

I) Kreislaufumformierung der Fe-Kontakte für den Normaldruckbetrieb

1. Abhängigkeit der Aktivität der Fe-Kontakte von der Formierungstemperatur.

a) Versuchsanordnung

Diese Versuche wurden alle mit einem Kieselgur-Mg-Fe-Kontakt durchgeführt, der 50 % bezogen auf Fe, Kieselgur, 20 % Mg, 10 % Cu und 2 % K_2CO_3 enthält. Die CO₂ und das Wasser werden sowohl im Kreislauf als auch Frischgas mit Natriumkalk bzw. $CaCl_2$ ausgewaschen. Das Verhältnis von Frischgas zu Kreislaufgas betrug 1 : 10. Als Formierungsgas wurde wasserstoffreiches Synthesegas mit einem H_2/CO -Verhältnis von 1,3 bis 2 eingesetzt. Die Formierungsdauer betrug 24 Stunden. Es hatte sich herausgestellt, daß es günstig ist, den Kontakt im H_2 -Strom aufzuheizen und dann mit dem Formierungsgas draufzuplatzen. Diese Art der Aufheizung wurde bei allen Versuchen angewandt. Nach 3 - 5 Stunden haben die Kontakte einen CO-Umsatz von 95-98%.

b) Kreislaufumformierung bei 225°

Nachdem der Kontakt 24 Std. bei 225° im Kreislauf formiert worden war, wurde die Temperatur auf 215° gesenkt und der Kontakt bei dieser Temperatur mit wasserstoffreichem Synthesegas und einer Raumgeschwindigkeit von 100 bei geradem Durchgang betrieben. Aus Tabelle XVIII (Vers. LVI) geht hervor, daß der Kontakt zwar aktiv ist, aber doch nicht den zu fordernden 90 %igen CO-Umsatz erreicht.

c) Kreislaufumformierung bei 235°

Der Kontakt wurde 24 Stunden bei 235° formiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 215° gesenkt und der Kontakt mit wasserstoffreichem Synthesegas bei normaler Belastung betrieben. Tab. XXIX (Vers. LVII) zeigt, daß dieser Kontakt bei 215° seine volle Aktivität, d.h. einen 85 - 90 %igen CO-Umsatz hat.

d) Kreislaufformierung bei 250°C

Nach 24 stündiger Formierung wurde die Temperatur auf 215° gesenkt und bei derselben Durchlauf und normaler Belastung mit wasserstoffreicher Synthese gas betrieben. Tab. LXXI gibt die Ergebnisse wieder. Man merkt, daß dieser Kontakt wesentlich schlechter arbeitet, als die anderen, die bei 225 - 235° formiert wurden.

e) Kreislaufformierung bei 275°C

Der 24 Std. bei 275° formierte Kontakt hat bei 215-220° nur geringen Gaseinsatz, wie Tab. LXXI zeigt.

f) Kreislaufformierung bei 300°C

Der 24 Std. bei 275° formierte Kontakt zeigt dieselbe schlechte Aktivität wie der bei 300°C formierte, wie aus Tab. LXXII zu ersehen ist.

g) Kreislaufformierung bei 325°C

Der 24 Std. bei 325° formierte Kontakt hat ebenfalls eine sehr schlechte Aktivität, wie Tab. LXXIII zeigt.

Diese Versuchsergebnisse hat also gezeigt, daß die beste Formierungstemperatur bei 225° bis 235° liegt, es würden deshalb alle weiteren Formierungen bei 230° durchgeführt. Interessant ist auch die Feststellung, daß mit der Erhöhung der Formierungstemperatur die Wasserbindung zurückgeht. Der bei 275° formierte Kontakt arbeitet überhaupt nicht mehr sicher über Wasser.

2. Abhängigkeit der Aktivität kreislaufformierter Normaldruck-Fe-Kontakte von der Formierungsdauer.

Es wird natürlich immer das Bestreben sein, die Formierungsdauer so stark wie möglich zu kürzen. Dabei ist aber bei der Kreislaufformierung zu bedenken, daß hier nicht das Gas allein für die Formierung benötigt wird, sondern daß während dieser Zeit auch schon die Synthese einsetzt. Trotzdem ist diese möglichst kurze Formierungsdauer erstrebenswert. Andererseits war zu prüfen, ob man nicht auch durch Verlängerung der Formierung eine Aktivitätssteigerung

erreichen kam. Es wurden deshalb mehrere Versuche gemacht, bei denen die Abhängigkeit der Aktivität von Formierungsdauer festgestellt werden sollte. Die Versuchsanordnung wurde gegenüber den anderen Versuchen nicht geändert.

a) Kreislaufformierung 48 Std. bei 225°

Nachdem der Kontakt 48 Std. formiert war, wurde er bei 215° und normaler Belastung im geraden Durchgang betrieben. Tab. XXIV zeigt, daß der Kontakt eine gute Aktivität aufweist; die aber doch schnell nachläßt, d.h. der Kontakt ist schlechter als bei 24 stündiger Formierung.

b) Kreislaufformierung 48 Std. bei 235°

Der bei diesen Bedingungen formierte Kontakt hat ebenfalls eine schlechtere Aktivität als der 24 Std. bei 235° formierte, wie aus Tab. XXV zu ersehen ist.

c) Kreislaufformierung 12 Std. bei 235°

Die Formierung wurde 12 Std. durchgeführt und dann auf geradem Durchgang bei normaler Belastung bei 215° gestellt. Tab. XXVI zeigt, daß der Kontakt nicht so aktiv ist wie der 24 Std. bei gleichen Bedingungen formierte.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die beste Formierungszeit bei 24 Stunden liegt.

3. Abhängigkeit der Aktivität Kreislaufformierter Normaldruck-Fe-Kontakte von der Formierungszusammensetzung des Formierungsgases

Die Formierung sowie der Betrieb bei Normaldruck werden bei den beschriebenen Versuchen mit einem Synthesegas durchgeführt, das $H_2 + CO$ im Verhältnis von 1,9 - 2,0 : 1 enthält. Es wurde nun auch noch eine Kreislaufformierung mit einem CO-reicheren Gase durchgeführt, das 15 % CO , 75 % H_2 u. 10 % H_2 enthält und zwar 48 Std. bei 250°. Danach wurde die

b.w.

Temperatur auf 215° gesenkt und der Kontakt mit wasserstoffreichen Synthesegas ($H_2/CO = 1,9 - 2,0$) bei normaler Belastung betrieben.

Aus Tab. XXVIII geht hervor, daß der Kontakt sehr aktiv ist.

Die Kreislaufumformung mit noch kohlenoxydärmeren Gasen brachte keine weitere Aktivitätssteigerung, sondern die Aktivität war z. B. viel geringer. Es wäre hier vor allem noch zu untersuchen, ob nicht bei Ferri-Fe-Nickel-Fe-Kontakte, analog den CO-Kontakten, sich evtl. mit H_2 in den vorhandenen Anlagen mit besonders großem Vorteil formieren lassen. Dieses ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, dürfte aber wohl eine vorrangige Aufgabe sein.

4) Aktivität der Aktivität Kreislaufumformter Kontakte von der CO_2 -Mische

Bei der Kreislaufumformung bringt die bei den bisherigen Versuchen angewandte CO_2 -Mische große technische praktische Schwierigkeiten mit sich. Es wurde deshalb in einem Versuche festgestellt, ob man sie nicht verlassen kann. Die Kreislaufumformung bei diesen Versuchen ohne CO_2 -Mische wurde 24 Std. bei 230° mit einem wasserstoffreichen Synthesegas durchgeführt. ($H_2/CO = 1,9$) Danach wurde die Temperatur auf 215° gesenkt und der Kontakt mit demselben Gas bei geradem Durchgang und normaler Belastung betrieben. Tab. XXVIII zeigt, daß die Aktivität dieses Kontaktes sehr gering ist, so daß man auf die CO_2 -Mische nicht verzichten kann.

II Kreislaufumformung der Fe-Kontakte für den Betrieb unter

Mitteldruck

Da der bei 230° Kreislaufumformte Fe-Kontakt bei Normaldruckbetrieb eine außerordentliche Aktivität aufweist, war damit zu rechnen, daß er beim Betrieb unter Mitteldruck eine noch bessere Aktivität haben würde. Der Kontakt wurde mit Wassergas bei normaler Belastung betrieben. Aus Tab. XXIV geht also hervor, daß

gerade das Gegenteil der Fall ist. Für kurze Zeit ist er zwar sehr aktiv, aber das läßt sehr schnell nach. Daraus ist zu schließen, daß der aktive Zustand, in den der kreislaufformierte Kontakt gebracht wurde, nur für Normaldruck, nicht aber für den Mitteldruckbetrieb geeignet ist. Diese Tatsache verdient besondere Beachtung. Es ist vielleicht anzunehmen, daß bei diesem Kontakt wenig Zentren besonders großer Aktivität vorhanden sind, die aber bei den schärferen Bedingungen unter Mitteldruck sehr schnell verbraucht sind.

