

5. Referat: Dr. Roelen, Ruhrchemie A.G.

Über die Kohlenwasserstoff-Synthese mittels Eisenkatalysatoren

---

Die Verwendung von Eisen als Katalysator zur Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen geht schon weit zurück. Bereits im Jahre 1913 hat die Badische Anilin- und Sodafabrik die Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd unter Druck mittels Eisenkatalysatoren bekannt gegeben.

Später haben Franz Fischer und Mitarbeiter in den Jahren 1921 bis 1924 im KWI in Mülheim-Ruhr ausgedehnte Versuche auf diesem Gebiete ausgeführt. Als wesentliches Merkmal dieser Versuchsperiode ist die Aktivierung des Eisens mittels Alkali anzusehen. Damals waren die präparativen Methoden zur Herstellung derartiger Katalysatoren aber noch sehr unvollkommen, die Aktivität also relativ gering. Man verwendete das Eisen in kompakter Form beispielsweise Eisenfeilspäne, welche mit Kalium-Karbonat überzogen waren. Derartige Massen waren naturgemäß wenig wirksam. Man musste unter solchen physikalischen Bedingungen arbeiten, welche den Umsatz nach Möglichkeit förderten, nämlich bei hohen Drücken und hohen Temperaturen, beispielsweise bei 150 atü und 400 - 450°. Dabei wurden wohl flüssige Produkte erhalten, aber keine Kohlenwasserstoffe, sondern ausschliesslich sauerstoffhaltige Produkte. Dieses Gemisch wurde Synthol genannt. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, dass die Synthol-Versuche u.a. auch deshalb nicht weiter fortgesetzt wurden, weil es nicht gelang, längere Laufzeiten der Katalysatoren zu erzielen. Vielmehr waren die Massen stets nach kurzer Zeit erhärtet und verstopft, sodass sie nur mit Mühe wieder aus den Reaktionsröhren entfernt werden konnten.

In dem Masse, als wir damals lernten, durch Verbesserung der Katalysatorherstellung das aktive Metall feiner zu verteilen, konnten nach und nach Temperatur und Druck gesenkt werden. Die erste Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bei gewöh

lichem Druck gelang im Jahre 1925 mittels eines aus Eisenoxyd und Zinkoxyd durch mechanisches Vermischen hergestellten Kators. Die Reaktionstemperatur lag bei  $365 - 380^{\circ}$ , also noch relativ hoch.

Sehr bald, schon 1925, wurde auch erkannt, dass Kobalt grundsätzlich ebenfalls zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe befähigt ist. Aber die Versuche mit Kobalt wurden zunächst nicht weiter ausgedehnt, teils weil die wenig erfolgreich waren, teils wegen seines hohen Preises. So wurde während der ersten vier Jahre der Entwicklung der Benzin-Synthese nahezu ausschliesslich mit Eisenkatalysatoren gearbeitet. Wir stellten damals vor allem Zersetzungskatalysatoren her, welche durch Abrösten von Nitrat-Gemischen erhalten wurden. Die mit derartigen Katalysatoren erzielten Ausbeuten waren sehr gering. Noch im Jahre 1929 betrug die max. Ausbeute nicht mehr als 11 ccm flüssige Produkte je cbm Wassergas.

In jenem Jahre erfolgte damals die Abwertung des englischen Pfundes auf die Hälfte seines Wertes. Damit verbilligte sich der Kobaltbezug ebenfalls um die Hälfte. Dies war Veranlassung, die Versuche mit Kobaltkatalysatoren erneut aufzunehmen. Die Übertragung der inzwischen am Eisen ausgebildeten verbesserten Herstellungsmethoden auf Kobalt brachte allsbald erhebliche Fortschritte, sodass schon 2 Jahre später 100 g je cbm erreicht wurden. Seit dieser Zeit, also etwa seit 1930, hat sich die Entwicklung fast ausschliesslich auf Kobalt beschränkt und nahezu zehn Jahre lang ist das Gebiet der Eisenkatalysatoren nicht nennenswert bearbeitet worden.

Ein besonderer Anreiz, die Versuche mit Eisen wieder aufzunehmen, ergab sich erst vor einiger Zeit, nach dem die Entwicklung der Kobaltkatalysatoren zu einem gewissen Stillstand gekommen war. So wurden die Versuche über Eisenkatalysatoren in Deutschland nacheinander an mindestens sechs verschiedenen Stellen unabhängig voneinander aufgenommen.

Im Dezember 1937 hat Franz Fischer in einer nicht öffentlichen Sitzung im KWI neuere Versuchsergebnisse über Eisenkatalysatoren bekannt gegeben. Am vergangenen Dienstag, den 10. September hat eine zweite derartige Sitzung stattgefunden. Aus dem Vortrag von H. Pichler sei kurz das Wichtigste hier wiederholt:

1) Es wurden Katoren angewendet, welche nur Eisen oder höchstens noch Alkali enthielten und durch Fällern mittels Soda oder Ammoniak hergestellt waren.

