstoffs

sind Aussagen nicht möglich, da es nicht bekannt war, ob und wieviel Eisencarbonyl das Synthesegas enthielt. Aus diesem einen Versuch können technisch verwertbare Schlussfolgerungen nicht gezogen werden.

IV. Mitteldrucksynthese in der Gasphase.

Dauerversuch im Laboratoriumsmaßstab (Versuch 1041)

Der im Bericht vom Juni 1940 bis zur 9700. Betriebsstunde betriebene Versuch mit einem sodagefällten Ferrinitratkatalysator hatte am 16. Juni 1942 seine 3-jährige Laufzeit hinter sich gebracht. Im Verlaufe dieser Zeit musste der Versuch des öfteren unterbrochen werden bzw. traten mehrfach Schädigungen durch äussere technische Einflüsse ein, von welchen sich der Katalysator zum Teil ohne besondere Regenerationsmassnahmen in auffallender Weise erholte. Die mittleren Betriebsergebnisse über je 1000 Stunden sind in der Tafel 14 zusammengestellt.

Von 9000 bis 18000 Stunden konnte die Synthesetemperatur laufend gesenkt werden, was sich anfänglich besonders in der Ausbeute an Flüssigprodukten und Gasol und der Verminderung der Methanbildung günstig auswirkte. Gleichzeitig konnte, da die Wirksamkeit sichtlich zunahm, die Kontaktbelastung mit Synthesegas verdoppelt werden.

Bei 19 727 und 20 900 Betriebsstunden traten Schädigungen durch Überhitzung bzw. Stillstand der Gaszufuhr ein, die trotz Extraktion des Katalysators nicht mehr vollkommen beseitigt werden konnten.

Untersuchungen der Syntheseprodukte auf Olefingehalt und Siedeverhalten zeigten von 3000 Stunden an keine sichtbare Abhängigkeit von der Betriebsdauer.

Betrachtung über die Gesamtleistung des Katalysators:

In der 3-jährigen Laufzeit hat der etwa 30 g Fe enthaltende Katalysator bei durchschnittlicher stündl. Belastung von 3,2 Ltr. Idealgas je 10 g Fe und einer Ausbeute von 145 g je Ncbm bei insgesamt 246 Ncbm Synthesegas (als Idealgas) verarbeitet und dabei 35,7 kg wertvolle Syntheseprodukte gebildet. Bezogen auf eine Tonne als Katalysator eingesetztes Fe entspricht dies einer Produktion von rund 1200 t Produkten. Im Vergleich hierzu produziert 1 Tonne Kobalt als Katalysator bei der maximalen Laufzeit von 4000 Stunden etwa 400 - 500 t Produkte.

Tafel 14: Betriebsergebnisse aus dem Dauerversuch mit einem Eisennormalkontakt in der Mitteldrucksynthese (11-15 atü)

Triebsdauer Stunden	Temp. °C	stündl. Gasbe- lastung 1/10gFe	End- gas CO ₂ %	CO- Um- satz %	Gesamt- produkte ohne CH ₄ g/Nm ³ CO+H ₂	Verflüs- sigungs- grad %	Methan g/Nm ³	Bemerkungen
9000	259	2,3	56	87	136	56	34	
10000	259	2,4	60	91	141	62	31	
11000	259	2,4	59,5	92	142	60,5	32	
12000	256	3,4	62	93	142	57	36	
13000	251	3,8	61	91,5	153	58	24	
14000	253	3,8	60,5	90	148	58	26	
15000	252	4,2	60	90,5	152	62	21	
16000	249	4,7	59	89,5	155	64	20,5	
17000	251	4,3	58,5	89	144	64	22	
18000	242	5,0	58	88	144	64	23	
19000	245	3,9	57	87	143	63,5	21	
19727	248	4,5	56	88	142	58	24	ohne Gas, ex- trahiert
20900	251	3,6	58	89	138	56	31	Überhitzung, extrahiert
22000	254	2,8	57	88	138	60	20	
22500	256	2,4	57	87,5	142	62	21	neues Ventil
24000	263	3,0	59	88	147	65	16	
25000	261	2,4	59,4	89,5	146	63	20	
26000	244	2,3	55	86,5	140	64	22	

V. Versuche über Gaserzeugung durch Konvertieren.

In der Absicht, das für die Eisenmitteldrucksynthese erforderliche CO-reiche Synthesegas in kleintechnischem Maßstabe gegebenenfalls selbst zu erzeugen, wurden einige Laboratoriumsversuche zur Umwandlung der verfügbaren technischen Gase: Wassergas, Synthesegas, Kokereigas in CO-reiches Synthesegas durchgeführt (Vers. 1302).

Versuchsanordnung:

Das durch eine Gasuhr gemessene weiter nicht vorbehandelte Gas bzw. Gasgemisch wurde durch ein im elektrisch geheizten Marsofen auf bestimmte Temperatur erhitztes Hartporzellanrohr (Sillimanit) geleitet und zur Erzielung einer raschen Abkühlung mit einer Porzellankapillare aus dem Inneren des Reaktionsrohres abgeführt. Die Endgasmenge wurde ebenfalls gemessen. Die Umsetzung wurde durch Gasanalyse verfolgt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt-PtRh-Element, dessen Lötstelle aussen auf das Reaktionsrohr aufgesetzt war.