1. Kreislaufformierung in Kontaktrohr ohne Vorheizung des Formierungsgases

Nachdem der für den Normaldruckbetrieb formierte Fe-Kontakt eine schlechte Aktivität unter Mitteldruck gezeigt hatte, wurden eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Formierungsgasen und Temperaturen durchgeführt. Die wichtigsten sind hier wiedergegeben.

a) Kreislaufformierung mit CO bei 300°

Die Formierung wurde mit einem Dolomitkontakt EGD 15 Std. bei 300° durchgeführt. Die CO₂ wurde herausgewaschen. Nach 15 Std. mußte der Versuch abgebrochen ^{werden,} weil das Rohr verstopft war. Beim Ausfüllen zeigte sich, daß der Kontakt durch Abscheidung von elementarem Kohlenstoff zerstört war. Der nächste Versuch wurde deshalb bei einer niederen Temperatur durchgeführt.

b) Kreislaufformierung mit CO bei 275°

Die Formierung wurde mit dem Dolomitkontakt EGD 24 Std. bei 270° durchgeführt. Kontaktstörungen durch Abscheidung von elem. Kohlenstoff wurden nicht festgestellt.

Der Kontakt zeigte beim Betrieb mit Wassergas und 10 atü Druck dieselbe Aktivität wie ein mit CO bei Unterdruck formierter Kontakt. Tab. LXXXI sind die Ergebnisse wieder. Die Lebensdauer wurde weiter nicht untersucht, es läßt sich nicht anzunehmen ist, daß es sich hierin schlechter zeigen

sollte als bei Unterdruck forzierte Kontakt.

Da dieser Versuch ein ausgezeichnetes Ergebnis gebracht hatte, wurden noch die Kreislaufverfahren mit Wasser gas bei höheren Temperaturen durchgeführt, da CO. (Prozent) technisch teuer und schwerer zu beschaffen ist als das überall zur Verfügung stehende Synthesegas.

c) Kreislaufverfahren mit Wasser gas bei 300°

Die Perforierung wurde mit dem Dolmitchertrick durchgeführt. Die CO₂ wurde aus dem Perforiergas ausgetrieben. Die Perforierungszeit wurde auf 8 Std. beschränkt. Durch wurde der Kontakt bei 5 facher Überbelastung (Reaktionsgeschwindigkeit 500) mit wasserstoffreichen Synthesegas unter 10 atü in Betrieb genommen. Tab. LXXXI zeigt, daß der Kontakt eine ausgesprochene Aktivität besitzt, wie aus der niedrigen Reaktionstemperatur zu erkennen ist.

Ergebniswieser also die Perforierungsdauer nur 1/3 der sonstigen Perforierzeit betragen haben, ist die Aktivität mindestens so gut wie ein mit CO bei Unterdruck forzierter Kontakt, vielleicht sogar noch etwas besser. Damit war wieder ein erheblicher Fortschritt erzielt. Etwas später für die technische Anwendung dieses Verfahrens wurde wieder die CO₂-Mische. Es wurde deshalb der Versuch wiederholt ohne CO₂-Mische.

d) Kreislaufverfahren mit Wasser gas bei 300° ohne CO₂-Mische

Bei diesem Versuch entsprachen alle Bedingungen denen des vorigen Versuches mit Ausnahme der CO₂-Mische. Tab. LXXXII zeigt nun, daß der Kontakt bei 5 facher Überbelastung mit wasserstoffreichen Synthesegas dieselbe Aktivität aufweist, wie der mit CO₂-Mische forzierte. Ja, man könnte evtl. aus der Tab. sogar eine etwas bessere Aktivität herauslesen. Dabei ist aber zu beachten, daß derartig geringe Unterschiede in der Aktivität selbst bei Kontaktex

Gleicher Formierungsart auftreten. Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist, daß damit eine Formierungsart gefunden wurde, die die Fe-Kontakte in den höchsten Aktivitätszustand überführt, den wir bisher kennen, bei geringstem technischem Aufwand. Die kreislaufformierte Kontakte haben aber auch noch einen weiteren nicht unwesentlichen Vorteil, gegenüber den nach den anderen Verfahren formierten Kontakten während diese nämlich durch die Formierung einen großen Teil ihrer Festigkeit verlieren, bleibt sie bei der Kreislaufformierung fast vollkommen erhalten. Dadurch werden Verstopfungen durch Kontaktzerfall vermieden und damit auch die Lebensdauer wesentlich erhöht.

Diese Versuche waren bisher in einem Ofen durchgeführt worden, der auf die entsprechende Temperatur geheizt wurde. Das letzte Ziel mußte aber sein, diese Kreislaufformierungen in den auf den Werken vorhandenen Reduktionstufen durchzuführen, wobei das Formierungsgas auf die entsprechende Temperatur geheizt wird.

III. Kreislaufformierung im Topf mit Vorheizung des Formierungsgases

Hierbei kam es also darauf an, die Bedingungen so zu wählen, daß die vorhandenen Apparate zur Reduktion des Kobaltkontaktes verwendet werden können. Das Gas wurde dazu in einem mit einem Cu-Drahtnetz ausgelegten Fe-Rohre auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt und dann über den in einem Topf von 1/2 Liter Inhalt befindlichen Kontakt geleitet. Die Belastung des Kontaktes betrug entweder 1000 Ltr. Frischgas je Std/Ltr. Kontakt bei einem Kreislaufverhältnis von 1 : 4 oder 500 Ltr. Frischgas je Std/Ltr. Kontakt bei einem Kreislaufverhältnis 1 : 9, so daß die Raumgeschwindigkeit des Gases immer 5000 betrug. Die Raumgeschwindigkeit wurde einmal so hochgewählt, weil es sich gezeigt hatte, daß hohe Raumgeschwindigkeiten sich auf die Aktivität des Fe-Kontaktes günstig auswirkten, zum anderen aber auch weil bei der

Kobaltkatalytische Reaktion etwa gleiche Geschwindigkeiten angewendet werden. Die CO_2 wird nicht herausgewaschen und das gebildete Wasser durch Kühlung auf Eisertemperatur herausgeschwemmt. Die Formierung verläuft so, daß das vorgeheizte Gas zunächst den Kontakt aufheizt. Wenn dieser eine bestimmte Temperatur erreicht, so tritt plötzlich eine Reaktionswelle mit einem Temperatur-Anstieg auf. Diese Reaktionswelle geht aber bald zurück. Danach wurde dann der Kontakt noch einige Zeit bei der Temperatur des vorgeheizten Gases weiterbehandelt. Die Formierung dauert von Eintritt der Reaktionswelle etwa 1-2 Std. Der Kontakt kann dann mit Synthesegas oder einem Inertgas-Mixt geblasen und unter CO_2 aufbewahrt werden. In Tab. XXXIII ist der Verlauf einer Kreislauf-Formierung in CO_2 mit vorgeheiztem Gas wiedergegeben. Man erkennt deutlich bei plötzlichen Temp.-Anstieg, verbunden mit einem höheren CO_2 -Wert.

Nur zum Vergleich sind nur Temperatur des Gases. Die Analyse des vorgeheizten Gases sei hier kurz wiederholt:

15,0 6,0 0,1 26,8 51,4 0,5 7,2

a) Formierung in CO_2 mit auf 300° vorgeheiztem Wassergas

500 g. des Katalysators und des Gases wurden mit 25 Liter Mischgas je Stunde geleitet bei einer Kreislaufverhältnis von 1:9. Die Temperatur des vorgeheizten Gases betrug 300° und die Formierungsdauer 2 Std.

