

Geheim!

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren

XI. Mitteilung

Dr. Herbert Kölbel und Dr. Ernst Ruschenburg

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

I.	Einleitung	Seite 1 - 4
II.	Der Eisen-Dolomit-Kontakt	4 - 58
	<u>A. Herstellung</u>	
1.)	Eignungsuntersuchungen von Rohstoffen für die Kontaktherstellung	5 - 30
a)	Der Dolomit	5 - 20
b)	Das Eisen	20 - 22
c)	Die Salpetersäure	22 - 27
d)	Fällungsmittel	27 - 30
2.)	Fällungsbedingungen	30 - 33
3.)	Auswaschung (Filterpresse-Zentrifuge)	33 - 34
4.)	Alkalisierung	34
5.)	Trocknung und Formung	34 - 37
a)	Erhaltung der Aktivität	35
b)	Vermeidung von Staubaufall	35
c)	Schaffung genügender Kornfestigkeit	35 - 37

B. Der Eisendolomitkontakt im Versuchsbetrieb

1.)	Übertragung der Laborversuche ins Halbtechnische (100-fache)	37 - 54
a)	allgemeine Überlegungen	37 - 39
b)	halbtechnischer Versuch im G.H.H.-Ofen (Sonderkonstruktion)	39 - 41
c)	halbtechnischer Versuch im einfachen Röhrenofen	41 - 45
d)	Ergebnis der halbtechnischen Versuche	45 - 46
2.)	Kontaktformierungsfragen. Abhängigkeit von	
a)	Druck, Temperatur, Zeit	46 - 48
b)	Gaszusammensetzung	48 - 51
c)	Formierung mit Wassergas	51 - 52
d)	Betriebstemperatur	52
e)	Produkte der Mitteldrucksynthese am Dolomit-Kontakt	53
f)	Oxydierbarkeit von Eisen-Dolomit-Kontakt-Paraffin	53 - 54
III.	Temperatursenkung durch neue Katalysatoren ..	54 - 57
IV.	Wassergasverarbeitende Katalysatoren	57 - 59
V.	Eisenkatalysatorherstellung aus Eisenchloriden und -sulfaten durch Entgiftung und die Verwendungsmöglichkeit von Leitungs- und Kondenswasser anstelle von destilliertem Wasser	60 - 63
VI.	Erdalkalien als Fällungsmittel ohne deren Wiederausfällung	63 - 64
VII.	Verwendung von Kondenswasser zur Kontakt-herstellung	64 - 65
VIII.	Kobalt-Katalysatoren	65
IX.	Tabellarische Übersicht über die Kontaktversuche: Herstellung, Normaldruck- und Druckbetrieb	65 - 74
X.	Der Stand unserer Entwicklungsarbeiten im Vergleich zu denen anderer am Eisenkontakt arbeitender Stellen	75 - 78
	Zusammenfassung der Ergebnisse	79 - 81

I. Einleitung:

Die VIII. Mitteilung über die Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren gab einen Überblick über die Entwicklungsarbeiten, die bezüglich Eisen-Trägerkatalysatoren erstmalig in der Versuchsanlage des Treibstoffwerkes Rheinpreussen durchgeführt wurden.

Als Ergebnis wurde dort zusammenfassend festgestellt:

- 1.) dass verschiedene Gruppen von Trägerstoffen sich für die Herstellung hochaktiver Eisenkatalysatoren eignen und gegenüber den trägerfreien Katalysatoren von besonderer vorteilhafter Wirkung sind. Die Ausbeuten konnten ohne Erhöhung des Cu-Gehaltes gehalten bzw. gesteigert werden. Die Trägerstoffe sind dabei billiger zu beschaffende Stoffe.
- 2.) dass die Betriebstemperaturen in mehreren Fällen um 20 - 30° auf 240° gesenkt werden konnten.
- 3.) dass ein Kontakt gefunden wurde, der nicht zu Zerfall, selbst bei stärkerer Paraffinproduktion, neigt.
- 4.) dass eine Änderung des CO/H₂-Verbrauches in Richtung der Wassergaszusammensetzung festgestellt werden konnte.
- 5.) dass als besonders ausgezeichneter Eisen-Träger-Kontakt der Eisendolomit-Kontakt angesehen werden kann.

An diese Ergebnisse anknüpfend, wurden die Entwicklungsarbeiten einestails mit dem Ziel weitergeführt, den Dolomitkontakt technisch betriebsreif zu machen. Die Ermittlung der

geeignetesten Herstellungs- und Betriebsbedingungen erforderten naturgemäß umfangreiche Untersuchungen. Es werden in diesem Bericht sämtliche Probleme, die zu lösen waren, besprochen und in den meisten Fällen die Lösungen mitgeteilt. Es geht daraus hervor, dass der Kontakt reif zur großtechnischen Erprobung ist.

Andererseits wurde versucht, durch Herstellung neuer Katalysatoren, unter Wahrung z.B. der erreichten Kornfestigkeit auch bei verstärkter Paraffinbildung, die Betriebstemperatur weiter zu senken.

Ebenso wurde der Frage nach der Herstellungsmöglichkeit von wassergasverarbeitenden Eisenkatalysatoren weiter nachgegangen.

Einen grösseren Raum nehmen Versuche zur weiteren Verbilligung der Herstellung von trägerfreien und -haltigen Katalysatoren, durch Verfahrensänderungen, ein.

Im Zusammenhang mit der Planung der Anlage 200 mussten verschiedene technische Probleme, die bei der großtechnischen Kontaktherstellung (Filtration, Formung, Extraktion, Trocknung etc.) auftreten, untersucht und gelöst werden.

Die Charakterisierung der gewonnenen Produkte wurde soweit vorläufig notwendig durchgeführt.

Im einzelnen ergibt sich aus diesem Arbeitsprogramm das nachstehende Arbeitsbild.

II. Der Eisen-Dolomit-Kontakt.

A. Herstellung.

1.) Eignungsuntersuchungen von Rohstoffen für die Kontaktherstellung.

- a) der Dolomit
- b) das Eisen
- c) die Salpetersäure
- d) Fällungsmittel

2.) Fällungsbedingungen.

3.) Auswaschung (Filterpresse-Zentrifuge)

4.) Alkalisierung.

5.) Formung und Trocknung.

- a) Erhaltung der Aktivität
- b) Vermeidung von Staubaufall
- c) Schaffung genügender Kornfestigkeit

B. Der Eisen-Dolomit-Kontakt im Versuchsbetrieb.

1.) Übertragung der Laborversuche ins Halbtechnische (100-fache).

- a) allgemeine Überlegungen
- b) halbtechnischer Versuch im G.H.H.-Ofen (Sonderkonstruktion)
- c) halbtechnischer Versuch im einfachen Röhrenofen
- d) Ergebnis der halbtechnischen Versuche.

2.) Kontaktformierungsfragen. Abhängigkeit von

- a) Druck, Temperatur, Zeit
- b) Gaszusammensetzung

- c) Formierung mit Wassergas
- d) Betriebstemperatur
- e) Produkte der Mitteldrucksynthese am Dolomit-Kontakt
 - 1.) Benzinanteil
 - 2.) Ölanteil
 - 3.) Paraffinanteil
 - 4.) Gasol, Methan
- f) Oxydierbarkeit von Eisen-Dolomit-Kontakt-Paraffin

III. Temperatursenkung durch neue Katalysatoren

IV. Wassergasverarbeitende Katalysatoren

V. Eisenkatalysatorherstellung aus Eisenchloriden und -sulfaten durch Entgiftung und die Verwendungsmöglichkeit von Leitungs- und Kondenswasser anstelle von destilliertem Wasser

VI. Erdalkalien als Fällungsmittel ohne deren Wiederausfällung

VII. Verwendung von Kondenswasser zur Kontaktherstellung

VIII. Kobalt-Katalysatoren

IX. Tabellarische Übersicht über die Kontaktversuche: Herstellung, Normaldruck- und Druckbetrieb

X. Der Stand unserer Entwicklungsarbeiten im Vergleich zu denen anderer am Eisenkontakt arbeitenden Stellen

Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Der Eisendolomit-Kontakt.

A. Herstellung

- 1.) Die Eignungsuntersuchungen an Rohstoffen für die Kontaktherstellung hatten den Zweck, festzustellen, welches die billigsten und geeignetsten Rohstoffe sind, mit denen man hochaktive Katalysatoren noch herstellen kann. Die Untersuchungen erstreckten sich also auf erforderlichen Reinheitsgrad und Form der Rohstoffe sowie auf Vorbereitungsverfahren zur Umwandlung der Rohstoffe in geeignete Ausgangsmaterialien für die Kontaktherstellung. Die gewonnenen Unterlagen sollen die Gewähr für die Möglichkeit der Herstellung von in Zusammensetzung und Aktivität gleichmässigen Katalysatoren geben.

a) Dolomit.

Wie schon im Bericht Nr. 20 (II b₁) vom Juni 1941 kurz angeschnitten, ist bei unterschiedlicher Herkunft des Dolomits, eine Prüfung auf Eignung notwendig. In dem dort erläuterten Fall, war eine mechanische Aufbereitung des Dolomits, den wir von der August-Thyssen-Hütte bezogen hatten ausreichend, um zu voll aktiven Katalysatoren zu gelangen.

Durch besonders schlechte Erfahrungen mit einem direkt vom Dolomitbruch Lüntenbeck (G.H.H.) bezogenen Sinterdolomit aufmerksam gemacht, wurde der Frage nach den möglichen schädlichen Einflüssen bei wechselnden Dolomitqualitäten erhöhte Beachtung geschenkt und diese einer eingehenden analytischen und kontaktochemischen Prüfung unterzogen.

Festzustellen war, welche Schwankungen in der Zusammensetzung des Dolomits auftreten können und welche Verunreinigungen bei der Qualitätsfestlegung ausgeschlossen werden müssen, um Aktivitätsschädigungen zu vermeiden.

Eine grössere Anzahl von Dolomitproben wurde deshalb analytisch untersucht, bei gleichzeitiger Prüfung der Aktivität, der mit diesen Proben hergestellten Katalysatoren.

Es standen folgende Proben zur Verfügung:

- | | |
|---|----------------------|
| 0) Sinterdolomit der Zeche Sterkrade,
Bezeichnung | (Dol.Z.St.) |
| 1) Sinterdolomit vom Stahlwerk der
G.H.H. Oberhausen | (Dol.G.H.H.) |
| 2) Sinterdolomit bezogen von der
August-Thyssenhütte | (Dol.A.Th.H.) |
| 3) Rohdolomit bezogen von der
August-Thyssenhütte | (Rohdol.A.Th.H.) |
| 4) Sinterdolomit vom Bruch Lüntenbeck
der G.H.H. | |
| a) abgesiebter Sinterstaub | (Dol.L.Siebstaub) |
| b) vom Rückstand des abgesiebten
Sinterdolomits, die kleinste
Körnung | (Dol.L.Siebkorn) |
| c) abgesaugter Sinterstaub | (Dol.L.abges.Staub) |
| d) Sinterdolomit wie er beim Mahlen
anfällt | (Dol.L.gemahlen) |
| 5) Sinterdolomit gebrochen, grobes
Korn aus Lüntenbeck | (Dol.L.gebrochen) |
| 6) Rohdolomit gebrochen, feines Korn
aus Lüntenbeck | (Rohdol.L.gebrochen) |
| 7) Sinterdolomit, ausgesucht, grob-
stückig, aus Lüntenbeck | (Dolomit 150) |

8) Rohdolomit aus Lüntenbeck

a	Bank	1
b	Bank	2
c	Bank	3
d	Bank	4
e	Bank	5
f	Bank	6

Rohdol.	B 1
Rohdol.	B 2
Rohdol.	B 3
Rohdol.	B 4
Rohdol.	B 5
Rohdol.	B 6

Die entsprechenden Sinterdolomitproben der Reihe 8 a-f wurden erst vor kurzem angeliefert. Aber die Analysen dieser Proben, die die G.H.H. ausführte, liegen vor (9 a-f.). Die eigenen Analysen dieser Proben sind durch Anmerkung ++ gekennzeichnet. Als Maßstab für die Eignung der Dolomitsorten wurde die maximale Normaldruckkontraktion bei 245° ($H_2:CO = 2:1$) damit hergestellter Dolomit-Normal-Kontakte gewählt.

Tabelle 1

Analyse der Dolomitsorten

Probe Nr.	Rück- stand	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	Glüh- ver- lust	CaOMg	El+2 +5+6 +8	% Kon- traktion
0				hiervon liegt keine Substanz mehr vor							33,0
1	2,25	4,12	1,90	2,22	52,00	31,20	6,24	8,06	1,66	97,63	32,0
2	0,27	0,40	-	-	56,24	33,70	1,73	7,66	1,67	98,27	26,37+)
3	2,97	0,40	-	-	33,36	16,68	40,10	43,80	2,00	100,21	21,8
4a	14,88	4,45	1,11	2,84	42,61	28,80	2,15	3,42	1,48	94,16	26,0
4b	8,40	7,14	1,97	5,17	46,10	31,83	3,43	5,50	1,45	98,97	22,0
4c	12,00	3,45	2,87	0,58	41,25	27,60	8,06	12,10	1,49	96,40	31,0
4d	12,65	4,36	1,87	2,49	46,80	32,24	1,49	4,34	1,45	100,39	27,0
5	1,88	1,97	0,65	1,32	49,23	27,76	16,12	19,40	1,78	100,24	27,0
6	7,02	1,76	0,79	0,97	31,30	18,10	34,20	43,30	1,72	101,48	12,0
7	0,30	6,17	1,57	4,60	57,00	35,10	0,40	1,20	1,62	99,70	31,0
8a	1,90	1,50	1,10	0,40	31,60	21,60	43,00	47,20	1,46	103,80	21,0
8b	1,30	2,00	0,70	1,30	31,50	20,80	44,00	46,60	1,51	102,20	17,0
8c	1,00	2,90	0,70	2,20	32,50	21,80	41,20	47,30	1,49	105,50	24,0
8d	2,18	1,60	0,80	0,80	35,60	18,30	44,70	46,90	1,94	104,50	22,0
8e	0,70	0,70	0,40	0,30	32,50	21,60	44,60	47,00	1,50	103,50	25,0
8f	0,40	2,20	0,70	1,50	33,90	22,10	43,00	44,10	1,53	102,70	28,2
9a	5,17		1,54	0,22	55,18	37,63		0,46	1,466	100,20	
9b	3,76		1,41	0,60	55,48	38,38		0,25	1,441	99,98	
9c	3,04	SiO ₂	0,84	0,19	51,91	43,70		-	1,188	99,49	
9d	2,24		0,77	0,15	52,80	42,88	H ₂ O	-	1,231	98,84	
9e	0,77		1,03	0,23	57,70	40,07		0,19	1,439	99,99	
9f	0,25		0,77	0,23	58,10	40,46		0,20	1,436	100,10	
9a++)	5,30	2,80	0,90	1,90	48,50	31,90	1,90	14,90	1,52	102,90	
9b++)	2,00	2,60	0,30	2,30	50,90	31,40	3,20	15,70	1,62	102,60	
9c++)	2,90	1,80			48,60	32,90	2,20	15,80	1,475	102,00	
9d++)	1,40	3,20	0,90	2,30	49,70	32,80	1,50	15,50	1,51	102,60	
9e++)	0,30	1,00			50,3	33,10	2,70	17,50	1,51	102,20	
9f++)	0,30	1,40			49,3	31,40	4,10	17,50	1,57	99,9	

+) 37 % nach mechanischer Aufbereitung

++) eigene Analysen

Das Analysenbild der Proben und die Kontraktionswerte der mit diesen Proben hergestellten Kontakte lassen sehr zuverlässig darauf schliessen, dass schlechte Kontraktionswerte immer dann erhalten werden, wenn ein beachtlicher salzsäureunlöslicher Rückstand (SiO_2) vorhanden ist (vgl. 4a - d). Besonders schädliche Wirkung übt dabei (vgl. 4a - d) der Al_2O_3 -Gehalt zusätzlich aus, vor allem dann, wenn er in säurelöslicher Form vorliegt (Tonerde), wie dies sehr deutlich im Verlaufe der Analyse beobachtet werden konnte. Aber auch Vorhandensein von z.B. Mg-Silikaten, die Kieselsäure bei Behandlung mit Säuren abspalten, können den schädlichen Einfluss bewirken. Beim Lösen der Proben in Salzsäure macht sich die Anwesenheit dieser Silikate durch Auftreten eines schlecht filtrierbaren Rückstandes bemerkbar, der nach längerem Abrauchen mit Salzsäure kristallisiert und damit gut filtrierbar wird (Kieselsäure).

Es ist also erstes Erfordernis für die Verwendungsfähigkeit von Dolomitsorten, dass diese Verunreinigen weitgehend ausgeschlossen sind.

Eine weitere Ursache der geringen Eignung für Kontaktzwecke liegt in den Schwankungen des Verhältnisses CaO/MgO . Geeignet erscheinen Verhältniszahlen von 1,45 - 1,70. 1,45 stellt dabei das theoretische Dolomitverhältnis dar. Ein Mindestmagnesiumgehalt ist erforderlich, da dieser sehr wahrscheinlich die Kornsprennung und -quellung etc. verhindert.

Die Qualitätsanforderungen lassen sich daher nach den gewonnenen Erfahrungen wie folgt festlegen: Sinterdolomit darf keinen grösseren salzsäureunlöslichen Rückstand als 2,5 % besitzen und keine aus löslichen Kieselsäureverbindungen entstandene Kieselsäure enthalten.

Der Gehalt an Eisenoxyd bzw. Karbonat spielt keine wesentliche Rolle und kann mehrere Prozente betragen.

Aluminiumoxyd stört nur dann und schon in geringen Mengen, wenn es an SiO_2 gebunden vorliegt.

Der Gesamtgehalt an CaO und MgO soll 80 % nicht unterschreiten.

Das Verhältnis CaO/MgO soll möglichst zwischen 1,45 und 1,70 liegen.

Der Gehalt an Kohlensäure und Wasser wirkt sich nur auf die Menge Dolomit aus, die zugesetzt werden muss, um einen bestimmten Trägergehalt zu erhalten. 10 % Kohlensäure und Wasser sollen daher möglichst nicht überschritten werden.

Die geeignetste Korngrösse ist 0,1 mm, gröberes Korn besonders über 0,5 mm wirkt sich nachteilig auf die Kornfestigkeit aus.

Von den technischen Qualitäten besitzt der abgesaugte Sinterstaub eine in etwa zulässige Korngrösse mit ca. 97 % unter 0,5 mm.

In Besprechungen mit Herrn Bergassessor Rötke von der G.H.H., Abt. Bergwerksverwaltung/Oberhausen, wurde die Möglichkeit der Lieferung möglichst gleichbleibenden und diesen Anforderungen angepassten Dolomits besprochen.