Versuche in Abwesenheit von freiem Kohlenstoff.

Es wurden zunächst Vorversuche in Abwesenheit von freiem Kohlenstoff durchgeführt unter Anwendung sämtlicher genannter Gasarten und unter Variation des Rohrdurchmessers, der Raumgeschwindigkeit, des CO₂-Zusatzes und der Temperatur. In sehr genauer Übereinstimmung mit den berechneten Wassergasgleichgewichten wurde als Ergebnis festgestellt, dass ein CO-reiches und gleichzeitig CO₂-armes Gas nur dann in einem Gang erzeugt werden konnte, wenn das bei der Konvertierung

nach $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ sich bildende Wasser durch eine wasserverzehrende Reaktion aus dem Reaktionsgemisch verbraucht wurde. Es ließ sich deshalb voraus berechnen, dass in Gegenwart von Kohlenstoff (z.B. Koks, Aktivkohle u.s.w.) die Reaktion im erwünschten Sinne vervollständigt werden konnte, wobei nach der Wassergasreaktion: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ und nach der Generatorgasreaktion: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$ ausserdem mit erhöhter Gasausbeute zu rechnen war.

Die in Abwesenheit von Kohlenstoff erzielten Versuchsergebnisse sind in Tafel 15 aufgeführt. Es handelt sich hier um Tastversuche, bei welchen auf Feststellung der optimalen Raumgeschwindigkeit und Temperatur kein Wert gelegt wurde. Die Temperatur wurde hoch genug und die Raumgeschwindigkeit niedrig genug gewählt, um Gleichgewichtseinstellung mit Sicherheit zu erzielen, während andererseits, wie erwähnt, durch schnellste Gasabführung und Kühlung für die Verhinderung rückläufiger Gasreaktionen gesorgt war.

Besprechung der Tafel 15:

a) Wassergas.

Der CO_2 -Gehalt des Wassergases von 7,1 reicht nur aus, um ein $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis von 0,8 zu erzielen. Mit zunehmendem CO_2 -Zusatz bleiben zunehmende Mengen CO_2 unzersetzt. Bei Zusatz von 20 % CO_2 z.B. verbleiben im Endgas 12,3 % CO_2 . (berechnet wurden nach dem Wassergasgleichgewicht
 $(\% \text{CO}_2 = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \times c_{\text{CO}}}{2,3 \times c_{\text{H}_2}}) 12 \% \text{CO}_2$, wobei ein 83 %iges Gas mit

dem CO : H₂-Verhältnis 1,38 erhalten wird.

b) Synthesegas.

Mit H₂-reichem Synthesegas wird ohne CO₂-Zusatz das CO : H₂-Verhältnis 0,74, mit 14 % CO₂-Zusatz 1,22 und mit 16 % CO₂-Zusatz 1,24 erreicht, wobei die Rest-CO₂-Gehalte 3,5 %, 7,5 % und 8,8 % betragen (berechnet 8,8 %). Aus der guten Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ersieht man auch hier, dass das Gleichgewicht wirklich erreicht und ausgefroren wurde.

2-Stufenverfahren.

Die weitere Erhöhung des CO-H₂-Verhältnisses wurde (ohne Kohlenstoff) durch nochmaliges Durchleiten des konvertierten Gases nach dem Abkühlen und Kondensieren des Wasserdampfes erzielt.

Hierbei erhält man aus dem Konvertierungsgas eines Gemisches von 0,7 Vol. CO₂ mit 5 Vol. Synthesegas ein 2. Konvertierungsgas mit 48,4 % CO und 35,2 % H₂ (Verhältnis 1,38) mit nur 3 % CO₂ (berechnet 3 %).

Das entwässerte Konvertierungsgas eines Gemisches von 0,9 Vol. CO₂ und 5 Vol. Synthesegas liefert beim nochmaligen Konvertieren bereits ein Gas mit einem CO : H₂-Verhältnis von 1,71 (53,1 CO : 31,1 H₂) bei 4,9 % Restkohlenensäure.

Zwischen diesen beiden Gemischen liegt die richtige Mischung zur Erzielung eines für die Eisenmitteldrucksynthese geeigneten Synthesegases (CO : H₂-Verhältnis 1,6).

Klein technisch lässt sich dieses 2- oder noch besser
3-Stufenverfahren der Konvertierung einfach durchführen.
Grosstechnisch würde es wegen der grossen Aufheiz- und
Abkühlungskosten unwirtschaftlich sein.

Tafel 15

Tafel 151 Thermische Umwandlung von Wassergas, Synthesegas und Kokereigas mit und ohne CO₂-Zusatz im Hartporzellanrohr, Schichtlänge 1000 mm. Füllung Tonsherben.