Tab. XXXIV zeigt, daß der Kontakt beim Betrieb mit wasserstofffreiem Synthesegas ($H_2/CO = 1,9$) bei 16 atf und 5-facher Überbelastung eine Aktivität entwickelt, die bei Kreislauf-Formierung in CO_2 eine Formierung erreicht.

b) Formierung in CO_2 mit auf 300° vorgeheiztem Synthesegas

($H_2/CO = 1,9$)

Die Formierung wurde bei diesen Versuchen mit einem wasserstofffreien Synthesegas ($H_2/CO = 1,9$) durchgeführt unter sonst gleichen

Bedingungen wie bei Versuch a). Auf Abb. XIV geht hervor, daß der Kontakt eine etwas bessere Aktivität besitzt als der mit Wassergas (Vers. a) der Serie.

c) Wassergasformierung in 20 g mit auf 300° vorerhitztem Gasgemisch
($H_2/CO = 4,75$)

Die Formierung wurde ebenfalls bei sonst gleichen Bedingungen wie Vers. a) durchgeführt, nur daß das Gas eine andere Zusammensetzung hat, nämlich: $CO_2 = 4,1\%$, $CO = 1,2\%$, $H_2 = 72,5\%$, $H_2O = 0,2\%$. Auf Abb. XVI sieht, daß dieser Kontakt etwas besser wirkt als der mit Wassergas, doch nicht so gut wie der mit wasserstoffreichem Wassergas, welche bei 100° ebenfalls sehr geringe, allerdings geringe und die Werte sind nicht als absolut zu betrachten.

Es hat sich ebenfalls herausgestellt, daß die Formierungen im Kontakt mit Wassergas besser ausfallen, als in Laboratoriumsmaßstab. So sind die Formierungen im Kontakt mit 20 in Klein- und im Kontakt mit 20 in Laboratoriumsmaßstab. Aus diesem Grunde wurde eine experimentelle Formierungsvorrichtung (Abb. XVII) konstruiert, so daß die Schichthöhe 20 - 30 cm (in Laboratoriumsmaßstab) beträgt, wenn ein Kontakt ein- oder zwei Kontaktgasen usw. Klänge viel besser, als im Kontakt. Die Kontakte scheinen auch besser zu sein. Höherer Gewalt unterbrochen wurden. (Kontakt-korn vollkommen schwarz, während im Kleintechnischen Kontakt grau aussieht). Es sei aber hier vermerkt, daß ein im Kleintechnischen Kontakt Formierter Kontakt in einem 5 m langen Ofen beim Betrieb mit Wassergas unter normaler Belastung bei 10 atü schon bei 187° einen 50 %igen CO-Umsatz hatte. Der Versuch lief allerdings nur 45 Stunden.

IV. Magnesium-Kieselgur-Fe-Kontakte

Die CO-H_2 -Formierung war beim Dolomitkontakt für den Normaldruckbetrieb ohne Erfolg geblieben. Da gegen hat sich ein Kieselgur-Fe-Kontakt ausgezeichnet benommen und 3000 Std. bei Temp. unter 225° abgelaufen. Dieser Kontakt hat aber den großen Nachteil, trotz seiner niedrigen Temp. bei Normaldruck viel Methan und kein Wasser zu bilden. Der Kontakt mußte deshalb so verbessert werden, daß er 1. wenig Methan bildet und 2. über Wasser arbeitet.

Um dies zu erreichen, wurde dem Kieselgur-Fe-Kontakt zunächst einmal Fe zugesetzt, und zwar hatte er folgende Zusammensetzung: 100 Teile Fe, 20 Teile Mg bezogen auf Fe, 10 Teile Cu, 50 Teile Kieselgur und 2 Teile K_2CO_3 . Der Kontakt zeigte außerordentlich gute Eigenschaften. Gegenüber den sonstigen Kieselgurkontakten hat er eine sehr große Härte und sieht ziemlich hellbraun aus. Es kommt auch manchmal vor, daß er dunkelbraun aussieht, dann ist aber damit zu rechnen, daß er bedeutend schlechter in seiner Aktivität ist und eine geringe Festigkeit aufweist. Der Kontakt bildet sehr wenig Methan und arbeitet verhältnismäßig stark über Wasser. Die Kontakte sind innerhalb folgender Grenzen ihrer Zusammensetzung etwa gleich gut:

100 Teile Fe, 5 - 20 Teile Mg, 5 - 10 Teile Cu, 50 - 100 Teile Kieselgur, 1 - 2 Teile K_2CO_3 . Der Kontakt wird folgendermaßen hergestellt:

Verwendet werden Lösungen folgender Konzentration. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung = 5 %ig, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 5-10 %ig, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung = 10 %ig, Sodalösung = 15 - 20 %ig. Die Kieselgur wird in der kalten Fe-Nitratlösung, der schon die Mg- und Cu-Nitratlösung zugesetzt sind, aufgeschlämmt. Jetzt wird die Sodalösung in größeren Schüssen unter lebhaften Umrühren zugesetzt, wobei eine starke CO_2 -Entwicklung auftreten muß. Vor dem Abfiltrieren wird der Kontakt 1/2 stündlich steif.

Es wird solange gearbeitet, bis er wieder dünnflüssig ist und dann wird der Rest der Sodaauflösung zugegeben. Dabei wird ein Überschuss von 2,5 - 5 g Soda über die berechnete Menge zugegeben. Danach wird der Kohlenstoff 2 - 3 Minuten aufgekocht und filtriert und gewaschen und zwar 9 mal mit den 100 fachen Mengen heißen Wassers.

Danach wird er mit Wasser abgewaschen und verfährt, wie der entsprechende Kohlenstoff bei 11,6 g gerechnet.

Es ist ein Versuch gemacht, das Verhalten von Kohlenstoff in Lösungen von Natriumcarbonat zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass Kohlenstoff in einer 10%igen Natriumcarbonatlösung bei 100°C in 2,5 - 5 g Soda über die berechnete Menge zugegeben. Danach wird der Kohlenstoff 2 - 3 Minuten aufgekocht und filtriert und gewaschen und zwar 9 mal mit den 100 fachen Mengen heißen Wassers. Danach wird er mit Wasser abgewaschen und verfährt, wie der entsprechende Kohlenstoff bei 11,6 g gerechnet.

- Diese Kohlenstoffe sind in folgenden Kohlenstoffarten durch folgende Verfahren erhalten:
1. Kohlenstoff durch Erhitzen von Holz bei 1000°C im Vakuum bei 5 mm Hg. Druck 5 Minuten bei 1000°C. Erhitzen 5 Std. bei 1000°C und 2.5 g Kohlenstoff bei 1000°C.

1696

Es wurde gefunden: Flüssige und feste Produkte 80 g/Ncbm CO+H₂
 Das sind also an verwertbaren Produkten 106 g/Ncbm CO+H₂. Dabei ist
 das Kontaktparaffin nicht mitgerechnet.

Aus dem 1. Versuchssynthesegas- und Gasanalyse wurden bei einer Kon-
 traktion von 37,0% 120 g herausgerechnet.

Synthesegas	8,6	0,0	0,0	27,8	54,5	0,6	8,5	C ₂	1,9
Endgas	29,4	1,2	0,0	3,3	48,5	2,9	14,7		
	<hr/>								
	18,5			2,1	30,6		1,8		
	9,9			25,7	23,9				
	<u>5,9</u>			<u>19,8</u>	<u>9,9</u>				
	15,8			5,9	14,0				
					<u>11,8</u>				
					2,2				

$$99 \text{ g/Ncbm Synthesegas} = 120 \text{ g. Ncbm CO} + \text{H}_2$$

Ohne das Kontaktparaffin in Rechnung zu setzen, blieben dann noch
 14 g für Methan. Dieser Wert für das Methan ist nach der Analyse aber
 zweifelsohne zu hoch.

Auf jeden Fall kann man bei Versuchen von wasserstoffreichem Synthese-
 gas am Mg-Kieselgur-Fe-Kontakt unter Normaldruck mit einer Ausbeute
 von über 100 g an verwertbaren Produkten (C₂ und höher) rechnen.
 Das ist gegenüber der bisherigen Ausbeute von etwa 70 g/Ncbm CO + H₂
 eine erhebliche Steigerung.

VI. Besondere Verfahren zum Betrieb von Fe-Katalysatoren

a) Normaldruckbetrieb unter Kreislaufführung des Synthesegases.

Es ist bekannt, daß der Fe-Kontakt beim Betrieb unter Mitteldruck
 stärker über Wasser arbeitet, wenn man das Synthesegas im Kreislauf
 über den Kontakt führt, als beim geraden Durchgang. Es sind selbst-
 verständlich auch Versuche gemacht worden, den Fe-Kontakt unter Nor-
 maldruck im Kreislauf zu betreiben, um ihn stärker über Wasser arbeiten

b.w.

zu lassen und damit die Ausbeute zu erhöhen. Diese Versuche sind aber alle fehlgeschlagen, weil man keinen Kontakt zur Verfügung hatte, der die Tendenz zeigt, schon beim geraden Durchgang und normaler Belastung z.T. über Wasser zu arbeiten.

