

7. Referat: Dr. Meyer, Brabag-SchwarzheideEntwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der EisenkontakteEinleitung.

Als wir Anfang 1940 die Untersuchungen über die Entwicklung von Eisen-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aufnahmen, stellten wir uns die Aufgabe, Eisenkontakte aufzufinden, mit deren Hilfe man je nach Wahl des Katalysators die Synthese in beliebiger Richtung lenken konnte. Darüberhinaus war es unser Bestreben, Eisenkontakte zu entwickeln, die es möglich machten, mit einem bestimmten Kontakt unter bestimmten Vorbehandlungs- bzw. Anfahrtsbedingungen entweder überwiegend Benzin oder Paraffin zu produzieren.

Mit Kobaltkontakten ist es meines Wissens bisher noch nicht gelungen, unter gegebenen Druckverhältnissen den Syntheseverlauf in Bezug auf die Siedelage der Produkte wahlweise entscheidend zu lenken. Bei der Normaldrucksynthese mit Kobaltkontakten tritt die Benzinbildung in den Vordergrund, während die Bildung von Paraffinkohlenwasserstoffen nur untergeordneter Natur ist. Bei der Mitteldrucksynthese mit Kobaltkontakten ist die Paraffinbildung mehr vorherrschend und die Möglichkeiten einer Reaktionslenkung nach der Benzinseite sind verhältnismässig eng begrenzt.

Da das Eisen hinsichtlich seiner Hydrierungsfähigkeit in der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel an letzter Stelle steht und deswegen auch höhere Reaktionstemperaturen benötigt, so war vielleicht zu erwarten, dass man mit Eisen in erhöhter Masse die Richtung der Synthese bestimmen kann, sofern es gelingen würde, das Hydrierungsvermögen des Eisens durch bestimmte Massnahmen nach der positiven oder negativen Seite zu beeinflussen und damit auch das Polymerisationsvermögen mal mehr und mal weniger in Erscheinung treten zu lassen. Natürlich ist es möglich, durch Temperaturerhöhung die Hydrierungsgeschwindigkeit

keit von Katalysatoren zu erhöhen, denn bekanntlich nimmt die Bildung von Methan, das das Endprodukt einer vollständigen Hydrierung des Carbidkohlenstoffs darstellt, mit zunehmender Reaktionstemperatur zu. Gleichzeitig erfolgt damit eine zunehmende Bildung von leichtsiedenden Produkten auf Kosten der höher siedenden Anteile. Eine derartige Reaktionslenkung durch Temperaturerhöhung ist jedoch nur in beschränktem Masse anwendbar, da erstens die unerwünschte Methanbildung begünstigt wird und zweitens, was noch viel wichtiger ist, die Gefahr des Kohlenoxydzerfalls unter Bildung von elementarem Kohlenstoff besteht.

Nun hat sich zwar beim Eisen gezeigt, dass man im Vergleich zum Kobalt in einem weit grösseren Temperaturintervall noch mit guten Ausbeuten arbeiten kann, d.h. also, dass die Methanbildung beim Eisen mit steigender Temperatur nur sehr langsam zunimmt im Gegensatz zu Kobalt. Die Möglichkeit einer Abscheidung von elementarem Kohlenstoff ist jedoch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beim Eisen ebenso wie beim Kobalt gegeben.

Die Massnahmen zur Beeinflussung der Hydrierungsfähigkeit des Eisens durften demnach nicht mit einer Erhöhung der Versuchstemperatur verbunden sein. Vielmehr musste der Eisenkontakt in einen Zustand überführt werden, dass bei gleicher Versuchstemperatur entweder die Benzin- oder die Paraffinbildung begünstigt wird.

Wie ich nachher näher ausführen werde, ist uns dies gelungen. Ich möchte gleich bemerken, dass es sich hier nicht um eine mehr oder weniger hohe Alkalisierung eines Eisenkontaktes handelt - dieser Weg ist auch gangbar-, auch nicht um verschiedene Herstellungsmethoden eines Kontaktes von sonst gleicher Zusammensetzung. Vielmehr handelt es sich hier um eine reine Gasvorbehandlung eines bestimmten Kontaktes, wodurch die Paraffinbildung begünstigt wird, während der nicht vorbehandelte Kontakt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nur etwa die Hälfte der Paraffinausbeute liefert zu Gunsten der niedrigsiedenden Produkte. Die Synthesebedingungen sowie die Sy-Gaszusammensetzung waren in beiden Fällen gleich.

Diese Methode der Vorbehandlung, die nur auf Kontakte von bestimmter Zusammensetzung und Herstellungsart anspricht, hat im Vergleich zu den anderen Möglichkeiten der Reaktionslenkung den Vorteil, dass man mit dem gleichen Kontakt unter gleichen Synthesebedingungen (Temperatur, Druck, Sy-Gas-Zusammensetzung) entweder die Benzinbildung oder die Paraffinbildung begünstigen kann. Die Umstellung dieses Kontaktes auf Paraffinbildung kann beispielsweise auch noch vorgenommen werden, wenn der Kontakt schon längere Zeit ohne Vorbehandlung unter Bildung von vornehmlich leichter siedenden Produkten in Betrieb war.

Es ist uns weiterhin gelungen, verschiedene Katalysator-Typen zu entwickeln, die sich entweder für die Benzin- oder für die Paraffinproduktion eignen.

Unter Verwendung eines eisenhaltigen Abfallproduktes war es möglich, ein besonders olefinreiches Benzin herzustellen, das unverbleit eine Oktanzahl von 82 und verbleit ( $0,5 \text{ cm}^3$  Bleitetraäthyl/l) eine solche von 91 aufwies.