Temperatur °C	Anfangsgas		Raumge- schwindig- keit	Gasart	Gasanalyse n.										
	Art	Vol.			CO ₂ Vol.	CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	Kw	N ₂	CO+H ₂	CO+H ₂	
1100	Wasser- gas				140	Wassergas Endgas	2,1 2,5	0,1 0,1	0,0 0,0	34,0 37,9	51,2 47,2	0,7 1,1	6,9 11,2	85,1	0,8
1300	Wasser- gas	8	1	32		Anfangsgas Endgas	19,8 11,7	0,0 0,0	0,0 0,0	29,3 48,2	42,5 31,0	0,4 0,1	8,0 9,0	79,2	1,55
1300	Wasser- gas	5	1	37		Anfangsgas Endgas	25,6 12,3	0,0 0,1	0,0 0,0	26,9 48,2	43,4 34,8	0,0 0,1	3,0 4,5	83,0	1,38
1300	Synthe- segas			71		Synthesegas Endgas	7,6 3,5	0,0 0,0	0,1 0,0	27,8 37,4	55,0 50,6	1,5 0,5	8,0 8,0	88,0	0,74
1300	Synthe- segas	5	0,8	83		Anfangsgas Endgas	21,2 8,8	0,0 0,1	0,0 0,0	22,8 45,5	46,2 36,5	0,6 0,1	9,2 9,0	82,0	1,24
1300	Synthe- segas	5	0,7	68		Anfangsgas Endgas	20,5 7,5	0,0 0,1	0,2 0,1	23,7 45,0	46,6 36,9	0,3 0,0	8,7 10,4	81,9	1,22
1300	Endgas I (aus Syn- thesegas +CO ₂ Gem.)					Anfangsgas = Endgas I Endgas II	7,8 3,0	0,0 0,1	0,0 0,0	43,0 48,4	38,6 35,2	0,0 0,1	10,6 13,2	83,6	1,11 1,38
1300	Synth.-Gas Endgas I	5	0,9	78 67		Endgas I Endgas II	11,5 4,9	0,0 0,0	0,0 0,0	39,5 53,1	41,4 31,1	0,6 0,0	7,6 10,9	84,2	0,95 1,71
1220	Kokerei- gas	5	1,6	56		Anfangsgas Endgas	29,5 3,5			6,0 35,0					
1220	Kokerei- gas	5	2,5	60		Anfangsgas Endgas	32,0 5,0			5,0 37,5					
1220	Kokerei- gas	5	3	64		Anfangsgas Endgas	37,0 7,0	0,0 0,0	0,0 0,0	5,7 42,5	31,5 38,3	13,3 0,0	12,5 12,2	80,8	1,1

c) Kokereigas.

Am Ende der Tafel 15 sind Versuche mit Kokereigas wiedergegeben. Auch dieses lässt sich zu CO-reichem Gas bei genügend CO₂-Zusatz konvertieren, wobei durch die Methan-spaltung eine starke Volumenvermehrung eintritt. Diese letztere Reaktion $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ist zwar wasser-verbrauchend und wirkt sich infolgedessen auf den CO₂-Endwert günstig aus, erfordert aber infolge der Wasserstoffanreicherung einen Mehrzusatz von CO₂, so dass man auch hier in 2 Stufen konvertieren muss.

2. Versuche in Gegenwart von Kohlenstoff (Tafel 16).

Es war ohne weiteres zu erwarten, dass in Gegenwart von Kohlenstoff fast CO₂-freie und fast beliebig CO-reiche Gase erzeugt werden können. Als kohlenstoffhaltiges Material wurde Aktivkohle verwendet, weil diese im ausgebrauchten Zustand in genügender Menge in der AK-Anlage des Treibstoffwerkes anfällt, um kleintechnisch für die Gaserzeugung eingesetzt zu werden. Die Tafel 16 zeigt Beispiele, wie aus H₂-reichem Synthesegas durch Veränderung des CO₂-Zusatzes verschieden CO-reiche nahezu oder ganz CO₂-freie Gase herstellbar sind. Günstig wirkt sich hierbei der hohe Gehalt an CO + H₂ (zwischen 90,9 und 93,5 %) aus, außerdem die (aus der Tabelle nicht ersichtliche) Gasvolumenvermehrung von rd. 30 %.

Weiterhin wurde die Raumgeschwindigkeit (Liter stündlich erzeugtes Gas je Liter Reaktionsraum) erprobt und festgestellt, dass mit Steigerung der Raumgeschwindigkeit von 80 auf 380 die Temperatur von 1150 auf 1270° erhöht werden muß, um den Gehalt an Restkohlenensäure nicht über 1 % ansteigen zu lassen.

Auch mit Kokereigas konnte auf Anhieb auf Grund vorheriger Berechnung ein Synthesegas mit dem CO:H_2 -Verhältnis von 1,53 bei 1200° und der Raugeschwindigkeit 140 erhalten werden bei nur 0,5 % CO_2 Restgehalt, fast vollständiger Methanspaltung (0,2 %) und dem hohen Gehalt an CO+H_2 von 93,5 %. Bei Verwendung von Kokereigas ist der Bedarf mit 60 % erwartungsgemäss bedeutend höher als bei dem H_2 -reichen Synthesegas mit nur 25 %. Entsprechend höher liegt dann auch der Kohlenstoffverbrauch.