Nachdem uns in dem Mg-Kieselgur-Fe-Kontakt ein Kontakt zur Verfügung stand, der schon bei geradem Durchgang und normaler Belastung zu einem erheblichen Teil über Wasser arbeitet, lag es nahe, die Kreislaufversuche bei Normaldruck mit wasserstoffreichem Synthesegas wieder aufzunehmen. Die Apparatur war so eingerichtet, daß sowohl das Frischgas als auch das Kreislaufgas mit CaCl_2 getrocknet wurden. Die Produkte wurden aus dem Kreislaufgas durch Ausfrieren mit Trockeneis und mittels Aktivkohle herausgenommen.

Der erste Versuch verlief folgendermaßen:

Der Mg-Kieselgur-Fe-Kontakt wurde bei 235° geradem Durchgang und normaler Belastung in Betrieb genommen. Nach 48 Std. wurde auf Kreislauf umgeschaltet. Das Kreislaufverhältnis betrug $1 : 9$. Die Temperatur wurde auf 220° gesenkt, mußte aber wieder auf 225° erhöht werden, um wenigstens einen 80 %igen CO-Umsatz zu erzielen. Bei diesem CO-Umsatz und einem H_2/CO -Anforderungsverhältnis von 1,5 bis 1,7 wurde eine Kontraktion von 50 - 54 % erreicht, woraus sich eine Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit mehr als 1 C-atom im Molekül von 135 - 140 g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$.

Damit war der grundsätzliche Beweis erbracht, daß ein geeigneter Fe-Kontakt auch bei Normaldruck unter Kreislaufführung des Synthesegases stärker über Wasser arbeitet als bei geradem Durchgang und normaler Belastung, so daß eine Ausbeute von 150 g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$ bei 90 %igem CO-Umsatz erreicht werden kann.

Der Versuch wurde nach etwa 4 Wochen abgebrochen aus technischen Mängeln der Versuchsanlage.

Der neuangesetzte Versuch wurde sofort unter Kreislaufführung des Synthesegases bei 235° in Betrieb genommen, wobei sowohl aus dem Frisch- als auch aus dem Kreislaufgas die CO₂ ausgewaschen wurde. Die Temperatur konnte nach 12 Std. langsam auf 205° gesenkt werden, mußte aber wieder auf 210-212° erhöht werden, um einen 85-90 %igen CO-Umsatz zu halten. Bei einem H₂/CO-Aufarbeitungsverhältnis von 1,5-1,7 wurde eine Kontraktion von 55 - 58 % erreicht. Die Ausbeute betrug an Kohlenwasserstoffen mit mehr als 1 C-Atom im Molekül 140 - 150 g/Ncbm CO + H₂. Das H₂/CO-Aufarbeitungsverhältnis lag zwischen 1,5 und 1,7. Nach 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Er hat uns vor allem gezeigt, daß man bei Inbetriebnahme des Kontaktes unter Kreislaufführung des Synthesegases eine erhebliche Aktivitätssteigerung, die sich in einer Temperatursenkung zu erkennen gibt, erreichen kann. Das H₂/CO Aufarbeitungsverhältnis beträgt wie im vorigen Versuch 1,5 - 1,7.

1) Normaldruckkreislaufversuch mit einem Kreislaufverhältnis von 1:5.

Das bei den beschriebenen Versuchen angewandte Kreislaufverhältnis betrug 1 : 9 bis 1 : 10. Es ist natürlich erwünschenswert, ein möglichst niedriges Kreislaufverhältnis anzuwenden, weil man sonst zu große Kreislaufpumpen und Rohre mit entsprechend großem Ausschnitt haben muß, was den Betrieb natürlich erheblich verteuert, evtl. sogar seine Rentabilität in Frage stellt. Es wurde aus diesem Grunde ein Versuch mit einem Kreislaufverhältnis von 1 : 5 gemacht. Die Formierung wurde mit demselben Kreislaufverhältnis nach den inzwischen ermittelten besten Formierungsbedingungen (Temp. 230°, Aufheizung im N₂-Strom, CO₂-Wäsche etc.) durchgeführt und dann weiter im Kreislauf betrieben. Die Produkte wurden z.T. durch Ausfrieren und das gebildete

b.w.

H₂O mit CaCl₂ herausgenommen.

Aus Tab. XXXXVIII (L 15) geht der konst. Umsatz bei 215° hervor.

Es seien hier auch noch zur näheren Charakterisierung die Endgas-Analysen mit den dazu gehörigen Ausbeuteberechnungen von 2 verschiedenen Betriebszeiten wiedergegeben.

40. Betriebsstunde

Synthesegas	8,2	0,0	0,3	26,1	55,3	0,8	9,3
Endgas	28,5	0,4	0,0	6,0	35,1	6,5	23,5

Kontraktion 60 %

157,8 g CH₂/Ncbm CO + H₂

H₂/CO Aufarbeitungsverhältnis 1,75

CO-Umsatz = 90,7 %

382. Betriebsstunde

Synthesegas	27,0	0,9	0,0	10,1	40,5	5,7	6,8
Endgas	9,0	0,0	0,0	27,5	55,2	0,8	7,7

Kontraktion 55 %

Ausbeute: 150,4 g CH₂/Ncbm CO + H₂

H₂/CO Aufarbeitungsverhältnis 1,61

CO-Umsatz 83,6 %

Man erkennt aus diesen Angaben, daß man mit dem Kreislaufverhältnis von 1 : 5 auch schon ein H₂/CO Aufarbeitungsverhältnis von 1,5 - 1,7 erzielen kann.

2) Normaldruckkreislaufversuch ohne Trocknung des Kreislaufgases mit CaCl₂.

Die bisherigen Versuche waren alle so durchgeführt, daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe aus dem Kreislaufgas zum größten Teil mit Trockeneis ausgefroren und das Wasser mit CaCl₂ herausgenommen

wurden. Großtechnisch ist dies natürlich umständlich. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, das Ausfrieren und die CaCl_2 -Trocknung durch eine intensive Wasserkühlung zu ersetzen. In Tab. XXXIX sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man erkennt, daß auch in diesem Falle zunächst wieder den konstanten CO-Umsatz bei niedriger Temperatur.

Aus den beiden nachfolgenden Analysen mit Ausbeuteberechnung geht hervor, daß zu Anfang das H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis dasselbe ist wie bei dem vorigen Versuch, daß es nach einiger Zeit aber anscheinend etwas nachläßt. Selbstverständlich ist dieser eine Versuch zur Entscheidung dieser Frage nicht allein maßgebend. Weitere Versuche mußten hier erst mal angestellt werden, vor allem mit längerer Versuchsdauer. Dieser Versuch wurde nach 356 Std. abgebrochen und der Kontakt mit Überbelastung bei geradem Durchgang betrieben, weil dieses Verfahren zu der Zeit größeres Interesse beanspruchte.

Auf jeden Fall kann festgestellt werden, daß man mit Hilfe des Kreislaufverfahrens auch bei Normaldruck an einem geeigneten Fe-Katalysat mit wasserstoffreichem Synthesegas Ausbauten von 150 g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$ erreichen kann.

1) 135. Betriebsstunde

Synthesegas	9,7	0,0	0,1	28,3	53,9	0,3	7,7	C_{zahl}
Endgas	30,8	0,8	0,0	7,1	38,9	4,8	17,7	2,3
Kontraktion:	56 %							
Ausbeute:	160,2 g $\text{CH}_2/\text{Ncbm CO} + \text{H}_2$							
	- 5,0 g CH_4							
	155,2 g Kohlenwasserstoffe (ohne CH_4)/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$							

CO-Umsatz = 88,9 %

H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis 1,55

2) 352. Betriebsstunde

Synthesegas	8,7	0,0	0,27,4	53,8	0,8	9,3	
Endgas	26,7	0,6	0,9,2	41,9	3,6	18,0	b.w.