In letzter Zeit wurde festgestellt, dass man die Olefinbildung, besonders auch im Siedebereich  $175 - 320^\circ$ , durch bestimmte Anfahrtsbedingungen erheblich erhöhen kann, ohne dass eine Änderung der Synthesebedingungen oder Alkalizusätze zum Kontakt erforderlich sind.

#### Eigene Ergebnisse.

Ich komme nun zu unseren Versuchsergebnissen im einzelnen.

Das Verhalten von Eisenkontakten bei Normaldruck soll hier nicht erörtert werden, da die Ausbeuten bei Normaldruck niedriger sind und vor allem die Lebensdauer noch zu wünschen übrig lässt. Wir haben zwar auch bei Normaldruck einstufig bis zu  $90 \text{ g flüss. Prod./Nm}^3$  Nutzgas erhalten, jedoch nur über verhältnismässig kurze Laufzeiten.

Das unterschiedliche Verhalten von Eisenkontakten bei Normaldruck im Vergleich zu Mitteldruck, ist auch nach unserer Ansicht auf den zu geringen  $\text{H}_2$ -Partialdruck bei Normaldruck zurückzuführen, zumal, wenn man mit CO-reichem Sy-Gas arbeitet.

Dadurch wird das an und für sich schon schlechte Hydrierungsvermögen des Eisens weiter herabgesetzt und der Abbau des Carbidkohlenstoffs kann nicht mehr mit der Carbidbildungsgeschwindigkeit Schritt halten. Beim Kobalt ist festgestellt worden, dass während der Synthese stets nur ein Bruchteil des zur Verfügung stehenden metallischen Kobalts als Kobaltcarbid vorliegt. Man kann sich daher vorstellen, dass bei abnehmender Hydrierungsgeschwindigkeit die erhöhte Carbidbildungsgeschwindigkeit die Wirksamkeit des Kontaktes lahmlegt.

Hinzu kommt noch die Möglichkeit, dass bei Normaldruck das Hydrierungsvermögen des Eisens so zurückgedrängt wird, dass die Bildung von Diolefinen begünstigt wird und damit die Gelegenheit zur Harzbildung und Schädigung der Kontaktfläche gegeben ist. So sind auch häufig beim Arbeiten mit Eisenkontakten unter Normaldruck harzartige Zersetzungsprodukte im Kontaktrohr beobachtet worden.

#### Kontakte:

Im Laufe unserer Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich die verschiedenartigsten Eisenkontakte für die Mitteldrucksynthese eignen und dass vor allen Dingen die Lebensdauer ausserordentlich gut ist.

Bei einer Gasbeaufschlagung, die der Synthese mit Co-Kontakten entspricht (stündlich 1000 cbm/Ofen), waren die Ausbeuten teilweise besser als die bisher mit Co-Kontakten erzielbaren.

Wie schon eingangs erwähnt, ist bei Eisenkontakten der Temperaturbereich, in welchem man noch gute Ausbeuten erhalten kann, weit grösser als bei Kobaltkontakten.

Besonders wichtig ist die Tatsache, dass man den mengenmässigen Anfall von Paraffin, Benzin und Gasol durch Wahl des Katalysators in weiten Grenzen bestimmen kann und dass darüberhinaus mit einem Kontakt die Richtung des Syntheseverlaufs weitgehendst gelenkt werden kann. Auch die Qualität der anfallenden Produkte lässt sich durch eine einfache Vorbehandlungs-massnahme günstig beeinflussen.

Wir haben weiterhin gefunden, dass Metall- oder Metalloxydzusätze in 2 oder 3 Stoffkontakten unter Mitteldruck nicht die Bedeutung haben wie bei der Verwendung unter Normaldruck. Aktivierungszusätze, die beim Kobalt die Wirksamkeit entscheidend beeinflussen, waren beim Eisen praktisch wirkungslos. Mit anderen Worten, man kann mit Eisen-Einstoffkontakten, die ausser Eisen nur noch eine bestimmte Menge Alkali enthalten, unter bestimmten Herstellungsbedingungen und richtiger Anfahrt ebenso hohe Ausbeuten wie mit 3-Stoffkontakten erhalten. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass allgemein Metall- bzw. Metalloxydzusätze auf Eisen keine Wirkung ausüben. Mit Hilfe von Zusätzen kann man die Synthese nach der Benzin- oder Paraffinseite lenken. Besonders ausgeprägt ist der Einfluss der Kieselgur, die eine offensichtliche Verschiebung der Produkte nach der leichtsiedenden Seite, insbesondere Benzin bewirkt. Man ist aber trotzdem auch bei kieselgureichen Kontakten beispielsweise von der Zusammensetzung 1 Fe : 2 Gur (Gewichtsverhältnis) in der Lage, durch spezielle Zusätze die Benzinbildung zu Gunsten der Paraffinbildung herabzudrücken.

Allgemein kann gesagt werden, dass Kontakte mit hoher Eisendichte, also ohne Träger, dazu berufen sind, die Mitteldrucksynthese nach der Paraffinseite zu lenken, während trägerhaltige, speziell gurhaltige Kontakte mehr die Neigung besitzen, leichtsiedende Produkte zu bilden, auch wenn sie größere Mengen Alkali enthalten.

Bei trägerfreien Eisenkontakten spielen Alkaligehalt, Vorbehandlung und Anfahrt des Kontaktes eine ausschlaggebende Rolle hinsichtlich der Reaktionslenkung.