- 2) Zur Inbetriebnahme ist vorher eine Formierung erforderlich. Diese besteht in einer Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder CO-reichen Gasen bei höheren Temperaturen, aber niedrigeren Drücken als dem Synthesedruck.
- 3) Die günstigsten Synthesebedingungen sind 15 atü, 220 - 250°, CO-reiches Gas.
- 4) Es wurden erhalten entweder 5 - 50% Paraffin oder 40 - 80% Benzin. Das stabilisierte und gewaschene Benzin enthielt 64% Olefine und gab bei 90% bis 145° eine Oktanzahl von 61.
- 5) Besonders beachtenswert war, dass das Volumen der Katormasse während des Betriebes zunimmt, sowie dass die Katoren zur Abscheidung von elementarem Kohlenstoff neigen. Daher liessen sich diese Katalysatoren besser in waagerechter Schicht benutzen. Bei senkrechter Schicht entstanden Störungen des Gasdurchganges zu deren Beseitigung viel Mühe aufgewendet worden war, worüber aber die Untersuchungen noch im Gange sind.

In inzwischen bekannt gewordenen Patentanmeldungen der I.G. aus dem Jahre 1935 - 1937 sind u.a. neuartige Eisenkatalysatoren beschrieben worden, welche durch Sintern von Gemischen aus fein verteiltem Eisen mit anderen Stoffen hergestellt werden. Derartige Sinterkatalysatoren sind natürlich im Verhältnis zu Fällungskatalysatoren wesentlich weniger aktiv und benötigen daher relativ hohe Reaktionstemperaturen, z.B. etwa 320 - 380°.

Die Lurgi-Gesellschaft Fkf/M. hat einen Eisen-Fällungskatalysator entwickelt, welcher bei etwa 250° arbeitet und recht gute Ergebnisse gebracht hat.

Auch in den Laboratorien der Brabag in Schwarzheide wurden inzwischen Syntheseveruche mittels Eisenkatalysatoren aufgenommen. Es wurden auch dort gute Ergebnisse erzielt, hier ebenfalls mittels Fällungskatalysatoren.

Über die Ergebnisse der Versuche bei Rheinpreussen hat Herr Dr. Kölbel soeben berichtet.

Was nun unsere eigenen Versuche in Holten angeht, so haben wir uns nicht darauf beschränkt, einen einzelnen Katalysator zu züchten, welcher gewisse optimale Ergebnisse bringen mag, vielmehr wir haben unter Ausnutzung unserer inzwischen beim Kobalt gesammelten Erfahrungen auf einer möglichst breiten Basis gearbeitet. Wir sind daher jetzt schon in der Lage, für die verschiedenartigsten Aufgaben verschiedene individuelle Kataly-

satoren zur Verfügung zu stellen, wie ich an einigen Beispielen später zeigen werde.

Wir haben sowohl die Herstellung durch Abrösten von Nitraten, als auch insbesondere die Herstellung von Fällungskatalysatoren der verschiedensten Art untersucht. Ohne Einzelheiten über die Katalysatorherstellung selbst bekannt zu geben, können wir über die allgemeinen Erfahrungen mit unseren Eisenkatalysatoren folgendes sagen. Als entscheidender Unterschied gegenüber Kobalt macht sich die geringere Hydrierfähigkeit des Eisens geltend und zwar in mehrfacher Hinsicht. So ist zunächst die Verflüssigung durchweg günstiger als beim Kobalt, trotzdem alle bis jetzt bekannten Eisenkatalysatoren noch bei höheren Temperaturen als das Kobalt arbeiten. Ferner ist der Sättigungsgrad der flüssigen Produkte erheblich geringer, sodass man leicht hohe Ausbeuten an wertvollen Olefinen erzielen kann. Die gegenüber Kobalt erheblich geringere Neigung zur Methanbildung ermöglicht es, innerhalb eines viel breiteren Bereichs der Synthesebedingungen zu arbeiten, ohne dass man entweder zuviel Vergasung oder zu wenig Umsatz erhält. Damit ergeben sich mehr Möglichkeiten als bisher, den Synthese-Verlauf durch Änderung der Bedingungen zu beeinflussen, insbesondere um die Siedelage zu verschieben.

Noch in einer anderen Hinsicht unterscheidet sich Eisen wesentlich vom Kobalt, nämlich hinsichtlich des Aufarbeitungsverhältnisses von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Dieses Verhältnis, in welchem CO und H<sub>2</sub> verbraucht werden, ist zwar auch bei Kobalt nicht konstant und wie bekannt, z.B. mit der Gaszusammensetzung oder dem Druck, veränderlich. Aber diese Veränderungen sind beim Kobalt sehr gering und liegen etwa zwischen 1 CO zu 1,9 - 2,1 H<sub>2</sub>. Das Eisen dagegen vermag je nach Mischung und Form den Kontakt sowie entsprechend den Versuchsbedingungen gleichzeitig mit der Synthese in viel grösserem Umfange zu konvertieren und auf diese Weise die verschiedensten Verbrauchsverhältnisse zu ergeben.