1761

Kontraktion : 50 %

Ausbeute : 140 g $\text{CH}_2/\text{Norm CO} + \text{H}_2$

CO-Umsatz : 83,2 %

H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis 1,42.

b) Betrieb von Fe-Kontakten bei Normaldruck mit Überbelastung

Die Kreislaufversuche haben gezeigt, daß man durch Kreislaufführung des wasserstoffreichen Synthesegases auch bei Normaldruck die Ausbeute erhöhen kann, weil der Kontakt bei diesem Verfahren stärker über Wasser arbeitet. Das Kreislaufverfahren hat aber den Nachteil, daß man das Gas entsprechend dem Verhältnis vom Frischgas zu Kreislaufgas mehrmals transportieren muß und entsprechend große Gebläse und Rohrquerschnitte benötigt. Es lag deshalb nahe, nach weiteren Verfahren, die auch ein günstiges H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis bringen, aber technisch einfacher sind, zu suchen.

Dazu war es nötig, sich über die Gründe, die das günstigste Aufarbeitungsverhältnis beim Kreislauf bewirken könnten, klar zu werden. Diese konnten sein: 1. Beim Mischen von End- und Frischgas durch den Kreislauf erhält der Kontakt zur Aufarbeitung ein Gas, bei dem das H_2/CO Verhältnis stark verschoben ist, und zwar bis zu 10. Nun ist bekannt, daß der Fe-Kontakt bei der Verarbeitung solcher Gase entsprechend stärker über Wasser arbeitet.

2. Die große Geschwindigkeit, mit der das Gas über den Kontakt streicht, kann eine Konvertierung des gebildeten Wassers mit dem noch vorhandenen CO verhindern, so daß auch hierdurch ein günstigeres H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis erreicht wird. Wollte man nun bei geradem Durchgang und normaler Belastung ein Gas nehmen mit einem H_2/CO Verhältnis von 5 bis 10, so würde die technische Herstellung desselben so umständlich sein, daß der gewonnene Vorteil

gegenüber dem Kreislauf wieder verloren ging, also nichts gewonnen wäre. Dagegen ließe sich die Geschwindigkeit des Synthesegases ohne weitere technische Einrichtungen leicht erhöhen.

Wird als normale Belastung des Kontaktes mit Synthesegas eine Raumgeschwindigkeit von 80-100 angenommen. Beim Kreislauf ist diese Belastung auch nicht höher; aber die Geschwindigkeit, mit der das Gas über den Kontakt streicht, entsprechend dem Kreislaufverhältnis höher. Will man bei geradem Durchgang die Geschwindigkeit höher nehmen, so wird auch die Belastung höher, und es bestand nicht die allgemeine durchaus verständliche Meinung, daß man bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit z.B. von 100 auf 500 auch mindestens 5 Stufen benötigt, um das Gas zu 90 % umzusetzen.

Die folgenden Versuche beweisen, daß die Reaktion tatsächlich durch erhöhte Belastung und Geschwindigkeit stärker über Wasser verläuft und der Umsatz nicht proportional der Geschwindigkeit zu- oder abnimmt.

1) Betrieb des Fe-Kontaktes bei 235° und einer Raumgeschwindigkeit von 500.

Als 1. Versuch wurde ein Mg-Kieselgur-Fe-Kontakt, der 160 Std. bei Normaldruck, 235° und einer Raumgeschwindigkeit von 100 gelaufen war, bei derselben Temp. mit einer Raumgeschwindigkeit von 500 betrieben. Aus Tab. I geht klar hervor, daß der CO-Umsatz trotz Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf das 5-fache, der CO-Umsatz noch nicht um die Hälfte zurückgeht, obgleich man doch eine Verringerung des CO-Umsatzes auf $\frac{1}{5}$ vermuten sollte. Damit ist der Beweis erbracht, daß man die Belastung erheblich erhöhen kann, ohne einen entsprechend geringeren CO-Umsatz in Kauf nehmen zu müssen. Aus der im folgenden wiedergegebenen Ausbeutebestimmung, die von der 255 bis 281. Std. durchgeführt wurde, geht hervor, daß der Kontakt

b.w.

auch stärker über Wasser arbeitet als bei normaler Belastung.

Ausbeutebestimmung:

Synthesegas	9,4	0,0	0,0	27,5	53,6	0,3	9,2	C ₃
Endgas	20,2	1,1	0,0	15,2	49,0	1,5	13,0	2,2

Kontraktion 28 %

Ausbeute berechnet: 89,7 g CH₂/Ncbm CO + H₂

CO-Umsatz: 60 %

H₂/CO-Aufarbeitsverh.: 1,23

Ausbeute gef: Flüssige Produkte 75,2 g/Ncbm CO + H₂

Gasol 11,2 g/Ncbm CO + H₂

Verwertbare Produkte 86,4 g/Ncbm CO + H₂

Methan 3,3 g/Ncbm CO + H₂

Bei 90 %igem CO-Umsatz ist also in diesem Falle mit einer Ausbeute an verwertbaren Produkten von etwa 130g/Ncbm CO + H₂ zu rechnen.

Man kann also daraus folgende Schlüsse ziehen:

Durch die erhöhte Belastung arbeitet der Kontakt tatsächlich stärker über Wasser als bei normaler Belastung. Die Ausbeute liegt zwischen dem Kreislauf und dem Betrieb mit normaler Belastung bei geradem Durchgang. Daraus ist zu schließen, daß tatsächlich die beiden vermuteten Faktoren beim Kreislauf das günstige H₂/CO Aufarbeitsverhältnis bewirken. Es ergibt sich aber auch weiter daraus, daß mit der erhöhten Belastung allein die Ausbeute des Kreislaufbetriebes nicht erreicht werden kann. Es sei denn, der Kontakt arbeitet von sich aus stärker über Wasser.

Man kann allgemein sagen, daß ein Kontakt mit der Senkung der Temperatur auch stärker über Wasser arbeitet. Bei den nächsten Versuchen wurde deshalb nach der Kreislaufformierung bei tieferen Temperaturen gearbeitet, um zu sehen, ob bei diesen Bedingungen tatsächlich wesentlich stärker über Wasser gearbeitet wird.

2.) Normaldruckversuch mit 4-5-facher Überbelastung nach Kreis-
laufformierung

Die in Tab. XXXIX zusammengestellten Resultate eines Kreislaufversuches sind bis zur 354. Std wiedergegeben. Danach wurde dieser auf geradem Durchgang mit einer Raumgeschwindigkeit von 400-500 eingestellt. Die Temp. wurde so eingestellt, daß der CO-Umsatz etwa 40-50 betrug. Dadurch sind natürlich für den 90%igen Umsatz 3 Stufen erforderlich. Aus der Tabelle II ist zu ersehen, daß der Kontakt bei den gegebenen Bedingungen von der 354. bis 1252. Std. bei Temp. bis 225° einen 40-50-%igen CO-Umsatz hatte, trotzdem der Versuch oft abgestellt werden mußte. Der Versuch mußte wegen Bombenschaden abgebrochen werden. Die Ausbeute bei einem H₂/CO-Aufarbeitungsverhältnis von 1,3 und einem CO-Umsatz von 40-50 % zwischen 60 und 75g CH₂; d.h. bei 90%igem CO-Umsatz zwischen 130-135g CH₂/Ncbm CO + H₂.

3.) Dreistufenormaldruckversuch mit 4-5-facher Überbelastung der
1. Stufe

Bei den ersten beiden Versuchen war immer nur die 1. Stufe gefahren worden, und es wurde die Annahme gemacht, daß mit 2 weiteren Stufen das CO zu 90% aufgearbeitet wird mit mindestens demselben H₂/CO-Verhältnis wie in der 1. Stufe. Diese Annahme war natürlich zu beweisen; da der Kontakt in jeder Stufe ein anderes Synthesegas bekommt und deren Verhalten gegenüber den einzelnen Gaszusammensetzungen erst geprüft werden mußte.

Der Versuch wurde wie folgt durchgeführt: Drei Öfen, die mit je 50 cm³ eines kreislaufformierten Mg-K-Fe-Kontaktes gefüllt waren, wurden hintereinander geschaltet und der 1. Ofen mit 20-25 ltr Synthesegas/Std belastet. Das Endgas von Stufe 1 wurde, nachdem es durch einen Paraffinabscheider und Wasserkühler gegangen war in den 2. Ofen geleitet.

b.w.

Auch nach der 2. Stufe würde das Endgas wieder durch ein Paraffin- stoßstrahlabscheider und eine Wasserkühlung geleitet und dann auch durch den Ofen 3.

In Tab. LII sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man erkennt, daß die 2. Stufe etwa wie erwartet arbeitet. Die Ausbeuteberechnung ergibt folgendes Ergebnis:

Synthesegas	9,5	0,0	0,1	23,0	54,4	0,4	7,6	C ₂
Endgas	24,5	0,5	0,0	12,5	43,9	1,6	12,0	2,1
Kontr. 37 %, Ausbeute 107,6/CO + H ₂ , CO-Umsatz = 72 %								
H ₂ /CO-Verh. 1,26.								