Die Herstellung unserer Kontakte erfolgte fast ausschliesslich durch Fällung; Nitratzersetzungskontakte brachten nicht so gute Erfolge, insbesondere bezüglich der Dauerwirkung. Als Ausgangsprodukt benutzten wir techn. Eisen, das in Salpetersäure oder anderen Säuren gelöst und anschliessend mit Soda oder anderen Fällungsmitteln gefällt wurde.

M<sub>1</sub>- und M<sub>2</sub>-Kontakt.

Aus der grossen Anzahl von untersuchten Eisenkontakten haben

wir besonders auch mit 2 kupferhaltigen Kontakten gute Erfolge erzielt. Mit diesen Kontakten, die wir mit  $M_1$  und  $M_2$  bezeichnet haben, war es möglich, mit Hilfe einer thermischen Vorbehandlung unter sonst gleichen Synthesebedingungen die Bildung von Benzinkohlenwasserstoffen stark nach der Paraffinseite zu verschieben. Der  $M_2$ -Kontakt unterscheidet sich von dem  $M_1$ -Kontakt dadurch, dass er ausser Eisen und Kupfer noch einen dritten Stoff enthält, der die Kornfestigkeit des Kontaktes ganz bedeutend erhöhte. Beide Kontakte enthielten noch eine sehr geringe Menge Alkali.

#### Einfluss der thermischen Vorbehandlung.

Werden diese Kontakte, zweckmässig nach einer 1-tägigen Anfahrt bei Normaldruck, anschliessend bei Mitteldruck mit CO-reichem Synthesegas betrieben, so erhält man bei Temperaturen, die zwischen 220 und 250° C liegen, gute Ausbeuten an leichtersiedenden Produkten, während die Paraffinausbeute nur bis zu 30 % der flüssigen Produkte beträgt.

Nach einer thermischen Vorbehandlung der Kontakte, die bei erhöhter Temperatur in den üblichen Reduktionströgen vorgenommen werden kann, jedoch nicht mit Wasserstoff, sondern mit Luft erfolgen muss, werden unter sonst gleichen Anfahrts- und Synthesebedingungen bis zu 60 % der Ausbeute an Paraffin erhalten, während die Benzinbildung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ausser dieser Reaktionslenkung mit Hilfe der thermischen Behandlung in Richtung der Paraffinbildung kommt noch ein weiterer Vorteil hinzu: Die Methanbildung wird weitgehendst herabgedrückt, so dass hohe Verflüssigungsgrade erreicht werden. Die vorteilhafte Wirkung der thermischen Vorbehandlung konnte auch durch kleintechnische Versuche bestätigt werden.

Im Laufe der Betriebszeit geht der Paraffinanteil allmählich zu Gunsten der Benzinbildung zurück. Durch Extraktion bzw. erneute thermische Behandlung kann dann der Grad der ursprünglichen Paraffinbildung nicht mehr vollständig wieder hergestellt werden. Dies ist jedoch nach einer erneuten Imprägnierung mit geringen Mengen Alkali möglich.

### Anfahrt der Kontakte.

Wie schon erwähnt, wird bei einer Normaldruckanfahrt mit Sy-Gas die beste Wirkung erzielt. Bei sofortiger Inbetriebnahme bei Mitteldruck sind längere Anfahrtszeiten erforderlich; ausserdem wird durch diese Anfahrtsweise die Gasolbildung begünstigt. Bei anderen kupferfreien Kontakttypen hat sich inzwischen ergeben, dass bei der Druckanfahrt die Qualität der Produkte verbessert werden kann.

Eine vorherige Reduktion des  $M_1$ - und  $M_2$ -Kontaktes mit Wasserstoff bringt keine Vorteile.

### Sy-Gas-Zusammensetzung.

Für die Mitteldruckversuche mit Eisenkontakten verwandten wir CO-reiches Gas vom Verhältnis etwa 1,6 - 1,7 CO :  $1H_2$ , da die meisten unserer entwickelten Eisenkontakte ein entsprechendes CO/ $H_2$ -Verbrauchsverhältnis aufweisen. Es sind zwar auch bei uns Eisen-Mischkontakte hergestellt worden, die Wassergas ideal aufarbeiten: Die Wasserbildung ist mit unseren  $M_1$ - und  $M_2$ -Kontakten gering; bei Verwendung vonkieselgurhaltigen und insbesondere auch alkalifreien Kontakten kann die Reaktion zum erheblichen Teil unter Wasserbildung erfolgen, so dass auch CO-armes Sy-Gas bzw. Wassergas benutzt werden kann.

### Ausbeuten und Lebensdauer.

Im kleintechnischen Versuch konnten mit dem  $M_2$ -Kontakt bis zu 180 g flüss. Produkte einschl. Gasol/ $Nm^3$  umgesetztes Nutzgas erhalten werden bei einem CO-Umsatz von ca. 75 - 85 Vol.%. Die durchschnittliche Ausbeute über eine Laufzeit von 3 Monaten, während welcher Zeit keinerlei Regeneration stattfand, betrug bei einem CO-Umsatz von 84 % 143 g flüss. Produkte einschl. Gasol/ $Nm^3$  Nutzgas (davon 31 g Gasol); bezogen auf 100 %igen Umsatz 170 g ohne Berücksichtigung der Verluste sowie des Kontaktparaffins.