Wir haben dies genauer untersucht und können heute bis zu einem gewissen Grade bei den Eisenkatalysatoren das Aufarbeitungsverhältnis durch die Wahl des Katalysators willkürlich einstellen,

und zwar etwa in den Grenzen 1 CO zu 0,6 bis 1,4 H<sub>2</sub>. Insbesondere können wir solche Eisenkatalysatoren herstellen, welche Kohlenoxyd und Wasserstoff genau in dem Mengenverhältnis des Wassergases verbrauchen. Auf diese Weise können wir die Schwierigkeit umgehen, Gase mit wesentlich mehr Kohlenoxyd als Wassergas herstellen zu müssen.

Bei den Kobaltkatalysatoren war man bisher gezwungen, die Gaszusammensetzung dem durch den Katalysator bestimmten Aufarbeitungsverhältnis anzupassen. Dies erforderte die Herstellung eines besonderen Synthesegases. Auch Herr Dr. Kölbel hat soeben noch berichtet, dass sich die Gaszusammensetzung nach dem Katalysator richten muss. Umgekehrt werden wir nun den Eisenkatalysator mit seiner Zusammensetzung dem am leichtesten zugänglichen Gase, dem Wassergase, anpassen.

Man könnte nun einwenden, dass kohlenoxydreiche Gase aber notwendig seien, um bestimmte Produkte zu erhalten, wie z.B. viel Olefine oder viel Paraffin. Das ist aber nicht der Fall. Wie wir gleich im einzelnen sehen werden, können wir alle gewünschten Produkte auch aus Wassergas erzeugen.

Der Übergang zum Wassergas bringt aber noch einen weiteren Vorteil. Kohlenoxydreiche Gase fördern die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff, was zu empfindlichen Störungen führen kann. Diese Gefahr haben wir inzwischen mittels unserer neuen Katalysatoren durchaus überwunden.

Die von uns ausgearbeiteten Eisenkatalysatoren liessen sich auf die verschiedenste Weise anfahren. Beispielsweise hat sich eine Vorbehandlung bei gewöhnlichem Druck und bei den im Synthesofen erzielbaren Temperaturen mit Wassergas als zweckmässig erwiesen. Bemerkenswerterweise kann aber das Wassergas hierbei auch durch andere Gase, wie z.B. durch Stickstoff, Kohlensäure oder auch durch Luft ersetzt werden. Dagegen erwies sich die Inbetriebnahme mit Wassergas bei erhöhtem Druck als unvorteilhaft und in den meisten Fällen als erfolglos. Gute Erfahrungen haben wir auch im Gegensatz zu Fischer und Mitarbeiter mit der vorherigen Reduktion mit Wasserstoff gemacht, welche sich bei unseren Eisenkatalysatoren wesentlich leichter als bei den normalen Kobaltkatalysatoren durchführen lässt. Derartige Eisenkatalysatoren können also, ebenso wie heute die Kobaltkatalysatoren, redu-

ziert und betriebsfertig in den Synthese-Öfen eingefüllt werden, und man verliert keine Zeit mit Formierung. Fischer hat ferner vorgeschlagen, eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd im Vakuum vorzunehmen. Dies bietet jedoch nach unseren Erfahrungen keinen besonderen Vorteil.

Es hat sich auch bei den Eisenkatalysatoren und zwar in verstärkter Masse gezeigt, dass man aus dem Verhalten bei Normaldruck nicht auf die Wirksamkeit bei erhöhtem Druck schließen kann. Man ist daher gezwungen, alle Entwicklungsversuche über Mitteldruckkatalysatoren tatsächlich bei erhöhtem Druck auszuführen. Da druckfeste Versuchsofen nicht so leicht wie drucklose zu beschaffen sind, so haben wir mehr die kurzzeitige Prüfung verschiedenartiger Katalysatoren bevorzugen müssen auf Kosten langfristiger Dauerversuche. Immerhin können wir die Lebensdauer unserer Eisenkatalysatoren mindestens als ebenso gross wie die der heutigen Kobaltkatalysatoren aus halbtechnischen Versuchen als gesichert angeben.

Es ist uns im Laufe der Zeit gelungen, die Aktivität der Eisenkatalysatoren soweit zu steigern, dass wir die Reaktionstemperatur bis in die Nähe der bei den Kobaltkatalysatoren gebräuchlichen senken konnten, nämlich bis auf  $220 - 230^{\circ}$ . Immerhin sind diese Temperaturen noch so hoch, dass eine Verwendung von Eisenkatalysatoren in den z.Zt. vorhandenen grostechnischen Öfen nicht ohne weiteres möglich ist. Hiergegen bemühen wir uns, einerseits durch weitere Verbesserung der Katalysatorherstellung eine weitere Senkung der Reaktionstemp. zu erzielen. Andererseits haben wir neue Ofenkonstruktionen entwickelt, deren praktische Ergebnisse demnächst vorgelegt werden können.

Im übrigen haben wir unsere halbtechnischen Versuche in druckwassergekühlten Röhrenöfen von bekannter Konstruktion durchgeführt, <sup>in Öfen</sup> z.B. mit einem Gasdurchsatz von 12 cbm/St. Darin konnten wir mittels halbtechnisch hergestellter Eisenkatalysatoren die günstigen Ergebnisse unserer Laborversuche bereits in Dauerversuchen im wesentlichen bestätigen.