Bei den Proben 4a - d glaubte die G.H.H. im Hüttenbetrieb mehr oder weniger schlecht verwertbare Dolomitankügel absetzen zu können. Die unterschiedlichen Qualitäten sind bedingt durch in manchen Dolomitbänken der Brüche in Lünterbeck eingeschlossene Ton- und Lehmschichten. Bei einer Ortsbesichtigung wurde festgestellt, dass für unsere Zwecke genügend reine Bänke vorhanden sind und auch beim Abbau weit-

gehend auf Ausschluss der Verunreinigungen geachtet werden kann. Von 6 der in Frage kommenden Bänke wurden Proben genommen und von uns im Rohzustand analytisch und katalytisch untersucht (8a-f). Die gleichen Proben wurden von der G.H.H. im Laboratoriumsmaßstab gesintert und analysiert (9a-f). Die Analysenbilder weisen teils brauchbare, teils unbrauchbare Eigenschaften aus.

Die beste Qualität besitzt die Bank 6 (Probe 8f und 9f). Die Bank 5 und 4 entsprechen ebenfalls noch allen Anforderungen. Der abnorme Wert für das CaO/MgO -verhältnis in der Probe 9d ist wohl falsch, wie die eigene Analyse 9d⁺⁺ zeigt. Bank 3 hat an sich schon zahlenmässig zu hohen SiO_2 -Gehalt. Dieser Wert ist aber vielleicht noch tragbar, wenn die Kieselsäure nicht aus löslichen Verbindungen stammt, was entsprechend dem niedrigen Al_2O_3 -Gehalt anzunehmen ist. Die Entscheidung bringt hier die katalytische Untersuchung des gesinterten Materials, da das entsprechende Rohdolomitmaterial schon eine beachtliche Aktivität (24 %) hatte aufkommen lassen. Auch das CaO/MgO -Verhältnis dieser Probe erscheint nach der eigenen Analyse 9c⁺⁺ falsch und ist in Wirklichkeit den Erfordernissen noch angepasst.

Bank 2 und besonders Bank 1 weisen einen erheblich zu hohen Kieselsäuregehalt, verbunden mit hohen Fe- und Aluminiumgehalt auf. Die katalytischen Eigenschaften der entsprechenden Rohdolomitproben weisen auch schon die niedrigsten Kontraktionen in diesen Reihen (8a u. b) auf (17 bzw. 21 %). Eine Mischung von Proben der Bänke 3 - 6 würde wohl noch einen gut brauchbaren Sinterdolomit ergeben. Die aussergewöhnliche Reinheit der Bank 6 lässt die Möglichkeit der Verwendung von

Rohdolomit noch offen und Untersuchung wertvoll erscheinen. Es könnten hier unter Umständen die Brennkosten erspart werden, allerdings erhöht sich die Fracht um den gewichtsmässigen Mehrbedarf an Rohdolomit (anstatt 75 % werden 90 - 100 % bezogen auf zu fallendes Eisenmetall gebraucht).

Bei Proben mit zu niedrigem CaO-Gehalt kann eine Beimischung von Kalkstein aus dem Bruch Hanielsfeld, der von sehr grosser Reinheit ist (über 99 % CaCO_3) zur Einstellung der richtigen CaO/MgO-Verhältnisse erfolgen.

Bei MgO-Mangel ist es möglich, durch Herauslösen von Mg mit CO_2 aus einem entsprechenden Teil des Dolomits und Zusatz dieser Lösung zu dem Fällungsdolomit, den MgO-Gehalt aufzubessern.

Als Unterlagen für diesen Fall diene folgender Versuch:

Versuch 1.

2 x 20 g „Dolomit 150“ wurden in je 1000 ccm H_2O kalt verrührt und unter Rühren in der Kälte 12 Stunden (diese Zeit kann sehr wahrscheinlich wesentlich abgekürzt werden) lang CO_2 eingeleitet. Nach dem Einleiten wurde filtriert, der Rückstand für sich getrocknet (233 R, 270 R) und das Filtrat einmal zur Trockne verdampft (233 F) und das andere Mal aufgekocht und das ausgefallene Salz abfiltriert und getrocknet (270 Fa) und auch das zweite Filtrat noch ausgedampft (270 Fb).

Bez.d.Proben	<u>233 R</u>	<u>233 F</u>	<u>270 R</u>	<u>270 Fa</u>	<u>270 Fb</u>
Ausbeute	18,0	14,0	18,5	12,2	1,2
Analysen Rückstand	0,6 %	0,2 %	1,1 %	0,4 %	1,4 %
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	3,9	0,7	4,9	0,7	5,8
CaO	47,6	6,1	45,5	5,7	8,3
MgO	3,3	39,3	5,1	37,6	36,6
CO ₂	36,7	33,7	35,6	35,8	43,8
Glühverlust	43,3	56,4	43,1	56,0	50,5
CaO/MgO	14,42	0,15	8,92	0,15	0,22

Demnach sind ca. 90 % des MgO und 12 % des CaO durch CO₂ herausgelöst worden.

Das CaO/MgO-Verhältnis in dem gelösten Teil beträgt 0,15 % und könnte man mit einer geringen Menge dieses Produktes eine verhältnismässig grosse Menge Dolomit auf das richtige CaO/MgO-Verhältnis bringen.

Zu untersuchen bleibt hier noch, welchen Einfluss wechselndes CaO/MgO-Verhältnis im Ausgangsdolomit auf das Verhältnis von CaO/MgO im ausgefällten Träger hat. Eins ist sicher: das CaO/MgO-Verhältnis im fertigen Kontakt ist ein grösseres als im Ausgangsdolomit; d.h. es bleibt beim Fällung mehr Mg als Ca in Lösung. Zur Beherrschung der Fällung, d.h. zur genauen Vorausbestimmung der endgültigen Kontaktzusammensetzung ist neben dem Einfluss der Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Neutralisationsgrad) auch diese Abhängigkeit durch Beobachtung einer grossen Zahl von Fällungen und deren Analysen klarzustellen.

Zum Problem des Reinheitsgrades von Dolomit wurden noch einige Versuche angestellt, mit dem Ziel auch solche Dolomite verwendbar zu machen, die den weiter oben angeführten Qualitätsanforderungen nicht genügen. Dafür waren folgende Überlegungen massgebend: Ist es nicht möglich den Qualitätsanforderungen entsprechenden Dolomit laufend in grösseren Mengen für die technische Kontaktherstellung direkt zu erhalten, ist eine chemische oder mechanische Aufbereitung zur Erreichung geeigneter Qualität ohnehin erforderlich. Die Art dieser Reinigung bzw. Aufbereitung muss derart beschaffen sein, dass keine unwirtschaftlichen Kosten, sei es durch Chemikalien oder Apparaturen entstehen.

Da der Dolomit ohnehin in der Eisennitratlösung gelöst wird und dabei der säureunlösliche Rückstand nicht angegriffen wird, konnte es möglich sein, dass unter bestimmten Bedingungen auch die schädlichen Tonerden bzw. Lehmanteile oder andere Silikate in der verhältnismässig schwachen Azidität der Eisenlösung noch nicht zersetzt werden. Eine einfache Filtration dieser mit Dolomit noch weiter abgestumpften Eisenlösung würde dann die unlöslichen und die schädlichen Begleitstoffe des Dolomits entfernen lassen. Hierbei stellt sich aber eine Schwierigkeit dadurch ein, dass trotz der noch vorhandenen Azidität der Eisendolomitlösung schon Eisenverbindungen mit schlechten Filtrationseigenschaften in zu grossen Mengen ausgeschieden werden. Vorherige oder nachträgliche Zufügung von HNO_3 hatte nicht genügend Erfolg. Erfolgreich dagegen ist die Lösung des Dolomits in verd. HNO_3 bis zur eben auftretenden Rötung von Lackmuspapier. Diese Massnahme bedingt naturgemäss einen kostspieligen Verbrauch von Salpetersäure; der Mehrverbrauch an Soda wäre an sich tragbar.

1526

Versuch 2.

Eisenlösung (100 g Fe) mit Dolomit (80 g) versetzt und aufgekocht und zur Verhinderung von Eisenausscheidung HNO_3 zugefügt (300 cm 1;3), dann filtriert und gefällt.

Analyse des fertigen Kontaktes (E 228, Versuch 115)

<u>Rückstand</u>	<u>Fe_2O_3</u>	<u>Al_2O_3</u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>	<u>CO_2</u>	<u>Glühverl.</u>	<u>CaO/MgO</u>
0,8	49,9	3,1	15,6	8,2	13,5	23,4	1,9

Der unlösliche Rückstand ist verhältnismässig gering geworden, der Al_2O_3 -Gehalt aber hoch geblieben, da zur Erreichung einiger Filtrierbarkeit Siedehitze angewandt werden musste, die Lösung der Al-Verbindungen bewirkt.

Der Kontakt erreichte eine maximale Kontraktion von 24 %.

Versuch 3.

Beim Auflösen des Dolomits in der Kläte in verd. HNO_3 bis eben zur Rötung des Lackmus und Fällung derselben mit Na_2CO_3 in der Hitze entsteht ein Produkt folgender Zusammensetzung (I)

<u>Rückstand</u>	<u>$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$</u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>	<u>CO_2</u>	<u>Glühverlust</u>	<u>CaO/MgO</u>
I 0,02	1,1	32,3	19,8	39,8	48,4	1,63

Die Analyse des Ausgangsmaterials lautete (II)

II 2,25	4,12	52,00	31,20	6,24	8,06	1,66
---------	------	-------	-------	------	------	------

Durch das Einbringen von CO_2 und H_2O bei der Fällung ist eine Verdünnung der festen Bestandteile des Dolomits eingetreten. Wird dieses berücksichtigt, würde die Analyse des Ausgangsmaterials, wenn keine weiteren Veränderungen der Zusammensetzung eingetreten wären, wie folgt lauten (III):

1527

	Rückstand	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CO_2	Glühverl.	CaO/MgO
III	1,4	2,56	32,3	19,3	3,9	5,0	(+43,4% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

Die Wirkung der Lösung in Salpetersäure mit Filtration vom Ungelösten hat in dem wiederausgefällten Dolomit den Rückstand praktisch beseitigt und den $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt um ca. 60 % (1,1 gegenüber 2,56 %) vermindert. Das erhaltene Produkt ist rein weiss und feinpulverig.

Versuch 4.

Bei der gleichen Lösung mit Fällung in der Kälte entsteht ein Produkt folgender Zusammensetzung:

	Rückstand	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CaO_2	Glühverl.	CaO/MgO
I	0,2	2,9	34,6	17,1	40,8	48,0	2,02

Das Ausgangsmaterial war das gleiche wie bei Versuch 3. (II)

Bei der Fällung in der Kälte tritt eine wesentliche Verschiebung des Verhältnisses CaO/MgO dadurch ein, dass ein grosser Teil des Magnesiums in Lösung bleibt. Unter Berücksichtigung der Aufnahme von CO_2 und Wasser wie vorher lautet die Analyse des Ausgangsmaterials (III)

III	1,5	2,74	34,6	20,8	4,15	5,35	(+44,65 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
-----	-----	------	------	------	------	------	--

Das Kochen der Dolomitlösung vor der Fällung mit Na_2CO_3 bewirkt demnach nicht nur die fast vollständige Ausfällung von Ca und besonders Mg, sondern auch eine zusätzliche Befreiung von unerwünschtem Rückstand und Fe- und Al-Verbindungen, da bei Fällung in der Kälte der Rückstand, wenn auch

gering, angestiegen ist und der Eisen- und Al-Wert unverändert geblieben ist. Es besteht noch die Möglichkeit, dass man wenigstens einen Teil des benötigten Dolomits direkt zur Eisenlösung zusetzen kann, ohne dass Eisen ausfällt und dann filtriert und so wenigstens eine teilweise Verringerung an unlöslichen und schädlichen Beimengungen erreicht. Es ist auch noch zu versuchen, ob diese Art der Reinigung sich am Rohdolomit, anstelle des Sinterdolomits, nicht leichter vollziehen lässt.

Eine weitere Möglichkeit der Reinigung von Dolomit ist durch Behandlung mit Kohlensäure gegeben. Wird Dolomit in Wasser aufgeschlämmt und CO_2 durchgeleitet, so löst sich wie schon beschrieben das Mg zu 90 % im einmaligen Durchgang heraus. Vom Ca gehen lediglich ca. 10 % in Lösung, d.h. genau, die Löslichkeit des CaCO_3 bei Einleiten von CO_2 (Bikarbonatbildung) beträgt 0,9 g CaCO_3 im Liter H_2O . Wendet man aber erhöhten Druck an, so könnten bis 3 g CaCO_3 im Liter gelöst werden.

Der Wasserbedarf zur Lösung einer für eine Kontaktcharge von 100 kg ausreichenden Menge Rohdolomit würde demnach 18 - 20 cbm betragen bei 95 %iger Ausbeute an CaCO_3 . Dieses Wasser kann im Kreislauf verwandt werden. Bei Arbeiten unter Normaldruck würde die 3 - 3,5-fache Wassermenge benötigt. Filtration müsste bei Lösung unter Druck ebenfalls unter Druck geschehen. Man könnte so verfahren, dass Mg unter Normaldruck und anschließend der Rückstand (CaCO_3) unter Druck für sich gelöst wird. Auf diese Weise würde man von jedem beliebigen Dolomit ohne Rücksicht auf die geschilderten Verunreinigungen und auch ohne Rücksicht auf das im Ausgangsmaterial vorliegende Verhältnis CaO/MgO ausgehen können, letzteres deshalb, weil

CaCO_3 getrennt gewonnen wird und dem richtigen Verhältnis entsprechend zugesetzt werden kann. Dieser Weg erfordert lediglich einen Druckbehälter und keine Kosten an Chemikalien, sondern nur Kohlensäure und Wasser und ebenfalls keine geldlich ins Gewicht fallenden Energien. Der Prozess kann auch mit geringen Arbeitskräften betrieben werden und bringt ein chemisch sehr reines Produkt das noch den Vorteil der verlangten Feinkörnigkeit besitzt. Sehr wahrscheinlich können irgendwelche Zerkleinerungsprozesse bei dem zur Lösung gelangenden Ausgangsdolomit fortfallen.

Versuch 5.

200 g Dolomit in 10 ltr. Wasser aufgeschlämmt (um, wie oben angegeben 95 % der CaCO_3 theoretisch herauslösen zu können, wären 45 Liter Wasser erforderlich gewesen). Die Aufschlämmlung wurde bei 4 atü/20° 2 Stunden mit CO_2 behandelt. Die Analyse des aus dem Filtrat durch Eindampfen gewonnenen Trockenproduktes hatte folgendes Aussehen:

Rückstand	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CO_2	Glühverl.	CaO/MgO
0,1	3,1	9,0	36,8	31,4	53,5	0,24

Der durch Kochen des Filtrates entstandene Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:

0,7	1,1	11,7	35,1	-	55,5	0,33
-----	-----	------	------	---	------	------

Die erhöhte Löslichkeit des Ca ist am Ansteigen des CaO/MgO-Verhältnisses deutlich zu sehen. 0,24 - 0,33 gegenüber 0,15-0,18 unter Normaldruck. Es ist auch noch als wirtschaftlich denkbar, Dolomitabfälle auf Magnesium zu verarbeiten und Kalkstein, der in genügender Reinheit vorliegt, zuzusetzen.

Die Verwendung von Magnesit und Kalkstein im CaO/MgO -Verhältnis des Dolomits kann kontaktchemisch gesehen ebenfalls erfolgen. Sie ist aber wohl wegen der hohen Frachtkosten und Transportschwierigkeiten des Magnesits nicht ratsam.

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen im Zusammenhang mit der Herstellung von Eisenkatalysatoren, die CaCO_3 und MgCO_3 im ungefähren Zusammensetzungsverhältnis des Dolomits enthalten, wurden die Qualitätsanforderungen festgelegt. Für die Vorausbestimmung des Trägergehaltes im fertigen Kontakt wurden die Fällungseigenschaften des Ca und Mg im Dolomit ermittelt.

Es wurden Untersuchungen darüber angestellt, ob auch den Qualitätsanforderungen nicht genügende Dolomitsorten, zur Verwendung gelangen können und verschiedene Mittel und Wege hierzu aufgezeigt.

Die folgende Tabelle 2 zeigt noch den Einfluss von Über- und Unterschuss an Soda bei der Fällung von eben mit verdünnter HNO_3 gelöstem Dolomit.

Tabelle 2

Tabelle 2:

Einfluss von Soda im Unter- bzw. Überschuss bei der Fällung gelöstem Dolomits.

Fällungs-
mittel
Soda $2H_2O$

Analyse des damit gefällten Dolomits.

	Rück- stand	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	CO_2	Glüh- verl.	CaO/MgO	Menge des Fällungs- produktes
140 g	0,1	0,3	30,7	19,0	42,1	49,2	1,61	99,0 g
160 g	0,06	0,6	33,6	18,9	39,6	47,9	1,79	110,0 g
180 g ⁺⁾	0,2	0,7	33,6	18,8	40,1	48,9	1,78	103,0 g
200 g	0,02	0,8	33,5	17,8	39,4	48,7	1,88	101,0 g
220 g	0,1	0,8	29,1	17,2	31,2	54,9	1,69	82,0 g

⁺⁾ äquivalente Menge

Daraus geht hervor, dass die Schwankungen des CaO/MgO-Verhältnisses in erträglichen Grenzen bleiben bei Anwendung von Unter- oder Überschuss an Fällungsmittel. Die ausgefällte Gesamtmenge wird aber besonders bei Überschuss stark beeinträchtigt.

b. Das Eisen.

Für die grosstechnische Synthese war zu überlegen, welche Form des Eisens als Ausgangsmaterial für die Kontaktherstellung gewählt werden kann.

Zu berücksichtigen waren Aktivität und Wirtschaftlichkeit, sowie die Anwendungsform (Stückigkeit) und Lieferfähigkeit.

Im Laboratorium wurden technische Eisenlösungen bisher aus geschnittenem Stabeisen hergestellt (Schmiedeeisen oder Walzeisen). Bezüglich Aktivität wurden gute Ergebnisse damit erzielt. Es wurde nun geprüft, ob Eisenabfälle z.B. aus Lochstanzereien brauchbar sind. Diese Abfälle hätten den Vorteil genügender Gleichförmigkeit und Billigkeit, da sie als Schrott anzusehen sind.

Es wurden solche Abfälle (Putzen) untersucht von den Firmen:

Schüchtermann, Kremer und Baum, Dortmund und den Büttnerwerken, Uerdingen.

Grösse: 5 - 100 mm Ø und 3 - 8 mm stark.

Die Wirtschaftlichkeit ist begründet in dem niedrigen Preis von ca. RM 50.--/to gegenüber RM 168.-- für Stabeisen (pro to). Eine Reinigung dieser Putzen von der Stanzschmiere (Braunkohlenteeröl, Kalkwasser und ähnliches) ist erforderlich und besteht in einer Wäsche mit Schwerbenzin, Soda und Wasser. Die Kosten hierfür sind wohl sehr mässig.

Die Aktivitätsprüfung der hiermit hergestellten Kontakte war zufriedenstellend und ist in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Bezüglich der Lieferfähigkeit ist es wohl erforderlich, mehrere Bezugsquellen in möglichster Nähe aufzuspüren.

Tabelle 3

Vergleich der Aktivität von mit aus neuem Stabeisen bzw. Eisenabfällen aus Lochstanzereien hergestellten Normalkontakten.

Trägerfreie Normalkontakte:

	maximale Kontraktion in Volum % bei Normaldruck (CO:H ₂ = 1:2)
1.) aus Stabeisen (Prüfkontakt)	26,2)
2.) aus Putzen der Fa. Büttnerwerke	27,3) nach ca. 120 Stunden
3.) aus Putzen d. Fa. Schüchtermann, Kremer und Baum	25,4)

c. Salpetersäure.

