

19
3

II. Arbeiten der I G auf dem Synthesgebiet.

A. Kontaktversuche Ammoniaklaboratorium Op.

Abchrift einer Aktennotiz Scheuermann-
Heisenheller v. 30.10.38.

Die ersten Orientierungsversuche über die Kohlenoxydhydrierung zu Bensen nach dem Verfahren von Franz Fischer wurden im Ammoniaklaboratorium Oppau im Februar 1935 aufgenommen. Die Laboratoriumsuntersuchungen wurden nur in sehr beschränktem Umfang durch einen Bearbeiter durchgeführt. Als dieser im Herbst 1936 die Arbeiten abgab, hatten sich daraus einige Ansatzpunkte für die Weiterarbeit in Richtung auf Paraffin zwar ergeben, doch waren viele Ergebnisse noch schlecht reproduzierbar, sodass man den Eindruck gewann, daß auf diesem rein empirischen Wege, solange nicht mehr Bearbeiter an das Problem gesetzt werden sollten, nicht recht vorwärts zu kommen war.

Wir entschlossen uns demnach, die Untersuchungen zunächst mehr wissenschaftlich voranzutreiben. Um es aber nochmals zu betonen, die Ergebnisse über die wir Ihnen berichten werden, beziehen sich lediglich auf Laboratoriumsversuche, wobei immer das Verfahren nur in einer Stufe ausgeführt wurde. Letztes Ziel unserer Versuche sollte die Gewinnung von Paraffin sein, das für uns im Zusammenhang mit unserer Paraffinoxidation von großem Interesse war und ist. Unabhängig von diesem Endziel schien es uns aber notwendig, einmal über die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten des $Co - ThO_2 - Kieselgur (1 : 0,18 : 1)$ - Standardkatalysators Näheres in Erfahrung zu bringen.

Über die Aktivität des reinen Kobalts als Hydrierkatalysator von Kohlenoxyd war aus der einschlägigen Literatur wenig zu entnehmen. Soweit Angaben von Fischer darüber vorlagen, war mit

Kobalt allein eine ganz geringe Ausbeute zu erhalten in Höhe von etwa 25 g/Nm³ Gas. Bei unseren Untersuchungen konnten wir nun einwandfrei feststellen, daß Kobalt allein die wirksame Komponente des Kontaktsystems ist. Durch besonders vorsichtige Fällung (tropfenweise innerhalb 48 Stunden in der Kälte) erhielten wir Kobalt-Katalysatoren, die Ausbeuten von ca. 110 g/Nm³ Gas gaben und damit nur wenige Prozent unter den Werten lagen, die mit Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur im Laboratorium von uns erhalten wurden. Dieser reine Kobalt-Katalysator zeigte aber nun, wie das anders auch kaum zu erwarten war, keine Lebensdauer, sodaß jetzt die nächste Frage die nach seiner Stabilisierung war.

Als geeignetes Material dazu erschien uns zunächst MgO, da es imstande ist, mit Kobaltoxyd Mischkristalle zu bilden, eine nach unseren Anschauungen günstige Vorbedingung für die katalytische Wirksamkeit nach der Reduktion. Als Ergebnis ließ sich feststellen, daß Zusätze von 2 - 15 % MgO ohne Zusatz von Kieselgur untereinander etwa gleichwertig waren, aber nur etwa 80 g Gesamtausbeute gaben. Diese Art Katalysatoren sind recht dicht und nehmen, da sie an sich schon einen höheren Metallgehalt haben, ein wesentlich kleineres Volumen für die gleiche Metallmenge als der Kieselgurkatalysator ein, z. B. sind 4 g met. Kobalt in 10 ccm enthalten, während es sonst 40 ccm sind. Daraus ergibt sich eine viermal so hohe Volumenbelastung als sonst. Will man aber den Katalysator bei der üblichen Volumenbelastung fahren, so braucht man viermal soviel Katalysatormetall und erhält dann eine Ausbeute von 100 g/Nm³ über 2 Monate ohne Regeneration, das ist etwa dieselbe Lebensdauer wie sie sonst mit dem Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysator erhalten wird.

Der Versuch, die Katalysator-Kombination Kobalt-Magnesiumoxyd auf Kieselgur aufzubringen, ergab einen um etwa 10 % schlechteren Katalysator als den Standardkatalysator. Auf Lebensdauer wurde nicht geprüft.