Bei den halbtechnischen Versuchen hat sich übrigens gezeigt, dass unsere Eisenkatalysatoren sich hinsichtlich der Kornhärte vorteilhaft von den CO-Katalysatoren unterscheiden. Dementsprechend sind unsere Eisenkatalysatoren durchaus form-

beständig. Eine Probe, die 2 Monate lang in einem halbtechnischen Ofen in Betrieb war, lässt keinerlei Kohlenstoffabscheidung oder Volumenzunahme erkennen. Die Entleerung der Öfen bereitet keine Schwierigkeiten.

Es ist bekannt, dass alle Produkte der katalytischen CO-Hydrierung mehr oder weniger sauerstoffhaltige Stoffe enthalten, und zwar umso mehr, je höher der Reaktionsdruck ist. Dementsprechend enthalten auch die mittels Eisenkatalysatoren erzeugten Mitteldruckprodukte sauerstoffhaltige Stoffe in wechselnden Mengen, je nach den Betriebsbedingungen und den verwendeten Katalysatoren. Wie wir gefunden haben, kann man leicht sogar relativ grosse Mengen sauerstoffhaltige Primärprodukte erzeugen. Diese Syntheserichtung erscheint jedoch einstweilen aus mehreren Gründen wenig vorteilhaft.

- 1) Die sauerstoffhaltigen Produkte sind uneinheitlich und keineswegs nur Alkohole.
- 2) Es handelt sich vorwiegend um die niedrigen Moleküle, nicht um die wertvolleren, höheren.
- 3) Die sauerstoffhaltigen Bestandteile können mit den heutigen Mitteln nicht auf einfache Weise von den Kohlenwasserstoffen getrennt werden.
- 4) Wir haben inzwischen andere Wege gefunden, um sauerstoffhaltige Produkte rein herzustellen, wie z.B. Alkohole, Säuren, Ester, Ketone, Aldehyde usw. von einheitlicher Molekülgrösse.

Ich werde nun die von uns erhaltenen Ergebnisse zahlenmässig näher erläutern, und zwar zunächst die Abhängigkeit des Syntheseverlaufs vom Katalysator, dann von den Betriebsbedingungen und schliesslich Gesamtergebnisse,

Tafel 1 zeigt, wie man mit grundsätzlich verschiedenen Katalysatoren bei gleichen Synthesebedingungen wahlweise mehr Benzin oder mehr Paraffin erzeugen kann (20 - 58% Benzin oder 50 - 3% Paraffin.).

Bei den Kobaltkontakten hat sich die Einhaltung der günstigsten Metalldicke als von entscheidender Bedeutung für die Aktivität erwiesen. Die umfangreichen Versuche hierüber wurden damals bekanntlich zu Gunsten der kobaltärmeren Mischung entschieden. Aus diesem Grunde sind wir im Gegensatz zum KWI und

zu Rheinpreussen auch nicht der Ansicht, dass die Frage des Trägerzusatzes bei den Eisenkatalysatoren bereits endgültig zu Gunsten der trägerlosen Kontakte entschieden sei. Vielmehr haben wir diese Verhältnisse auch beim Eisen sorgfältig studiert.

Tafel 2 zeigt an einem Beispiel die Änderung des Syntheseverlaufs mit der Metalldicke. Auch beim Eisen erhält man unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Metalldicke mehr höher siedende Produkte und umgekehrt,

Die Herstellung der Katalysatoren umfasst eine Reihe von Arbeitsgängen, deren Durchführung man verändern kann. Tafel 3 zeigt die Änderung des Syntheseverlaufs, indem wir einen einzelnen Arbeitsgang bei der Katorherstellung variierten, während sonst die Zusammensetzung der Masse die gleiche blieb. Allein schon durch diese eine Massnahme gelang es, die Verflüssigung und die Siedelage erheblich zu beeinflussen.

Tafel 4 zeigt das gleiche für eine zweite Variation eines einzelnen Arbeitsganges bei der Herstellung von Katalysatoren gleicher Zusammensetzung. Auch hierdurch konnte die Siedelage, sowie auch der Sättigungsgrad stark verändert werden (10 - 25% Gasol, 16 - 45% Benzin, 35 - 66% Paraffin, 54 - 75% Olefine).

Tafel 5 zeigt die Möglichkeit, Siedelage und Sättigungsgrad noch durch eine dritte Herstellungsvariation des Katalysators der gleichen Zusammensetzung zu beeinflussen (16 - 52% Benzin oder 66 - 22% Paraffin).

Wir haben uns überzeugt, dass derartige Herstellungsvariationen sich auch halbertechnisch mit dem gleichen Erfolg durchführen lassen, wie aus Tafel 6 im einzelnen ersichtlich ist.

Die folgenden Übersichten zeigen, wie man den Syntheseverlauf bei gleichen Katalysatoren durch Änderung der Synthesebedingungen beeinflussen kann. Tafel 7 zeigt den Einfluss der Druckerhöhung. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Stellen war der Umsatz bei normalem Druck erheblich geringer als bei erhöhtem Druck. Wir mussten, um annähernd die gleiche Ausbeute wie bei erhöhtem Druck und 75% CO-Umsatz zu erreichen bei normalem Druck bis zu einem CO-Umsatz von 95% gehen. Es ist klar, dass unter diesen Umständen die Verflüssigung entsprechend schlechter ist. Bei gleichem CO-Umsatz stieg die Ausbeute mit steigendem Druck bis zu 10 atü an und war bei 20 atü nicht mehr merklich grösser. In bereits bekannter Weise wird die Siedelage mit steigendem Druck drrart verschoben, dass weniger Benzin und

mehr Paraffin gebildet wird. Der Sättigungsgrad wird durch die Druckerhöhung nicht merklich beeinflusst.

