

G. Halbtechnische Versuche in Leuna.

Abschrift einer Aktennotiz Obering Sabel vom 10. 11. 1938

Bericht über unsere K.W.Sy.-Versuche in Ludwigshafen am 3. 11. 38.

Wir sind uns darüber im klaren, daß das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auffindung und Anwendung des richtigen Katalysators liegt. Eine derart schwierige und theoretisch nicht zu erfassende Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Katalysatorherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen Mitteln des Ofenbaues, der Gasherstellung usw nur gestützt oder vervollkommen, nicht aber gelöst werden. Der Katalysator bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirtschaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich auf die Katalysator-Herstellung und -erprobung geworfen, wobei nicht zu erwarten ist, daß in der Kürze der Zeit wesentliche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Was wir von der Ruhrchemie an Katalysator-Zusammensetzung, -Ausbeuten und -Vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit den ThO_2 - und MgO -Katalysatoren der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukt pro Nm^3 $\text{CO} + \text{H}_2$ erzeugen.

Anwendung der Katalysatoren in gepreßter Form mit einem Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem einfach getrockneten Katalysator mit einem Schüttgewicht um 0,3.

Magnesiumkatalysatoren scheinen robuster zu sein als Thoriumkatalysatoren. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute.

Magnesiumkatalysatoren haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d. h. man muß die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Daß die Art der Katalysatorfällung einen wesentlichen Einfluß auf die Produkte hat, haben wir erfahren, insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Katalysatoren so zu erzeugen, daß sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Magnesiumkatalysatoren sind verhältnismäßig einfacher und leichter reproduzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Katalysatorsubstanzen in Arbeit, die zum Teil vielversprechend sind, über die aber wegen der Kürze der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, daß man es bei der Katalysatorfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Katalysator-Zusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten pro m³ CO + H₂. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Syntheseciens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Katalysator-Reduktion mit Wasserstoff konnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Überschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von 350 - 400° und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von 200 - 300° bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Katalysators im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von 200 - 400° und einer Xylolextraktion bei 125°. Nach der Xylolextraktion scheint der Katalysator wieder schneller anzuspringen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 Ltr. Katalysator) und unter Druck (rund 150 Ltr. Katalysator) durchgeführt. Während

der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllte, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, sodas bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Katalysatorschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm \varnothing verwendet und Ofen von 1,50 m Katalysatorhöhe, 4,5 m Katalysatorhöhe, ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Katalysatorhöhe in Montage. Sämtliche Öfen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 Atm. gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich zur Zeit bis 10 Atm. und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Öfen in Betrieb und 4 in Montage, Katalysator-Inhalt 3 - 12 - 40 - 150 Ltr. Diese Größen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m³ Katalysator wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsofen durch größere Anzahl der gleichen Katalysatorrohre.

Wir sind auf die Öfen mit höherer Katalysatorschicht übergegangen, nachdem festgestellt wurde, daß bei gleicher Raumeschwindigkeit, d. h. also gleicher Katalysatorraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeute pro m³ CO + H₂ stattfindet wie in kurzen Öfen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Katalysatorhöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist demnach, Öfen mit der technisch günstigsten Katalysatorhöhe, z. B. 8 - 10 m, zu bauen, weil für diese der Katalysatorraum pro m³ naturgemäß am billigsten werden muß. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Katalysatorrohre auftreten (etwa 3,5° Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, daß die Raumeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H₂ bezogen, muß sinken.

Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Dienleistung und Ausbeutezahl bei den im Prozeß kommenden Raumgeschwindigkeiten einem Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Katalysatorraumgeschwindigkeiten bis $250 \text{ Nm}^3 \text{ Gas pro m}^3 \text{ Katalysatorraum}$ bei den von uns angewandten 15 mm - Katalysatorrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Katalysatorraum für eine bestimmte Benzinproduktion und damit die Anlagekosten der Synthesanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt aus Raumgeschwindigkeit und Ausbeute ist, d. h. also je höher die Katalysatorschicht ist und je größer die Geschwindigkeiten über dem Katalysator sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, daß es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegas-Ausnutzung eine wesentlich größere Anzahl von Stufen vorzugeben und mit wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten durch den Katalysatorraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Wasserkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen, je nach Katalysator.