Die Stärke der in den Lösevorgang einzusetzenden Salpetersäure ergab sich aus verfahrenstechnischen Überlegungen und Notwendigkeiten. Bisher wurde 70 %ige (handelsübliche Konzentration) HNO₃ vorgelegt, mit Wasser auf ca. 50 %ige HNO₃ verdünnt und das Eisen nach und nach hinzu gegeben. In der Salpetersäure-Rückgewinnungsanlage wird aber unter Umständen nur eine 40 - 50 %ige Säure gewonnen. Ausserdem lässt die Werkstofffrage eine weniger konzentrierte HNO₃, am zweckmässigsten 40 %ige, angebracht erscheinen. Damit ist auch die Verwendung schwächerer Regenfrätsäure möglich. Es musste aber darauf geachtet werden, dass der Lösungsprozess grundsätzlich gleichartig verläuft und dass sich dabei keine katalytisch ungeeigneten Eisenverbindungen bilden. Der Vorgang der Eisenlösung wirkt sich auch auf die Kapazitätsbemessung der Salpetersäure-Rückgewinnungsanlage aus. Es wäre unvorteilhaft mit stärkerer Säure plötzlich eine grosse Menge NO in Freiheit zu setzen und dafür eine grosse und teure Rückgewinnungsanlage zu bauen,

anstelle einer gemässigten Lösereaktion, die eine kleinere und billigere Anlage erfordert. Hierzu kommt noch der Vorteil, dass u.U. das ganze zu lösende Eisen vorgelegt und die Säure kontinuierlich hinzugegeben werden kann, anstelle des bisherigen Vorlegens von Säure und des allmählichen Eintragens des Eisens, was übrigens auch die unbequeme Anlage einer Schleuse zur Eintragung des Eisens erforderlich macht, um Belästigungen durch NO-Dämpfe auszuschliessen.

Es war in beiden Fällen erforderlich, sich von dem HNO_3 -Bedarf experimentell zu überzeugen. Es musste genügend HNO_3 angewandt werden, damit auch wirklich Ferrinitrat am Schluss vorliegt.

1.) Versuch,

ca. 250 g geschnittenes Stabeisen werden in 2,52 Liter 40 %iger HNO_3 = 1,263 kg HNO_3 (100 %) gelöst.

Die entweichenden Dämpfe und Gase werden durch eingestellte Kalilauge absorbiert, der Rest im Gasometer mit Kochsalzlösung als Sperrwasser aufgefangen. Das Eisen wurde ganz in den Lösebehälter gegeben und die Säure kontinuierlich zulaufen lassen und zwar so schnell, dass stündlich ca. 200 - 300 Liter Restgas entstanden. Der Prozess dauerte ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden. Nach weiteren 2 Stunden wurde die Eisenlösung filtriert und im Rückstand Eisen titrimetrisch bestimmt. Von der Eisenlösung wurde ein aliquoter Teil mit KOH, bis Lackmus eben blau färbte, titriert und daraus „ HNO_3 gebunden“ berechnet und der Gehalt an Eisen auch hierin titrimetrisch bestimmt. Die Absorptionskalilauge wurde ebenfalls zurücktitriert und aus dem Anteil (gebun-

den als Nitrat oder Nitrit) auf die regenerierbare Menge HNO_3 geschlossen. Im Restgas wurde gasanalytisch der NO -Gehalt bestimmt und aus Gehalt und Menge ebenfalls auf regenerierbare HNO_3 umgerechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4

Salpetersäurebildung bei Lösung von Eisen mit 40 %iger Salpetersäure.

Fe-Gehalt in der Eisenlösung	258,3 g (in ca. 5,0 ltr.)	
theoretische Menge HNO_3 zur Bildung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	<u>876,0 g</u>	Es entstand ein Rückstand der 1,25 g Fe enthält = 0,48 % des eingesetzten Eisens
titrimetrisch in der Lösung bestimmt	940,0 g	
die Eisenlösung enthält demnach einen Überschuss an freiem HNO_3 von	64,0 g	
in der KOH sind absorbiert HNO_3 regenerierbar;	170,0 g	
aus NO gewinnbare Menge HNO_3	<u>71,5 g</u>	

Sa.: 1245,5 g bei einem Einsatz

von 1263 g HNO_3 . Die restlichen 17,5 g sind als Verlust durch Lösung im Sperrwasser, in der Eisenlösung, etc. anzusehen und können als im Technischen wiedergewinnbar bezeichnet werden.

Der Überschuss von 64 g an freier Salpetersäure ist im Technischen ebenfalls vermeidbar;

Es waren demnach aufzuwenden $1263 \text{ g} - 64 \text{ g} = 1200 \text{ g HNO}_3$ 100%
davon wurden an Fe gebunden 876 g = 73 %
Wiedergewinnbar sind maximal 324 g = 27 %

Wasserstoff tritt bei diesem Lösevorgang nicht in Erscheinung, wohl 1 - 2 % Kohlenwasserstoffe, vermutlich aus dem Eisenkarbid, deren Verwertungsmöglichkeit bei Betrieb der Versuchsanlage nach Adsorption an Aktivkohle nachgeprüft werden muss.

2.) Versuch.

ca. 250 g Eisen wie beim ersten Versuch wurden in 1,25 ltr. HNO_3 70 %ig, der vor dem Eintragen des Eisens 750 cm H_2O zugesetzt waren (ca. 50 %ige HNO_3) gelöst. Das Eisen wurde in ca. 1 Stunde zugesetzt und weitere 5 Stunden stehen gelassen und dann auf 5 ltr. mit Wasser aufgefüllt.

Tabelle 5

Salpetersäurebilanz bei Lösung von Eisen mit 50 %iger Salpetersäure.

Die Lösung enthielt	223,2 g Fe - theoretische Menge HNO_3	755 g
ungelöst bleiben	13,8 g Fe	titrierte Menge HNO_3 in der Eisenlösung 645 g
als Schlammrückstand	0,7 g Fe	vorgelegte Menge HNO_3 1240 g

von der eingesetzten Menge HNO_3 sind wiedergewinnbar
595 g = 49,0 %, Salpetersäure-Unterschuss 110 g.

Unter Zufügung des nachgewiesenen Unterschusses von 110 g sind bei diesem Versuch mit 1350 g HNO_3 (100 %ig) nur 223,2 g Fe gelöst worden bei einem grösseren Anfall von NO/NO_2 als beim 1. Versuch.

Die Konzentrationsverhältnisse liegen also insofern ungünstig, als dadurch mehr Salpetersäure bei gleichem Eiseneinsatz erforderlich ist, weil mehr HNO_3 in NO/NO_2 übergeht

bzw. durch stürmische Reaktion und Wärmeentwicklung mehr HNO_3 herausgetragen und der Umsetzung entzogen wird. Die Ursache kann auch mindestens teilweise darin liegen, dass das Eisen in die HNO_3 eingetragen wird und nicht wie beim ersten Versuch das Umgekehrte der Fall ist.

3.) Versuch.

ca. 250 g Eisen wie beim 2. Versuch in 1,25 ltr. HNO_3 (70 %ig) allmählich eingetragen, nach beendeter Reaktion (gleiche Zeit wie bei Versuch 2) durch Glaswolle filtriert.

Tabelle 6

Salpetersäurebilanz bei Lösung von Eisen mit 70 %iger Salpetersäure.

Fe in Lösung gegangen	230,2 g
ungelöstes Eisen	13,0 g
Fe im Schlammrückstand	0,8 g
theoretische HNO_3 -Menge für 230,2 g Fe =	780,0 g
titrierte Menge	745 g
Unterschuss	35 g
Vorgelegt	1240 g
Regenerierbar demnach $495/1240 = 40 \%$.	

Auch dieser Versuch zeigt grössenordnungsmässig die gleichen Nachteile. Durch diese Versuche wurde gezeigt, dass Vorlage von Eisen und Zufügen der Säure die Lösereaktion besser beobachten und wirtschaftlicher gestalten lassen. Die apparativen Massnahmen konnten dadurch vereinfacht werden. Aktivitätsschädigungen traten nicht auf. Ausserdem tritt eine nicht unerhebliche Zeitersparnis beim Lösevorgang ein.

Die Anlieferung der HNO_3 als 70 %ige Säure bleibt aber wegen Frachtkostenersparnis bestehen. Sie wird in einem Mischgefäß mit Regenerat-Säure und/oder Wasser auf die richtige Konzentration gebracht.

d) Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel wurde bisher Soda mit 2 Kristallwasser im Molekül verwendet; Soda mit 10 Kristallwasser ist wegen der hohen Frachtkosten unrentabel und die wasserfreie Soda hat den Nachteil der schlechteren Auflösungseigenschaften.

Es wurde versucht die Soda durch NH_3 und CO_2 zu ersetzen und zwar

1. durch gleichzeitiges Einleiten der beiden Gase in die Fällungslösung und
2. durch Herstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aus NH_3 und CO_2 in einer Vorschaltkammer und Fällung mit einer Lösung dieses $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Die Verwendung der beiden Gase erscheint deshalb wirtschaftlich vorteilhaft, weil NH_3 aus der Kokerei billig bezogen und zum grossen Teil aus der Mutterlauge regeneriert werden kann. Die Kohlensäure kann später der Synthese entzogen werden.

Es musste hier festgestellt werden, ob das $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ den gelösten Dolomit in der gleichen Zusammensetzung ausfällt wie das Na_2CO_3 , bzw. in einer solchen Form, die keinen schädlichen Einfluss auf die Aktivität des Kontaktes ausüben lässt. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Auswirkung verschiedener Fällungen.

Tabelle 7

Unterschiede im Fällungsprodukt bei Fällung in der Kälte
bzw. Hitze. Fällungsmittel: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Fällungstemp.	kalt			heiss		
	Äquiv. Menge	+ 25 %	+ 50 %	Äquiv. Menge	+ 25 %	+ 50 %
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$						
Bez.d.Probe	221	222	223	224	225	226
Ausbeute	78	73	75	103	80	103
<u>Analyse</u>						
Rückstand	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,3	2,6	2,0	2,1	2,6	2,4
CaO	42,2	46,5	44,4	38,8	41,6	36,4
MgO	10,7	8,1	7,5	12,8	9,8	14,2
CO_2	42,1	42,0	42,7	41,3	39,0	39,9
Glühverlust	46,8	46,7	46,9	47,4	47,0	46,1
CaO/MgO	3,94	5,7	5,92	3,03	4,24	2,56

Tabelle 8

Tabell 8

Einfluss von Über- und Unterschuss an $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei Fällung in der Kälte und Hitze mit nachträglichem Aufkochen vor dem Filtrieren.

Fällungstemp.	k a l t				
Bez. d. Fäll./Probe	246	247	248	249	250
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ g	80	100	120	140	160
Ausbeute	33,5	41	44	68	42

Analyse

Rückstand	%	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	6,0	2,5	6,2	2,0	4,4
CaO	%	51,5	53,5	49,3	47,6	48,4
MgO	%	4,8	3,9	4,9	6,6	3,8
CO_2	%	36,9	35,5	37,6	42,6	39,5
Glühverlust	%	38,9	41,4	40,1	42,7	43,4
CaO/MgO	%	10,72	13,81	10,06	7,21	12,7

Fällungstemp.	h e i s s					
Bez. d. Fäll./Probe	259	260	261	262	263	220 (Kontakt
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ g	80	100	120	140	160	Äquiv.
Ausbeute	57,3	71	57	75	79,7	

Analyse

Rückstand	%	0,02	0,09	0,1	0,03	0,03	1,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	0,2	1,6	2,0	0,2	0,2	59,8 (Fe 38,6)
CaO	%	53,4	56,5	52,6	51,5	50,6	16,9
MgO	%	6,8	3,0	4,88	5,4	7,7	3,5
CO_2	%	38,1	37,8	39,9	40,1	35,8	10,5
Glühverlust	%	40,9	41,7	42,0	43,7	43,4	21,7
CaO/MgO	%	7,85	18,83	10,72	9,53	6,57	4,83

Die Fällung des Magnesiumanteils aus gelöstem Dolomit mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ist entsprechend dem höheren CaO/MgO -Verhältnis noch problematisch. Hitze wirkt offensichtlich günstig auf die Fällung des Magnesiums und damit auch auf die Gesamtausbeute. Es scheinen aber noch nicht alle Bedingungen erfasst zu sein, die für die richtige Ausfällung des Dolomits erforderlich sind. Überschuss und z.T. auch Überschuss an Fällungsmittel wirkte sich ebenfalls ungünstig aus (schlechte Ausbeute). Es wurde eine Kontaktfällung (E 220) mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ vorgenommen, (Fällungsbedingungen und Analyse der fertigen Kontakte siehe Tabelle vorher) und das Betriebsverfahren in einem Laboratoriumsdruckversuch beobachtet. Versuch Nr. L XXXVI:

Der Kontakt arbeitet bei $240 - 242^\circ$ mit vollem Umsatz.

Die Produkte scheinen in der Siedelage geringfügig nach unten verschoben zu sein (besonders im Anfang).

Die Kornbeschaffenheit nach 940 Betriebsstunden:

Der Kontakt wurde nach 870 Betriebsstunden extrahiert und wieder in Betrieb genommen für 70 Stunden, danach nochmals extrahiert und ausgefüllt. Das Korn war zu ca. 90 - 95 % voll erhalten, lediglich in den obersten 2 - 3 cm war geringe Verbackung festzustellen.

Falls es gelingt, die Fällungsbedingungen noch einwandfrei zu klären, stellt die Anwendung von Ammonkarbonat bzw. von NH_3 und CO_2 unter Regeneration des NH_3 ein katalytisch geeignetes und auch wirtschaftliches Fällungsverfahren dar.

2.) Fällungsbedingungen.

Um bei gegebenen Ausgangsmaterialien zu einem Kontakt gleicher innerer Zusammensetzung, äusserer Beschaffenheit und gleichbleibender Aktivität in verschiedenen Chargen zu gelangen,

war der Festlegung bestimmter Fällungsbedingungen grosse Bedeutung beizumessen. Bei den zahlreich durchgeführten Versuchsfällungen gab es häufig Abweichungen in der erreichbaren Aktivität, im Eisengehalt, in der Festigkeit des Kornes und der Auswaschgeschwindigkeiten.

Es konnte festgestellt werden, dass Aktivitätsschädigungen dann eintreten, wenn mit überschüssigem Soda gefällt wurde. Diese Schwierigkeiten waren dadurch bedingt, dass bei dem an sich alkalischen Träger der Endpunkt der Trägersausfällung nicht mit Hilfe der Lackmusprobe festgestellt werden konnte.

Hier wurde dadurch Abhilfe geschaffen, dass die noch nicht mit Träger versetzte Eisenlösung gegen Sodalösung titriert und hieraus der Gesamtbedarf an der eingestellten Sodalösung bei Vorlage einer bestimmten Menge der titrierten Eisenlösung errechnet wurde. Die so ermittelte Menge Sodalösung wurde dann restlos und in einem Guss der Eisenlösung zugeführt. Auf diese Weise konnten Kontakte mit reproduzierbaren hohen Aktivitäten erhalten werden. Bei der technischen Anlage ist man daher auf möglichst genaue Volumenmessung der Eisen- bzw. Sodalösung angewiesen (Ovalradzähler sind hierfür vorgesehen).

Fehler können bei der Herstellung der Kontakte auch noch dadurch auftreten, dass die Eisenlösung vor der Fällung zu lange gekocht wird und hierbei Salpetersäure entweicht, so dass auf diese Weise ein Sodaüberschuss entsteht.

Schwankungen im Eisengehalt des fertigen Kontaktes treten dadurch auf, dass der Eisengehalt der Fällungslösung ungenau berechnet wird und dementsprechend zu viel oder zu wenig

Träger zugesetzt wird. Es ist hier also erforderlich, eine genaue Eisengehaltsbestimmung vorher vorzunehmen. Es konnte andererseits aber noch nicht beobachtet werden, dass bei Schwankungen zwischen 32 und 40 % Fe im fertigen Kontakt keine wertvollen Umsetzungsänderungen oder sonstige Nachteile auftreten. Es erscheint aber trotzdem ratsam, hier exakte Reproduzierbarkeit anzustreben. Ein 2. Grund für Schwankungen im Fe-Gehalt des fertigen Kontaktes in verschiedenen Chargen ist unvollständige Wiederausfällung des bei der Kontaktherstellung zuerst gelösten Trägerstoffes. Hier ist es wesentlich, dass nach beendetem Sodazusatz gleiche Zeit Kochtemperatur herrscht, da vor allem das Mg eine gewisse Zeit und die Siedetemperatur benötigt, um aus dem löslichen Bikarbonatstadium ins unlösliche Karbonatstadium überzugehen. Hierbei wirkt Rühren durch Entfernen der im Wasser gelösten Kohlensäure beschleunigend.

Der Einfluss wechselnder Zusammensetzung des Dolomits wurde schon besprochen. Hier ist für die Beurteilung der zuzusetzenden Menge Dolomit dessen Gehalt an Rückstand + $\text{CaO} + \text{MgO}$ massgebend.

Zur Herstellung reproduzierbarer Kontakte ist daher erforderlich, dass

- a) immer aus gleich konzentrierten Lösungen gefällt wird:
Eisenlösung 5 % d.h. 100 kg Eisen in 2 cbm Lösung. Die äquivalente Menge Soda soll sich dann in 1,5 cbm Lösung befinden.
- b) genaue Ermittlung der Fe-Menge in der Eisenlösung vorgenommen wird.

- c) der Gehalt an Rückstand + CaO + MgO und das Verhältnis CaO/MgO konstant sind.
- d) die Dolomitzugabe zur Eisenlösung in der Kälte erfolgt und Lösung weitgehend abgewartet wird, um beim anschließenden Kochen Säureverluste zu vermeiden.
- e) die Sodalösung immer gleich schnell zufließt.
- f) nach beendeter Fällung einige Minuten aufgekocht und gerührt wird.
- g) die anschließenden Waschungsperioden zeitlich gleichmässig verlaufen (keine grösseren Unterbrechungen stattfinden).

3. Filtration.

Für die Auswaschung des gefällten Kontaktes mussten mehrere Möglichkeiten ausprobiert werden.

Das Abnutschen, wie es im Laboratorium vorgenommen wird, schied von vornherein durch ungenügende Leistung aus.

Technisch häufig angewandt, werden Filterpressen.

Versuche mit den Firmen Dehne und Wegelin u. Hübner liessen grosse Schwierigkeiten dadurch erkennen, dass der Filterkuchen, bevor die Waschung beendet war, zur Rissbildung neigte und von diesem Augenblick ab keine Waschwirkung mehr vorhanden war. Die Masse ist demnach zur vollkommenen Auslaugung in Filterpressen ungeeignet. Ein ähnliches Bild ergaben auch Versuche mit dem Kelley-Filter. Versuche in der Siebtrommelzentrifuge scheiterten ebenfalls an der Rissbildung des Kuchens. In der Volltrommelzentrifuge konnten dagegen die gleichen guten Ergebnisse erzielt werden, wie sie auch im Laboratorium auf der Nutsche erhalten wurden.