Ein anderer kleintechnischer Versuch mit dem  $M_2$ -Kontakt war 7 Monate in Betrieb und wurde während dieser Zeit nur 2 mal extrahiert und nach der 2. Extraktion im Ofen oxydiert. In der 3. Betriebsperiode liefert dieser Kontakt nach 6 Monaten Gesamt-

laufzeit einstufig bei einem CO-Umsatz von 85,5 Vol.% immer noch 180 g flüss. Produkte einschl. Gasol/ $\text{Nm}^3$  umgesetztes Nutzgas. Die Ausbeuten und auch die Lebensdauer des  $\text{M}_2$ -Kontaktes sind also ausgezeichnet.

#### Einfluss der Temperaturerhöhung.

Nach 7 Monaten betrug die Ofentemperatur des zuletzt erwähnten kleintechnischen Versuchs  $253^\circ \text{C}$ . Eine vorübergehende Erhöhung der Ofentemperatur auf  $295^\circ$  während 2 Tage liess den CO-Umsatz auf ca. 98 % ansteigen. Die Gesamtausbeute einschl. Gasol blieb praktisch unverändert, denn die Methanbildung war nur unwesentlich gestiegen. Die Gasol- ausbeute hatte sich auf Kosten der flüssigen Produkte um  $20 \text{ g/Nm}^3$  umgesetztes Nutzgas vermehrt; ausserdem war eine Verschiebung der flüssigen Produkte von der Paraffin- nach der Benzinsseite eingetreten.

Es konnte noch festgestellt werden, dass die Temperaturerhöhung den Kontakt nicht geschädigt hatte. Nach Herabsetzung der Temperatur auf  $253^\circ$  wurden wieder der ursprüngliche CO-Umsatz und die früheren Ausbeuten erreicht. Eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff im Kontakt war nicht festzustellen.

Der Kontakt hatte nach der Laufzeit von 7 Monaten trotz der zwischendurch erfolgten Oxydation seine Form vollständig behalten.

#### Qualität des mit $\text{M}_2$ -Kontakt hergestellten Benzins.

Das bei diesen kleintechnischen Versuchen mit dem  $\text{M}_2$ -Kontakt angefallene stabilisierte Benzin (bis  $160^\circ \text{C}$ ) hatte die Oktanzahl 73; das Benzin enthielt 56 Vol.% Olefine.

#### Einfluss des Druckes.

Es wurde festgestellt, dass zwischen 10 - 15 atü ein Optimum der Wirksamkeit erreicht wird. Mit steigendem Druck vermehrt sich der Paraffinanteil; zwischen 15 - 20 atü trat jedoch keine Vermehrung der Paraffinausbeute mehr ein, sondern lediglich eine geringe Erhöhung des CO-Umsatzes.

Abschliessend kann gesagt werden, dass sich der  $\text{M}_2$ -Kontakt sowohl für die Benzin- als auch die Paraffinproduktion eignet und bei

hohen Ausbeuten eine gute Lebensdauer aufweist.

### M<sub>3</sub>-Kontakt (Paraffinkontakt).

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir gefunden, dass auch Eisen allein ohne sonstige Aktivatoren ausgezeichnete katalytische Eigenschaften bei Mitteldruck besitzen kann. So eignet sich unser M<sub>3</sub>-Kontakt, dessen Herstellung sehr einfach ist, besonders zur Herstellung von Paraffin. Der M<sub>3</sub>-Kontakt enthält ausser Eisen nur noch eine geringe Menge Alkali, die unter 1 % liegt. Bei Alkaligehalten (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) über 1 % tritt zwar noch eine Steigerung der Paraffinausbeute auf; die Dauerwirkung des Kontaktes ist jedoch nicht so gut, anscheinend infolge Schädigung der Oberfläche durch Paraffinzersetzungsprodukte.

Ein M<sub>3</sub>-Kontakt mit 1/4 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermag bis zu 60 Gew.% Paraffin, bezogen auf die Gesamtausbeute zu produzieren. Der Verflüssigungsgrad ist sehr gut, da nur wenig Methan und Gasol gebildet wird.

Im kleintechnischen Versuch wurden einstufig mit einer Kontaktschicht von 5 m Länge als Durchschnitt über eine Laufzeit von 30 Tagen bei einer mittleren Ofentemperatur von 228° C und einer Gasbeaufschlagung von 100 l/l Kontaktraum 85 Vol.% des eingesetzten Kohlenoxyds umgesetzt. Dabei wurden 141 g flüss. Prod. ausschl. und 160 g Produkte einschl. Gasol/Nm<sup>3</sup> Nutzgas gewonnen, bei 100 % CO-Umsatz demnach 166 g ausschl. und 188 g einschl. Gasol. An Methan wurden nur 8 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas gebildet, bei 100 % CO-Umsatz also 10 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas. Der Verflüssigungsgrad betrug demnach 84 % ausschl. und 95 % einschliesslich Gasol.

57 Gew.% der flüssigen Produkte fiel als Paraffin an, davon 1/4 als Paraffingatsch (320 - 450° C) und 3/4 als Hartparaffin (über 450° C) vom Schmelzpunkt 94° C.

Die Paraffinausbeute betrug demnach 80 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas, je cbm umgesetztes Nutzgas also 95 g ohne Berücksichtigung des Kontaktparaffins.

Die Aktivität bleibt auch über 30 Tage hinaus vollständig erhalten; nur verringert sich die Paraffinausbeute etwas zu Gunsten der leichter siedenden Produkte.

Die Lebensdauer des  $M_3$ -Kontaktes kann mit mindestens 6 Monaten angegeben werden.

#### Anfahrt des $M_3$ -Kontaktes.

Die vom Mülheimer Institut als besonders wirksam angegebene Kohlenoxyd-Vorbehandlung für Cu-freie Eisenkontakte hat sich bei unserem  $M_3$ -Kontakt nicht bewährt, ganz abgesehen davon, dass diese Art der Formierung, deren bester Effekt bei etwa  $320^\circ$  auftreten soll, sich nicht im Syntheseofen durchführen lässt.