Der für die Umwandlung von H_2 -reichem Synthesegas in Synthesegas mit dem CO:H_2 -Verhältnis 1,54:1 erforderliche Gasbedarf beträgt je Norm Fertiggas:

Kohlenstoff	102 g
Synthesegas	560 NL
CO_2	140 NL

Dass im Bedarfsfalle statt Aktivkohle auch Hochtemperaturkoks verwendet werden könnte, zeigt der Vergleich der CO_2 -spaltungsversuche:

	Schichtlänge	Temp. C	Raugeschwindigkeit	Spaltgas	
				CO_2 %	CO %
Aktivkohle	100	900	41	81	15
Aktivkohle	100	1100	45	10	86
Aktivkohle	100	1200	44	0,5	97
Aktivkohle	100	1230	44	0,0	98,5
Hochtemperaturkoks	30	910	112	35	61
"	30	1020	120	14	85,5
"	30	1020	53	10,6	89

Tafel 16: Thermische Verwandlung von H₂-reichem Synthesegas oder Kokereisgas in CO-reiches Synthesegas
in Gegenwart von CO₂ und Kohlenstoff (Aktivkohle) Schichtlänge 100 cm.

Temperatur °C	Ausgangsgas		CO ₂ Vol.	Raumge- schwin- digkeit litr./ Std.	Gasart:	Gasanalyse n.								
	Vol.	CO ₂				sKw	O ₂	CO	H ₂	Kw	N ₂	CO+H ₂	C:H ₂	
1050	10	Synthe- segas	3,5	80	Anfangsgas	35,4	0,0	0,0	20,2	37,1	0,4	6,9	93,5	1,61
					Endgas	0,0	0,2	60,3	33,2	0,0	6,3			
1150	10	Synthe- segas	2,5	80	Anfangsgas	28,5	0,0	0,0	21,5	41,5	0,5	8,0	93,3	1,58
					Endgas	0,0	0,0	57,2	36,1	0,2	6,5			
1200	10	Synthe- segas	2,5	130	Anfangsgas	29,0			20,5					
					Endgas	0,8		55,2						
1200	10	Synthe- segas	2,5	260	Anfangsgas	27,0			20,0					
					Endgas	2,5		55,5						
1200	10	Synthe- segas	2,5	380	Endgas	6,5			48,0					
1270	10	Synthe- segas	2,5	380	Anfangsgas	23,0	0,0	0,0	22,5	44,5	0,5	9,6	90,9	1,46
					Endgas	1,0	0,0	54,0	36,9	0,3	7,8			
1200	10	Kokerei- gas	6,0	140	Anfangsgas	44,0	0,0	0,0	4,5	28,5	13,0	10,0	93,5	1,53
					Endgas	0,5	0,5	56,5	37,0	0,2	5,3			

VI. Versuche über die Schwefelreinigung von CO-reichem Synthesegas aus Heissreiniger-Luxmasse.

Die Klärung der Frage der Heissreinigung von CO-reichen Gasen, wie sie für die Mitteldrucksynthese am Eisenkatalysator benötigt werden, erschien uns mit Hinblick auf den bereits beim wasserstoffreichen Synthesegas beobachteten Kohlenoxydzerfall besonders vordringlich. In den im folgenden beschriebenen Versuchsreihen konnte nun nachgewiesen werden, dass die Heissreinigung von CO-reichen Gasen (CO:H₂-Verhältnis 1,5 bis 1,7:1) unter ganz ähnlichen Bedingungen wie bei H₂-reichen Gasen üblich durchführbar ist, und dass aber eine Überhitzung auf jeden Fall vermieden werden muss.

1. Versuche mit kokereigashaltigen Gasgemischen.

(Versuchsreihen 1303 und 1304)

Für diese als Vorversuch zu wertenden Untersuchungen wurde reinem Kohlenoxyd aus Stahlflaschen bzw. CO-reichem, aus Synthesegas + CO hergestelltem Mischgas Kokereigas zugesetzt als Träger organische Schwefelverbindungen. Kokereigas wurde deshalb verwendet, weil das einzige, organische Schwefelverbindungen enthaltende technische Gas, nämlich Wassergas nicht mit dem erforderlichen Gasdruck zur Verfügung stand.

a) Kokereigas-Kohlenoxydgemisch (Versuch 1303).