Mit diesen Versuchen sind wir zur Zeit beschäftigt. Wieweit die Katalysatorschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, daß die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Katalysator führten auch zur Anwendung von Wälzgas, d. h. es wurde bei sonst gleicher Eingangsmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrig siedenden Seite hin. Z. B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70% unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50% bei gleichem Katalysator.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa:

Siedehaupt	35°
bis 100° siedend	30%
" 180° "	50%
" 300° "	80%
spezifisches Gewicht bis 300°	0,72
" " " 235°	0,674
" " " 190°	0,692

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Äthylalkohol festgestellt.

Gen. Sabel.

Bei der Besichtigung in Leuna wurden noch folgende Einzelheiten mitgeteilt:

Die Eingangsgasmessung bei den Druckversuchen geschieht mit gewöhnlichen Trockengasuhren, die in Druckbehälter eingebaut sind und durch ein Fenster abgelesen werden. Sie sind auf Drücke bis 25 atü eingerichtet.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Öfen nicht nach der Menge des Abgases zu fahren, sondern nach der Dichte des Abgases (Methangehalt), die mit Dichteschreibern aufgezeichnet wird. Auf Temperaturänderungen hin ändert sich die Dichte des Abgases in wenigen Minuten.

Um schon eine gewisse Fraktionierung des anfallenden Öles zu erreichen, wird dieses in drei Stufen kondensiert, die mit Dampf, bzw. heißen, bzw. kaltem Wasser gekühlt werden.

Bezüglich der Schwefelempfindlichkeit der Katalysatoren wurde folgende Beobachtung erwähnt:

Mit einem nicht näher beschriebenen, auf besondere Art hergestellten Co - ThO₂ - Kieselgur - Katalysator wurde ein Versuch

gefsbren mit einem Gas das bis et 250 mg $5/m^3$ enthielt; die Ausbeute war 5 – 6 Wochen jang 90 g/ $3m^3$, die Qualität der Produkte war besser als mit schwefelfreim Gas, die Oktanzahl des Benzins war höhere; der aus etsyatz Katalysator enthielt 1.5% S.

Die betse varmeabfuhr wurde pisher bei einem Ofen erzielt, der aus Rohren mit 6 um lichter feite testand, die mit zylindrischen Katalysatorpillen von 5 mm Durchmesser gefüllt waren. Es wurde bei einem Druck von 25 auf 130 – 140 g/ Nm^3 Ausbeute erzielt, das Produkt enthilet 4% Alkohole und viel Paraffin.

In einem Röhrenbundeleyen, bei dem die Katalysatorschicht in 5 Abschnitte unterteilt war, wurde durch Gasanslysen nach jedem Abschnitt festgestellt, das der Gesamtumsatz sich auf die 5 Abschnitte gleichmäßig verteilt.

D. Gasumwälsverfahren.

Abschrift einer Aktennotiz Michael vom 11. November 1938:

Oleythese aus CO/H₂-Gemisch mit Eisenkatalysator nach dem Umwäls-Verfahren bei mittleren Drucken.

Eine der größten apparativen Schwierigkeiten bei dem Fischer-Verfahren ist die Abfuhr der Reaktionswärme. Die letztere würde genügen, um das Gas im thermisch isolierten Raum um mehr als 1000° zu erhitzen. Man hat bisher die Reaktionswärme hauptsächlich durch die Wand abgeführt. Die Wärmeverteilung und Wärmeentwicklung im Querschnitt eines Reaktionsrohres zeigen die Skissen I und II. Die Gefahr einer zu großen Temperaturerhöhung im Kontakt tritt leicht ein durch die mit steigender Temperatur sehr schnell anwachsende Geschwindigkeit der Methanbildung.

Die Gefahr ist bei Eisen am größten, da für Eisenkatalysatoren die günstigste Reaktionstemperatur etwa bei 300° und darüber liegt. Da die Gefahr der Verrußung mit gleichzeitiger starker Methanbildung bei Eisen oberhalb 350° sehr groß wird und man gezwungen ist, in der Nähe dieser Temperatur zu arbeiten, bietet die Verwendung von Eisen besondere große Schwierigkeiten, namentlich, wenn man größere Gasgeschwindigkeiten anwenden will.