Die Fällungslösung wird zentrifugiert und die Mutterlauge von dem abgesetzten Niederschlag abgeschält, dann wird in einer Passierzentrifuge homogenisiert und von neuem zentrifugiert so lange, bis der Kuchen genügend elektrolytfrei ist, was nach 6 - 9-maligem Zentrifugieren wie beim Arbeiten auf der Nutsche der Fall ist. Eine Zusammenstellung der Anlage- und Betriebskosten ergab zudem, dass das Arbeiten in der Zentrifuge billiger ist als das Arbeiten mit Filterpressen.

4. Das Alkalisieren.

Zur Vermeidung von Mischmaschinen in denen der feuchte und gewaschene Kuchen alkalisiert werden muss, wurde im Hinblick auf die Verwendung von Zentrifugen zur Auswaschung des Niederschlages versucht die Alkalisierung in der Zentrifuge vorzunehmen. Es wurde festgestellt, dass dem letzten Wasser das Doppelte des im Kontakt enthalten sein sollenden Alkalis zugefügt werden muss, um nach dem Abschälen des Waschwassers die richtige Alkalimenge im Kontakt zu erhalten. Durch diese Arbeitsweise wird auch zusätzlicher Kontaktverlust in der sonst erforderlichen Mischmaschine vermieden.

5. Trocknung und Körnung.

Die Probleme bei der Trocknung und Körnung des Kontaktkuchens sind:

- a) Erhaltung der Aktivität
- b) Erreichung grosser Kornfestigkeit
- c) Erzielung einheitlicher Korngrössen und möglichst weitgehende Aufarbeitung zu Korn bei geringstem Anfall von Abrieb.

zu a) Die Aktivität kann beeinflusst werden durch Unsauberkeit in der Arbeitsweise - offene Apparaturen etc. und durch ungeeignete Temperatureinwirkungen.

Die zulässige Trocknungstemperatur wurde geprüft. Bis 190° als Anfangstemperatur konnten keine Aktivitätsschäden beobachtet werden, wenn die Einwirkung der erhöhten (über 110°) Temperatur dann aufhörte, sobald die Masse nicht mehr plastisch war. Von dem Augenblick an also, wo die Masse nicht mehr genügend Wasser enthält, also ~~ausserlich~~ zumindest trocken ist, kann eine Überhitzung des Kornes stattfinden, die schädlich wirkt. Die ersten Schäden bei geringer Überhitzung äusserten sich in gelb gefärbten Produkten.

zu b) Für die Erreichung guter Kornfestigkeit ist die richtige Fällung, Auswaschung und Alkalisierung massgebend. Es ist ausserdem wesentlich, dass der alkalisierte Kuchen der zur Trocknung gelangt, einen Wassergehalt in den Grenzen von 65 - 75 % besitzt. Zu langes Stehen des alkalisierten Kuchens bis zum Beginn der Formung und Trocknung ist ebenso schädlich wie eine intensive mechanische Behandlung, da hierdurch der Kuchen durch Wasserabscheidung dünnflüssig wird und auch seine Backfähigkeit verliert.

zu c) Die Herstellung von gleichförmigem Kontaktkorn hat in der Benzinsynthese dadurch die meisten Schwierigkeiten verursacht, dass bei der Trocknung und nachfolgenden Zerkleinerung unverhältnismässig viel Kontaktstaub anfiel. Der meist beschrittene Weg war die Verarbeitung des feuchten Kuchens in Strangpressen zu Fäden, die nach der Trocknung gebrochen und durch Siebe klassiert wurden. Ca. 40 - 60 %.

der Gesamttrockenmasse fielen dabei ausserhalb der gewünschten Korngrösse an und mussten nochmal mit frisch gefälltem feuchten Kontaktkuchen vermischt, geformt, getrocknet, gebrochen und klassiert werden. Ausser der dadurch erforderlichen grösseren Leistungsfähigkeit der Maschinen, war die Weiterverarbeitung des Staubes mit einer Minderung der erreichbaren Kornfestigkeit und durch das mehrmalige Trocknen auch mit der Gefahr einer Aktivitätsschädigung verbunden.

Für den Eisenträgerkatalysator wäre die gleiche Arbeitsweise möglich gewesen. Es wurde aber versucht, die vorhandenen Mängel durch einen neuen Weg zu beseitigen, dessen Prinzip darin liegt, dass die entgültige Formgebung vor der Trocknung vorgenommen wird, so dass der Zerkleinerungsvorgang, der den Staubanfall bewirkt, entfällt.

Als geeignet für diese Formgebung wurden Lochplatten festgestellt, in die die feuchte Kontaktmasse in Breikonsistenz mit bestimmtem (65 - 75 %) Wassergehalt eingestrichen wurde. Diese Bleche durchlaufen einen Trockenkanal solange, bis durch Wasserverlust eine so grosse Schrumpfung des Kornes eingetreten ist, dass es aus den Löchern herausfällt oder leicht durch Erschütterung bzw. einen Luftstrahl zum Herausfallen gebracht werden kann. Dieses noch feuchte und plastische Korn kann dann ausserhalb der Platten auf Blechen fertig getrocknet werden. Bei sauberem Einstreichen der Platten wurden so 99 % des gesamten getrockneten Gutes als völlig gleichförmiges und sehr hartes Korn erhalten. Die Lochungen haben einen Durchmesser von 3 mm. Es resultieren Kontaktkörner von 2 mm Ø und Höhe. Es können selbstverständlich auch kleinere und grössere Lochungen angewandt werden.

Auch andere Katalysatoren wurden auf diese Weise mit gleichem Erfolg getrocknet und geformt z.B. der gewöhnliche Kobalt-Kieselgur-Kontakt, der zwar nicht so stark aber noch genügend schrumpft, und der trägerfreie Eisenkontakt, der beim Trocknen in zusammenhängender Schicht stark zur Rissbildung neigt. Auch Aluminiumoxyd, das ähnliche Eigenschaften aufweist, wie der trägerfreie Eisenkatalysator und das aus Al-Butylat durch Zersetzung mit Wasser gewonnen war, wurde wie die anderen Kontakte bei geringstem Staubanfall in vollkommen gleichmässige Form bei grosser Härte gebracht.

An nach diesem Verfahren getrockneten Eisenkatalysatoren wurde geprüft, ob für die Vortrocknung erhöhte Trocknungstemperaturen angewendet werden können. Es gilt hier das gleiche wie unter 5, 1.) gesagt. Durch die Einführung der Vortrocknung wird die Anzahl der Lochplatten auf nur wenige beschränkt, da die Vortrocknungszeit ungefähr $1/30 - 1/40$ der Gesamttrocknungsdauer beträgt. Für die Eisen- und Kobaltkontakte kommen Lochbleche aus Eisen in Frage.

B. Der Eisendolomit-Kontakt im Versuchsbetrieb.
Übertragung der Laborversuche ins Halbtechnische.

a) Allgemeines über die Mitteldrucksynthese an Eisenkontakten.

Die Versuchsergebnisse der Kohlenwasserstoffsynthese am Eisen-Dolomit-Kontakt waren derart günstig, daß eine technische Synthese im Gasphasenbetrieb durchführbar erschien. Es wurde daher die Synthese in den halbtechnischen Maßstab übertragen. Es standen 2 Öfen zur Verfügung.

1.) Konstruktion der G.H.H.-Röhrenofen mit 19 Röhren à 4,00 m Länge.

2.) Konstruktion der G.H.H., bei der sich der Kontakt teils in Röhren (5) teils ausserhalb der Rohre zwischen äußerem Mantel und den Kühlrohren befindet.

Die Laboratoriumsversuchsöfen waren einfache Röhrenöfen von ca. 85 cm Schichthöhe (Rohrdurchmesser ca. 15 - 18 mm),

Will man im größeren Maßstabe gleiche Syntheseverhältnisse am Kontakt herstellen, so muß m.E. der Kontaktquerschnitt, die Belastung mit Gas und die Verweilzeit, gleich groß sein.

Die Gasbelastung ist gegeben durch die Menge Kontaktmetall (Eisen) und zwar werden für je 10 g Eisen 4 Liter Synthesegas gerechnet.

Es ist durch Versuch die Querschnittsbelastung zu ermitteln, die noch tragbare Betriebsbedingungen ergibt. Die Gefahr bei Vergrößerung der Querschnittsbelastung besteht in Überhitzung und der dadurch hervorgerufenen verstärkten Kohlenstoffabscheidung, Verstopfung, erhöhten Gasbildung und verkürzten Lebensdauer des Kontaktes.

Demnach ist die Schichthöhe des Ofens eine begrenzte. Bei vergrößerter Leistung des Ofens muß der Kontaktquerschnitt proportional dem erhöhten Gasdurchsatz vergrößert werden.

Da nun die Laboratoriumsversuche mit einer Schichthöhe von 85 cm arbeiten, erschien es gewagt für den halbertechnischen Versuch, den 1. Ofen mit einer Schichthöhe von 4,00 m. d.i. das ca. 5-fache zu nehmen, da hier bei gleicher Gasbeaufschlagung die Querschnittsbelastung ebenfalls das 5-fache betragen hätte, oder noch anders ausgedrückt, das Synthesegas im Kontaktrohr die 5-fache Geschwindigkeit besessen hätte, obwohl die Gesamtverweilzeit am Kontakt die gleiche

gewesen wäre. Der erste halbtechnische Versuch wurde daher in der 2. Ofenkonstruktion der G.H.H. mit einer Schichthöhe von 2,00 m gemacht; da in der Technik $1\frac{1}{2}$ bis 2 m Schichthöhe wohl ein Minimum beim Bau von wirtschaftlichen Kontaktöfen darstellen und auch die Grenze der tragbaren Schichthöhe nach oben stufenweise ermittelt werden musste.

b) Der erste halbtechnische Versuch mit dem Eisen-Dolomit-Kontakt in der Mitteldrucksynthese (002)

Betriebsdaten: Kontakt E 132

Zusammensetzung: 100 % Fe, 0,1 % Cu, 80 % Dolomit G.H.H.
gem., 3 % K_2CO_3

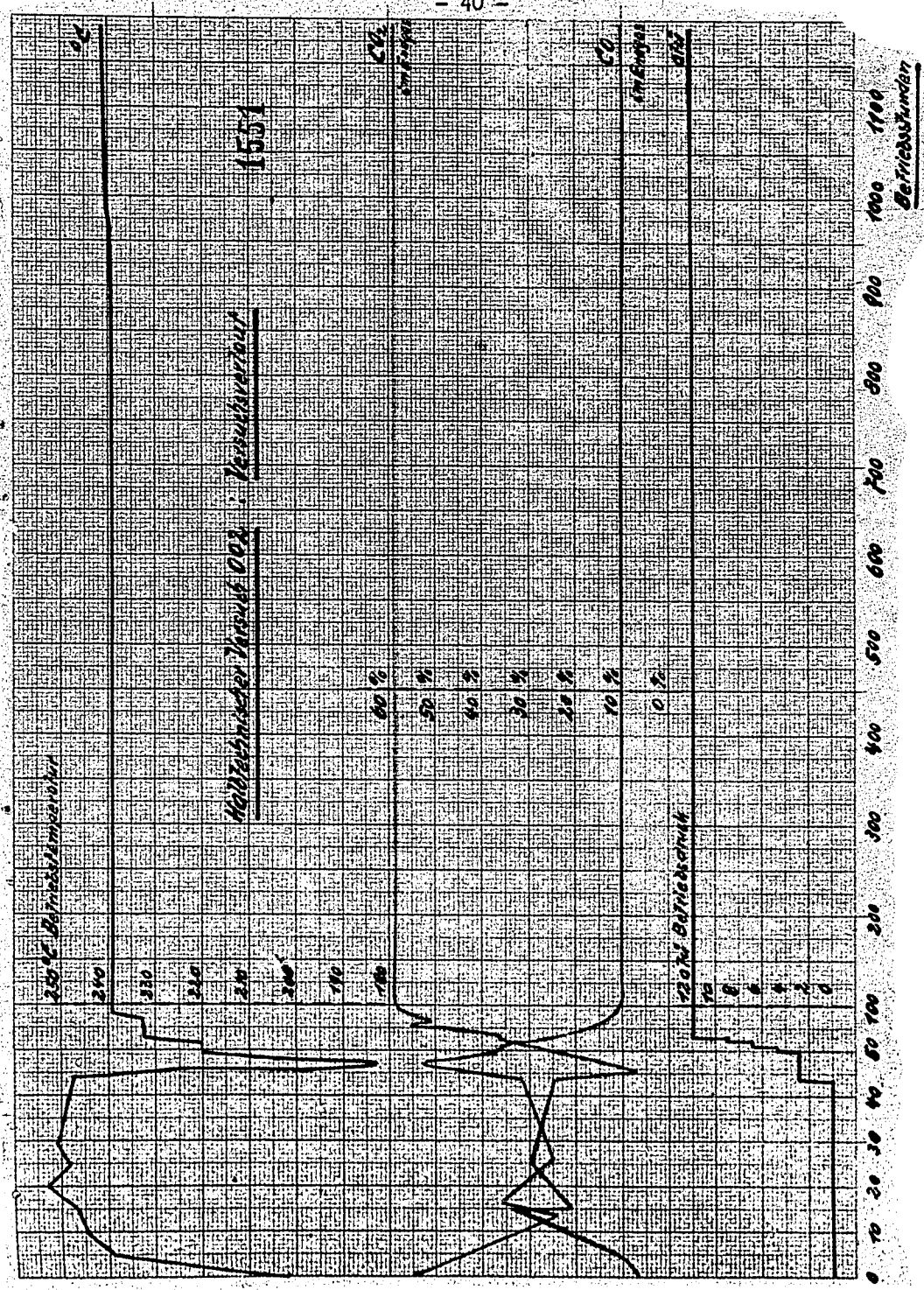
Ofenfüllung: 7,0 Liter Kontakt = 5,6 kg Kontakt, enthaltend
1,9 kg Fe, Gasbelastung $0,760 \text{ m}^3/\text{Stde.}$

Gaszusammensetzung: $CO : H_2 = 1,6 : 1$

Raumgeschwindigkeit: 109

Die Betriebstemperatur dieses Kontaktes, der mit von CO_2 befreitem Gas ($CO/H_2 = 1,6$) während 44 Stunden bei Normaldruck und $245^\circ C$ formiert und danach stufenweise alle 24 Stunden über 3, 5, 7 und 9 atü auf 12 atü Betriebsdruck gesetzt wurde, lag bei $238 - 240^\circ C$ und blieb über 850 Stunden bei konstanter Belastung und Umsatz die gleiche.

In den folgenden 400 Stunden konnte der volle Umsatz bei Temperaturen bis $242^\circ C$ nur durch allmähliche Verminderung des Gasdurchsatzes bis um 30 % aufrecht erhalten werden. Entleerung ohne Extraktion war nach dieser Zeit nicht möglich, da die Art der Ausfüllöffnungen Schwierigkeiten machte. Es konnte außerdem einwandfrei festgestellt werden, daß die Abführung der Reaktionswärme nicht ordnungsgemäß funktioniert hatte. Der Ofen ist für Wasserkühlung vorgesehen gewesen und die Zu- und Ableitung des Kühlwassers konnte aus konstruktions-technischen Gründen nur durch sehr enge Rohre erfolgen. Bei der bei diesem Versuch angewandten Diphenyl-Diphenyloxyd-



mischung als Wärmeüberträger war jedoch der Kreislauf offensichtlich zu schwach (wegen des geringen Rohrquerschnitts) und dadurch an der Eintrittsstelle der aufgeheizten Mischung Überhitzung eingetreten, sodaß im Ofen von unten nach oben das Kontaktkorn durch Kohlenstoffabscheidung und Quellung zerstört wurde.

In wie weit die gegenüber dem Laboratoriumsversuch fast 2 1/2-fache Querschnittsbelastung zusätzlich zerstörend gewirkt hatte, konnte dabei nicht entschieden werden (Versuchsdiagramm).

Als Ergebnis dieses Versuches kann zusammenfassend gesagt werden, daß der Kontakt, in diesem vergrößerten Maßstab betrieben, die vorausgesehene gleiche Wirksamkeit wie im Laboratoriumsmaßstab, bezüglich Umsatz, Ausbeute, Art der Produkte und Reaktionstemperatur gezeigt hat, daß aber die Diphenyloxyd-Diphenylmischung bei ungenügender Kreislaufgeschwindigkeit als Wärmeüberträger ungeeignet ist. Außerdem kommen als Ofentyp nur solche Konstruktionen in Frage, die dem Herausfallen des Kontaktkornes bei der Entleerung keine besonderen Schwierigkeiten bereiten.

Es blieb zu beweisen übrig, daß bei einwandfreier Wärme-führung der Kontakt im Dauerbetrieb gleichmäßig arbeitet und auch nach längerer Laufzeit, die leichte Ausfüllbarkeit des Kontaktkornes - wie im Laboratoriumsversuch - erhalten bleibt.

c) Der 2. halotechnische Versuch im Röhrenofen von 1,50 m
Schichthöhe (003)

Inzwischen waren die Vorarbeiten für die technische Versuchsanlage soweit gediehen, daß die Möglichkeit der Aufstellung eines Gasphasenofens mit einem 1,475 m hohen Lamellenpaket

gegeben erschien. Die Weiterführung der begonnenen halotechnischen Versuche geschah daher in der Weise, daß ein Ofen dieser Schichthöhe (Röhrenofen) hergestellt wurde. Er enthielt in einem zylindrischen Mantel 48 Rohre (15 mm Ø), der Abstand der Rohraußenwände von einander betrug 5 mm. Kontaktraum ca. 12 Liter. Füllung mit Kontakt E 195 und 196.