Tafel 8 zeigt den Einfluss der Fahrweise und Gaszusammensetzung. Unter Fahrweise ist die Gasführung wie z.B. die Strömungsgeschwindigkeit usw. zu verstehen. Je mehr Kohlenoxyd und je weniger Wasserstoff im Ausgangsgas enthalten sind, umso weniger Benzin und umso mehr Paraffin wurden erhalten. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem Kohlenoxydgehalt auch die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wir haben gefunden, dass auch bei den Eisenkatalysatoren die Verdünnung des Gases und die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gleich sinnig wirken, und zwar derart, dass die Benzin-Ausbeute und der Olefin-Gehalt zunehmen, während die Paraffinbildung geringer wird, wie Tafel 9 im einzelnen zeigt.

Aus den oben geschilderten einzelnen Beispielen geht hervor, dass man die Siedelage und den Sättigungsgrad der flüssigen Produkte durch eine ganze Reihe verschiedener Massnahmen beeinflussen kann. Wenn man nun diese Möglichkeiten alle gleichzeitig ausnutzt, d.h. also sowohl den Katalysator als auch die Betriebsweise optimal einstellt, so erreicht man mühelos wahlweise höchste Benzin- bzw. Paraffin-Ausbeuten, sowie höchste Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hierfür zeigt Tafel 10 einige Beispiele. Wir erhielten z.B. bei der ersten Arbeitsweise 81% Benzin und 6% Paraffin. Dabei enthielt das Benzin 70% Schwefelsäure-Lösliches und ergab eine Oktanzahl von 69 bzw. gebleit 81 (bis 200° siedend). Bei der dritten Arbeitsweise erhielten wir umgekehrt nur 14% Benzin und eine Paraffin-Ausbeute von 64%.

Man hat bisher eine Verbesserung der Oktanzahl der Primärprodukte ausschliesslich durch Erhöhung des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen erreichen können. Es ist aber bekannt, dass es noch eine weitere Möglichkeit dazu gibt, nämlich die primäre Erzeugung von stärker verzweigten Kohlenwasserstoffen. Wir haben Versuche nach dieser Richtung hin unternommen und hierfür besondere Katalysatoren entwickelt. Die 2. Spalte der Tafel 10 zeigt Ergebnisse, welche mit einem derartigen Katalysator (D) erhalten wurden. Obgleich der Olefingehalt des Benzins geringer erhalten wurden. Obgleich der Olefingehalt des Benzins geringer ist, als der des oben genannten, so liegt seine Oktanzahl erheblich höher nämlich bei 72 (bis 200° siedend!). Hieraus geht hervor, dass uns die vermehrte Bildung von Iso-Kohlenwasserstoffen

gelungen ist, wie auch durch die Siedeanalyse mittels Feinfraktion bestätigt werden konnte.

Tafel 11 gibt Zahlenbeispiele für die oben schon näher erläuterte Verschiebung des CO-H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnisses. Wie man sieht, ist es uns mit 7 Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung (B), jedoch bei etwas verschiedener Herstellungsweise, gelungen, das Verbrauchsverhältnis in verhältnismässig engen Abstufungen über einen weiten Bereich willkürlich, unter sonst gleichen Synthese-Bedingungen zu verändern. Würden ausserdem noch die Synthese-Bedingungen verändert, so konnte das Verbrauchsverhältnis noch weiter verschoben werden. Aus der Aufstellung ist weiter ersichtlich, dass mit zunehmendem Kohlenoxydverbrauch der Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zunimmt. Ferner ist aus Tafel 11 zu entnehmen, dass die max. Paraffinausbeute dann erhalten wurde, wenn das Aufarbeitungsverhältnis das gleiche war wie das Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis im Ausgangsgas.

Tafel 12 gibt nun für einen halbtechnisch durchgeführten Versuch, nämlich für die Paraffin-Synthese aus Wassergas, alle wesentlichen Zahlenangaben. Bemerkenswert ist die geringe Methanbildung von 7% bei einer Ausbeute von 145 g/Nm<sup>3</sup>-Nutzgas. Die erzielte Paraffinausbeute betrug 64%.

Tafel 13 zeigt eine Gegenüberstellung der günstigsten Einzelergebnisse, welche nach dem heutigem Stande mit Eisen- bzw. mit Kobaltkatalysatoren erzielt werden können. Hieraus geht hervor, dass die Eisenkatalysatoren die Leistung der Kobaltkatalysatoren nicht nur schon erreicht, sondern sogar übertroffen haben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Entwicklung der Eisenkatalysatoren keineswegs abgeschlossen, sondern noch durchaus im Flusse ist. Es sind daher mit Sicherheit noch weitere Verbesserungen zu erwarten.