Die Gründe, die dazu geführt haben, trotzdem mit Eisenkatalysatoren zu arbeiten und eine Lösung der Schwierigkeiten zu suchen, sind folgende:

- 1) Eisen ist billig,
- 2) Es ist viel aktiver als Kobalt und Nickel und liefert mehr Produkt pro Ltr. Kontaktraum,
- 3) Mit Eisen erhält man grundsätzlich andere Produkte,
- 4) Mit Eisen ist man völlig unabhängig von bestehenden Patenten, insbesondere von den Fischer- und Ruhrchemie-Patenten. Man kann auf älteren, vor 20 Jahren ausgeführten I.G.-Arbeiten aufbauen.

Die Lösung der Schwierigkeiten wurde auf kontaktochemischer und apparativer Seite in Angriff genommen und dabei neue Wege

beschritten:

Es wurde versucht, Katalysatoren herzustellen, die gegen die Rußbildung und die wilde Methanbildung möglichst immun sind. Es zeigte sich, daß hochaktive Katalysatoren mit feinsten Verteilung schon nach kurzer Zeit zu Störungen Anlaß geben. Meist geht an einzelnen hochaktiven Stellen im Kontaktraum eine lebhaftere Reaktion vorstatten, wobei es zu Wärmestauungen kommt, die zu starker Methan- und Rußbildung Anlaß geben. Das verhindert aber erst recht den Wärmeabfluß, sodaß lokal sehr starke Überhitzungen eintreten.

Solche örtlichen Wärmestauungen wurden mit Erfolg dadurch vermieden, daß gut wärmeleitende Metalle in die Kontaktschicht eingelegt wurden. Am einfachsten geschieht dies durch Ausbildung des Katalysators selbst zu einem guten Wärmeleiter, indem man fein verteiltes Eisen in dichte Form bringt. Zum Beispiel wurde Eisenoxyd bei 850° reduziert und gesintert. Das Kontaktkorn hat ein spezifisches Gewicht von etwa 7,5. Das Schüttgewicht beträgt 2,5. Die Aktivität eines solchen Katalysators ist zunächst klein, erreicht aber nach 1 bis 2 Tagen ihren vollen Wert. Alkali-Zusatz ist vorteilhaft. Mit Katalysatoren, die aus Karbonyl-Eisenpulver und wenig Soda bei 850° hergestellt worden sind, wurde zuerst in Röhrenöfen bis 60 mm Rohrdurchmesser auch mit Einbauten gearbeitet, wobei sich zeigte, daß diese Arbeitsweise grundsätzlich möglich ist.

Wegen der immerwieder möglichen Störungen wurde aber der Weg, die Wärme durch die Wand abzuführen, grundsätzlich verlassen und dazu übergegangen, die gesamte Reaktionswärme durch das Reaktionsgas abzuführen. Um eine unzulässige Erwärmung des Gases zu vermeiden, ist es notwendig, den Reaktionsablauf weitgehend zu unterteilen und zwischendurch jeweils dem Gas die aufgenommene Wärme wieder zu entziehen. Dies könnte z. B. so geschehen, daß man die Kontaktschicht in der Strömungsrichtung des Gases weitgehend in Einzelschichten von zunehmender Dicke unterteilt und zwischen je 2 dieser Schichten zur Wärmeabfuhr einen Kühler einbaut. Einfacher ist es jedoch, nur einen großen Kontaktraum zu nehmen, dahinter einen Kühler (Dampfessel) zu

bis auf die am Eingang des Kontaktraumes herrschende Temperatur abgekühlt. schalten und das Gas wieder zurückzuführen (Skizze III). Bei dieser Arbeitsweise hat sich ein Druck von 20 Atm. als optimal herausgestellt. Bei kleineren Drücken ist der Umsatz zu klein, bei höheren Drücken erhält man Produkte mit zu hohem Sauerstoffgehalt.

Die Reaktionswärme aus 1 m^3 Frischgas bei etwa 75 % Umsatz abzuführen, müssen etwa 100 m^3 Gas (drucklos gemessen) umgewälzt werden, wenn man eine Temperaturerhöhung von 10° zuläßt. Obwohl die CO-R_2 -Konzentration im Umwälzgas nur etwa 50 beträgt, wird das Gas weitgehend umgesetzt und die Leistung ist kaum schlechter als im geraden Durchgang. Die Gasumwälzung hält die Temperatur vollkommen stabil und selbst ein Ausfallen des Gabels führt nicht zu einem gefährlichen Temperaturanstieg im Reaktionsraum, sofern die Frischgaszufuhr sofort abgestellt wird. Die Bedienung des Syntheseteiles beschränkt sich auf die Überwachung der Kühlung und ist außerordentlich einfach.