Die Mischung von grob gereinigtem Kokereigas und Kohlenoxyd aus der Stahlflasche wurde auf einen CO-Gehalt von etwa 55 % eingestellt und mit einer Raumgeschwindigkeit von etwa 500 über frische Feinreiniger-Luxmasse geleitet, die in Glasrohren in einem Al-Blockofen auf 229 erhitzt wurde. Im Ver-

laufe von 102 Stunden wurde die Temperatur auf 250° erhöht, um den Einfluss der Temperatur auf die Reinigungswirkung festzustellen. Bei 30 Stunden und 233° betrug der organische Schwefelgehalt hinter der Feinreinigung 1,44 g je 100 cbm Gasgemisch, bei 82 Stunden und 230° 1,98 g/100 cbm und bei 100 Stunden und 250° 1,44 g/100 cbm. Ein Einfluss der Temperatur lag demnach nur in geringem Masse vor. Weitere Temperatursteigerung wurde nicht vorgenommen, weil bereits bei 250° (100 Stunden) eine Reaktion des Kohlenoxyds an der Gasreiniger-masse beobachtet wurde, wie folgende Analysen zeigen:

	CO ₂	sKw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂
Vor dem Feinreiniger:	1,0	0,0	0,1	58,2	20,8	9,0	10,9
Hinter " "	1,8	0,1	0,0	56,6	21,5	9,5	10,5

b) CO-reiches Mischgas mit geringem Kokereigaszusatz.

(Versuch 1303 a)

Bei diesem Versuch wurde eine Mischung gewählt, die praktisch die für die Eisenmitteldrucksynthese optimale Zusammensetzung besitzt und welcher etwa 1,2 Vol.-% grob gereinigtes Kokereigas als Schwefelträger zugesetzt wurden. Diese endgültige Mischung wies einen Gehalt an organischem Schwefel von 12 - 13 g je 100 cbm auf.

Die Versuchs-anordnung war dieselbe wie bei 1303, wobei auch dieselbe, bereits 102 Stunden bis 250° betriebene Feinreiniger-Luxmasse verwendet wurde. Die Schichtlänge betrug 160 cm.

Die Ergebnisse des 293 Stunden betriebenen Versuchs sind der Tafel 17 zu entnehmen. Bei 180° war die Reinigung noch schlecht. Bei 190° setzte die in Anbetracht des Harzbildnergehaltes im Kokereigas nicht besser zu erwartende Reinigungswirkung ein.

Tafel 17. Feinreinigung eines CO-reichen Mischgases mit 1,2 % Kokereigaszusatz.

Betr. Std.	Temp. °C	Raumgeschwindigkeit l/LxStde.	Reingas org. S g/100	Gasanalysen							vor oder hinter der Feinreinigung
				CO ₂	sKw	O ₂	CO	H ₂	KW	N ₂	
6	180	170	2,6								
56	190	170	0,277	0,7 5,4	0,7 0,0	0,5 0,0	52,8 53,6	32,5 33,0	2,8 2,0	5,7 6,0	vor hinter
77	195	190	0,56	5,0 5,0	0,0 0,0	0,0 0,0	53,5 54,3	34,0 33,7	2,4 2,1	5,1 4,9	vor hinter
146	195	104	0,288								
175	195	105	0,384								
238	195	102	0,398								
293	195	170	0,220								

Ein geringer Einfluss der zwischen 104 und 190 gehaltenen Raumgeschwindigkeit auf den Restschwefelgehalt scheint vorzuliegen. Die zur Aufrechterhaltung einer gleichen Reinigungswirkung erforderliche Temperaturerhöhung von 190° auf 195° innerhalb von rd. 300 Stunden ist durchaus normal.

Das wichtigste Ergebnis ist die anhand der Gasanalysen gemachte Feststellung, dass das CO-reiche Gas beim Durchgang durch den Heissreiniger nicht verändert wurde.

Eine Bestätigung dieses sehr wesentlichen Befundes erbrachten anlässlich der Kohlenstaubvergasungsversuche auf Schacht IV durchgeführte Gasanalysen des CO-reichen Gases vor und hinter der Heissreinigung. Diese Analysen zeigten, dass selbst nach 800 Betriebsstunden (Laboratoriumsofen, Temperatur 215° , Raumgeschwindigkeit 300) keine Veränderungen der Gaszusammensetzung durch den Heissreiniger stattfand.

2) Einfluss der Temperatur des Heissreinigers auf die Veränderung von CO-reichem und H₂-reichem Synthesegas.

Diese Versuchsreihe diente zur Feststellung, inwieweit CO-reiches Synthesegas von Heissreinigermasse bei überhöhten Temperaturen stärker verändert wird als H₂-reiches Synthesegas oder nicht. Schwefelbestimmungen wurden in diesem Versuch nicht durchgeführt, da beide Gasarten nämlich H₂-reiches Synthesegas aus dem Betrieb und dessen Gemisch mit CO aus Stahlflaschen weitgehend frei von organischem Schwefel sind. Es wurde je ein Versuch mit frischer (Tafel 18) und gebrauchter (Tafel 19) zuletzt im Betrieb bei 350° ausgefahrener Feinreiniger-Luxmasse durchgeführt. In den Gasanalysen sind zur besseren Übersicht nur CO₂, CO, H₂ aufgeführt. Es ist hierzu noch zu bemerken, dass eine Kohlenwasserstoff-Neubildung auch bei höheren Temperaturen anhand der Gasanalysen nicht eingetreten ist.