Die  $CO_2$ -Vorbehandlung bei  $320^\circ$  führte bei uns zu erhöhter Methanbildung und vorzugsweiser Bildung von leichtsiedenden Produkten.

Wir haben gefunden, dass auch der  $M_3$ -Kontakt seine optimale Dauerwirkung nach einer Normaldruckanfahrt erreicht, wenn auch die Druckanfahrt, abgesehen von der längeren Anfahrtszeit, ähnliche Ergebnisse hervorruft. Allerdings übt die Druckanfahrt auf  $M_3$ - und andere Eisenkontakte auf die Qualität der Produkte eine besondere Wirkung aus, auf die ich nachher noch zu sprechen komme.

Eine vorangehende Reduktion mit Wasserstoff bei höherer Temperatur verbessert die Wirksamkeit des  $M_3$ -Kontaktes nicht. Es wird vielmehr eine vermehrte Bildung von Gasol sowie leichter siedenden flüssigen Produkten auf Kosten des Paraffins hervorgerufen.

Andererseits wird jedoch bei vorangehender Reduktion mit  $H_2$  die Qualität der Produkte ähnlich wie bei der Druckanfahrt beeinflusst.

Eine thermische Behandlung, die, wie ich zeigen konnte, auf den  $M_1$ - und  $M_2$ -Kontakt günstig wirkt, verändert die Wirksamkeit des  $M_3$ -Kontaktes nicht und ruft auch keine weitere Steigerung der Paraffinausbeute hervor.

#### Kieselgurhaltige Kontakte.

Die bisher behandelten Eisenkontakte waren trägerfrei. Wir haben uns jedoch auch mit kieselgurhaltigen Eisenkontakten beschäftigt und auch auf diesem Gebiet recht brauchbare Kontakte

aufgefunden, die sich in erster Linie für die Herstellung von Benzin eignen.

Es wurde festgestellt:

1.) Mit zunehmendem Kieselgurgehalt im Kontakt sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, so dass gleichzeitig auch die Bildung von leichtsiedenden Produkten zunimmt.

2.) Alkalizusatz wirkt günstig auf die Wirksamkeit und setzt die Methanbildung herab. Zur Erzielung einer optimalen Wirkung sind jedoch weit grössere Mengen Alkali erforderlich als bei trägerfreien Kontakten, da anscheinend ein grosser Teil des Alkalis infolge Silikatbildung für die Aktivierung verloren geht.

3.) Nach unseren Erfahrungen können grössere Paraffinmengen von 40 - 50 % mit kieselgurhaltigen Eisenkontakten vom Verhältnis Eisen : Gur = 1 : 2 nur erreicht werden, wenn sie extrem hohe Alkalimengen enthalten, worunter naturgemäss die Lebensdauer der Kontakte leidet. Beim Eisen-Gur-Verhältnis 1 : 1 genügen schon weit geringere Mengen Alkali, um reichliche Paraffinmengen zu erzeugen.

4.) Eisen-Gur-Kontakte, die vorwiegend die Benzinbildung katalysieren, besitzen eine ausgezeichnete Lebensdauer. Je geringer die Paraffinbildung dieser Kontakte ist, desto längere Zeiträume können ohne Regenerierung gefahren werden.

5.) Die Methanbildung ist im allgemeinen bei kieselgurhaltigen Kontakten ausgeprägter als bei trägerfreien.

6.) Bezüglich der Ausbeuten an flüss. Prod., die mit gurhaltigen Kontakten zu erzielen sind, können wir sagen, dass bisher die Ausbeuten, die mit trägerfreien Kontakten erhalten werden können, nicht ganz erreicht worden sind.

#### Lautamasse-Kontakte.

Die Erfahrungen, die wir bei der Entwicklung von hochaktiven Eisenkontakten machten, zeigten, dass Eisen in weit höherem Masse als dies beim Kobalt der Fall ist, in den verschiedensten Kombinationen mit anderen Metallen bezw. Metalloxyden, jedoch auch allein ohne besondere Aktivatoren, hohe katalytische Eigenschaften bei Mitteldruck besitzt.

Ausserdem ergab sich, dass die Herstellungsbedingungen für einen Eisenkontakt in weiteren Grenzen als dies beim Kobalt möglich ist, variiert werden können, ohne dass eine Herabsetzung der Wirksamkeit damit verbunden ist, abgesehen natürlich von einer Beeinflussung der Syntheserichtung.

Diese Tatsachen liessen hoffen, dass vielleicht auch ein stark mit Stoffen verunreinigtes Eisen, - die die Wirksamkeit von Kobaltkontakten erheblich schädigen - für die Mitteldrucksynthese brauchbar ist. So konnten wir dann auch feststellen, dass die Lautamasse, die ja als Abfallprodukt in der Aluminiumindustrie in grossen Mengen zur Verfügung steht, als Mitteldruckkontakt benutzt werden kann. Die Lautamasse enthält neben Eisenoxyd noch grössere Mengen an Aluminiumoxyd, Titanoxyd und Calciumoxyd und kleinere Mengen an Kieselsäure, Magnesiumoxyd, Manganoxyd, Sulfat und Phosphat, sowie noch geringe andere Verunreinigungen. Ausserdem enthält sie zwischen 10 - 15% Soda.