Bei 90-%igen CO-Umsatz würde sich bei gleichem Aufarbeitungsverhältnis eine Ausbeute von 134,5 g CH₂/CO + H₂ ergeben. Die Methanbildung ist auch in der 2. Stufe verschwindend gering. Das Verhalten der 3. Stufe entspricht nicht den Erwartungen. Aus der folgenden Ausbeuteberechnung ist zu erschen, daß kein 90-%iger CO-Umsatz erreicht wird, trotzdem die Temp. laufend erhöht wurde.

Ausbeuteberechnung:

Synthesegas	9,1	0,0	0,1	26,3	54,1	0,5	8,9	
Endgas	27,0	0,6	0,0	7,9	45,4	3,7	15,4	
Kontr. 45 %, Ausbeute 124 g CH ₂ /CO + H ₂								
CO-Umsatz 31,7 %, H ₂ /CO 1,35.								

Bei 90-%igem CO-Umsatz würde man eine Ausbeute von 137 g CH₂/CO+H₂ erhalten.

Der CO-Umsatz in der 3. Stufe beträgt also kaum 10 %. Worauf ist dieser schlechte CO-Umsatz in der 3. Stufe nun zurückzuführen?

Als 1. wird man natürlich an eine schlechte Aktivität des Kontaktes denken müssen. Bei dem Betrieb der 3. Stufe als 1. Stufe bei 215° zeigte sich jedoch, daß der Kontakt seine volle Aktivität hatte.

Also konnte der schlechte CO-Umsatz nicht darauf zurückgeführt werden.

Wahrscheinlich ist der Grund des schlechten CO-Umsatzes in dem geringen CO + H₂-Gehalt des Synthesegases zu suchen. Es wurde wiederholt beobachtet, daß der CO-Umsatz gering ist, wenn das Synthesegas einen großen Prozentsatz inerte Bestandteile enthält. Dies ist ein Punkt, der noch der Aufklärung bedarf.

Es kann abschließend festgestellt werden, daß es mit Hilfe der Überbelastung möglich ist, die Ausbeute bis auf 135 g CH₂/Kobm CO + H₂ zu steigern, falls in der 3. Stufe der CO-Umsatz bis zu 90 % erzwungen werden kann.

4.) Normaldruckversuch mit Überbelastung und einem Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von 1,7

Es ist oft der Vorschlag gemacht worden, den Fe-Kontakt in der 1. Stufe und den Kobaltkontakt in der 2. Stufe einzusetzen. Man erhält dann aber nach der 1. Stufe immer ein Gas, welches der Kobaltkontakt nicht ohne weiteres verarbeiten kann, wenn man in der 2. Stufe auch hohe Ausbeuten erzielen will, da das H₂/CO-Verhältnis über 2,1 liegt, sondern man muß erst noch ein anderes Gas zumischen, um ein H₂/CO-Verhältnis von mindestens 2 zu erhalten. Es wurde jetzt der Versuch gemacht, ob man bei Verwendung eines Synthesegases mit einem H₂/CO-Verhältnis von etwa 1,7 nicht mit Hilfe der Überbelastung ein Endgas erhält, dessen H₂/CO-Verhältnis 2 beträgt und sofort in weiteren Stufen dem CO-Kontakt zugeführt werden kann.

Die Herstellung eines Synthesegases mit einem H₂/CO Verhältnis von 1,7 ist außerdem sehr einfach, wenn das Synthesegas durch Mischen von Wasser-, Spalt- und Konvertgas hergestellt wird. In diesem Falle vereinfacht sich die Synthesegas-Herstellung, indem man die Konvertierung fortlassen kann.

In Tab. LIII sind die Ergebnisse des Versuches wiedergegeben. Man

b.w.

kann daraus den konst. Umsatz erkennen. Aus der folgenden Endgasanalyse geht hervor, daß das H_2/CO -Verhältnis tatsächlich aber 2 beträgt. Damit ist also die Möglichkeit gegeben, den Fe-Kontakt in der 1. Stufe einzusetzen und in den anderen den CO-Kontakt.

16,2 0,8 0,0 24,5 48,4 0,9 9,2

b) Betrieb des Fe-Kontaktes unter Mitteldruck mit Überbelastung

Da der Fe-Kontakt unter Normaldruck bei Überbelastung stärker unter Wasser arbeitet und damit größere Ausbeuten ergibt als bei normaler Belastung, war natürlich zu erwarten, daß er bei Mitteldruck mit Überbelastung noch stärker über Wasser arbeitet. Die folgenden Versuche dienten der Klärung dieser Frage.

1.) Mitteldruckversuche mit Wassergas bei Überbelastung.

Der mit 1 % K_2CO_3 alkalisierte und mit CO bei Unterdruck im kleintechnischen Maßstabe formierte Kontakt arbeitet das Wassergas, dessen H_2/CO -Verhältnis 1,25 beträgt bei normaler Belastung zu einem Verhältnis von 0,9 auf. Jetzt wurde der Versuch mit 5-facher Überbelastung, d.h. mit einer Raumgeschwindigkeit von 500 durchgeführt. Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 80 cm.

In Tab. LIV sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Man erkennt daraus einen konst. CO-Umsatz bei 215°. Nach 1122 Std wurde versucht, durch Temp.-Erhöhung den CO-Umsatz zu steigern. Es zeigte sich aber, daß dies nicht möglich ist.

Aus der folgenden Ausbeuteberechnung geht hervor, daß der CO-Umsatz etwa 35-40 % beträgt, d.h. daß der CO-Umsatz nicht wie bei den Normaldruckversuchen proportional der Geschwindigkeitserhöhung zurückgegangen ist.

Das H₂/CO-Aufarbeitsverhältnis entspricht dem Eingangsverhältnis, d.h. das Synthesegas wird artgerecht aufgearbeitet. Damit kann man aus dem Wassergas die Höchstaussteute herausholen.

Ausbeuteberechnung:

Synthesegas	6,5	0,0	0,0	36,8	46,5	0,5	9,7
Erdgas	12,7	0,9	0,0	30,3	39,0	2,2	14,9
Ausbeute:	74,3	g CH ₂ /CO + H ₂					
CO-Umsatz	36	%					

H₂/CO Aufarbeitsverhältnis 1,2

Ausbeutebestimmung:

Gefunden: Feste und flüssige Produkte: 51,5 g/CO + H₂

Gasol: 14,3 g/CO + H₂

65,8 g/CO + H₂

Der Rest ist Methan und Kontaktparaffin. Bei 90-%-igem CO-Umsatz wäre somit mindestens mit einer Ausbeute an verwertbaren Produkten von 150-165 g/Hebm CO + H₂ zu rechnen.

In dem Ofen wurde zugleich ein Rohr mit dem selben Kontakt gefüllt und mit normaler Belastung gefahren. Der Kontakt zeigte bei der niedrigen Temp. von 215° einen geringen CO-Umsatz, wie aus Tab. IV zu ersehen ist, so daß für einen 90-%-igen CO-Umsatz eine Temp. von mindestens 220° - 225° erforderlich gewesen wäre. Damit ist also auch bewiesen, daß die Reaktionstemperatur bei erhöhter Belastung niedriger ist als bei normaler.

Der mit normaler Belastung gefahrene Kontakt fing nach 1000 Betriebsstunden an abzulaufen und beim Ausfüllen zeigte sich, daß er vollkommen zerstört war, während der mit Überbelastung gefahrene Kontakt nur 50 % Staub hatte, sodaß auch der Kontakt durch die Überbelastung

b.w.

geschont wird und eine entsprechend größere Lebensdauer haben wird.

2.) Dreistufenmitteldruckversuch mit wasserstoffreichen Synthesegas bei Überbelastung

Nachdem der Mitteldruckversuch mit Wassergas bei Überbelastung gezeigt hatte, daß man das Wassergas bei diesen Bedingungen bei niedriger Temp. artgerecht aufarbeiten kann und der Kontakt erheblich geschont wird, wurde ein Dreistufenversuch mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Mitteldruck und Überbelastung durchgeführt um zu sehen, mit welchem H_2/CO -Verhältnis das wasserstoffreiche Synthesegas aufgearbeitet wird und wie groß der CO -Umsatz in drei Stufen ist, wenn die erste 5-fach überbelastet wird. Der Versuch wurde wie folgt durchgeführt.