Bemerkung:

431

1

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Art

Grundsätzlich verschiedene Herstellungs-Arten und Zusammensetzungen. Gleiche Synthesebedingungen :

20 atü, Wassergas, 245°, Fahrweise I.

Kator	Siedelage der fl. Produkte in Gew. % :			
	Benzin -200°	Schweröl 200-320°	Weichparaffin 320-460°	Hartparaffin > 460°
A	58,5 %	24 %	14 %	3,5 %
B	20,5 %	13 %	16,5 %	50 %

Bemerkung:

2.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Metalldichte

Kator B, Wassergas, 20 atü, Fahrweise I.

Metall-Dichte		hoch	mittel	niedrig
CO-Umsatz		80	75	75
Ausbeute, gr/Nm <sup>3</sup> N Gas		143	140	115
Gasol Gew.% der Ausb.		10	17	24
Olefine Siedelage	Benzin Gew.% d.fl.Prod.	16	27	26
	Öl "	18	17	21
	Paraffin "	66	56	53
Olefine	Benzin Vol.%	64	65	72
	Öl "	56	54	69

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	433
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

3.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Aenderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Herstellung Var. I

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Kator-Zusammensetzung.

Kator	B 1	B 2	B 3	
Temp.	220°	230°	240°	
CO-Umsatz %	75	77	76	
% CO als CH <sub>4</sub>	14	7	6	
% CO " CO <sub>2</sub>	35	27	25	
Siedelage Ausbeute	Gasol gr/nm <sup>3</sup>	23	11	13
	fl. Prod.	85	130	127
Siedelage	Benzin Gew.%	45	16	22
	Öl "	20	18	22
	Paraffin	35	66	56
Olefine	Benzin Vol.%	69	64	63
	Öl "	63	56	55

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto R o e l e n Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	Maßstab 1:
	Bemerkung:	

434

4.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Herstellung; Var. II

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Katorzusammensetzung.

Kator :	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	
CO-Umsatz	80	75	75	80	80	
Gasol Gew.% der Ausb.	10	16	25	25	20	
Siedelage	Benzin Gew.% der fl. Prod.	16	22	33	45	25
	Öl "	18	22	23	20	20
	Paraffin "	66	56	44	35	55
Olefine	Benzin Vol.%	64	63	65	69	79
	Öl "	56	55	54	63	75

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto R o e l e n Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	435
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

5.

Kohlenwasserstoff-Synthese mittels Eisen-Katalysatoren

Anderung des Synthese-Verlaufs mittels der Kator-Herstellung Var.III

20 atü Wassergas, Fahrweise I; gleiche Kator-Zusammensetzung

Kator	B 9	B 10	B 11	
CO-Umsatz	75	75	80	
Siede- lage	Benzin Gew. %	52	45	16
	Öl "	26	28	18
	Paraffin "	22	27	66
Olefine	Benzin Vol. %	52	54	64
	Öl "	46	48	56

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto R o e l e n Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	436
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

6.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Variation IV der Kator-Herstellung, halbttech. durchgeführt

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Katorzusammensetzung

Kator :		B 12	B 13
CO-Umsatz		75	75
Siedelage	Benzin Gew. %	23	17
	Öl "	16	16
	Paraffin "	61	67
Olefine	Benzin Vol. %	58	79
	Öl "	49	81

Bemerkung:

7.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Änderung des Syntheseverlaufes durch Druckhöhe

Wassergas, gleicher Kator und gleiche Fahrweise

Druck atü	ND	3	5	10	20	
CO-Umsatz	95	75	70	75	75	
Ausbeute g/Nm <sup>3</sup>	90	98	86	118	120	
Siede- lage	Benzin Gew. %	57	32	30	25	22
	Öl "	24	30	25	20	22
	Paraffin "	19	38	45	55	56
Olefine	Benzin Vol. %	68	64	63	62	63
	Öl "	41	48	49	47	46

Bemerkung:

438

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Betriebsweise Var.I.

20 atü, 245°, gleicher Kator, Fahrweise und Zusammensetzung versch.

Fahrweise	I.			II.	
	Synthesegas	Wassergas	COreiches Gas	Wassergas	COreiches Gas
Gasart: %CO	26,3	38,0	50,9	38,0	50,9
%H <sub>2</sub>	52,6	48,9	38,1	48,9	38,1
CO-Umsatz	70	70	60	75	62
Siedelage Benzin-Gew. % Oel " " " " " "	38	25	20	43	20
	20	24	30	20	13
	42	51	50	37	67
Olefine Benzin Vol. % Oel " " " " " "	77	79	86	65	80
	68	76	82	56	74

Bemerkung:

439

9.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Betriebsweise Var. II.

20 atü, CO-reiches Gas mit 51% CO, 38% H<sub>2</sub>; 245-250°; gleicher Kator.

Gas-Verdünnung Strömungsgeschwindigkeit		} zunehmend →			
		Ausbeute g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas	125	85	95
Siedelage	Gasöl Gewinnung % der Ausbeute	13	13	12	15
	Benzin Gew.% d.fl. Prod.	20	20	20	40
	Öl " "	13	30	40	38
	Paraffin " "	67	50	40	22
Olefine	Benzin Vol.%	80	86	88	87
	Öl " %	74	82	81	82

Bemerkung:

440

10.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Gleichzeitige Änderung des Kators u. der Betriebsweise.