Die rohe Lautamasse zeigte schon lediglich nach Zusatz von einer geringen Menge  $K_2CO_3$  bei Temperaturen, die zwischen  $250 - 260^\circ C$  lagen, eine gute Wirksamkeit bei Mitteldruck. Es wurden 73 % CO umgesetzt und 135 g Produkte/ $Nm^3$  Nutzgas gebildet, berechnet auf 100 %igen CO-Umsatz also 185 g Methan wurde wenig gebildet, nämlich nur 3,7 % vom umgesetzten CO. Etwa die Hälfte der gebildeten flüssigen Produkte bestand aus Benzinkohlenwasserstoffen.

Der Olefingehalt der mit Lautamasse hergestellten Produkte, auch in den Fraktionen  $175 - 230^\circ$  und  $230 - 320^\circ C$ , ist bedeutend höher als bei den mit anderen Eisenkontakten hergestellten Produkten.

Wird jedoch die in der Lautamasse vorhandene Soda weitgehendst ausgewaschen, so sinkt der Olefingehalt der mit der ausgewaschenen Masse hergestellten Produkte ganz erheblich, beispielsweise von 80 auf 50 Vol.%. Durch nachträglichen Zusatz von mehr als 5 %  $K_2CO_3$  vermag auch die von Soda befreite Masse wieder olefinreiche Produkte zu bilden.

Es wird daher zweckmässig sein, die Lautamasse zunächst mit Wasser zu waschen zwecks Entfernung der Hauptsodamenge und nachträglich bestimmte Alkalimengen zuzusetzen. Dadurch werden unkontrollierbare Einflüsse, die durch den wechselnden Sodagehalt in der Lautamasse hervorgerufen werden, ausgeschaltet.

Hinsichtlich der Olefinbildung hat Pottasche eine günstigere Wirkung als Soda.

Besonders bemerkenswert ist, dass die verhältnismässig hohen  $K_2CO_3$ -Mengen von über 5 % (bezogen auf das Trocken-Gewicht der Lautamasse), die zur Erzielung olefinreicher Produkte erforderlich sind, noch keine Kontaktschädigung, vor allem hinsichtlich der Lebensdauer, hervorgerufen. Eine schädigende Wirkung tritt erst bei etwa 10 %  $K_2CO_3$  ein. Im Gegensatz hierzu werden  $M_2$ - und  $M_3$ -Kontakte durch Zusatz von 5 %  $K_2CO_3$  stark in ihrer Wirksamkeit herabgesetzt, was sich in erster Linie durch eine erhebliche Verschlechterung der Lebensdauer bemerkbar macht.

Besonders bewährt hat sich auch die hochporöse Masse mit einer Porosität von 70 - 80 % als Mitteldruckkontakt. Wir konnten sogar mit einer Masse arbeiten, die 20 %  $K_2CO_3$  enthielt. Dem hohen Alkaligehalt entsprechend war jedoch über eine Laufzeit von 40 Tagen eine mittlere Ofentemperatur von  $285^\circ C$  erforderlich. Es wurden bei einem CO-Umsatz von 71 % 131 g Produkte/ $Nm^3$  Nutzgas gebildet, davon 43 g Gasol, das 91 % Olefine enthielt. Der Olefingehalt der flüss. Produkte war:

Fraktion	40 - $175^\circ C$	=	90 %
"	175 - $230^\circ C$	=	87 %
"	230 - $320^\circ C$	=	80 %

Dazu ist jedoch zu sagen, dass mit steigendem  $K_2CO_3$ -Gehalt auch sauerstoffhaltige Produkte, insbesondere Alkohole gebildet werden, die bei der Olefinbestimmung teilweise in die Schwefelsäure gehen und infolgedessen einen zu hohen Olefingehalt vortäuschen. So betrug der Alkoholgehalt (einschl. Aceton) des Benzins aus Lautamasse mit 5 %  $K_2CO_3$  etwa 6 Vol.%, mit 10 %  $K_2CO_3$  etwa 11 Vol.% und mit 15 %  $K_2CO_3$  etwa 14 Vol.%. Die Hydroxylzahl des Benzins aus Lautamasse mit 15 %  $K_2CO_3$  war 118; sie würde einem Alkoholgehalt von 12 Vol.% entsprechen unter

der Voraussetzung, dass die im Siedebereich des Benzins liegenden Alkohole anteilmässig in gleichen Mengen entstanden sind.

Zieht man die gesamte Alkoholmenge von den gefundenen Olefingehalten ab, so ergeben sich beispielsweise folgende Olefingehalte für das mit M<sub>2</sub>-Kontakt und hochporöser Masse mit 5, 10 und 15 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hergestellte Benzin.

M <sub>2</sub> -Kontakt	+ 1/8 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	=	52 Vol.% Olefine
hochporöse Masse	+ 5 % "	=	72 " "
"	+ 10 % "	=	80 " "
"	+ 15 % "	=	78 " "

Die Unterschiede im Vergleich zum Olefingehalt des mit dem M<sub>2</sub>-Kontakt hergestellten Benzins sind also immer noch sehr beträchtlich; sie sind in Wirklichkeit grösser, da die Alkohole nur zum Teil von der Schwefelsäure bei der Olefinbestimmung aufgenommen werden.

Die beste Dauerwirkung besitzt nach unseren Erfahrungen eine hochporöse Masse mit etwa 5 - 6 % k<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Bei einer mittleren Ofentemperatur von 246° C wurden während einer Laufzeit von fast 3 Monaten 81,2 Vol.% CO umgesetzt, davon nur 3,4 % zu Methan. Je cbm Nutzgas wurden einstufig 146 g Produkte gewonnen, davon 29 g Gasol; berechnet auf 100 % CO-Umsatz beträgt die Ausbeute demnach 180 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas.