In einem stehenden Ofen wurden 3 Rohre mit 150 cm^3 eines kleintechnisch mit CO bei Unterdruck formierten Kontaktes gefüllt, so daß die Schichtlänge etwa 80 cm betrug. Die Vorlage von Rohr I wurde mit Eingang Rohr II und die Vorlage Rohr II mit Eingang Rohr III verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß in der 1. Stufe die Raugeschwindigkeit 500 betrug. Aus Tab. LVI, in der die Resultate des Versuches zusammengestellt sind, geht hervor, daß bei verhältnismäßig niedriger Temp. der Kontakt schon arbeitet und bei 218° die konst. Reaktionstemperatur erreicht. Aus den Kurzanalysen ist das uns am meisten interessierende H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis nicht zu ersehen. Folgende Ausbeuteberechnung gibt uns Aufschluss darüber:

Synthesegas	9,9	0,0	0,1	26,7	33,2	0,4	9,7
Erdgas	27,7	1,4	0,0	8,7	39,5	7,2	15,5
Kontraktion	50 %	Ausbeute		144 g CH_4 /1cbm $CO + H_2$			

CO-Umsatz: 83,5 % H_2/CO Verbrauchsverhältnis 1,50.

Aus dieser Ausbeuterechnung ergibt sich, daß das H_2/CO Aufarbeitsverhältnis bei wasserstoffreichem Synthesegas mit Überbelastung ohne weiteres bis auf 1,5 gesteigert werden kann. Bei 90-%igen CO-Umsatz ist mit einer Ausbeute von mindestens 130 g CH_2 /Nobm $CO+H_2$ zu rechnen. In diesem Versuch wurde nicht der erforderliche CO-Umsatz von 90 % erreicht. Nach einem Monat mußte der Versuch abgebrochen werden, da die Verbindungskapillaren von einer Stufe zur anderen verstopft waren. Das Kontaktorn war beim Ausfüllen vollkommen erhalten. Der Versuch hatte folgende Mängel:

1. Die Temp. der 3 Stufen konnte nicht einzeln geregelt werden, da alle 3 Rohre in dem-selben Ofen waren.
2. Hinter den Vorlagen war keine Kühlvorlage mehr, so daß die Produkte und vor allem das Wasser der vorderen Stufe mit in die nächste gerissen wurden.

Diese Mängel wurden in dem jetzt folgenden Versuche abgestellt.

3.) Dreistufenmitteldruckversuch mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Überbelastung.

Bei diesem Versuch wurden drei Rohre, die mit je 150 cm CO-Unterdrukformiertem Dolomithkontakt gefüllt waren (Schichtlänge 80 cm), so hintereinandergeschaltet, da hinter jeder Vorlage noch eine wassergekühlte Vorlage war und jedes Rohr einzeln beheizt werden konnte. Zunächst wurden nur die beiden ersten Stufen in Betrieb genommen. Wie man aus Tab. LVII ersieht, benötigt Stufe I eine niedrigere Temp. als Stufe II, obwohl der Umsatz in der ersten Stufe größer ist. Die konst. Temp. für die 1. Stufe betrug 210 und für die 2. 215°. Nach einer Unterbrechung mußte die Temp. für beide Stufen um 3° erhöht werden. Der CO-Umsatz ist in diesen beiden Stufen beinahe so

b.w.

groß wie beim vorigen Versuch in 3 Stufen. Die Ausbeute beträgt 145-150 g $\text{CH}_2/\text{Ncbm CO} + \text{H}_2$. Nach 520 Std wurde die 3. Stufe angehängt. Diese war zunächst 43 Std als 1. Stufe betrieben worden. Wie Tab. LVIII zeigt, hat die 3. Stufe dadurch eine konst. niedrige Reaktionstemperatur von 205, wobei ein CO-Umsatz von über 90 % erzielt wurde. Der Versuch lief im ganzen 1200 Std und wurde abgebrochen, da die Öfen für andere Versuche benötigt wurden. Das Kontaktkorn, was vollkommen erhalten ist, hatte kaum in seiner Festigkeit gelitten. Aus der folgenden Ausbeuteberechnung geht hervor, daß man tatsächlich mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Mitteldruck und Überbelastung die Ausbeute des Kobaltkontaktes erreichen kann.

Endgas	32,5	1,5	0,1	4,0	32,3	8,1	21,0
Synthesegas	9,3	0,0	0,2	23,2	54,6	0,5	7,2
Kontraktion	58 %	Ausbeute		166,8 g $\text{CH}_2/\text{Ncbm CO} + \text{H}_2$	CO-Umsatz 93,8 %		

Der Mitteldruckbetrieb mit wasserstoffreichem Synthesegas und Überbelastung hat bei der Umstellung der bestehenden Anlagen auf Fe-Kontakte folgenden Vorteil gegenüber dem Betrieb bei normaler Belastung mit Wassergas. 1. Die Temp. ist erheblich niedriger. 2. Die Festigkeit des Kontaktkornes leidet sehr wenig und damit steigt auch die Lebensdauer ganz erheblich. 3. Bei 5-facher Überbelastung der 1. Stufe wird in 3-Stufenbetrieb im Durchschnitt etwa die doppelte Odenausbeute erzielt.

4.) 2-Stufenmitteldruckversuch mit 5-facher Überbelastung

Um die Lebensdauer und Temperaturkonstanz zu prüfen, wurde der vorige Versuch nochmals wiederholt, und zwar nur die beiden ersten Stufen mit gedachter 3. Stufe.

Vor allem war zu prüfen, ob bei der 2. Stufe auch eine Temperatursenkung eintritt wie bei der 3., wenn man den Kontakt zunächst mindestens 24 Std als 1. Stufe betreibt.

Zunächst geht aus Tab. LVIII hervor, daß auch die Temp. der 2. Stufe erheblich gesenkt werden kann, wenn man sie mindestens 24 Std als 1. Stufe anführt. Die Temp. der 2. Stufe war bis zur 1140. Std bei 104° konstant. Bei der 1. Stufe trat etwas bisher nicht geklärtes auf. Nach 480 Std schlug der Kontakt plötzlich auf Methanbildung um, obgleich die Temp. nicht erhöht worden war. Daraufhin wurde die Temp. auf 190° gesenkt und langsam wieder gesteigert. Bei 195° hatte der Kontakt wieder den geforderten Umsatz. Die Temp. brauchte bis zur 1140. Std nicht erhöht werden. Eine so niedrige Reaktionstemperatur von $195-204^{\circ}$ ist bisher wohl noch nicht erreicht worden. Nach 1140 Std stieg die Temp. beider Öfen durch Gasschwankungen und Versagen der Regler in der Nacht auf 350°C . Nachdem die Temp. wieder auf den Stand gebracht worden waren, mußten sie langsam erhöht werden, um den alten Umsatz zu halten. Die konst. Temp. betragen für die 1. Stufe 210° und für die 2. Stufe 218° . Nach 2130 Std wurde der Versuch abgebrochen. Das Kontaktkorn war vollkommen erhalten. Aus diesem Versuch geht die außerordentliche Konstanz des CO-Umsatzes bei ungewöhnlich niedriger Temp. hervor. Selbst das Aufheizen bis auf 350° schädigt den Kontakt nur in soweit, als die Reaktionstemperatur nur wenig erhöht werden muß. Die Lebensdauer des Kontaktes kann abschließend noch nicht beurteilt werden. Aus dem bisherigen Verlauf ist aber ohne weiteres zu schließen, daß der Kontakt mindestens die Lebensdauer des Kobaltkontaktes erreicht, wahrscheinlich aber bedeutend überschreitet.

5.) Mitteldruckversuch mit 5-facher Überbelastung in einem 3,50 m

langen Ofen

Die bisherigen Versuche waren alle mit einer Kontaktschichtlänge von

b.w.

80 cm durchgeführt worden. Jetzt war es nötig, die Überbelastungsversuche mit den Kontaktschichtlängen durchzuführen, wie sie in der Großtechnik verwendet werden; denn es hat sich gezeigt, daß das Verhalten des Kontaktes bei normaler Belastung in kurzen und langen Schichten schon recht verschieden ist und es war daher damit zu rechnen, daß sich das Verhalten des Kontaktes in kurzen und langen Schichten beim Betrieb mit Überbelastung noch stärker voneinander unterscheidet. Die Kontaktschichtlänge beträgt in der Großtechnik 5 m. Da vorläufig noch kein entsprechender Ofen zur Verfügung stand, wurde zunächst ein Versuch in einem 3,50 m langen Ofen durchgeführt. Er wurde mit 0,9 ltr eines CO-unterdruckformierten Dolonitkontaktes wie in den vorhergehenden Versuchen gefüllt. Der Kontakt wurde 600 Std mit einer Raumgeschwindigkeit von 400 angefahren. Danach wurde die Raumgeschwindigkeit auf 500 erhöht. Um den CO-Umsatz zu halten, mußte die Temp. von 205 auf 207° erhöht werden. Diese Temp. blieb bis Versuchsende, d.h. bis zur 1200. Std (In Tab. LIX sind die Ergebnisse zusammengestellt).