100 % Fe, 0,1 % Cu, 80 % Dolomit 150, 3 % K_2CO_3 ,
12,0 Ltr. Kontakt = 8,2 kg Kontakt = 3,25 kg Fe

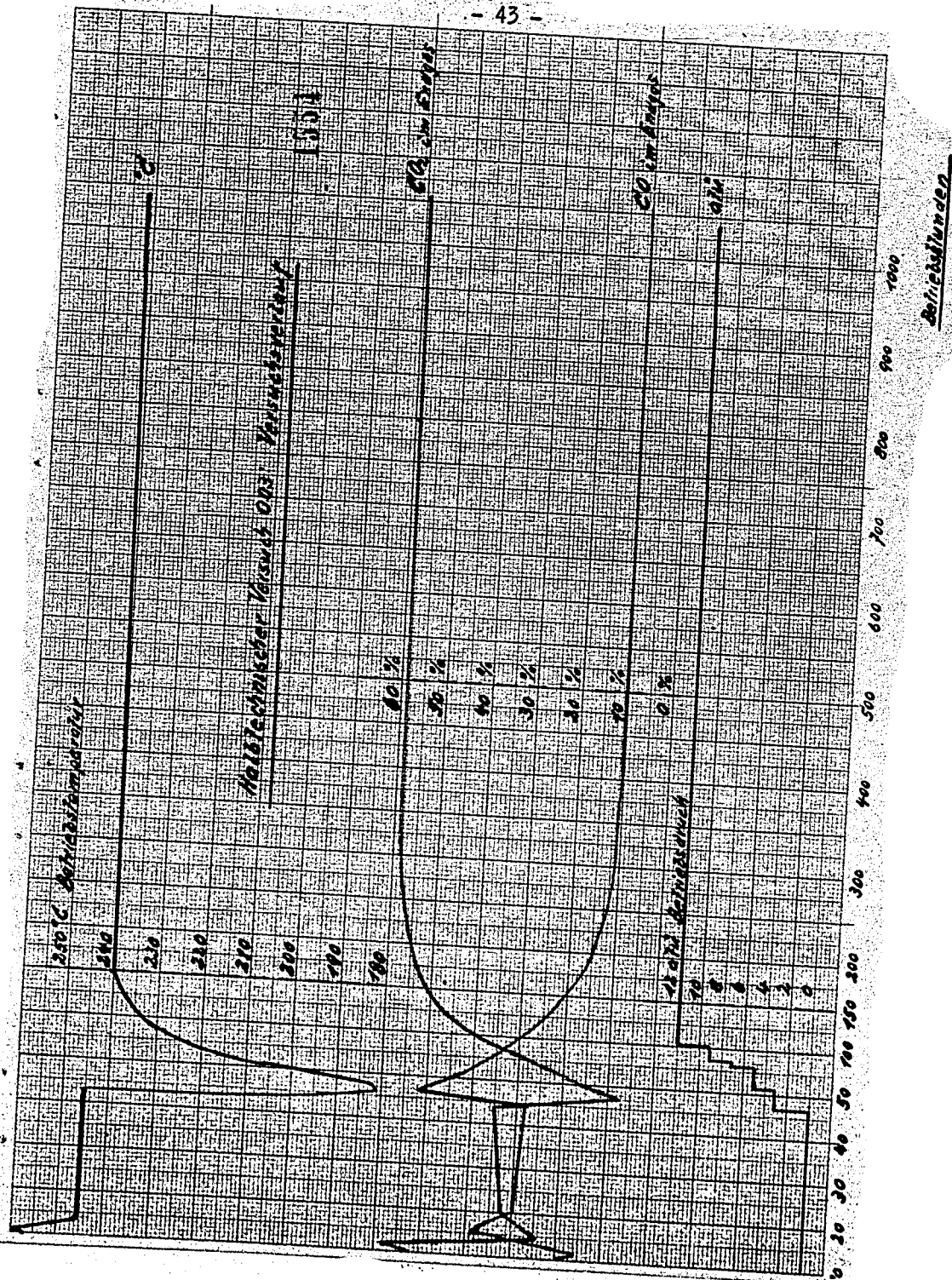
Betriebsbedingungen wie im Versuch vorher.

Zu Beginn der Normaldruckformierung hatte eine kurze vor-schriftswidrige Temperaturerhöhung von 245 auf 260° stattgefunden.

Als Wärmeüberträger wurde Wasser genommen. Während 1200 Betriebsstunden waren Umsatz, Betriebstemperatur, Art und Menge der Produkte konstant.

Da nach bisherigen Erfahrungen alle Kontakte, die zu Verstopfungen neigen, dies bereits spätestens in 5-600 Betriebsstunden zu erkennen geben, wurde der Versuch abgebrochen und der Ofen geöffnet und versucht, ohne Extraktion eines der Rohre auszufüllen, als Vergleich zu dem des öfteren geprüften Verhalten dieses Kontaktes in den Laboratoriumsdrucköfen. Es konnte durch leichtes Stochern von unten, vollkommen entleert werden. Das Korn war in seiner Form vollkommen erhalten.

Der Ofen wurde daraufhin wieder geschlossen und der Kontakt extrahiert (2 mal mit 25 Liter Schwerbenzin bei 150° und anschliessend mit Leichtbenzin (60-160° siedend) bei 90-130° und dann bei 120° im Wasserstoffstrom getrocknet). Nach dem



Erkalten, des so extrahierten Kontaktes fiel dieser durch leichtes Klopfen am unteren Flansch von selbst fast vollständig heraus. Das Korn war gut erhalten. Zu beobachten war aber verhältnismäßig starkes Auftreten von glänzenden Kohlenstoffblättchen. Die obersten 3 cm der Kontaktschicht (am Gaseingang) waren hängen geblieben, konnten aber durch leichtes Stochern von unten oder oben mühelos entfernt werden. Auch hier war das Korn an sich gut erhalten und nicht im geringsten verbacken. Es hatte den Anschein, als sei der Kohlenstoffanfall hier etwas stärker.

Zur Klärung der Verhältnisse wurde der von selbst gefallene und der geringe hängengebliebene Anteil in Korn und Staub zerlegt, und die Mengen sowie deren Gehalt an Fe, C, CO₂ und der Glühverlust ermittelt. Die Analysen ergaben folgendes Bild.

Anteil von selbst gefallen:	Gew. %	% Fe	% C	% CO ₂	% Glüh- verlust
a) Korn	84,2	36,2	5,06	19,0	26,1
b) Staub	9,6	35,3	6,04	17,5	28,7
Anteil, hängenge- blieben:					
a) Korn	4,4	36,8	12,4	14,5	26,1
b) Staub	1,8	34,9	16,25	14,5	29,7

Der Ausgangskontakt hatte einen Eisengehalt von 39,9 %. Die Erniedrigung des Eisengehaltes ist in der Hauptsache bedingt durch den noch vorhandenen Gehalt an Kohlenwasserstoffen; nach vollständiger Extraktion mit Benzol und vollständiger Trocknung steigt in dem von selbst gefallenen Kornanteil der

Eisengehalt wieder auf 39,8 %. Die übrigen Werte (C, CO₂ etc.) ändern sich demnach bezogen auf vollständig extrahierten und trockenen Kontakt entsprechend.

Die Wiederinbetriebnahme des extrahierten und vom Staubanteil befreiten Kontaktkornes im gleichen Ofen unter 12 atü Druck ergab nur noch eine 25 %ige Belastungsfähigkeit bei Temperaturen zwischen 240 und 246°C. Dabei ließ der Umsatz laufend schnell nach und außerdem lief der Kontakt mit den Produkten nach 2 tägiger Wiederinbetriebnahme ab.

Sehr wahrscheinlich ist diese Aktivitätsschädigung auf die während meines Urlaubs mit ungenügender Sicherung gegen Luftzutritt in der Wärme durchgeführte Extraktion des Kontaktes zurückzuführen.

Da weiterer Betrieb zwecklos war, wurde nach 6 Tagen stillgesetzt und nochmals extrahiert und ausgefüllt. Die Extraktion und Ausfüllbarkeit ging diesmal wiederum sehr leicht von staten.

d) Ergebnis des 2. halbtechnischen Versuches.

Der Dolomit-Eisen-Kontakt erwies sich in 1200 Betriebsstunden bezüglich Umsatz, Ausbeute, Konstanz der Betriebstemperatur und Ausfüllbarkeit als voll betriebssicher. Anzeichen von Ermüdung bzw. beginnender Verstopfung waren trotz der während der Normaldruckformierungsperiode während einiger Stunden erfolgten Überhitzung noch nicht wahrzunehmen. Damit kann also festgestellt werden, daß die Erhöhung der Querschnittsbelastung auf ca. das Doppelte der im Labormaßstab gebräuchlichen bis zu 1200 stündigem Betrieb keinerlei Anzeichen von

Verstopfungsgefahr in sich birgt und auch nach den bisherigen Erfahrungen in noch längerer Laufzeit nicht mehr mit sich bringen wird.

Des weiteren werden die Vermutungen, daß im 1. halbertechnischen Versuchsofen Konstruktion und Wärmeüberträger unzweckmäßig waren, erhärtet.

Weiterführung der Versuche:

Es ist im Anschluss an diesen Versuch festzustellen:

- a) wann der Zeitpunkt, bei dem Extraktion erforderlich wird, eintritt (langlaufender Versuch im gleichen halbertechnischen Ofen).
- b) Feststellung des Einflusses der Extraktion unter Ausschaltung von Vergiftungsgefahr und Luftzutritt auf die Aktivität nach der Wiederinbetriebnahme.
- c) Versuche zur Ermittlung der maximalen Schichthöhe (d.h. maximale Querschnittsbelastung bei normaler Belastung pro g/Fe) ohne daß Verstopfungs- bzw. Überhitzungsgefahr besteht.

Erhöhung der Kontaktschicht würde auch den Bau stehender, weniger Grundfläche beanspruchender Öfen gestatten.

- 2.) Formierungsfragen im Zusammenhang mit Betriebssicherheit, Gaserzeugung und Ausfüllbarkeit des Kontaktes sowie seiner Lebensdauer.

- a) Druck und Temperatur.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Arbeitsweise eines Eisenkontaktes im Gasphasenbetrieb in hohem Maße abhängig von der Art der Inbetriebnahme, der "Formierung". Auf Grund

der in früheren kontaktchemischen Untersuchungen (Bericht Nr. 20) gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Katalysatorveränderung während des Normaldruckbetriebes (Karbidaufbildung, Metallbildung etc.) wurde seither so verfahren, daß der ungebrauchte Kontakt ca. 44 Stunden mit CO_2 -freiem Gas bei 245° angefahren wurde und darauf unter Senkung der Temperatur auf 210° auf 3 atü Gasdruck umgestellt wurde. Letzteres wurde immer nach 24 weiteren Stunden um 2 atü bis auf 9 atü erhöht und dabei die Temperatur nur soweit gesteigert, daß im Endgas der Gehalt an CO bzw. CO_2 annähernd gleich (ca. 33 %) war, danach wurde auf 12 atü als dem endgültigen Betriebsdruck erhöht und die Temperatur bis zum vollen Umsatz gesteigert, d.i. der Fall, wenn im Endgas ca. 58-60 % CO_2 und ca. 10 % CO auftreten. Auf diese Weise wurden die früher bei direkter Umstellung auf 12 atü nach der Normaldruckformierung auftretenden CO_2 -Stöße von über 60 % vollkommen vermieden und die Betriebssicherheit und Lebensdauer der Kontakte erhöht. Die Zeit, die bis zum vollen Umsatz am Katalysator vergeht, beträgt somit 7 Tage. Die Ausbeute beträgt während dieser Zeit rund die Hälfte der vollen Ausbeute.

Da es anzustreben ist, diese Zeit halber Umsetzung nach Möglichkeit abzukürzen, sind Versuche im Gange, die den Einfluss verschiedener anderer Formierungsbedingungen ermitteln sollen; deren Ergebnisse bei ^{der} naturgemäß erforderlichen langen Beobachtungszeit noch abzuwarten sind.

Bezüglich der Normaldruckformierungstemperatur, die bisher 245°C betrug und gegenüber der Druckbetriebstemperatur dieses Kontaktes von 240°C um 5°C höher liegt, soll noch ermittelt

werden, ob die Normaldruckformierung nicht auch bei niedriger Temperatur möglich ist. Es besteht ja die Möglichkeit, daß durch die höhere Anfangstemperatur eine gewisse Alterung des Kontaktes bewirkt wird; des weiteren sind Änderungen der Siedelage der Produkte bei niedrigerer Formierungstemperatur denkbar und drittens läßt sich durch die Temperatursenkung auf maximal 240°C u.U. eine Senkung der Ofenkosten erreichen. Die Temperatursenkung ist aber davon abhängig, daß die Formierung (Karbidbildung etc.) nicht beeinträchtigt wird und andere nicht voraussehbare Kontaktschäden auftreten.

b) Gaszusammensetzung.

Als Folge der Beobachtung, daß trägerfreie Eisenkatalysatoren schlechter "anspringen", wenn sie mit CO₂-haltigem Betriebsgas formiert werden und dem durch Analyse der in dieser Weise formierten Kontakte erhaltenen Einblick in die Kontaktstruktur (s. Bericht Nr. 20) sowie der mehrmaligen Beobachtung, daß mit CO₂-haltigen Gasen formierte Trägerkontakte leicht zu Kornzerstörung neigen, wurde bisher fast ausschließlich mit von CO₂ befreitem Gas unter Normaldruck formiert.

Da aber auch ab und zu mit CO₂-haltigen Gasen formierte, besonders Trägerkontakte, keine Anzeichen von Schädigungen, sowohl bezüglich Kornfestigkeit, wie Umsatz aufweisen, wurde diese Sachlage durch Einleiten von Versuchen, die eine grundsätzliche Klärung des Einflusses der CO₂ im Synthesegas während der Formierung herbeiführen sollten, geprüft. Dies ist um so wichtiger, als die Forderung nach vollkommen CO₂-freiem Synthesegas während der Normaldruckformierung für

die Technik ein beachtenswertes Problem bedeutet und zusätzliche apparative Mittel verlangt.

Eine analytische Prüfung des Einflusses der CO_2 im Formierungsgas bei den interessierenden Trägerkatalysatoren ähnlich der im Bericht Nr. 20 enthaltenden gleichen Untersuchungen an trägerfreien Eisenkatalysatoren, die hier den Nachweis besonderer Kontaktveränderungen und damit eine Erklärung für das a-normale Verhalten von mit CO_2 -haltigen Synthesegasen formierten trägerfreien Katalysatoren erbrachten, konnte aus Mangel an Arbeitskräften noch nicht durchgeführt werden.

Bei der experimentellen Prüfung dieser Frage war folgendes festzustellen:

- a) ob und gegebenenfalls unter welchen Bedingungen CO_2 im Synthesegas während der Normaldruckformierung schädlich ist, und wie sich die Schädigungen auswirken.
- b) ob auch schon geringe Mengen CO_2 schädlich sind, ob es hier vielleicht einen Grenzwert gibt.
- c) wieviel Stunden, wenn CO_2 -Freiheit erforderlich ist, diese aufrechterhalten werden muß.

Dementsprechend wurden 8 Versuche in 2 Öfen mit je 4 Rohren angestellt.

Kontakt E 196: 100 % Fe, 0,1 % Cu, 80 % Dolomit 150,
3 % K_2CO_3 , Fe 39,9 %

1. Ofen

- | | | |
|-----------------------|--------------|------------|
| 0 % CO_2 | - 44 Stunden | - Rohr I |
| 1 % CO_2 | - 44 Stunden | - Rohr II |
| 2 % CO_2 | - 44 Stunden | - Rohr III |
| 5 - 6 % CO_2 | - 44 Stunden | - Rohr IV |

2. Ofen

0 % CO ₂ - 5 Stunden	5-6 % CO ₂ - 39 Stunden
0 % CO ₂ - 10 Stunden	5-6 % CO ₂ - 34 Stunden
0 % CO ₂ - 20 Stunden	5-6 % CO ₂ - 24 Stunden
0 % CO ₂ - 44 Stunden	5-6 % CO ₂ - 0 Stunden

Der Versuch ergab ein im Vergleich zu den bisherigen allgemeinen Erfahrungen umgekehrtes Bild. Die mit CO₂-haltigen Gasen formierten Kontakte zeigten proportional der Dauer der Einwirkung und Höhe an CO₂ im Formierungsgas größere Kornbeständigkeit, also je nach Dauer der Einwirkung von kohlensäurefreiem Gas mehr oder weniger starke Kornzerstörungen. Zu bemerken ist noch, daß der gleiche Kontakt im halbertechnischen Versuch (003) trotz Formierung mit CO₂-freiem Gas keine Kornzerstörung gezeigt hatte.

Der Versuch wurde daher mit neugefälltem Kontakt (E 240) wiederholt:

Zusammensetzung: 100 % Fe, 0,1 % Cu, 80 % Dolomit 150,
3 % K₂CO₃, Gehalt an Fe 39,9 %

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie vorher.

1. Ofen

1. Rohr 0 % CO₂ - 44 Stunden
2. Rohr 1 % CO₂ - 44 Stunden
3. Rohr 2 % CO₂ - 44 Stunden
4. Rohr 5 % CO₂ - 44 Stunden

2. Ofen

1. Rohr 0 % CO₂ - 44 Stunden 5 % CO₂ - 0 Stunden
2. Rohr 0 % CO₂ - 5 Stunden 5 % CO₂ - 39 Stunden
3. Rohr 0 % CO₂ - 10 Stunden 5 % CO₂ - 34 Stunden
4. Rohr 0 % CO₂ - 20 Stunden 5 % CO₂ - 24 Stunden

Nach 600 stündigem Betrieb wurde extrahiert und der Kontakt ausgefüllt. In keinem der Rohre waren Anzeichen von Verbackung oder Kornzerstörung festzustellen. Der Kontakt wurde über ein 1 mm Sieb abgesiebt. Der Staubanteil betrug ziemlich gleichmäßig in allen Rohren 5-7 Gewichtsprozent. Es wird hier durch Analyse noch der Eisen-Kohlenstoff- und CO_2 -Anteil im Staub bzw. Korn ermittelt, um eventuellen Einfluss der CO_2 im Formierungsgas erkennen zu können. Die mit CO_2 -haltigem Gas oder die weniger als 44 Stunden mit CO_2 -freiem Gas formierten Kontakte erreichten nicht den vollen Umsatz der ganz mit CO_2 -freiem Gas formierten Kontakte. Es wird deshalb nochmal ein neues Rohr mit dem gleichen Kontakt gefüllt und mit CO_2 -haltigem Gas formiert und bei vollem Umsatz betrieben. Die notwendige Reaktionstemperatur und das Kornverhalten soll unter diesen Bedingungen ermittelt werden.

c) Die Formierung mit Wassergas.

Für den Fall, daß kohlenoxydreiches Gas nicht gleich für die technische Versuchsanlage zur Verfügung steht, sollte die Möglichkeit, Formierung und Betrieb der Öfen mit Wassergas vorzunehmen, untersucht werden. Der Betrieb von Eisenkatalysatoren mit wasserstoffreicherem Gas, als dem Verhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 1,6$ entspricht, war bisher in den meisten Fällen trotz guten Umsatzes mit größerer Neigung zum Kornzerfall verbunden gewesen.

Die Versuche sind bisher über ein orientierendes Stadium mangels genügender Anzahl von Versuchsofen nicht hinausgekommen. Die geplante Untersuchung sieht folgende Versuche vor:

Formierung mit Wassergas, Betrieb mit kohlenoxydreichem Gas, Formierung mit kohlenoxydreichem Gas, Betrieb mit Wassergas, Formierung und Betrieb mit Wassergas.

Dabei muss auch bei der Formierung der Einfluss des CO_2 im Wassergas beobachtet und festgestellt werden, ob bei diesem wasserstoffreichem Gas andere Abhängigkeiten vorliegen als in den unter b) beschriebenen Versuchen.

Der Kontakt E 196 wurde im Versuch Nr. L XXVI und L XXVII mit Wassergas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 0,8 : 1$) einmal mit 1 %, einmal mit 7-8 % CO_2 44 Stunden formiert und dann mit kohlenoxydreichem Gas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1,6 : 1$) unter Druck betrieben.

Im ersten Versuch lief der Kontakt nach 177 Stunden, im zweiten Versuch schon nach 124 Stunden ab. Schlüsse lassen sich hieraus noch nicht ziehen. Sehr wahrscheinlich ist besonders hier die Normaldruckformierungstemperatur zu senken, um späteren Kontaktablauf zu verhindern bzw. ist geringere Alkalisierung anzuwenden, um die Paraffinbildung etwas zu drosseln.

d) Betriebstemperatur.