Kator	C	D	E
Druck atü	10	15	20
Gasart	Wassergas	Wassergas	CO reiches Gas
% CO	39	39	50
% H <sub>2</sub>	48	48	38
Benzin Gew. %	81	39	14
Öel " %	13	31	22
Paraffin " %	6	30	64
Benzin Vol. %	70	67	80
Öel " %	65	58	73
Oktanzahl (Primärbenzin bis 200°C)	69 81 gebleit	72	

Bemerkung:

441

11.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Verschiebung des CO/H<sub>2</sub> - Verbrauchs-Verhältnisses.

Kator	B 9	B 10	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	C	
Gasart	← Wassergas →							CO 50.9% H <sub>2</sub> 38.1%	
Druck atü	← 20 →							20	
Fahrweise	← I →							II	
Verbr. Verhältnis	1.38	1.31	1.23	1.17	1.05	0.97	0.88	0.71 (bis 0,6)	
Siedelage 100 : x H <sub>2</sub>	Benzin	52	45	16	22	33	45	25	20
	Oel	26	28	18	22	23	20	20	13
	Paraffin	22	27	66	56	44	35	55	67
Olefine	Benzin	52	54	64	63	65	69	79	80
	Oel	46	48	56	55	54	63	75	74

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	Maßstab 1:
	Bemerkung:	442

12.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Paraffinsynthese aus Wassergas.

Kator: B 4  
 Gas : Wassergas mit 38% CO und 48% H<sub>2</sub> (1 : 1,26)  
 Druck: 15 atü  
 Temp.: 230°

Kontraktion ..... 60 %  
 CO - Umsatz ..... 80,0%  
 CO als CO<sub>2</sub> ..... 25,6%  
 CO als CH<sub>4</sub> ..... 7,0%  
 CO - Verfl.grad ..... 67,4%  
 H<sub>2</sub> - Umsatz ..... 80,0%  
 CO + H<sub>2</sub> - Umsatz ..... 80,0%  
 Verbrauchsverh. CO : H<sub>2</sub> ..... 1 : 1,24

	Ausbeute in g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas:		
	I. Stufe experimentell	II. Stufe berechnet	I.+ II. Stufe berechnet
Gasol	10	3	13
fl. Produkte	135	20	155
	145	23	168

Siedelage: Benzin - 200° 16 Gew. %, ca. 70% Olefin  
 Oel 200 - 320° 20 " " " " "  
 Weichparaffin 320 - 460° 22 " " } 64%  
 Hartparaffin >460° 42 " " }

<b>Ruhrchemie</b> Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
		Maßstab 1:
Bemerkung:		<b>443</b>

13.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Vergleich der günstigsten Einzelergebnisse mit Fe- bzw. Co-Kat.

Katoren	Fe	Co
Ausbeute g/Nm <sup>3</sup> I. St.	145	130
" " I.+II. St.	168	155
Siedelage:		
Benzin - 200°C Gew. %	80	60
Oel - 200 - 320°C Gew. %	40	30
Paraffin > 320°C " "	70	70
Olefine:		
Benzin Vol. %	90	65
Oel " "	82	55
Oktanzahl (Primärbenzin bis 200°C)	72	57 - 65

Martin: Nach den gehörten Referaten erscheint die Eisenkontakt-Synthese sicher recht aussichtsreich. Aber auch die Kobaltkontakt-Synthese ist in ihrer Weiterentwicklung noch nicht abgeschlossen und erst ein Vergleich von Ergebnissen aus Großbetrieben wird zeigen, ob technisch und wirtschaftlich ein namhafter Unterschied zwischen beiden Synthesetypen besteht. Da aber Kobalt ein für die meisten Länder devisengebundenes Metall ist, so wird diese Tatsache oft ausschlaggebend für die Wahl der Syntheseart sein.

Zur Zeit ist bei der Ruhrchemie A.G. ein größerer Ofen in Bau, dessen Betriebsergebnisse abzuwarten sind. Auf die Anfrage, ob noch an anderen Stellen über Eisenkontakte gearbeitet wurde, referieren Meyer und Sauter über die Versuche in Schwarzheide wie folgt:

Die Versuche sind mit Eisenkatalysatoren auf Träger-substanzen hauptsächlich mit Wassergas und mit einem Sy-Gas mit 62 % CO und 38 % Wasserstoff durchgeführt. Es gelang, Wassergas ideal aufzuarbeiten und dabei rd. 135 g fl. Produkte (ohne Kontaktparaffin) über 3 Monate Laufzeit zu erzielen. Die Produkte zeigen folgende Zusammensetzung:

Benzinanteile bis 160°	54 %
Schwerölanteil " 320°	19 %
Paraffinanteil über 320°	27 %

Auch bei Verwendung eines Gases mit 62 % CO und 38 % Wasserstoff wurde wie bei Wassergas hauptsächlich Benzin gewonnen. Die Olefingehalte der Produkte sind bei beiden Gasarten nicht stark verschieden.