Wenn auch unsere damaligen und späteren Versuche zeigten, daß der Co-ThO₂-Kieselgur-Katalysator ein sehr guter Katalysator ist, so soll doch nicht verschwiegen werden, daß wir den Eindruck haben, daß die Kieselgur leicht zu Anständen Anlaß geben kann. Schuld daran trägt der undefinierte Charakter des Materials, wobei man im Augenblick noch nicht so weit ist, genaue Vorschriften über seine Beschaffenheit geben zu können; neben seiner chemischen Zusammensetzung spielt zweifellos auch die physikalische Struktur eine große Rolle, sodaß letzten Endes über seine Brauchbarkeit nur der katalytische Versuch entscheidet. Wir waren deshalb bemüht, anstelle der Kieselgur ein definiertes Material einzuführen, wie Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Kieselgel und Kaolin. Davon gab Kaolin einen dem Kieselgur-Katalysator praktisch gleichwertigen Katalysator (Lebensdauer ca. 4 Monate), während die anderen Träger sich ungünstiger verhielten und zwar Al₂O₃ um 10 %, MgO um 30 % und Kieselgel um 20 %. Wir machten dann damals an einem nicht gerade besonders guten, nicht geglähten Kieselgurmaterial die Erfahrung, daß seine Wirksamkeit beträchtlich gesteigert wurde, wenn es bei nicht zu hohen Temperaturen (etwa zwischen 500 und 700°C) ausgeglüht wurde.

Die Erfahrungen mit dem reinen Kobalt als Katalysator legten es nahe, die Kombination Kobalt-Kieselgur ohne Zusatz zu versuchen. Dabei ergab sich nun ein Katalysator, der in seiner Aktivität zwar nicht ganz an den normalen Katalysator herankommt (105 g gegen 115 g/Nm³), der aber ausgezeichnete Lebensdauer zeigt: ohne Regeneration ca. 4 Monate, was darauf zurückgeführt wird, daß er nur anfänglich etwas, später, nach ca. 14 Tagen, praktisch kein Paraffin mehr bildet.

Aus all diesen Untersuchungen schien uns die Rolle der dritten Komponente, des Thoriumoxyds, einigermaßen klar hervorzugehen. ThO₂ übt unserer Ansicht nach in Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysatoren zwei Funktionen aus, einmal stabilisiert es den sonst nur durch ganz besonders vorsichtige Fällung erzielbaren hochaktiven Zustand des Kobalts, andererseits übt es bei der Umsetzung eine gewisse Reaktionslenkung zu höherwertigen Produkten aus. Dieses Erkenntnis führte uns, deren Ziel es

B. Technische Versuche in flüssiger Phase in Oppau und Leuna.

Des "Ölkreesleufverfahren."

B e r i c h t
des Herrn Dr. Fritz W i n k l e r vorgetragen
in Dudwigshafen am 3. November 1938.

Nachdem in langjähriger Arbeit bei der I. C. Farben-industrie A. G. geeignete Katalysatoren auf der Grundlage des Bisens entwickelt worden waren, wurde 1934 die Problem der Synthese in flüssigem Medium mit dem Ziel, eine branchbare technische Lösung zu finden, in Angriff genommen. Diese Arbeiten haben einen raschen und erfolgreichen Fortgang genommen. Für Frucke von 100 at und main sind die wesentlichen technischen Einzelheiten in Halbtechnischem Versuchsbetrieb (Tageserzeugung 0.25 t) in den Jahren 1935 bis 1937 ausgearbeitet worden.

Das Verfahren ist auch bei mittleren Drucken von 15 20 at ohne wesentliche Änderung durchführber.

1.) Arbeitsweise und Appatur. (Siete Abb. 1.)

Nachdem sich die Arheiten mit stückigem, im Reaktionsofen fest angeordnetem Kontakt als durchführben erwiesen bat, wurd des Verfahren auf dieser Grundlage entwickelt, da sich hiermit gegenüber den Arbeiten mit in Öl suspendiertem Kontakt eine wesentliche Vereinfachung ergibt. Als Syntheseofen für die Hochdruckversuche wurde ein atehender Hochdruckofen von 120 mm Ø lichter Weite und 6 m Höhe verwendiet. Der Ofen hatte keinerlei Einbeuten, außer einem zentralen Rohr mit den Thermoelmenten.

Der Freie Ofenraum wird mit Kontakt vollgefüllt. Das Synthesegas durchläuft im Gleichstrom mit dem Kreislauföl den Reaktionsofen (S) von unten nach oben. Das den Ofen verlassen de heiße Öl un dGas gibt in einem Wärmeaustauscher (R) seine

Wärme wieder an das kalte Kreislauföl ab. Nach dem Wärmeaustauscher wird das Öl in einem Kühler (K_1) auf 60-120° weitergekühlt. Bei dieser Temperatur wird in einem Abscheider das Endgas vom Öl getrennt. Der erzeugte Ölüberschuß und das gebildete Wasser wird aus dem Abscheider bei (P) abgezogen, während unter Aufrechterhaltung eines bestimmten Ölstandes im Abscheider das Öl von einer Kreislaufpumpe (UP) über den Wärmeaustauscher (R) und einen zusätzlichen Spitzenvorwärmer (W) wieder dem Ofen (B) zugeführt wird. Das Endgas wurde in einem weiteren Kühler (K_2) auf annähernd Außentemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil Benzol abscheidet, bei (E) entspannt und der Aktivkohleanlage (AK) zugeführt.

