



Bericht
über Arbeiten auf dem Gebiete
der
Mitteldrucksynthese an Eisen-
Katalysatoren

Kurzer Bericht über Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts
zur Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr auf dem Gebiete der Mittel-
drucksynthese an Eisenkatalysatoren

Die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren.

Im Jahre 1937 wurde im KWI in Mülheim gefunden, dass die für die Kohlenwasserstoffsynthese notwendigen Kobaltkatalysatoren durch Eisenkatalysatoren ersetzt werden können, wenn die Synthese bei Drucken durchgeführt wird, die im Bereich der Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren liegen. Die Ausbeuten entsprachen ungefähr denjenigen, die an Kobaltkatalysatoren erhalten wurden. Die Stabilität der Eisenkatalysatoren erwies sich als eine sehr gute. Wichtig für die Erzielung guter Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen bei möglichst niedrigen Temperaturen erschien eine geeignete Vorbehandlung des Katalysators. Sie wurde als Formierung bezeichnet und, beispielsweise mit Synthesegas, bei einem niedrigeren Druck als dem eigentlichen Arbeitsdruck der Synthese, also beispielsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Die neuen Erkenntnisse brachten einen prinzipiellen Fortschritt gegenüber älteren Versuchen, bei denen an Eisenkatalysatoren völlig unbefriedigende Ausbeuten erhalten wurden.

Bei den Versuchen zur Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren wurde zunächst mit Eisen-Kupfer-Fällungskontakten gearbeitet, wie sie auch bei der Normaldrucksynthese bereits Verwendung gefunden haben. Es zeigte sich aber bald, dass bei entsprechender Vorbehandlung der Kontakte auf das Kupfer und auch auf andere Zusätze weitgehendst, unter Umständen sogar ganz verzichtet werden kann, ohne dass hierdurch eine Verschlechterung der Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen eintritt.

Heute wird im allgemeinen mit Kontakten gearbeitet, die aus Eisennitratlösungen mit Soda gefällt werden und 1 % Kupfer, sowie 1/4 % Kaliumkarbonat, bez. auf Eisen, enthalten.

Vorträge, Patentanmeldungen, usw.

Die Erfahrungen des KWI auf dem Gebiete der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren wurden den Lizenznehmern der Benzinsynthese anlässlich zweier Vortragssitzungen im grossen Hörsaal des Instituts, in geschlossenem Kreise am 6. Dezember 1937 und am 10. September 1940 mitgeteilt.

Die wesentlichen Grundlagen der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren sind in den folgenden Patentanmeldungen der Studien- und Verwertungsgesellschaft niedergelegt:

1) St. 56470 IV d/12 o (30. Juli 1937)

Nach dem Ausführungsbeispiel dieser Anmeldung wird ein Eisen-Kupfer-Fällungskontakt mit 20 % Kupfer und 1/8 % Kaliumkarbonat zunächst mit wasserstoffreichem Synthesegas bei Atmosphärendruckvorbehandelt und dann bei 15 at in Betrieb genommen.

2) St. 56856 IV d/12 o (23. November 1937)

Diese Anmeldung bezieht sich auf Eisenkontakte, die ganz allgemein durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt werden. Der Anspruch 2 der ursprünglichen Unterlagen nennt als optimale Synthesedrucke 5 - 50 at. Der Anspruch 3 bezieht sich auf die Vorbehandlung des Kontaktes bei gewöhnlichem Druck oder einem niedrigeren als dem späteren Arbeitsdruck. Hier wurde im Gegensatz zur ersten Anmeldung ausdrücklich gesagt, dass die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas durchgeführt werden soll.

3) St. 58896 IV d/12 o (30. Juni 1939)

Nach dieser Anmeldung gelangen Eisenkatalysatoren zur Verwendung, die vor der Synthese einer Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei vermindertem Druck unterworfen werden. Eine derartige Formierung liefert besonders aktive Katalysatoren.

4) St. 60 409 IV d/12 o (21. Januar 1941)

Während bei den früheren Anmeldungen die Zusammensetzung des Synthesegases entweder offen gelassen wurde oder von Wasser-gas, bzw. kohlenoxydreicherem Synthesegasen gesprochen wurde, bezieht sich diese Anmeldung auf das Arbeiten mit wasserstoffreichen Gasen. Diese gestatten ein Arbeiten bei besonders niedrigen Temperaturen.