In Kleinversuchen wurde bisher 2 kg flüssiges Produkt pro Liter Kontaktraum und Tag erhalten. In einem technischen Versuch mit 400 Liter Katalysator erhielt man 0,7 kg pro Liter Katalysator und Tag.

Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist für verschiedene Drücke und natürlich für alle Katalysatoren, z. B. auch den Fischerkatalysator, anwendbar.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, außer dem Heißkreislauf noch einen Kaltkreislauf in die Apparatur einzubauen, der ständig flüssiges Produkt aus dem Kreislaufgas entfernt. In den Kreislauf ist ein Wärmeaustauscher eingebaut.

Es ist möglich, mit Eisenkatalysatoren mit 75-85% Umsatz und höher zu fahren. Es ist jedoch günstig, mit dem Umsatz in der ersten Stufe nicht über 70-75% zu gehen und den Rest des Synthesegases nach Adsorption der Kohlensäure in einer zweiten Stufe zu verarbeiten, in der die Umsetzung auf 90 % und mehr gebracht wird. Als Synthesegas kann Wassergas ohne Konvertierung verwendet werden, da Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 4 : 5 verbraucht werden. Vom Sauerstoff des Kohlenoxyds

wird etwa die Hälfte als Wasser die Hälfte als Kohlensäure erhalten.

Beim zweistufigen Verfahren wird man zweckmäßig nach Herausnahme der Produkte durch einen Wasser- und Tiefkühler die Kohlensäure entfernen, z. B. durch eine Druckwasserwäsche. Die Dimensionierung der zweiten Stufe entspricht dem hier noch zu erwartenden Produktertrag. Es empfiehlt sich jedoch, die Katalysatormenge hierin etwas reichlicher zu bemessen.

Die Umwälzarbeit für das Gas beträgt etwa $1/2$ kWh je kg erzeugtes Produkt. 4 000 kg Kal. werden je kg Produkt als Hochdruckdampf erhalten. Es ist geplant, Versuche mit der in Skizze V dargestellten Anordnung mit Parallelschaltung mehrerer Kontaktschichten auszuführen, weil man so die im Interesse eines kleinen Energiebedarfes erforderlichen niedrigen Kontaktschichten leicht unterbringen kann. Die Umwälzarbeit nimmt mit der dritten Potenz der Kontaktschichthöhe zu. Es läßt sich deshalb nicht viel gewinnen, wenn man versucht, den Gaswiderstand durch besondere Katalysatorformen herunterzudrücken. Stückeriger Katalysator mit ca. 12 mm Korngröße hat sich gut bewährt.

Als Lebensdauer des Katalysators wurden bisher $2\frac{1}{2}$ Monate erzielt. Es ist jedoch zu erwarten, daß sie wesentlich länger sein wird, wenn dauernd unter konstanten Bedingungen gefahren wird, was bei den bisherigen Kleinversuchen nicht der Fall war. Der Katalysator zerfällt am Ende seiner Lebensdauer in kleine Stücke. Er kann aber durch Abrösten und erneute Reduktion leicht regeneriert werden und ist dann neuem Katalysator durchaus gleichwertig.

Das C_3 , C_4 kann evtl. durch einen Ammoniakkühler flüssig abgestreift werden und man erhält dann ein Endgas, das aus Methan, Athan, Athylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff besteht und in einer Linde-Anlage auf Athylen, Synthese- und Spaltgas aufgearbeitet werden kann.

Essind in der apparativen Ausgestaltung verschiedene Modifikationen möglich, z. B. kann man an Umwälzarbeit dadurch sparen.

Das man Kaltgas an verschiedenen Stellen des Kontaktraumes zu-
führt

Die Eisenkatalysatoren sind weniger giftempfindlich als
die Ruthenium-Kontakte. Mit Schwefel vergiftete Katalysatoren
regenerieren sich von selbst, wenn sie mit Frischgas gefahren
werden. Man könnte sich daran denken, das Umwälvverfahren mit
Eisenkatalysatoren als erste Stufe und als zweite Stufe das
Fischerverfahren anzuwenden, um so die Feinreinigung der Gase
zu sparen.