Dieser Versuch hat gezeigt, daß sich die Bedingungen beim Betrieb mit Überbelastung trotz 4-facher Verlängerung der Kontaktschicht nicht verändert haben. Und die in den vorigen Versuchen ermittelten Daten ohne weiteres auf eine Schichtlänge von 3,50 m übertragen kann. Selbstverständlich ist eine Übertragung der Betriebsbedingungen bei Überbelastung und 80 cm Schichtlänge auf die großtechnische Schichtlänge von 5 m sehr wahrscheinlich möglich. Der folgende Versuch bestätigt dies. Die Produkte dieses Versuches wurde vor allem auf ihren Olefingehalt untersucht. Dabei stellte sich heraus, wie Tab. LX zeigt, daß die Hochmolekularen Produkte stark gesättigt sind, während mit der Abnahme der Moleküllänge der Olefingehalt wächst. Die Klopffestigkeit des mit alkalisiertem

ist
A-K-Domain (150-160°) mit einer Oktanzahl von 62,6 gegenüber den Kobalt-
produkten gleicher Siedelage verhältnismäßig hoch.

6.) 2-Stufen-Mitteldruckversuch mit 5-facher Überbelastung in 5m-Öfen

Da der CO-untendruckaktivierte Dolomitskatalysator, der 1 % K_2CO_3 enthält, im 3,50m-Ofen beim Betrieb mit Überbelastung ohne weiteres unter den laboratoriumsübigen ermittelten Betriebsbedingungen die gestellten Bedingungen erfüllte, wurde sofort mit demselben Kontakt ein 2-Stufenversuch in 5-m-Öfen durchgeführt. Damit war die großtechnische Schichtlänge erreicht. Die 5-m-Öfen fassen bei einer Schichtlänge von 5 m etwa 5 Htz Kontakt. Der erste Versuch wurde nach etwa 200 Std infolge technischer Mängel abgebrochen. Beim 2. Versuch wurde ein CO-untendruckaktivierter Kontakt verwendet, der mit 3 % K_2CO_3 alkaliert worden war, da eine möglichst große Menge Paraffin erwünscht war.

Zunächst wurde die erste Stufe 500 Std allein betrieben, um die Anlaufbedingungen noch etwas besser kennen zu lernen. Die ersten 24 Std wurde die 1. Stufe mit 1,5 cbm Synthesegas, entsprechend einer 3-fachen Überbelastung, angefahren. Dann wurde die Belastung innerhalb von 5 Tagen auf 2,5 cbm Synthesegas, entsprechend einer 5-fachen Überbelastung, gesteigert. Dabei wurde die Temp. immer so gehalten, daß ein etwa 45-5-iger CO-Umsatz erzielt wurde. Nach etwa 300 Std wurde die Temperaturkonstanz bei 213-214° erreicht. Die 2. Stufe wurde zunächst genau wie die erste angefahren und nach 554 Betriebsstunden der 1. Stufe dieser als 2. Stufe angeschlossen. Dabei wurde die Temp. so geregelt, daß nach der 2. Stufe ein CO-Umsatz von 70-75 % erzielt wurde; d.h. die beiden Stufen wurden als 3-Stufenversuch bei gedachter 3. Stufe gefahren. Die Temperaturkonstanz wurde bei 212° erreicht. Beide Stufen liefen bis zur 1454. Betriebsstunde der 1. Stufe

bzw. 900. der 2. Stufe ohne irgendwelche Störungen bei 214 bzw. 312°. Darauf trat im 1. Ofen eine Verstopfung ein. Der Grund für diese Verstopfung konnte nicht genau festgestellt werden, da nach der Extraktion der Kontakt leicht auszufüllen war. Das Kontaktkorn hatte noch seine volle Festigkeit und war zu 90-95 % erhalten.

Man wurde die 2. Stufe als 1. Stufe weiterzuführen. Die Temp. mußte auf 217° erhöht werden. Bei dieser Temp. lief der Kontakt bis zur 2770. Std mit dem geforderten CO-Umsatz von 15 g, trotzdem der Ofen ebenfalls haltgestellt werden mußte. Darauf wurde der Versuch nachproben werden. Der Kontakt lie. sich nach seiner Extraktion ohne weiteres ausfüllen. Das Kontaktkorn war zu 90-95 % erhalten.

Die hier besprochenen Adsorben müssen leider nicht mit einer Ab. belebungen, da die Esteris anstehen gekommen sind. Die Analysenwerte entsprechen etwa denen von Stufe I und II der Tab. 75, so daß die in Labor ermittelte Versuchsberechnungen und Ergebnisse mit ihnen gut übereinstimmen. Auf Grund der Erfahrungen mit Wassergas unter normaler Belastung in den 5-m²-Ofen war dies nicht zu erwarten gewesen. Trotzdem der Versuch zur Messung 4 Monate gelaufen ist, kann man wohl mit größter Ungewisslichkeit behaupten, daß der Kontakt unter den angegebenen Betriebsbedingungen mindestens eine Lebensdauer von 6-7 Monaten hat. Wenn man nun aber bedenkt, daß er durch Extraktion leicht wieder zu regenerieren ist, ist seine Lebensdauer nicht abzuschätzen, und man kann ohne Übertreibung behaupten, daß der 5-m²-Kontakt beim Betrieb mit Überbelastung den Cobaltkatalysator in seiner Lebensdauer weit überdient. Die Ausbeutebestimmung ergab bei 70 %igen CO-Umsatz und einem H_2/CO Aufarbeitungsverhältnis von 1,5-1,6 für die beiden ersten Stufen 115-120 g C_2H_4 bzw. $CO + H_2$. Die Kothbildung ist sehr gering und beträgt 2-3 % der Gesamtprodukte.

1716

Bei dem Versuch wurde noch folgende Beobachtung gemacht. Während in der 1. Stufe der CO-Umsatz beinahe doppelt so groß ist wie in der 2. Stufe, sind die in den Verläufen abgeschiedenen Mengen an Kohlenwasserstoff bei beiden Stufen etwa gleich groß. Das ist natürlich zunächst verwunderlich. Man könnte annehmen, daß danach die 2. Stufe mehr übersiedende Produkte bildet als die erste. Wahrscheinlich aber ist der Grund dafür darin zu sehen, daß die gasförmigen Produkte der 1. Stufe, die mit in die 2. Stufe gebracht werden, dort zu höheren Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden. Der Versuch zeigte in ganz deutlicher Weise auch, wie das schon aus dem Versuch bei Überbelastung mit Wasser gas hervorgegangen war, daß der Kontakt beim Betrieb mit Überbelastung ganz erheblich geschont wird. Während nämlich der Kontakt mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Überbelastung 4 Monate ohne irgendwelche Störung arbeitete und danach beim Ausfüllen nur einen Staubeinfall von 8-10 % hatte, fing derselbe Kontakt beim Betrieb mit Wasser gas und normaler Belastung schon nach 500-600 Std an abzulaufen.

Die Vorteile des Betriebes mit Überbelastung an Fe-Katalysatoren seien nochmals kurz zusammengefaßt.

1. Der Fe-Katalysator benötigt eine niedrigere Temp. und kann deshalb ohne weiteres in den bestehenden Anlagen für Kobaltkatalysatoren eingesetzt werden. Bei Neuanlagen spart man erhebliche Mengen Eisen, da die Ofen entsprechend schwächer gebaut werden können.
2. Der Katalysator wird beim Betrieb mit Überbelastung geschont, so daß die Lebensdauer dann ganz erheblich steigt.
3. Man hat die Möglichkeit, beim Mitteldruckbetrieb und mit Überbelastung wasserstoffreiches Synthesegas so aufzuarbeiten, daß mindestens die CO-Ausbeute erreicht wird.
4. Auf Grund der Überbelastung benötigt man bei einer Neuanlage eine ganz erheblich geringere Anzahl von Ofen.