Tafel 18 zeigt, dass CO-reiches Gas gegen Überhitzung der Gasreinigermasse viel empfindlicher ist als H₂-reiches Gas. Nach kurzer Verweilzeit der Masse auf gleicher Temperatur wird auch das CO-reiche Gas beim Überhitzen nicht mehr verändert.

Tafel 18. Einfluss der Temperatur beim Überleiten von H₂- und CO-reichem reichein Synthesegas über frische Feinreinergermasse.

Schichtlänge 90 cm, Glasrohr, Raumgeschwindigkeit 200.

Betriebs- temp. dn.	°C	vor hinter	H ₂ -reiches Synthesegas %				CO-reiches Synthesegas %						
			CO ₂	CO	H ₂	CO-Gasabn. absolut %	relativ %	vor hinter	CO ₂	CO	H ₂	CO-Gasabn. absolut %	relativ %
2	200	vor	8,5	28,0	53,6	0,2	0,74	vor	4,4	57,0	32,1	1,8	3,15
	200	hinter	8,3	28,0	53,6			4,8	55,2	31,3			
24	220	vor	8,4	28,2	52,7			vor	4,8	57,2	31,6	1,2	2,15
		hinter	10,1	28,3	52,0			4,9	56,0	32,4			
34	220	vor	9,4	25,3	56,7			vor	5,1	56,9	32,8		
		hinter	9,0	25,4	56,3			5,0	57,3	32,0			
40	230	vor	9,0	26,8	54,8			vor	5,0	59,2	30,8	1,7	2,9
		hinter	9,0	26,8	55,2			5,1	57,5	32,5			
64	240	vor	8,0	28,5	54,8			vor	4,8	58,7	31,0	1,1	1,9
		hinter	8,0	28,6	54,6			4,8	57,6	31,3			
83	250	vor	9,0	27,8	54,5			vor	4,5	58,2	31,8	0,1	0,2
		hinter	8,7	28,4	54,1			4,6	58,1	31,6			
100	250	vor	9,5	31,0	51,1			vor	5,4	54,6	34,0		
		hinter	9,3	31,6	51,0			5,5	54,6	33,1			
124	260	vor	8,6	28,2	53,6			vor	5,3	54,5	34,3	1,3	2,4
		hinter	8,1	28,6	53,0			5,1	53,2	33,5			
147	270	vor	8,0	27,7	54,6	0,3	1,1	vor	4,4	54,3	35,2	5,8	10,7
		hinter	8,1	27,4	54,3			7,5	48,5	38,0			
168+)	270	vor	7,4	27,7	54,1			vor	4,5	55,5	33,8	2,7	4,9
		hinter	7,6	27,7	54,3			5,5	52,8	35,3			

Raumgeschwindigkeit verdoppelt (= 400)

Tafel 19: Einfluss der Raugeschwindigkeit beim Überleiten von H₂-reichem und CO-reichem Synthesegas über gebrauchte Feinreiniger-Luxmasse bei 300°, Schichtlänge 90 cm. Feinreinigermasse bei 350° im Grossbetrieb ausgefahren.

Betriebs- zeit raum- td. schwin- digkeit		Probe- nahme vor hinter	H ₂ -reiches Synthesegas					CO-reiches Synthesegas				
			CO ₂	CO	H ₂	CO-Abnahme abso- lut %	rela- tiv %	CO ₂	CO	H ₂	CO-Abnahme abso- lut %	rela- tiv %
7	60	vor	8,5	28,0	54,4			5,2	54,7	32,9		
		hinter	10,0	26,2	55,6	1,8	6,4	7,8	50,7	35,2	4,0	7,3
11	150	vor	8,6	27,5	54,6			5,3	55,4	33,2		
		hinter	8,7	27,7	54,1			5,7	54,5	33,5	0,9	1,6
15	260	vor	8,3	27,4	54,6			5,0	55,1	32,4		
		hinter	8,5	27,2	54,8			5,1	55,4	32,0		

Aus den Ergebnissen der Tafel 19 kann auf einen günstigen Einfluss der Raugeschwindigkeit geschlossen werden. Vermutlich wird, wie aus der Tafel 18 hervorgeht, hierbei auch zunehmende Verweilzeit der Reinigermasse auf konstanter Temperatur eine Rolle mitspielen.

Die Versuchsreihe über den Einfluss der Temperatur auf die Gasveränderung ist in der Tafel 20 wiedergegeben. Während das H₂-reiche Gas unverändert bleibt, schwankt die CO-Abnahme beim CO-reichen Gas zwischen 0,2 und 1,7 %. Die geringe Abnahme bei 350° ist auch hier wieder auf die lange Verweilzeit der Masse bei dieser Temperatur zurückzuführen.

Tafel 20: Einfluss der Temperatur beim Überleiten von H₂-reichem und CO-reichem Synthesegas über gebrauchte Feinreiniger-Luxmasse bei konstanter Raugeschwindigkeit von 260. Feinreinigermasse aus Versuch der Tafel 19, dieselbe Versuchsanordnung.