Das Frischgas wurde entweder für sich in einem Vorwärmer (V_1) vorgeheizt und dem Ofen unten zugeführt, oder bei (P_2) zusammen mit dem Öl durch den Spitzenvorwärmer (W) in den Ofen eingeleitet.

2.) Kontakte.

Da beim Fahren mit Kreislauföl gearbeitet wird, muß an den Kontakt die Anforderung gestellt werden, daß er hinsichtlich Festigkeit und Abrieb gewissen Mindestforderungen entspricht.

Diesen Anforderungen haben die von Dr. Linckh ^{x)} entwickelten Eisenkontakte, die wie der Ammoniakkontakt durch Einschmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom in oxydischer Form erhalten werden, erfüllt.

Es stehen eine ganze Reihe brauchbarer Kontakte mit verschiedenen aktivierenden Zusätzen zur Verfügung.

^{x)} O. Z. 9099 - J. 53650 vom 13.11.1935. (Erf. E. Linckh, Fr. Winkler).

Die Schmelzkuchen werden auf Stücke von 8 - 12 mm zerkleinert, und der Kontakt wird mit Wasserstoff bei 450 - 700° (bei den 100 at Großveneuchen zumeist bei 650°) reduziert.

3.) Die Umsetzung.

Es die Reduktion des Kohlenoxyden vorwiegend unter Kohlensäurebildung verläuft, eine für die Umsetzung zweckmäßig mit einem Frischgas gearbeitet, welches ein CO : H₂-Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit Wasserstoffreicheren Gasen durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird zumeist so geführt, daß in einem Ofendurchgang 50% des im Frischgas enthaltenen CO + H₂ umgesetzt werden.

Des die 1.Stufe verlassends Endgas muß dabei entweder in einer 2. Stufe vollständig umgesetzt werden oder, gegebenenfalls nach einer Zwischenreinigung von Kohlensäure, im Kreislauf zurückgeführt werden.

Je 1 m³ umgesetztes CO + H₂ werden erhalten:

a) bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (15°, 735 mm)

68 g H₂O

375 g CO₂

25 g C₁ (C₂)

23 g Gasol C₃C₄

54 g Benzin bis 200° siedend

48 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend. 133g

8 g Alkohole

b) bezogen auf 1 m³ CO + H² (0°, 760 mm)

74 g H₂O

409 g CO₂

28 g C₁ (C₂)

25 g Gasol C₃C₄

61 g Benzin bis 200° siedend

52 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend. 147g

9 g Alkohle

Aus 2 m³ CO + H² werden nach der 2. Stufe 1,25 m³ Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung.

16% CO₂

3% OH₄

81% CO + H₂

Wenn mit einem Frischgas CO + H₂ = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H₂ wieder im selben Verhältnis wie das Frischgas.

4.) Kreislauföl.

Als Kreislauföl wird das bei der Synthese selbst erneuerte Öl verwendet.

Der Siederbereich des Kreislauföles wird durch die Kondensationstemperatur in Abscheider (A) in gewünschtem Sinne reguliert. Als typisches Beispiel für den Siederbereich des Kreislauföles sei folgendes angeführt:

Es sieden bis 100°	5 Vol. %
von 100 " 150°	15 "
" 150 " 200°	18 "
" 200 " 250°	14 "
" 250 " 300°	13 "
ü b e r 300°	35 "

Durch die Regulieren ??? ??? Kreislaufölmenge kann die reaktion mit str auf ien gew?nschten Umsetzungsgrad und auf dei gew?nschten ? Temperatur gehalten werden.

Die Ölumlaufwegen windigmit der Felnstung des Ofens gesteigert.

Bei einer Beistung von 40 kg Gesamtprodukt pro Tag im 60-Liters Ofen werten 550-?50 Liter Öl je Stunde umgepumpt.

5.) Synthesetemperaturen.

Die Synthesetemperaturen sind von der Belastung des Ofens, des Umset???????????? Or Aktivitäten Kontaktes abschinkig. Die Synthese ?????????????????? durchgeführt werden. Die Temperatur ??? nach ofen begranet durch die Temperatur von rund 400°, bei der merkliche Verg??????? Durch Ölkrackung eintreten, sodaß die asnheute insbesondere an flüssigen Produkten sinkt.

Gearheitet wurde je nach den Arbeitsbedingungen bei 270 - 360°.

6.) Leistung.

Im 60-Liter-Hochdruckofen wurden bei einem Arbeitsdruck von 100 at je Tag 240 kg Gesamtprodukt (Gasol + Benzin + Öl + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Offenraum – Kontraktraum und Stunde erzielt.

1955 1.