Die Dauerbetriebstemperatur des 0,1 % Cu enthaltenden mit 3 % K_2CO_3 alkalisierten Eisen-Dolomitkontaktes bei Betrieb mit CO-reichem Gas kann mit 240°C angegeben werden. Es ist noch abzuwarten, wie sich die Betriebstemperatur nach erfolgter Extraktion verändert. Bei einem 10 % Cu-haltigen Eisen-Dolomitkontakt hatte die Extraktion vergleichsweise beträchtliche Temperatursenkung zur Folge.

e) Die Produkte der Mitteldrucksynthese am Eisen-Dolomit-Kontakt.

Die in dem je ca. 1000 Stunden betriebenen halbertechnischen Versuchen erhaltenen Produkte bestanden aus:

- 1.) Benzin (40 - 150°C) zu ca. 34,0 Gew.%
mit einem Olefingehalt von 55-65 Vol.%
bei einer Oktanzahl von 73,9
- 2.) Ölanteil (150 - 360°C) zu 27 - 30 Gew.%
mit einem Olefingehalt von 30 - 50 Vol.%
- 3.) Paraffin ermittelt :
nach der Butanonmethode 25 - 40 Gew.%
durch Destillation ermittelt: von 360-450°C 21-22 Gew.%
Über 450°C 14-16 Gew.%

Das Hartparaffin (über 450° siedend) weist äußerlich deutliche Unterschiede gegenüber Kobalt-Hartparaffin dadurch auf, daß es nicht so spröde ist und beim Erstarren keine Rißbildung zeigt.

- 4.) Gasol 10. - 20 Gew.%
Olefingehalt darin (Czahl 3,5) 50 - 70 Vol.%

Die Gesamtausbeute an gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen beträgt 140 - 155 g/Nebm CO/H₂.

Die Farbe des Rohparaffins ist gelb-grau, durch Hydrierung wird sie rein weiss.

f) Oxydierbarkeit von Paraffingatsch aus der Paraffin-synthese am Eisen-Dolomit-Kontakt.

Für die Untersuchung auf Oxydierbarkeit wurde die Fraktion von 360 bis 450°/760 mm durch Vakuumdestillation herausgeschnitten und der Fa. Henkel übersandt.

1565

Die erste Probe stammt aus dem Produkt des 1. halbertechnischen Versuches (002). Die Prüfung konnte nach Aussagen der Fa. Henkel nicht einwandfrei durchgeführt werden, da sie zu viel Olefin enthielt.

Die zweite Probe stammte aus dem 2. halbertechnischen Versuch (003) und war von uns hydriert worden, sodass die Jodzahl unter 1,0 gegenüber 15,3 in der ersten Probe betrug. Die Siedeanalyse der hydrierten Fraktion von 360-450° sieht wie folgt aus:

	bei 2 mm	bei 1 mm
Beginn	127°	100°
20 Vol.%	160°	128°
40 Vol.%	179°	144,5°
60 Vol.%	208°	166,5°
80 Vol.%	234°	189°
90 Vol.%	251°	214°
94 Vol.%	261°	220°
96 Vol.%	266°	

Das Untersuchungsergebnis der Fa. Henkel ist noch nicht eingetroffen.

III. Temperatursenkung durch neue Katalysatoren.

Die mit dem 0,1 % Cu (bezogen auf Fe) enthaltenden mit 3 % K_2CO_3 alkalisierten Dolomitkontakt mit einem Eisengehalt von ca. 35 % erreichte Betriebstemperatur von 230-240° sollte durch neue Katalysatoren weiter gesenkt werden. Der 5 % Cu (bezogen auf Fe) enthaltende Kalziumkarbonatkontakt (E 106) hatte bereits eine Betriebstemperatur von 225-230° (Versuch XXIX) gezeigt, war aber nicht kornfest (vermutlich durch die sehr starke Paraffinbildung).

Dem Dolomitkontakt mit 1 % Alkali wurden daher 10 % Cu (bezogen auf Fe) zugesetzt. Er wurde sehr vorsichtig in Betrieb genommen, da niedrige Betriebstemperatur erwartet werden konnte. Tatsächlich fand auch bei 215° und 12 atü bereits voller Umsatz (60 % CO₂ im Endgas) statt. Innerhalb 600 Stunden musste die Temperatur nach und nach auf 230° gesteigert werden. Danach wurde extrahiert und wieder in Betrieb genommen. Der volle Umsatz begann mit 213°. Die Temperatur wurde in weiteren 500 Stunden auf 225° gesteigert, um dann von neuem den Kontakt zu extrahieren und wieder in Betrieb zu nehmen. Es soll ermittelt werden, wie lange sich dieser Kontakt auf diese Weise mit maximal 230° fahren lässt. An der Extraktionsgeschwindigkeit lässt sich dabei gleichzeitig eventuelle Kornveränderung erkennen.

Das Cu hat sich somit bei einem Gehalt von 10 % bezogen auf Eisen weiter temperatursenkend ausgewirkt.

Die bisherigen Erfahrungen mit diesem Kontakt, die in ca. 1500 Betriebsstunden gesammelt wurden, geben ein äußerst vorteilhaftes Bild; niedrige Reaktionstemperatur von 210-230°, keine Anzeichen von Kornzerstörung, gute Extrahierbarkeit ohne Beeinträchtigung des Gasdurchganges. Der Kontakt arbeitet nach der Extraktion wieder bei der niedrigsten Anfangstemperatur 210°. Nach dem bisherigen Versuchsverlauf ist die Zeit, die bis zum Wiedererreichen von 230° vergeht nach der 1. Extraktion um mehrere 100 Stunden länger als die Betriebszeit vor der 1. Extraktion. Die Paraffinbildung hat nach der 1. Extraktion etwas zugenommen. Die Farbe der Produkte, die an sich schon heller war als beim Cu-armen Dolomitkontakt, ist noch heller geworden.

Gesamtausbeutebestimmung ist eingeleitet. Es steht bei der niedrigen Reaktionstemperatur zu erwarten, daß der Verflüssigungsgrad groß ist. Der CO-Umsatz beträgt ca. 95 %.

Mit diesem Kontakt ist die Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren in ein neues bisher nur angestrebtes Temperaturgebiet gerückt worden. Die Weiterentwicklung dieses Kontaktes geht einmal dahin, den Cu-Gehalt zu senken, um bei gleichem Temperatureffekt die Mindestmengen an Cu zu ermitteln und zum anderen, um unter Erhöhung des Cu-Gehaltes die maximal erreichbare Temperatursenkung festzustellen.

Noch keine abschließenden Ergebnisse liegen vor über das Verhalten von Ni-haltigen (mit und ohne Cu) Eisenträgerkatalysatoren in der Mitteldrucksynthese, teilweise haben diese Kontakte unter Normaldruck bei Temperaturen unter 200° Kontraktionen von über 60 Vol.% aufzuweisen.

Ein Eisenkontakt ohne Träger mit 20 % Al (ausgehend von Butal) und 20 % Zink, als Nitrat angewandt und mitgefällt, brachte keine Temperatursenkung, sondern arbeitete bei 260° mit eigentümlichen Umsetzungsverhältnissen und Ausbeuten. Dieser Kontakt bedarf noch näherer Untersuchung und ist vielleicht für bestimmte andere Zwecke geeigneter.

Versuche, dem Eisenoxyd-Eisenkontakt bzw. dem Bariumkarbonat-Eisenkontakt Magnesium zuzusetzen, ergaben ebenfalls keine Temperatursenkung und damit den Beweis, dass das Magnesium im Dolomit nicht hierfür verantwortlich ist. Sie bestätigten aber die Annahme, dass das Magnesium die Paraffinbildung bei beiden Kontakten gedrosselt und die Kornfestigkeit

hat
bedeutend gebessert, gegenüber hohen Paraffinwerten ohne Magnesiumzusatz und der äußerst starken Kornzerstörung und Verbackung.

Ein Eisenkontakt mit Mangankarbonat als Träger (E 171) zeigte keinen vollen Umsatz bis 260°C. Er bildete aber Paraffin. Der Kontakt lief schon nach 160 Stunden mit den Produkten ab.

IV. Wassergasverarbeitende Katalysatoren.

Durch Verdoppelung des Trägergehaltes im Dolomitkontakt und durch 5 % Cu-Zusatz sollte auf die Verarbeitungsmöglichkeit von Wassergas Einfluss gewonnen werden (E 151, XXXX). Das Betriebsgas enthielt im Durchschnitt 44 % CO und 41 % H₂. Die Raumgeschwindigkeit betrug in diesem Fall 66-67. Der Kontakt war nur mit 1/4 % K₂CO₃ versetzt und brachte keine Paraffinproduktion. Während 1500 Stunden wurde die Temperatur von 230 bis 250° gesteigert. Ausbeuten von 75 -80 g flüssigen und ca. 25 g Gasolkohlenwasserstoffe wurden gemessen. Es scheinen aber Verluste bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen eingetreten zu sein. Das Korn war nach dieser Betriebszeit voll erhalten. Das CO/H₂ Verbrauchsverhältnis lag mit 1,30 schon sehr günstig. 30 % der Kohlenwasserstoffe wurde über Wasser- und 70 % über Kohlensäurereaktion gebildet.

Unverständlich ist die verhältnismäßig hohe Betriebstemperatur von bis 250°. Es ist zu prüfen, ob grundsätzlich bei Erhöhung des H₂-Gehaltes im Ausgangsgas die Betriebstemperatur ansteigt. Dieser Versuch bietet aber schon eine erfolgversprechende Grundlage für die Weiterentwicklung der Wassergaskontakte.

Bei gleicher Kontaktzusammensetzung, aber 1 %iger Alkalisierung waren Umsatz, Ausbeute und Betriebsdauer die gleichen. Die Betriebstemperatur lag zwischen 225 und 255°. Es wurde Paraffin in etwas geringerer Menge als bei Betrieb mit normalem Dolomitkontakt und CO-reichem Gas gebildet. Das Korn war im oberen Teil des Rohres verbacken und musste ausgebohrt werden. Bei den Ausbeuten ist die sehr große Menge Kontaktparaffin unberücksichtigt.

E 121 Versuch L XVI der Eisenkontakt enthielt 20 % Al (Ausgang von Butal) und 1 % K_2CO_3 und wurde mit Wassergas ($CO/H_2 = 0,8$) betrieben.

Betriebstemperatur: 225 - 260°C

CO-Umsatz: 95 %

CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis 1,13 - 1,40

Ausbeute flüssig und fest 75 - 90 g Ncbm CO/H_2

10 - 20 % Paraffingehalt, ziemlich helle Produkte

Betriebsdauer 1500 Stunden

Korn vollkommen unverändert.

Auch dieser Kontakt bietet Anreiz genauer auf seine Verwendungsfähigkeit für Wassergasbetrieb untersucht zu werden, z.B. bei Zusatz größerer Mengen Cu.

E 148. Ein Eisenkontakt mit 100 % Kieselgur, 0,5 % Cu und 2 % Mn bei 1 %iger Alkalisierung wurde ebenfalls mit Wassergas $CO/H_2 = 0,8$ betrieben.

Betriebstemperatur: 220 - 250°C

Betriebsdauer: 1100 Stunden

Keine Paraffinbildung

Korn unverändert.

Wasserbildung bzw. CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis liegen hier nicht ganz so günstig wie bei den vorher beschriebenen Wassergasversuchen.

Die Herstellung aktiver Eisenkieselgurkontakte ist außerdem noch nicht einwandfrei reproduzierbar.

Eine Reihe neuer Katalysatoren wartet noch auf ihre Erprobung, die wegen Mangel an Versuchsofen noch nicht durchgeführt werden konnte.

Für eine erfolgreiche Weiterentwicklung dieses Problems ist es erforderlich, über einige grundsätzliche Fragen Unterlagen zu sammeln, wie z.B. den Einfluss des erhöhten Wasserstoffgehaltes im Synthesegas auf Betriebstemperatur, Lebensdauer, Kornverhalten und Produkte ganz allgemein. Es ist auch die Abhängigkeit des CO/H_2 -Verbrauchsverhältnisses vom CO/H_2 -Verhältnisses des Eingangsgases zu ermitteln, denn es ist nicht so, daß ein Kontakt z.B. sowohl bei Betrieb mit CO -reichem als auch mit H_2 -reichem Gas ein- und dasselbe Verbrauchsverhältnis aufweist. Außerdem hat sich des öfteren gezeigt, daß gerade bei solchen Kontakten, die ein niedriges Verbrauchsverhältnis aufweisen, dieses während der Betriebszeit allmählich oder auch teilweise plötzlich Veränderungen in Richtung größerer Verbrauchsverhältnisse unterworfen ist, ein Zeichen dafür, daß es sich diesbezüglich beim Eisenkontakt um eine äußerst empfindliche und bisher noch schwer zu beherrschende Eigenschaft handelt.

Neben dem reinen Experiment zur Auffindung geeigneter Katalysatoren für die Wassergasumsetzung, wird man sich, um des Erfolges sicher zu gehen, dem Studium dieser grundsätzlichen Abhängigkeiten eingehend widmen müssen.

V. Herstellung von Eisenkatalysatoren aus Eisenchloriden und Eisensulfaten.

Die zur Herstellung der Katalysatoren erforderliche Salpetersäure ist der teuerste Rohstoff bei der Kontaktherstellung überhaupt. Es war andererseits bisher nicht gelungen, die billigere Salz- oder Schwefelsäure zu verwenden, da die aus Chloriden oder Sulfaten des Eisens hergestellten Katalysatoren inaktiv waren. Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde diese Inaktivität hervorgerufen durch Cl' bzw. SO_4' Reste im Kontakt, die nicht auswaschbar sind und schon in sehr geringer Konzentration sich als starkes Kontaktgift auswirken.

Es wurde nun versucht, durch Zugabe von geringen Mengen anderer Chemikalien, die Giftwirkung dieser Stoffe zu beseitigen und zwar von dem Gedanken ausgehend, daß man Cl und SO_4 in eine unlösliche Salzform überführen muß. Für die Cl -Reste kommen als Entgiftungsmittel Silberverbindungen die das unlösliche AgCl entstehen lassen und für die Sulfatreste Erdalkalien, vor allem Bariumverbindungen, in beiden Fällen vorzugsweise die Nitrate, in Frage.

Methodisch wurde so vorgegangen, daß nach weitgehender Auswaschung mit Wasser, dem letzten Waschwasser geringe Mengen (praktisch erforderlich ist eine die dem vorhandenen Cl' bzw. SO_4' -Rest äquivalente Menge an Ag bzw. Ba) Ag-NO_3 bzw. $\text{Ba(NO}_3)_2$ zugefügt wurde. Die übrigen Herstellungsbedingungen wurden nicht verändert.

Kontakt 118 und 119 zeigen die Wirkung der Entgiftung bei Ausgang von FeSO_4 .

- 1.) E 119 Aus FeSO_4 hergestellt und nicht entgiftet, maximale Kontraktion 4,7 Vol. %.
- 2.) E 118 Aus FeSO_4 hergestellt und mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ entgiftet, maximale Kontraktion 30,4 Vol. %.

Kontakt 123 und 124 zeigen die Wirkung der Entgiftung bei Ausgang von FeCl_2 .

- 1.) E 123 Aus FeCl_2 hergestellt und nicht entgiftet, maximale Kontraktion 3,7 Vol. %.
- 2.) E 123 Aus FeCl_2 hergestellt und mit AgNO_3 entgiftet, maximale Kontraktion 30,0 Vol. %.

Man kann auch das gesamte SO_4 an Erdalkali binden und bekommt so ein Trägermaterial in Form von Erdalkalisulfat in den Kontakt. Kontakt E 129 aus Eisensulfat (FeSO_4) mit CaCO_3 gefällt; weitere Entgiftung entfällt hier, maximale Kontraktion 25,4 Vol. %. Kontakt E 144 gleiche Herstellung wie 129, maximale Kontraktion 28,4 Vol. %.

Kontakt E 158 aus FeSO_4 hergestellt und mit Dolomit statt CaCO_3 gefällt, maximale Kontraktion 7,2 Vol. %. Hier ist anscheinend durch Anwesenheit des Magnesiums keine volle Entgiftung eingetreten.

E 121 Aus FeSO_4 mit Entgiftung hergestellt, wurde im Druckbetrieb geprüft (XXXIV). Die Normaldruckkontraktion betrug allerdings nur maximal 6,6 Vol. %. Die Betriebstemperatur unter Druck betrug 260-265°.

Ausbeute: 96,5 g flüssige und feste Produkte
23,2 g Gasolkohlenwasserstoffe

Sa. 119,7 g/Ncbm CO/H_2

theoretische Ausbeute 156 g/Ncbm CO/H_2

Verflüssigungsgrad 62 %

CO -Umsatz 86 - 87 %

CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis 1,88

Im Reingasol sind 76 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Bei dieser Herstellungsart scheint die Hydrierungsreaktion des Kontaktes abgeschwächt zu sein, und ist dieser daher unter Umständen besonders zur Olefinherstellung geeignet.

Eine sinngemäße Weiterentwicklung dieses Entgiftungsverfahrens ist die Anwendung auf mit **Leitungswasser** hergestellte Katalysatoren aus Eisennitrat. Die Hauptgiftbestandteile des Leitungswassers sind ebenfalls der Chlorid und/oder Sulfatgehalt. Sie können ebenfalls unschädlich gemacht werden, wenn dem letzten Waschwasser geringe Mengen AgNO_3 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt werden.

Die Kontakte 130-139 zeigen die Wirkung der Entgiftung dieser mit Leitungswasser hergestellten Kontakte. Die Möglichkeit der Entgiftung von Leitungswasser ist natürlich von Fall zu Fall zu prüfen, da je nach Herkunft des Wassers vielleicht doch noch andere schädliche Bestandteile enthalten sein können.

Beim Dolomitkontakt wurde ein Versuch der ausschließlichen Herstellung mit Leitungswasser ohne Entgiftung gemacht. Der Kontakt (257) erbrachte im Normaldruckbetrieb noch eine

Kontraktion von 17 %. Die Prüfung im Druckbetrieb steht noch aus.

Bei gründlicher Durcharbeitung dieser mit der Entgiftung gewonnenen Erfahrungen, besteht die Möglichkeit, die Herstellungskosten der Eisenkatalysatoren grundlegend zu senken.

Als Beispiel für die wirtschaftlichen Auswirkungen dieses Verfahrens seien die Kosten für den Säurebedarf einmal für Salpetersäure und einmal für Schwefelsäure wiedergegeben.

pro to Eisen werden benötigt:	5400 kg HNO_3 (63 %ig)	1800 kg H_2SO_4 (95 %ig)
100 kg Säure kosten:	RM 29.--	RM 6,25
Säureunkosten pro to Eisen:	RM 1532.--	RM 114.--
Kosten für Entgiftungsmaterial	RM -	max. RM 100.--
Gesamtsäurekosten:	RM 1532.--	RM 214.--
das sind	100 %	14 %

Bei einer Anlage von 50000 to (an flüssigen und festen Produkten) bei einer Ausbeute von 100 g/cbm und einer Lebensdauer des Kontaktes von 1 Jahr, beträgt die Ersparnis ca. RM 120 000.-- d.s. 3,80RM/to Erzeugnis.