Betriebs- zeit Temp. td. °C	Probe nahme vor hinter	H ₂ -reiches Synthesegas				CO-reiches Synthesegas					
		CO ₂	CO	H ₂	CO-Abnahme abso- lut %	rela- tiv %	CO ₂	CO	H ₂	CO-Abnahme abso- lut %	rela- tiv %
80 310	vor	8,3	27,9	54,1			5,1	55,8	33,4		
	hinter	8,4	28,0	54,1			5,4	55,2	33,1	0,6	1,1
04 320	vor	8,5	28,5	53,9			5,0	55,9	32,8		
	hinter	8,9	27,2	54,2			5,8	54,7	33,2	1,2	2,2
28 330	vor	8,6	28,2	54,2			4,8	56,0	33,2		
	hinter	8,2	27,9	54,8	0,3	1,1	5,2	55,0	33,8	1,0	1,8
00 340	vor	8,7	27,8	54,2			5,0	54,0	35,0		
	hinter	8,5	27,9	54,8			5,4	53,8	34,0	0,2	0,4
23 350	vor						4,9	54,7	34,7		
	hinter						5,9	53,2	33,3	1,7	3,1

Ergebnis: Als Ergebnis kann festgestellt werden:

1. Die Kohlenoxydabnahme von CO-reichem Gas ist bei vergleichbaren Temperaturen immer wesentlich stärker als von H₂-reichem Gas.

2. Die erhöhte Raugeschwindigkeit vermindert die Reaktion des CO-reichen Gases an der Reinigermasse.
3. Bei einer bestimmten Temperatur der Reinigermasse geht die anfängliche CO-Abnahme mit fortschreitender Betriebsdauer stark zurück.
4. Folgerung: Zur Verhinderung einer unerwünschten Reaktion von CO-reichem Synthesegas an Feinreiniger-Luxmasse bei der Heissreinigung ist die Raugeschwindigkeit genügend hoch zu halten und die im Verlaufe der Betriebszeit erforderliche Temperatursteigerung besonders vorsichtig vorzunehmen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Versuche über Katalysatoren.

- 1) In Nacharbeitung von Patenten wurde festgestellt, dass der normale Ferrinitratfällungskontakt durch steigende Cadmiumzusätze geschädigt wird.
- 2) Ammoniakfällung kann mit Erfolg auch auf Ferrokontakte angewandt werden. Der Kupferzusatz soll erst nach dem Auswaschen erfolgen, weil Kupfer an Ferrokontakten nicht genügend adsorbiert wird.
- 3) Aus Ferrchlorid lassen sich wirksame Katalysatoren herstellen z.B. durch Fällen mit Soda. Das günstigste Mischungsverhältnis ist hierbei analog den Nitratkontakten $100 \text{ Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$. Mit Ammoniak als Fällungsmittel sind nur vollkommen inaktive Kontakte erhalten worden.

4) Die Anwendung der Eisensalze beim Fällen im Magnetitverhältnis von 33,3% Fe^{II} : 66,6% Fe^{III} bietet die Möglichkeit, auch aus Eisensulfaten vollwirksame Katalysatoren herzustellen, wenn als Fällungsmittel Natronlauge vorgelegt wird (= umgekehrte Fällung).

Aus Eisenchloriden im Magnetitverhältnis konnten durch normale Ammoniakfällung bzw. umgekehrte Sodafällung wirksame Kontakte nicht erhalten werden. Die Anwendung des Magnetitverhältnisses bei Eisennitratn bringt gegenüber dem bewährten Verhältnis 80 Fe^{II} : 20 Fe^{III} keinen Fortschritt. Als allgemeine Regel für die Beurteilung der Wirksamkeit ist festzustellen, dass ein wirksamer Katalysator nur dann vorliegt, wenn er nach dem Trocknen durch Autoxydation zu kubischem Fe₂O₃ von schwarz nach braun umgeschlagen ist und ein festes Korn bildet. Lockere, geblähte oder schwarze Trocknungsprodukte sind immer inaktiv.

5) Die bekannte Tatsache der Beschleunigung der Formierung und des sehr schnellen Abklingens der Wirksamkeit durch höhere Alkalisätze wurde an einer für wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführten Versuchsreihe am Ferrinitratfällungskatalysator bestätigt.

6) Durch Zugabe des für die Alkalisierung erforderlichen Kaliumcarbonats zum letzten Wasser lässt sich bei gleicher Wirkung das bisher angewandte nachträgliche Alkalisieren umgehen, wodurch apparative Vereinfachungen bei der grosstechnischen Katalysatorfabrikation erzielt werden. Der Mehrbedarf an

K_2CO_3 ist nach dem neuen Verfahren äusserst gering, da 92 - 97 % der angewandten Menge vom Katalysator festgehalten werden.