Eine Vorbehandlung (Formierung der Kontakte) ist notwendig, wie auch in Kleinversuchen bei 8 Monaten Betriebszeit Zwischenoxydationen durchgeführt wurden. Eine Kohlenstoffabscheidung, die Schwierigkeiten bei der Durchführung der Versuche bereitet hätte, wurde nicht beobachtet; dieses dürfte auf die besondere Anfahrweise zurückzuführen sein. Die

Inbetriebnahme erfolgt hierbei mit 10 % der normalen Gasbeaufschlagung bei der Reaktionstemperatur. Erst nach 3 - 4 Tagen wird langsam auf volle Gasbelastung gegangen. Von Anbeginn an wurden hohe CO-Umsätze beobachtet. Auch hier wurden sauerstoffhaltige Produkte erhalten, die vor allem an Hand von Dichteschwankungen im Siedebereich 175, 200 und 220° bei den Feindestillationen festgestellt wurden. Dieses trifft hauptsächlich für das Arbeiten mit CO-reicherem Gas zu, während beim Arbeiten mit Wassergas der Sauerstoffgehalt geringer ist, sodaß keine Dichteschwankungen festzustellen sind. Dagegen wurde eine Erhöhung der Bildung von Iso-Paraffinen hierbei festgestellt.

Werden die Eisenkontakte mit CO-reicherem Gasen betrieben, so zeigen sie einen ausserordentlich konstanten Reaktionsverlauf. Bei dem CO-Umsatz von 78 % wurde 6,3 % Methan und 41 % Kohlensäure gebildet. Auf 90 % CO-Umsatz umgerechnet, werden hier 145 g fl. Produkte pro m<sup>3</sup> Idealgas gewonnen. Der Benzinanteil beträgt 74 % des Gesamtproduktes, die Oktanzahlen betragen im Benzin bis 160° 75, bis 180° 65. Diese Werte wurden mit gelaugtem und gewaschenem Produkt erhalten. Das Gasol weist rd. 70 % Olefine auf.

Martin stellt fest, daß bei den hier vorgetragenen Arbeiten ungefähr die gleichen Ergebnisse erhalten wurden. Seines Erachtens muss dem Sauerstoffgehalt der Produkte eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da einmal der Literheizwert der Produkte hierdurch stark herabgesetzt wird und zum anderen die Oktanzahlen stark beeinflusst werden. Das Paraffin hat höhere Jodzahlen als das im Kobalt-Kontakt gewonnene. Die Cetenzahl der Dieselölfraktion ist befriedigend.

Kölbel hat in dem an seinem Kontakt gewonnenen Benzin 7 % sauerstoffhaltige Produkte festgestellt.

Tönnis fragt an, ob die Empfindlichkeit der Eisenkontakte auf Gasverunreinigungen eine andere sei als bei Kobaltkontakten.

Roelen erklärt hierzu, daß beim Arbeiten mit normalem feingereinigtem Wassergas und den darin enthaltenen 0,2 - 0,3 g Schwefel pro 100 m<sup>3</sup> keine größere Empfindlichkeit festgestellt wurde. Er weist darauf hin, daß bei noch **höheren** Reaktionstemperaturen bei Eisenkontakten etwa gebildetes Eisensulfid wieder zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann, sodaß selbst ein ungereinigtes Gas zur Umsetzung gebracht werden könnte.

Kölbel hat eher eine erhöhte Giftfestigkeit bei Eisenkontakten festgestellt, doch liegen hierüber noch keine zahlenmässigen Unterlagen vor.

Roelen erklärt zur Natur der Produkte, daß nach seinen bisherigen Untersuchungen die C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe Paraffine mit gerader Kohlenstoffkette und die C<sub>7</sub> und höheren Kohlenwasserstoffe verzweigte Kohlenstoffketten aufweisen.

Kölbel fragt an, ob bei der Ruhrchemie auch nur Einstoff-Kontakte untersucht wurden.

Roelen: Zum Eisen werden geringe Zusätze billiger mineralischer Stoffe verwendet.

Kost regt an, daß ein Erfahrungsaustausch der einzelnen die Eisenkontakte bearbeitenden Herren stattfindet, bei dem sämtliche Versuche durchgesprochen und auch weitere Arbeitsrichtungen festgelegt werden sollen.

Martin hat einen solchen Austausch auch schon in's Auge gefasst, doch glaubt er, daß hierfür der richtige Zeitpunkt noch nicht gekommen sei, da bei einem unbeeinflussten getrennten Arbeiten der einzelnen Werke vielseitigere Ergebnisse zu erwarten sind. Sobald sich aber die Zweckmässigkeit oder Notwendigkeit ergibt, so könnte ein solcher Erfahrungsaustausch alsbald aufgenommen werden.

Hochschwender schliesst sich dieser Meinung an.

Kranepuhl betont, daß d/s Reichsamt vielleicht in nächster Zeit feste Unterlagen über die technische Durchführbarkeit der Synthese an Eisenkontakten anfordern wird, da vor

allem das Projekt Falkenau und andere Vorhaben wieder in den Vordergrund rücken.

6. Referat Dr. Grimme, Rheinpreussen,

7. Referat Dr. Weingärtner, Brabag.