VI. Erdalkalien als Fällungsmittel.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbilligung und Vereinfachung der Kontaktherstellung ist nach meinen Versuchen auch dadurch gegeben, daß anstelle des Sodas, Erdalkalien und hier am besten solche, natürlicher Herkunft wie z.B. Kalkstein, Marmor oder Dolomit verwendet werden. Die Anwendung dieses Fällungsmittels ist besonders bei trägerfreien Kata-

lysatoren gegeben, Es hat sich dabei herausgestellt, daß eine geringe „Nachfällung“ mit Soda günstig wirkt, da allem Anschein nach die Fällung mit Erdalkalien nicht ganz vollständig ist. Durch noch weitere Zugabe von Soda wird erreicht, daß ein entsprechender Teil des Ca bzw. Ca und Mg dann als Aktivator ausgefällt wird.

Die Kontakte E 183 - 185 und E 197 stellen solche Versuche dar. E 185a₂ wurde auch unter Druck in Betrieb genommen (L XVII) Betriebstemperatur 230 - 238°. Im Gegensatz zu mit Soda gefällten trägerfreien Kontakten zeigt dieser nur sehr geringe Verbackungen nach fast 1300 stündigem Betrieb.

Der gleiche Kontakt wurde in der Flüssigphase betrieben (1615), konnte aber nicht zum vollen Umsatz gebracht werden. Es ist ungeklärt, ob die Ursache im Kontakt oder im Verfahren des Flüssigphasenbetriebes zu suchen ist.

Die mit den verschiedenen Erdalkalien gefällten Kontakte erreichten die in der tabellarischen Übersicht angegebene Normaldruckkontraktion. Man ersieht besonders daraus die günstige Wirkung der Restfällung mit Soda.

VII. Verwendung von Kondenswasser zur Kontaktherstellung.

Versuche, Kondenswasser zur Kontaktherstellung zu verwenden haben ergeben, daß Kondenswasser, das direkt am Kessel entnommen wird, für die Kontaktherstellung geeignet ist. Wurde das Kondenswasser an weiter entfernt liegenden Stellen entnommen, waren die damit hergestellten Kontakte geschädigt. Es besteht aber die Möglichkeit, daß es sich hierbei um Leitungen handelt, die keinen reinen Frischdampf enthalten, sondern auch zeitweise aus der Synthese gespeist werden. Als

besonders empfindlich gegen auch nur geringe Verunreinigungen des verwendeten Wassers haben sich die trägerfreien und kupferarmen Kontakte erwiesen.

VIII. Kobalt-Katalysatoren.

Der beim Eisenkontakt als sehr wertvoll erwiesene Dolomit als Träger, wurde als Ersatz für Kieselgur zur Herstellung auch eines Kobaltkontaktes bei gleichbleibendem Thoriumgehalt verwendet. Der Kontakt zeigt 30 - 40 % Kontraktion und Ölbildung mit geringem schon sichtbarem Paraffingehalt. Diese Versuche sollen gelegentlich weitergeführt werden.

IX. Tabellarische Übersicht über die Kontaktversuche: Herstellung, Normaldruck und Druckbetrieb.

Vor der Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten wird in einer Tabelle eine Übersicht über die besprochenen Katalysatoren bezüglich Herstellung, Zusammensetzung und Betriebsverhältnisse im Druck- und Normaldruckversuch gegeben. Die Kontakte tragen Nummern in arabischen Ziffern mit dem Buchstaben E. Die Druckversuche sind in römischen Ziffern und die Normaldruckversuche in arabischen Ziffern numeriert. Präparate (z.B. die Versuche die Dolomitreinigung bzw. die Dolomitfällung betreffend, sind ebenfalls wie die Kontakte selbst numeriert. Die Tabelle soll eine schnelle Orientierung über die Arbeitsweise der untersuchten und besprochenen Kontakte möglich machen.

Die Bezeichnungsweise ist die gleiche, wie sie in den Originalprotokollen und den Arbeitstagebüchern angewandt wird. Es ist daran gedacht, diese Tabelle gelegentlich noch weiter auszubauen, besonders bezüglich der Daten, die einen näheren Einblick in den Versuchsverlauf und den Zweck der Versuche geben.

1579

- 68 -

Angewandte Füllungs-substanzen in % der gefüllten Menge Fe-Metall										Versuchsdaten der bei 12 atü betriebenen Kontakte					Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte										
Kontakt-Nr.	Ort	substanz	Fe-gehalt %	K ₂ CO ₃ %	gefüllte Menge Fe/g	Füllungs-mittel	Normal-Druck-Vers. Nr.	Druck-Vers. Nr.	Datum 1941/42	Dauer Std.	CO/H ₂	Temp. °C	Kornbeschaffenheit bei Versuchsende	Datum 1941/42	Temp. °C	CO/H ₂	Dauer Std.	Kontraktion (Vol. %) nach Stunden	Produkte i. d. Ölvorlage Was-Öl/Fe-ser Raffin	Farbe					
																	250	Ende max.	g	g					
208	0,1	Rohdolomit	160	1	100	Soda									3.6.-22.6.-	245	1:2	444	0,6	9,1	12,6	23,5	1	16	farblos
209	0,1	Magnesit p.A.	100	1	100	Soda		LXXXV	23.6.-14.8.	412	1.6	230-237	Korn zerstört, Rohr verstopft	21.5.-10.6.	245	1:2	383	3,5	21,7	13,2	27,8	20	32,5	farblos	
210	0,1	Kalkstein A.Th.	50	1	20	Soda								8.5.-22.5.-	245	1:2	331	3,6	5,6	6,5	20,9	3	6	braun	
211	0,1	B.2	100	1	20	Soda								8.5.-22.5.-	245	1:2	331	3,2	8,9	9,9	16,7	-	9	farblos	
212	0,1	B.3	100	1	20	Soda								8.5.-22.5.-	245	1:2	331	3,6	11,8	9,5	23,6	-	7	farblos	
213	0,1	B.4	100	1	20	Soda								21.5.-10.6.-	245	1:2	383	1,1	10,8	7,4	21,5	0,5	13	gelb	
214	0,1	B.5	100	1	20	Soda								21.5.-10.6.-	245	1:2	383	8,7	18,0	19,4	24,6	0,5	2,2	grünlich	
215	0,1	B.6	100	1	20	Soda								21.5.-10.6.-	245	1:2	383	2,9	27,3	8,8	28,2	0,5	0,5	gelblich	
218	10,0	Dol.GHH	80	1	100	Soda		LXXXVII					Kontakt noch in Betrieb, 1 x extrahiert, 210-230°C!	27.5.-19.6.-	245	1:2	544	8,0	9,1	5,4	22,6	1,0	2,5	gelb	
219	0,1	Dol.150	80	3	100	Soda		LXXXIV	19.5.-20.6.	714	1.6	230-237	Korn erhalten, leicht ausfüllbar	1.5.-22.5.-	245-246	1:2	340	0,2	27,4	24,2	31,9	3,0	10,0	farblos	
219a	0,1	Dol.150	80	3	100	Soda																			
220	0,1	Dol.GHH	100	1	100	(NH ₄) ₂ CO ₃		LXXXVI	22.6.-27.8.	941	1.6	235-244	Nach Extraktion leicht ausfüllbar, oben geringe Verbk.	27.8.-16.9.-	245	1:2	487	8,4	23,8	17,3	28,4	-	-	-	
227	0,1	Dol.GHH	80	1	100	Soda								3.6.-22.6.-	245	1:2	444	2,6	6,7	5,9	12,6	1,0	5,0	gelblich	
228	0,1	Dol.GHH	80	1	100	Soda								27.5.-19.6.-	245	1:2	544	1,2	13,4	13,4	24,8	2,0	29,0	gelblich	
229	0,1	Dol.150	80	1	100	Soda								3.6.-22.6.-	245	1:2	444	2,1	23,9	24,4	30,9	2,5	42,5	farblos	
230	0,1	Dol.150	80	1	100	Soda								3.6.-22.6.-	245	1:2	444	1,7	13,9	17,6	28,4	0,5	30,5	farblos	
235	0,1	Dol.150	80	3	1054	Soda								13.6.-4.7.-	245	1:2	500	9,2	33,3	25,0	33,6	14,0	48,0	farblos	
236	0,1	Dol.150	80	5	20	Soda								13.6.-4.7.-	245	1:2	500	6,9	26,9	15,5	31,4	-	-	-	
237	0,1	Dol.150	80	7	20	Soda								13.6.-4.7.-	245	1:2	500	5,9	13,4	5,9	30,0	0,0	31,0	farblos	

Angewandte Fällungsuntersuchen in % der gefällten Menge Fe-Metall

Versuchsdaten der bei 12 stü betriebenen Kontakte

Kontakt Nr.	Cu %	Träger - substanz	gehalt %	K ₂ CO ₃ gefüllte Menge Fe/g	Fällungs- mittel	% Fe im Kontakt	Normal- Druck- Vers. Nr.	Druck- Vers. Nr.	Datum 1941/42	Dauer Std.	CO/H ₂	Temp. °C	Kornbeschaffenheit bei Versuchsende
RK	0,1	Dol.GHH	80	1	200	Soda	-	128-133 u. 125					
							125						
							129						
							129						
							129						
							131						
							131						
							132						
							132						
							132						
							133						
RKk	0,1	Dol.GHH	80	1	100	Soda	37,0	133	XXXXVI	14.10.- 12.11.41	708	1.6	235-245 nicht gequollen oder verstopft
174		Ca(NO ₃) ₂				Soda 40%ig	35,0	138					
						nach RCH-Patentanmeldung							
177	5	Marmor weiß	100	1	100	Soda	34,5	142					
180	5	Marmor weiß	100	1	100	NaOH 5%ig	34,7	142					
192	5	Marmor weiß	50	1	100	Soda	48,9	146	LXXXIII			0.8	noch nicht in Betrieb
201	5	Kalkst.A.Th.H.	100	1	100	Soda	37,6	147					
207	5	Kalkstein											
		Hanfelsfeld	100	1	100	Soda	36,0	150/53					
217	10,0	Kalkstein											
		Hanfelsfeld	100	1	100	Soda	35,1	155					
253	0,1	Marmor-kalkhydrat	75	1	100	Soda	35,5						

Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte

Datum 1941/42	Temp. °C	CO/H ₂	Dauer St.	Kontraktion (Vol.%) nach Stunden			Produkte i.d. Ölvorlage	
				50	250	Ende	Was- ser raffin g	Öl/Pa- rfe g
12.7.- 24.7.41	244/45	1:2	239	20,0	24,2	17,9	30,5	
16.8.- 10.9.	244/46	1:2	606	31,6	25,3	21,6	32,8	
16.8.- 10.9.	244/46	1:2	606	27,5	26,3	23,0	37,3	
16.8.- 10.9.	244/46	1:2	606	26,9	15,1	14,9	29,2	
14.9.- 20.9.	243/45	1:2	142	10,0	-	10,4	11,4	
14.9.- 20.9.	243/45	1:2	142	15,2	-	10,3	11,9	
19.9.- 9.10.	243/46	1:2	480	31,4	24,2	11,5	32,3	4 22,3 gelblich
19.9.- 9.10.	243/46	1:2	480	31,9	30,8	11,8	35,8	2 22,5 schwach- gelblich
19.9.- 9.10.	243/46	1:2	480	32,8	25,8	12,4	32,8	3 23,3 farblos
22.9.- 16.10.	242/45	1:2	572	26,1	15,7	15,1	33,3	36,5
22.9.- 16.10.	242/45	1:2	572	26,6	21,4	15,3	30,8	41,4
10.11.- 10.12.	244/45	1:2	696	21,8	17,9	18,7	26,3	- 33,0 grün
17.12.- 26.1.	244/46	1:2	879	22,6	26,2	15,4	30,6	- 35,9 -
17.12.- 26.1.	244/46	1:2	879	25,8	28,0	12,1	28,3	- 28,3
17.12.- 26.1.	244/46	1:2	879	19,0	31,3	11,1	34,4	57,5
27.2.- 9.4.42	245	1:2	934	29,6	20,3	10,4	40,3	3,0 27,0 gelb
28.2.- 15.3.	242/45	1:2	309	32,2	23,8	22,7	32,2	1,0 13,0 grüngelb
17.4.- 5.5.	245	1:2	425	27,8	25,4	22,9	27,8	18,7 gelbgrün
27.5.- 19.6.	245	1:2	544	17,9	16,4	19,4	23,5	0,5 15,5 gelb

1583

Angewandte Fällungssubstanzen in % der gefällten Menge Fe-Metall										Versuchsdaten der bei 12 atü betriebenen Kontakte										Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte									
Kontakt Nr.	Cu %	Träger-substanz	Fe-gehalt %	I ₂ CO ₃ %	gefallte Menge Fe/g	Fällungs-mittel	% Fe im druck-Kontakt	Normal-druck-Vers. Nr.	Druck-Vers. Nr.	Datum 1941/42	Dauer Std.	CO/H ₂	Temp. °C	Kornbeschaffenheit bei Versuchsende	Datum 1941/42	Temp. °C	CO/H ₂	Dauer Std.	Kontraktion (Vol.-%) nach Stunden	Produkte i.d. Ölvorlage Was-Öl/Pa-ser raffin g	Farbe								
178	0,1	Butal	180g	1	20	Soda	22,1	139	-	-	-	-	-	-	17.11.-10.12.41	244/45	1:2	524	11,5	13,8	12,9	28,6	7,9	-					
181	0,1	Butal	180g	1	100	Soda	46,5	140	LXI	9.12.41-14.2.42	1336	1.6	250-260	Kontakt voll erhalten 69 g/Neubm	24.11.-27.12.	244/45	1:2	739	23,8	10,1	4,4	23,8	4,5	-					
187	0,1	Al ₂ O ₃ p.A.	37,8g	1	100	Soda	46,3	144	LXII	10.1.-19.1.	183	1.6	- 238	Kontaktablauf, muß ausgebohrt werden	12.1.-2.2.42	245	1:2	496	22,7	20,8	8,0	23,7	2,0	13,8 gelb					
188	0,1	Al(OH) ₃ rst.	57,8g	1	100	Soda	46,7	148	-	-	-	-	-	-	19.3.-18.4.	245	1:2	714	10,6	7,5	2,9	10,6	9,0	farblos					
188a	0,1	Al(OH) ₃ reinst	57,8g	1	100	Soda	44,2	144	LXIII	10.1.-14.2.	768	1.6	250-260	Korn voll erhalten	12.1.-2.2.	245	1:2	496	7,1	4,4	10,3	4,5	1,0	1,0	-				
190	0,1	Butal	180g	1	100	Soda	47,2	144	LXV	19.1.-18.2.	671	1.6	260	Korn voll erhalten	12.1.-2.2.	245	1:2	496	10,0	3,6	2,2	10,9	1,5	-					
191	0,1	Butal	180g	1	100	Soda	47,1	144	LXVI	21.1.-31.3.	1507	1.25	225-260	Korn voll erhalten 60-80 g/Neubm	12.1.-2.2.	245	1:2	496	14,4	3,0	4,7	14,4	1,0	1,1	-				
194	0,1	Butal	90g	1	100	Soda	58,7	146	-	-	-	-	-	-	27.2.-9.4.	245	1:2	934	18,2	6,6	4,6	18,2	9,0	gelb					
200	0,1	Butal	180g	1	100	Soda	47,4	147	-	-	-	-	-	-	28.2.-15.3.	242/45	1:2	309	13,1	8,7	14,5	20,7	1,0	3,0 braun					
216	1,0	Butal Zinkoxyd	180g 20g	1	100	Soda	39,2	155?	-	-	-	-	-	-	27.5.-19.6.	245	1:2	544	5,8	2,2	3,0	7,5	-	-	-				
147	5	Kieselgur	100	1/4	100	Soda	36,7	130	XXXII	27.8.-19.9.	528	1.0	245-260	keine Verstopfung oder Verbackung	16.8.-22.9.	244-45	1:1	889	10,4	13,2	9,1	23,5	-	-	-				
148	5	Kieselgur	100	1	100	Soda	35,5	130	XXXIV	27.8.-28.10.	1114	1.0	250	keine Kornveränderung 95-100 g/Neubm	16.8.-22.9.	244-45	1:1	889	17,1	10,4	6,9	23,1	-	-	-				
153	0,1	ohne	-	1/4	100	Soda	62,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
154	0,1	Kondens-wasser	-	1/4	100	Soda	62,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
157	0,1	ohne	-	1/4	100	Soda	55,8	-	XXXIX	18.7.-5.8.	385	1.6	240-260	oberster Teil verstopft	22.9.-16.10.	242/45	1:2	572	25,8	15,5	19,7	25,8	-	26,0	-				
AKK	0,1	Kondens-wasser	-	1/4	100	Soda	63,0	133	XXXVII	14.10.-30.10.	372	1.6	240-260	Kontakt läuft mit ab, ganz verbacken	11.-30.10.17.-30.10.3.11.-20.11.	235-45	1:2	459 314	12,6 6,4	15,6 9,2	15,9 9,0	18,8 13,4	1 4,2	farblos gelb					
166	0,1	ohne	-	1/4	100	Soda	60,8	135	-	-	-	-	-	-	3.11.-20.11.	244-46	1:2	403	20,0	11,9	6,1	27,4	1,0	13,1 gelb					
166a	0,1	ohne	-	1/4	20	Soda	60,2	137	-	-	-	-	-	-	24.11.-27.12.	244-45	1:2	739	22,4	17,7	4,5	22,4	10,0	grün gelb					
166b	0,1	ohne	-	1/4	20	Soda	64,1	140	-	-	-	-	-	-	19.3.-18.4.42	245	1:2	714	24,2	12,5	15,4	24,5	12,0	gelb					
202	0,1	ohne	-	1/4	100	Soda	65,2	148	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Angewandte Fällungssubstanzen in % der gefällten Menge Fe-Metall