Um die motorischen Eigenschaften des mit hochporöser Masse hergestellten Benzins zu untersuchen, wurde im kleintechnischen Massstab eine grössere Benzinmenge hergestellt mit einer Masse, die 15 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthielt. Das Benzin mit einem Siedebereich von 38 und Siedeendpunkt von 166° C hatte einen Olefingehalt von 82 % und die Hydroxydzahl von 118, was bei mengenmässig gleichem Anfall der einzelnen Alkohole einem Alkoholgehalt von 12 % entsprechen würde.

Unverbleit betrug die Oktanzahl dieses Benzins im I.G.Motor nach dem Research-Verfahren 82 und verbleit 91. Man sieht also, dass man auf diesem Wege ein recht kloppfestes Benzin herstellen kann, noch dazu mit einem Kontakt, der auf die denkbar billigste Weise herzustellen ist. Es fallen die Kosten für

die Auflösung und Fällung des Eisens fort.

Nun betragen allgemein die Kontaktkosten bei Verwendung von Eisenkontakten infolge des billigen Ausgangsmaterials und der guten Lebensdauer nur einen Bruchteil der Kosten des Kobaltkontaktes und belasten damit die Gesamtkosten der Synthese nur minimal. Deswegen kann man sich beim Eisen den Luxus erlauben den wirksamsten Kontakt für die Drucksynthese zu verwenden ohne Rücksicht auf etwaige höhere Herstellungskosten. Ausschlaggebend für die Wahl des Eisenkontaktes ist ausserdem noch die Qualität der gebildeten Produkte. In dieser Hinsicht liefert gerade die hochporöse Masse ein Benzin, das eine ausgezeichnete Klopfestigkeit besitzt.

Auch die höheren Fraktionen von 175 - 230° und 230 - 320° sind wegen ihres hohen Olefingehaltes, der zwischen 70 - 80 Vol.% liegt, geschätzte Ausgangsprodukte für vielerlei Zwecke.

Zur Erzielung einer optimalen Aktivität ist auch bei der hochporösen Masse die Normaldruckanfahrt am geeignetsten. Eine Reduktion mit Wasserstoff bei höherer Temperatur ist unvorteilhaft. So benötigte eine hochporöse Masse mit 10 %  $K_2CO_3$  nach einer vorangehenden Reduktion mit Wasserstoff eine Ofentemperatur von 273° C zur Erzielung eines CO-Umsatzes von 71,8 %, während einer Betriebszeit von 30 Tagen. Demgegenüber setzte der Vergleichskontakt, welcher bei Normaldruck angefahren wurde bei einer Ofentemperatur von 264° C 75,8 % CO um. Hinsichtlich der Methan- und Gasolbildung sowie der Produktenverteilung waren praktisch keine Unterschiede vorhanden.

Die mit  $H_2$  reduzierte Masse zeigte einen schnelleren Aktivitätsabfall.

Auch die direkte Druckanfahrt der hochporösen Masse ist im Hinblick auf die Wirksamkeit der Masse der Normaldruckanfahrt unterlegen.

#### Beschaffenheit der Produkte.

Ich möchte zum Schluss noch einige Worte über die Beschaffenheit der mit Eisenkontakten unter Mitteldruck herstellbaren Produkte in Abhängigkeit von den Anfahrtsbedingungen sagen.

Der Olefingehalt der Produkte ist abgesehen von den Synthesebedingungen stark abhängig von der Zusammensetzung des Kontaktes, insbesondere von seinem Alkaligehalt. Ich konnte Ihnen zeigen, dass es mit Hilfe von stark alkalisierter hochporöser Masse gelingt, olefinreiche Produkte herzustellen, die gleichzeitig aber auch sauerstoffhaltige Produkte, in erster Linie Alkohole, enthalten.

Es wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, dass man auch mit Hilfe der Anfahrtsbedingungen einen weitgehenden Einfluss auf die Beschaffenheit der Produkte ausüben kann. So wurde festgestellt, dass bei einer Druckanfahrt mit hochporöser Masse, die etwa 6 %  $K_2CO_3$  enthält, die erzeugten Produkte eine höhere Dichte aufweisen als die bei einer Normaldruckanfahrt hergestellten Produkte. Die Benzinfraktion bis  $175^\circ$  zeigte eine Erhöhung der Dichte von 0,707 auf 0,749, während die Fraktion  $175 - 230^\circ$  C eine Erhöhung von 0,754 auf 0,765 und die Fraktion  $230 - 320^\circ$  eine solche von 0,774 auf 0,785 aufweisen.

Die Hydroxy-lzahlen der Fraktionen waren:

	Hydroxylzahlen bei:	
	<u>Normaldruckanfahrt</u>	<u>Druckanfahrt</u>
40 - $175^\circ$	38	160
175 - $230^\circ$	16	65
230 - $320^\circ$	9	20

Bei der Druckanfahrt werden also mehr Alkohole gebildet als bei der Normaldruckanfahrt. Der aus der OH-Zahl errechnete Alkoholgehalt beträgt in der Benzinfraktion bei Normaldruckanfahrt ca. 4 - 5 % und bei der Druckanfahrt ca. 16 %. In der Fraktion  $175 - 230^\circ$  C beträgt der Alkoholgehalt bei der Druckanfahrt ebenfalls das 4-fache im Vergleich zur Normaldruckanfahrt und in der Fraktion  $230 - 320^\circ$  C etwa das Doppelte.