Eigenschaften der Produkte:

Das Produkt enthält im Benzin 3 - 3,5 % O, im Dieselöl
1,5 - 2 % O. Der Olefingehalt im Produkt ist etwa 80 %. Der
verwertbare Produktanfall (alles außer Methan und Athan) besteht
aus:

- 2 Gewichts-% Paraffin
- 13 " " Dieselöl mit Cetanzahl 53,
Stockpunkt -24°
- 45 " " Benzin mit Oktanzahl 80 (Researchmethode)
- 8-10 " " Alkohol
- 9 " " C₄ mit 90 Olefinen
- 9 " " C₃ " 75-80 "
- 12 " " C₂H₄

Außerdem werden auf je 100 Teile der oben genannten Produkte
15 - 20 Gewichtsteile Methan und Athan gebildet. Zur Raffination
des Benzins sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Das
raffinierte Benzin -200° hat eine Oktanzahl 84 - 88 (Research-
methode) mit 45 - 65 % -100°. Es enthält 0,5% O. Die Mischok-
tanzahl bei 10 % Zusatz zu Benzin mit Oktanzahl 60 ist 107
(Researchmethode), bei 50 % Zusatz 95 (Researchmethode).

Die erwähnten 8 - 10 Teile Alkohol bestehen zu 0,5 Teilen
aus Acetaldehyd, 1 Teil Aceton, 5,7 Teilen Äthylalkohol, 2,5 Teil-
en Propanol, Rest höhere Alkohole.
Das Rohbenzin enthält Aldehyde, die nach verschiedenen Raffina-
tionsmethoden entfernt bzw. umgewandelt werden können. Das Mit-
telöl gibt beim katalytischen Cracken ein Benzin mit Oktanzahl 85
(Researchmethode) und Oktanzahl 76,5 (Motormethode).

gez. Michogl.

320

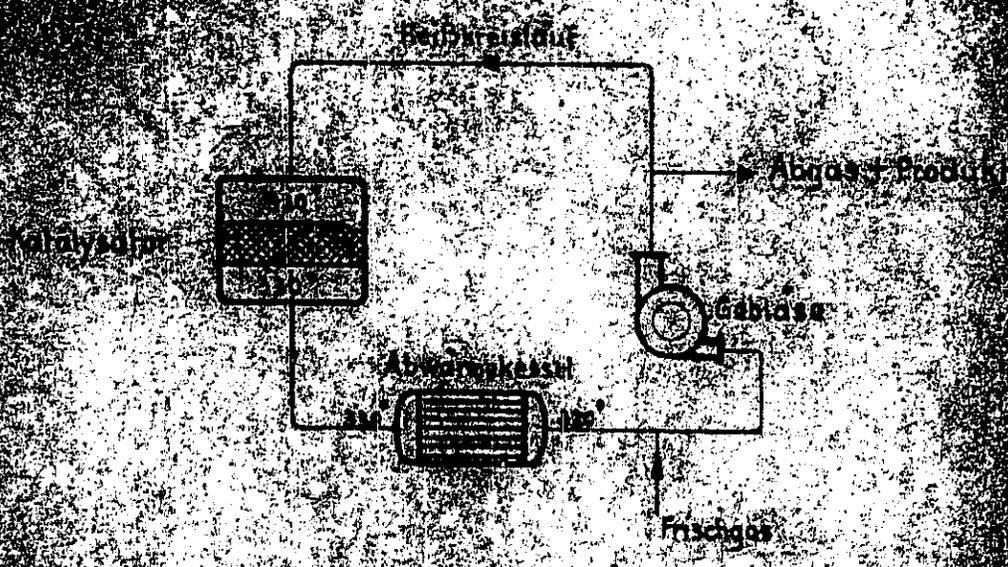
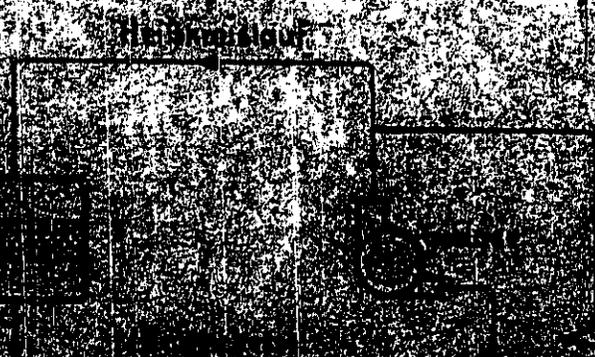


Fig. 3



Katalysator

Kat.