Versuchsdaten der bei 12 atü betriebenen Kontakte

Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte										Versuchsdaten der bei 12 atü betriebenen Kontakte															
Kontakt Nr.	Substanz	Ger.	K ₂ CO ₃ %	gefällte Menge Fe/g	Fällungs- mittel	% Fe im Kontakt	Normal- Druck- Vers. Nr.	Druck- Vers. Nr.	Datum 1941/42	Dauer Std.	CO/H ₂	Temp. °C	Kornbeschaffenheit bei Versuchsende	Datum 1941/42	Temp. °C	CO/H ₂	Dauer Std.	Kontraktion (Vol.%) nach Stunden	Produkte i.d. Ölvorlage Was- Öl/Pa- ser raffin	Farbe					
206	0,1	ohne	-	1/4	20	Soda	61,6	150				245			17.4.- 5.5.42	245	1:2	425	19,4	20,0	19,1	25,4	0,0	12,5	braun
183	0,1	ohne	-	1/4	100	Dol.GHH 221,2 g	44,7	143				244/45			2.1.42- 2.2.42	244/45	1:2	720	20,0	18,9	4,8	21,5	2	22,2	
184	0,1	ohne	-	1/4	100	Dol.GHH 150,5 g	56,0	143				244/45			2.1.- 2.2.	244/45	1:2	720	10,4	13,2	1,5	22,4		2	
185	0,1	ohne	-	1/4	100	Marmor 240,6 g	59,0	143				244/45			2.1.- 2.2.	244/45	1:2	720	19,1	19,2	0,8	22,7	2,5	10	gelb
186	0,1	ohne	-	1/4	100	Dol.A.Th.H. 162,3 g	51,5	143				244/45			2.1.- 2.2.	244/45	1:2	720	7,5	12,0	3,2	15,6	0,4	0,4	grüngelb
185a ₁	0,1	ohne	-	1/4	1200	Marmor 3085 g	62,3	149				245			24.3.- 25.4.	245	1:2	767	11,3	15,4	13,8	18,8		10,0	gelb
185a ₂	0,1	ohne	-	1/4	1200	Marmor 3079 g	65,2	145	LXVII 1615	27.1.- 4.4.42	1280	1.6	230-238	Kontakt leicht ausfüllbar geringe Verbackungen	28.1.- 12.3.	245	1:2	922	8,3	20,4	16,4	21,2	15,0	7,5	gelb
197	0,1	ohne	-	1/4	100	Kalkstein A.Th.H/Soda	55,0	146				245			27.2.- 9.4.	245	1:2	934	25,0	17,0	15,9	29,2	-	46,0	gelb
114	0,1	ohne, aus Fe(NH ₄)SO ₄	1/4	1/4	20	Soda		120	-			235-54	1:2	98	0,0	-	0,0	4,4	-	-	-	-	-	-	
115	0,1	ohne, aus Fe(NH ₄)SO ₄ mit Entgiftung	1/4	1/4	20	Soda		120	-			235-54	1:2	98	0,0	-	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	
118	0,1	ohne, aus FeSO ₄ entgiftet	1		20	Soda	63,6	121	-			245-73	1:2	196	14,0	-	12,1	30,4	-	-	-	-	-	-	
119	0,1	ohne, aus FeSO ₄ nicht entgiftet	1		20	Soda	67,5	121	-			245-73	1:2	196	0,0	-	0,0	4,7	-	-	-	-	-	-	
121	0,1	ohne, aus FeSO ₄ entgiftet	1		100	Soda	60,1	122	XXXIV	30.4.- 9.6.41	602	1.6	260												
122	0,1	ohne, aus FeSO ₄ entgiftung	1		20	Soda	64,2	122	-			245-49	1:2	1082	2,2	1,5	6,6	6,6	-	-	-	-	-	-	
123	0,1	ohne, aus FeCl ₂ entgiftung	1		20	Soda	66,15	122	-			245-49	1:2	1082	-	-	0,0	2,4	-	-	-	-	-	-	
124	0,1	ohne, aus FeCl ₂ mit Entgiftung	1		20	Soda	61,37	122	-			245-49	1:2	1082	2,2	0,0	3,7	3,7	-	-	-	-	-	-	
125	0,1	ohne, aus FeCl ₃ entgiftung	1		20	Soda	-	123	-			245-49	1:2	1082	27,8	14,8	2,0	30,0	-	-	-	-	-	-	
126	0,1	ohne, aus FeCl ₃ mit Entgiftung	1		20	Soda	-	123	-			243-54	1:2	882	1,6	1,6	0,0	4,7	-	-	-	-	-	-	
127	0,1	ohne, aus FeSO ₄ mit Entgiftung	1		20	NH ₃	-	123	-			243-54	1:2	882	1,4	0,8	3,2	3,3	-	-	-	-	-	-	
128	0,1	ohne, aus FeSO ₄ entgiftung	1		20	NH ₃	-	123	-			243,5/54	1:2	882	7,3	4,6	3,1	11,4	-	-	-	-	-	-	
									-			243,5/54	1:2	882	1,5	1,7	3,2	7,3	-	-	-	-	-	-	

Angewandte Füllungssubstanzen in % der gefüllten Menge Fe-Metall

Versuchsdaten der bei 12 stü betriebenen Kontakte

Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte

Versuchsdaten der unter Normaldruck betriebenen Kontakte																				
Kontakt Nr.	Ort	Träger- substanz	Feer- gehalt %	K ₂ CO ₃ %	gefüllte Menge Fe/g	Füllungs- mittel	Normal- Druck- Vers. Nr.	Druck- Vers. Nr.	Datum 1941/42	Dauer Std.	DO/H ₂	Temp. °C	Kornbeschaffenheit bei Versuchsende	Datum 1941/42	Temp. °C	CO/H ₂	Dauer Std.	Kontraktion (Vol.%) nach Stunden	Produkte i.d. Ölvorlage Was.- Öl/Pa-ser raffin	Farbe
129	0,1	Marmor weiß	100	1	FeSO ₄ 20	Soda	-	-						17.6.- 24.7.41	241/47	1:2	877	16,7 13,3 5,9 25,4		
130	0,1	ohne, m/Leitungswasser ohne Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						17.6.- 24.7.	241/47	1:2	877	5,0 22,2 16,4 28,7		
131	0,1	ohne, m/Leitungswasser, mit Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						17.6.- 24.7.	241/47	1:2	877	27,4 24,2 3,0 27,4		
134	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 10.7.41	243/47	1:2	383	17,9 16,9 10,2 22,0		
135	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 10.7.	243/47	1:2	383	7,2 9,3 9,0 19,2		
136	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 21.7.41	240/46	1:2	648	14,1 11,9 10,9 25,0		
137	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 21.7.	240/46	1:2	648	7,7 20,3 13,3 30,0		
138	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 21.7.	240/46	1:2	648	17,8 19,1 11,2 26,5		
139	0,1	ohne, m/Leitungswasser und Entgiftung		1	Fe(NO ₃) ₃ 20	Soda	-	-						24.6.- 21.7.	240/46	1:2	648	0,0 13,3 8,4 20,6		
144	0,1	Marmor weiß aus FeSO ₄	100	1	100	Soda	151	XXXVIII	12.7.- 23.7.41	194	1.6	260	der oberste Kontaktteil verbacken	24.6.- 18.5.42	245	1:2	571	16,2 19,2 14,6 28,4	-	16,0 gelb
158	0,1	Dol.-GHH. aus FeSO ₄	80	1	100	Soda	151	-					Kontaktablauf	24.6.- 18.5.42	245	1:2	571	4,2 0,7 0,0 7,2		
167	0,1	BaCO ₃	100	1	100	Soda	136	XXXXIX	24.10.- 30.10.	96	1.6	-235	Kontakt läuft schwarz ab	20.10.- 11.11.41	244-45	1:2	522	32,3 22,8 22,0 38,8	8	30,7 gelb
167a	0,1	BaCO ₃	100	1	100	Soda	138	-						10.11.- 10.12.41	244/45	1:2	696	17,9 14,9 16,1 23,9		16,5 grün
St. 59723	0,1	BaCO ₃	100	1/4	100	Soda	140	LVII	2.12.41- 4.1.42	486	1.6	230-260	Korn mußte ausgebohrt werden	24.11.- 27.12.41	244/45	1:2	739	29,3 18,1 6,0 29,3	6	22,5 grüngelb
St. 59723/a	0,1	Ba(NO ₃) ₂	132,4g	1/4	100	Soda	140	LVIII	2.12.41- 4.1.42	486	1.6	230-260	Korn mußte ausgebohrt werden	24.11.- 27.12.	244/45	1:2	739	22,7 17,5 11,6 30,3	6	21,5 grüngelb
168	0,1	Eisenoxyd n.Brandt	100	1	100	Soda	136	XXXVIII	24.10.- 13.11.	426	1.6	240-260	Korn zerstört, mußte ausgebohrt werden	20.10.- 11.11.41	244/45	1:2	522	27,9 25,4 16,9 27,9	1,0	21,1 gelb
171	0,1	MnCO ₃	100	1	100	Soda	137	LIV	18.11.- 1.12.41	282	1.6	235-260	Kontaktkorn erhalten	20.11.41	244/46	1:2	403	28,1 11,9 4,8 30,2	1,5	13,4 braun
173	0,1	Mn n.RCH-Pat. Anmeldung		-	25	40%ige NaOH	138	-						10.11.- 10.12.41	244/45	1:2	696	4,4 0,0 8,3 13,3	-	-
198	9,1	Magnesit A.Th.H.BaCO ₃	50	1	100	Soda	147	LXXX	13.4.- 28.5.42	713	1.6	235-250	geringe Verbackung im oberen Teil	28.2.- 15.3.42	242/45	1:2	309	33,4 21,7 15,2 33,4	3	23,0 grüngelb
199	0,1	Magnesit Eisenoxyd	50	1	100	Soda	147	LXXXI	13.4.- 23.5.42	564	1.6	235-242,5	Korn erhalten	28.2.- 15.3.42	242/45	1:2	309	32,7 20,9 17,7 32,7	6	28,7 farblos

X. Der Stand unserer Entwicklungsarbeiten im Vergleich
zu denen anderer am Eisenkontakt arbeitenden Stellen.

Es ist verlautbart worden, dass es bereits Versuchsbetriebe mit Eisenkatalysatoren in der technischen Mitteldrucksynthese gibt, die bei ca. 200° Synthesetemperatur in der Gasphase arbeiten. Es ist daraus abgeleitet worden, dass unsere Arbeiten bezüglich der Betriebstemperatur einen Rückstand aufweisen.

Abgesehen davon, dass es fraglich erscheint, dass schon ein bei dieser Temperatur einwandfrei arbeitender reiner Eisenkatalysator entwickelt wurde, besteht eine Erklärung für die Möglichkeit eines Betriebes darin, dass eben keine reinen Eisenkatalysatoren sondern z.B. stark Cu- oder Ni-haltige Eisenkatalysatoren verwendet werden. Solche Katalysatoren arbeiten bei uns im Laboratoriumsversuch schon zum Teil bei 190° im Normaldruckbetrieb mit ca. 90 g/cbm Ausbeute.

Wie weit es dabei lohnend ist, Eisenkontakte mit so hohen Prozentsätzen an wertvollen, bewirtschafteten Fremdmetallen schon jetzt technisch einzusetzen, entzieht sich mangels geeigneter Unterlagen meinem Urteilsvermögen. Ich halte es zumindest für sehr fragwürdig, obwohl auch bei uns der grundsätzlichen Synthesemöglichkeiten wegen diese Kategorie von Katalysatoren keineswegs außer Acht gelassen worden ist. Vordringlich erschien im Rahmen der Kohlenwasserstoffsynthese die Herstellung von betriebssicheren Eisenkatalysatoren, die mit unbewirtschafteten und billigsten Mitteln bei niedrigsten Anforderungen an apparativen Mitteln und damit bei möglichst niedrigen Temperaturen und Drucken die Kohlenwasserstoffsynthese mit guten Ausbeuten an variablen Produkten durch-

führen liessen. Die Entwicklung bis zum seit einiger Zeit als betriebsreif erkannten Eisendolomitkontakt mit nur 0,1 % Kupfer als Fremdmetall kann durch folgende Übersicht veranschaulicht werden.

Die Angaben beziehen sich auf Arbeiten in der Gasphase.

- 1) Der trägerfreie Eisenkontakt mit 0,1 % Cu, 1/8 % Alkali, arbeitet bei 250-260°. Umstellung auf Paraffinproduktion, ist wegen mangelnder mechanischer Festigkeit des Kornes nicht möglich, also nur Benzinsynthese und auch diese ist aus dem gleichen Grunde nicht betriebssicher, wenn auch die Ausbeute gut ist.
- 2) Der Eisen-Magnesiumkontakt mit 0,1 % Cu, ohne Alkali arbeitet bei 260° ohne Verstopfung bei nicht ganz voller Ausbeute (ca. 100 g/Ncbm).
- 3) Der Eisen-Dolomit-Kontakt mit 0,1 % Cu, ohne Alkali arbeitet bei 250-260° ohne Verstopfung mit ebenfalls nicht ganz voller Ausbeute.
- 5) Derselbe mit 1-10 % Alkali arbeitet ohne Verstopfung und liefert mit dem Alkaligehalt ansteigende Mengen Paraffin bei 230 - 240°.
- 6) Derselbe mit 10 % Cu und 1 % Alkali arbeitet bei 210-230° ohne Verstopfung.

Das Kalzium im Dolomit ist dabei für die Temperatursenkung ebenso erforderlich, wie das Magnesium für die Verhinderung der Verstopfung. Das Alkali bewirkt sowohl Temperatursenkung als auch Einstellung der Siedelage der Produkte. Durch weiteren größeren Zusatz von Cu und Ni kann nach bisherigen Erfahrungen weitere Temperatursenkung erreicht werden. Abschließende Zahlenangaben stehen in Kürze bevor.

Man hat demnach die Wahl, entweder mit einem praktisch von wertvollen Fremdmetallen freien Kontakt bei Betriebstemperaturen von 230-240°, oder, falls die Metallage es erlaubt, z.B. mit einem 10 % Cu-haltigen Kontakt bei 210 - 230° zu arbeiten.

Von der Ruhrchemie z.B. ist uns bekannt, daß sie ebenfalls das die Betriebstemperatur senkende Calcium in den Kontakt, wenn auch auf anderen Wegen, einbaut und damit ähnlich niedrige Betriebstemperaturen einstellt, wie wir.

Es ist aber nicht bekannt, daß sie auch das Magnesium gleichzeitig verwendet und so die Gewähr für Beseitigung der Verstopfungsgefahr gegeben ist. Die Aussagen bestimmter Firmen lassen im Gegenteil erkennen, daß die Ruhrchemie diese Gefahr noch nicht beseitigt hat und diese daher ebenfalls auf dem Umwege der Flüssigphase (eine Großanlage soll in Italien geplant oder in Bau befindlich sein) zu beherrschen versucht.

Ich kann zwar nicht behaupten, daß es einen Eisenkontakt ohne beträchtliche Zusätze an Fremdmetallen nicht geben kann, der bei Temperaturen unter 200° und ca. 10 atü Druck einwandfrei in jeder Beziehung arbeitet. Die Erfahrungen sprechen aber vorläufig für diese Ansicht.

Die patentrechtliche Seite für die Dolomit-Eisenkontakte liegt dabei nach den letzten Verhandlungen am Patentamt sehr günstig und kann eine Patenterteilung durchaus erwartet werden.

Die vorstehenden Ausführungen sollten deutlich machen, daß die Entwicklungsarbeiten der Kohlenwasserstoffsynthese an

Eisenkatalysatoren in der Gasphase zu einer Beherrschung der verschiedensten Katalyseelemente geführt hat und daß darüber hinausgehende Einzelvorteile, wie sie von anderer Seite geltend gemacht werden, nur mit m.E. zur Zeit untragbaren Nachteilen in anderer Beziehung (Rohstofffragen, Wirtschaftlichkeit und Kornfestigkeit) erkaufte werden können.

Zusammenfassend sei daher nochmals festgestellt, daß die Entwicklung der Katalysatoren und Verfahrensmaßnahmen für die Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren in der Gasphase erfolgreich gewesen und m.E. jeglicher Konkurrenz gewachsen ist;

und, daß zur Aufrechterhaltung dieses Entwicklungsstandes gegenüber in gleicher Weise interessierten anderen Stellen eine Ausweitung der Versuchsmittel in gewissem Rahmen dringend erforderlich erscheint.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1590

Der Hauptteil der Arbeit befasst sich mit Untersuchungen, die die Herstellung und den Betrieb eines bei 230-245° arbeitenden Cu-armen (0,1 % bezogen auf Eisen) mit Dolomit als Träger versehenen Eisenkatalysators für die Kohlenwasserstoffsynthese (Paraffinsynthese) im Mitteldruckgebiet betreffen.

Die Kontaktherstellungsbedingungen wurden geklärt und dabei durch neue Wege bzw. durch Ermittlung geeignetster Ausgangsstoffe ein möglichst einfaches, wirtschaftliches und bezüglich der Betriebseigenschaften allen Anforderungen an Kornfestigkeit, Gleichmäßigkeit in Form und Aktivität entsprechendes Herstellungsverfahren aufgezeigt.

Die Betriebsbedingungen für die Kohlenwasserstoffsynthese wurden soweit untersucht, daß mit Sicherheit Betriebstemperatur und Ausbeuten sowie die Zusammensetzung der Produkte, die mit diesem Katalysator erhalten werden, angegeben werden konnten.

Die Fahrbedingungen für den Katalysator wurden derart festgelegt, daß mit monatelanger Lebensdauer bei einer nicht höheren Temperatur als 245° ohne Gefahr der Verstopfung des Kontaktquerschnittes und bei jederzeit leichter Ausfüllbarkeit des Ofens ein technischer Versuchsbetrieb mit dem angegebenen Katalysator gewagt werden kann.

Es wurde die Entwicklung aufgezeigt, die die Kontaktherstellung für Gasphasenbetrieb im Rahmen der eigenen Untersuchungen genommen hat und diese im Vergleich gesetzt mit der vermuteten Entwicklung ähnlicher Arbeiten anderer interessierter Stellen.

Im Verlaufe der Arbeiten zur Entwicklung neuer noch leistungsfähigerer Katalysatoren wurde ein Kontakt hergestellt, dessen Arbeitstemperaturen noch wesentlich niedriger liegen, als beim Cu-armen Dolomit-Eisenkontakt. Dieser 10 % Cu enthaltende Dolomit-Eisenkontakt erfordert Betriebstemperaturen zwischen 210-230°; bei gleich guter Ausbeute mit gleichem Paraffingehalt.

Es hat den Anschein, als sei weitere Temperatursenkung im Betrieb der Eisenkontakte nur durch erhöhte Anwendung, rohstofflich gesehen, bewirtschafteter und teurer Fremdmetalle zu erreichen. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Die bisherigen Angaben über den Betrieb von Eisenkatalysatoren - es handelt sich um trägerhaltige zum Gebrauch in der Gasphase - beziehen sich auf die Beschickung mit einem kohlenoxydreichen Synthesegas. Das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis beträgt bei diesen Katalysatoren ca. 1,5 - 1,6.

Es wurde zur Vereinfachung des Verfahrens versucht, Katalysatoren mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis herzustellen, das dem Verhältnis dieser Bestandteile im technischen Wassergas entspricht. Es gelang, das Verbrauchsverhältnis bis auf 1,1 herabzudrücken. Die Versuche zur Erreichung des gesteckten Zieles eines Verbrauchsverhältnisses von 0,8 - 1,0 sind noch im Gange.

1592

Es wurde ferner ein einfaches Verfahren gefunden, Eisenkatalysatoren auch aus Eisenchlorid- bzw. sulfat herzustellen. Damit ist die Möglichkeit eröffnet worden, eine grundlegende Verbilligung der Kontaktgestehungskosten durch Abkehr von der Verwendung der teuren Salpetersäure zu erreichen.

Eine Reihe von Untersuchungen bewiesen die Möglichkeit weiterer Vereinfachung und Verbilligung der Kontaktherstellung z.B. durch Verwendung von Ammoniak und Kohlensäure, als Fällungsmittel unter Wiedergewinnung des Ammoniaks und Verwendung im Kreislauf, oder durch Anwendung natürlicher Erdalkalilikarbonate als Fällungsmittel. Auch die Bedingungen unter denen anstelle von destilliertem Wasser bzw. Kondensat Leitungswasser für die Kontaktherstellung verwendet werden kann, wurden festgelegt.

Es kann demnach gesagt werden, daß ein hochaktiver und billiger Kontakt für die Gasphase bis zur Betriebsreife entwickelt wurde und außerdem auf weiteren entwicklungsfähigen und -bedürftigen Gebieten beachtenswerte Fortschritte mit guter Aussicht auf Erreichung der gesteckten Ziele gemacht werden konnten.

Treibstoffwerk „Rheinpreußen“
Abt. Versuchsanlage

Köhne. Dr. Ernst Schiffmaning