Gleichzeitig ist auch der Olefingehalt in den höheren Fraktionen angestiegen, beispielsweise in der Fraktion  $230 - 320^\circ$  von 55 auf 76 Vol.%.  
.....

Diese Beobachtungen über den Einfluss der Anfahrtsbedingungen auf die Beschaffenheit der gebildeten Produkte bei Verwendung von hochporöser Masse wurden bestätigt bei analogen Versuchen mit dem  $M_3$ -Kontakt.

Es wäre verfrüht, schon Näheres über diese Versuche zu bringen. Ebenso können noch keine Angaben über die motorische Eignung des unter verschiedenen Anfahrtsbedingungen hergestellten Benzins gemacht werden, da entsprechende kleintechnische Versuche noch nicht durchgeführt wurden.

Abschliessend kann zu dem Stand der Entwicklungsarbeiten mit Eisenkontakten gesagt werden, dass wir für die verschiedensten Zwecke Eisenkontakte aufgefunden haben und dass wir z.Z. bestrebt sind, die Qualität der mit Eisenkontakten herstellbaren Produkte durch bestimmte Massnahmen zu verbessern.

Löpmann fragt an, ob durch Lenkung der Synthese zur Veränderung der Produktenqualität die spezifische Ausbeute beeinträchtigt wird. Nach den Versuchen in Schwarzheide ist keine wesentliche Verminderung der Ausbeute hiermit verknüpft.

Roelen verweist auf sein Referat: Über die Kohlenwasserstoffsynthese mittels der Eisenkatalysatoren, das er auf der letzten Arbeitstagung in Berlin gehalten hat hin und glaubt nicht in allen Punkten den Ausführungen des heutigen Referenten zustimmen zu können. Eine Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse ist bei der Frage der Kohlenoxydvorbehandlung, und bei der Verwendung von Lux- und Lautamasse als Katalysator festzustellen. Dagegen müssen kieselgurreiche Katalysatoren nach seinen Versuchen nicht immer leicht siedende Produkte ergeben. Ferner kann nicht gesagt werden, dass bei Eisenkatalysatoren die Kontaktkosten immer geringer sind. Schon bei den Fällungskontakten übersteigen die Herstellungskosten bei weitem die Materialkosten. Ferner sind hierbei aufgrund der hohen Metallichten grössere Herstellungsschwierigkeiten zu erwarten. Dies ist besonders bei der Kostenberechnung zu berücksichtigen.

Richter fragt an, ob über die bekannten Betriebsbedingungen der Eisenkatalysatoren hinaus andere abweichende Erkenntnisse erlangt wurden, die bei einer Neuplanung zu berücksichtigen sind. Meier bestätigt, dass die Temperaturbedingungen die gleichen geblieben sind, und dass sowohl die Normalelemente der Drucköfen wie auch Krupprohre erprobt wurden und sich in der Abführung der Reaktionswärme gleich gut bewährt haben.

Nach Kölbl können auch andere Träger als Kieselgur zur Darstellung von Eisenkontakten benutzt werden. Gasreinigungsmassen bieten wohl aufgrund ihrer geringen Kosten einen grossen Anreiz, doch haben Fällungskatalysatoren hiergegen bedeutende Vorteile. Kölbl ist es gelungen an Stelle von Salpetersäure auch Salzsäure und Schwefelsäure als Lösungsmittel bei der Kontaktherstellung verwenden zu können. Die Schwierigkeiten, die durch Quellungen des Kontaktes im Ofen auftraten und über die anlässlich der letzten Arbeitstagung berichtet wurde, sind heute überwunden. Weiterhin wurden gute Ergebnisse bei Rheinproussen mit der Durchführung der Synthese mit Eisenkatalysatoren in der flüssigen Phase erzielt. Ein Versuchsofen läuft seit 1 1/2 Jahre. Auch hierbei wurden die gleichen Variationsmöglichkeiten der Betriebsbedingungen wie bei der Normal- bzw. Drucksynthese festgestellt.

Roelen macht darauf aufmerksam, dass wenn schon die Salpetersäure als Lösungsmittel verlassen wird nur Schwefelsäure als Ersatz infrage kommt. Versuche hierüber sind auch bei der RCH durchgeführt, doch stellen sich hierbei einige wesentliche Schwierigkeiten heraus.

Martin fasst noch einmal zusammen und betont, dass trotz der Verschiedenheit des Synthesablaufes an Eisen- und Kobaltkontakten eine ganze Reihe von Parallelen bestehen, so dass bei der Weiterentwicklung die reichen Erfahrungen mit Kobaltkatalysatoren verwertet werden können. In grossen Zügen kann gesagt werden, dass auch bei Eisenkatalysatoren kohlenoxydreiches Synthesegas zu höheren Kohlenwasserstoffen führt. In der gleichen Richtung wirkt sich eine Erhöhung der Metallichte aus wogegen verdünnte Kontakte eine Verschiebung der Reaktions-

produkte zu den niedrigen Kohlenwasserstoffen also zur Benzin- und Gasolseite in bringen.

Martin schliesst hiermit die Debatte über die Referate und bittet die Frage der Steigerung der Paraffinsäureherzeugung zum Zwecke der Fettsäuresynthese zu besprechen. Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau hat um die Behandlung dieser Frage gebeten, da nach dem Ausbau der Fettsäurewerke ein erhöhter Bedarf an Gatsch einsetzt, der mit der augenblicklich erzeugten Menge nicht befriedigt werden kann. Vor der allgemeinen Aussprache schlägt Martin die Entgegennahme eines Referates von Reelen über diese Frage vor.