- 7) Für die Auswaschung von sodagefälltem Ferrinitratkatalysator genügt bereits die 70-fache Wassermenge bezogen auf den Eisengehalt.
- 8) Zentrifugen sind für die Auswaschung von Eisenkatalysatoren besser geeignet als Filterpressen.
- 9) Zur Verkürzung der Trocknungsdauer von Katalysatoren können Temperaturen bis 200° ohne nachteiligen Einfluss auf die Aktivität angewandt werden. Für die Herstellung von pulverförmigem Katalysator hat sich der Walzentrockner besonders bewährt.
- 10) Durch nachträgliche 15-stündige Temperaturbehandlung getrockneter Ferrinitratfällungskatalysatoren tritt bei 200° schwache, bei 300° stärkere Schädigung auf. Bei 110° Nachbehandlungstemperatur ist selbst nach 240 Stunden keine stärkere Schädigung festzustellen.

II. Versuche über Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren.

- 1) Die in der Literatur beschriebene Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren durch vorherige Wasserstoffbehandlung bei 250° ist unabhängig von der Behandlungsdauer und Wasserstoffmenge ohne Einfluss auf die Wirksamkeit bei Normaldruck.
- 2) Die Formierung von Eisenkatalysatoren mittels reinem Kohlenoxyd bei vermindertem

Druck bei 315° für die Mitteldrucksynthese erwies sich als nachteilig.

III. Versuche zur Verhinderung der Verstopfung des Kontaktraumes bei der Mitteldrucksynthese in der Gasphase.

- 1) Die Vorschaltung einer kurzen Kontaktschicht bei 2-stufiger Fahrweise erwies sich im Laboratoriumsversuch in geringem Maße als günstig. Höhermolekulare Kohlenwasserstoffe werden bereits in der vordersten Kontaktzone gebildet.
- 2) Syntheseveruche unter Entfernung des Eisencarbonyls aus dem Synthesegas brachten kein verwertbares Ergebnis.

IV. Mitteldrucksynthese in der Gasphase, Dauerversuch.

Der Syntheseverlauf an einem über 3 Jahre in Betrieb befindlichen Eisenkatalysator wurde beschrieben. Von mehrmaligen Schädigungen durch äussere Einflüsse erholte sich der Katalysator auch ohne Regenerierungsmassnahmen auffallend gut. Nach Ablauf der ersten Betriebsmonate stabilisierte sich der Syntheseverlauf in der Weise, dass im Verlaufe von 3 Betriebsjahren ein Einfluss der Betriebsdauer auf Gasumsatz, Belastbarkeit, Ausbeute an Syntheseprodukten, Siedeverhalten, Olefingehalte und Methanbildung nicht mehr zu erkennen ist.

Im Verlaufe der 3-jährigen Betriebszeit hat der Eisenkatalysator das 1200-fache seines eigenen Metallgewichtes an Flüssigprodukten und Gasol erzeugt.

V. Laboratoriumsversuch zur Gaserzeugung durch Konvertieren.

- 1) Durch thermische Reaktion mit zugesetztem Kohlendioxyd lassen sich aus H_2 -reichem Synthesegas, Wassergas oder Kokereigas CO -reiche Synthesegase mit geringem CO_2 -Gehalt auf Grund der Wassergasgleichgewichtsverhältnisse nur nach Entfernen des Reaktionswassers herstellen, was z.B. durch 2-malige thermische Behandlung mit zwischengeschalteter Wasserabscheidung durch Auskühlen des Gases erzielen lässt.
- 2) Beim Überleiten von wasserstoffreichem Synthesee- oder Kokereigas zusammen mit CO_2 über Aktivkohle bei 1050 bis $1270^\circ C$ entsteht bei einmaligem Gasdurchgang CO -reiches, fast CO_2 -freies Synthesegas mit bis zu $95,5\%$ $CO + H_2$, wobei die Raugeschwindigkeit bis 380 erhöht werden kann.

VI. Über die Schwefelreinigung von CO -reichem Synthesegas an Heissreiniger-Luxmasse.

- 1) Kurzversuche mit kokereigashaltigen Gasgemischen mit CO -Gehalten zwischen 53 und 58% erbrachten den Nachweis, dass die Reinigungswirkung ebenso gut ist wie erfahrungsgemäss bei H_2 -reichem Synthesegas. Eine Veränderung des Gehaltes an wirksamen Gasbestandteilen (CO, H_2) durch die Heissreiniger-Gasmasse tritt bei normaler Fahrweise nicht ein.

Dasselbe Ergebnis wurde durch Gasreinigungsversuche mit dem von Koppers auf Schacht IV erzeugten CO-reichen Kohlenstaub-Sauerstoffgas bestätigt.

-) Sowohl über frischer als auch alter Feinreiniger-Luxmasse erleidet CO-reiches Synthesegas bei höheren als zur Gasreinigung erforderlichen Temperaturen eine Abnahme des CO-Gehaltes um durchschnittlich 1 - 2 %, während wasserstoffreiches Synthesegas praktisch unverändert bleibt.

Durch Vermeidung zu geringer Raumgeschwindigkeit und zu starker Temperatursteigerung kann die unerwünschte Veränderung CO-reicher Gas verhindert werden.

Freibstoffwerk „Rheinpreußen“
Abt. Versuchsanlage

S. Köllert gez. Dr. Ackermann