5) St. 60 795 IV d/12 o (23. Mai 1941)

Die Anmeldung beschreibt einige für die Herstellung eines Eisenkontaktes wichtige Einzelheiten, vor allem die Erkenntnis,

dass für die Kontaktherstellung bestimmte Eisennitratlösungen zunächst in der Kälte bzw. bei Temperaturen unterhalb 50° vorneutralisiert und dann erst für die Fällung weiter erwärmt werden sollen.

6) D.R.P. 708 500 (14. März 1937)

Das Patent schützt ein Verfahren zur Gasführung bei katalytischen Reaktionen. Die Gase streichen hiernach an gasdurchlässigen Wänden, beispielsweise perforierten Blechen entlang, auf deren anderer Seite sich der Kontakt befindet. Diese Verfahrensweise, die zu keiner Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, beseitigt Unannehmlichkeiten, die im Zusammenhang mit dem Widerstand auftreten können, welchen die Kontakte den Synthesegasen entgegensetzen.

Bei Verwendung von Kontaktrohren mit kreisrundem Querschnitt werden im Allgemeinen perforierte Bleche eingesetzt, die einen kleinen Kreisabschnitt als Gasraum vom Kontaktraum trennen. Bei Verwendung von ringförmigen Kontakträumen können in entsprechender Weise perforierte Rohre eingesetzt werden, die ebenfalls einen kleinen Teil des zur Verfügungstehenden Reaktionsraumes als Gasraum vom Kontaktraum abtrennen.

Eine Reihe weiterer im Rahmen der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren gesammelter Erkenntnisse, die nicht zur Grundlage besonderer Patentanmeldungen gemacht wurden, sind in den eingangs erwähnten Vortragssitzungen mitgeteilt worden, so beispielsweise die Tatsache, dass die Wirksamkeit nicht genügend wirksamer Eisenkatalysatoren durch eine Behandlung mit Wasserstoff verbessert werden kann.

Die Niederschrift des Vortrages vom 10. September 1940 wurde der Ruhrchemie bereits übersandt. Eine vom Juni 1940 stammende umfangreichere Zusammenfassung von Erfahrungen des KWI auf dem Gebiete der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren ist dem vorliegenden Bericht als Anlage beigelegt.

Die Ausbeuten betragen in den Jahren 1937 bis 1940 bei Synthesetemperaturen von im allgemeinen 230 - 260° 140 - 160 g je Ncbm eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis des Verbrauchs enthält, wobei 140 g noch nach einer Betriebsdauer von 1 1/2 Jahren ohne Regeneration des Kontaktes in einer Arbeitsstufe erhalten werden konnten.

Als zu Anfang des Jahres 1943 die Frage aufgeworfen wurde, unter welchen Bedingungen die vorhandenen Mitteldrucköfen der

Synthese an Kobaltkatalysatoren auch für die Synthese an Eisenkatalysatoren Verwendung finden können und in diesem Zusammenhang als zulässiger Maximaldruck der Synthesegase 10 at und als zulässige Maximaltemperatur 225° genannt wurden, wurden von Seite des KWI in einem kurzen Bericht die Bedingungen angeführt, welche für ein Arbeiten bei möglichst niedrigen Temperaturen besonders günstig sind und bei dieser Gelegenheit auch das Ergebnis einiger Kleinversuche, die unter Verwendung wasserstoffreicher Synthesegase durchgeführt worden sind, mitgeteilt.

Halbtechnischer Versuch mit wasserstoffreichem Synthesegas.

In Ergänzung des im April d.J. der Ruhrchemie übersandten Berichtes über die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren unter Verwendung extrem wasserstoffreicher Synthesegase ist mitzuteilen, dass in der Zwischenzeit die erste Stufe eines Versuches mit extrem wasserstoffreichem Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$) in Form eines halbtechnischen Versuches (19-Rohre mit Einsetzen von perforierten Blechen, 4,6 Liter Reaktionsraum, Wasserkühlung, Eisenfällungskontakt mit 1% Kupfer und 1/4% Kaliumkarbonat, Kontaktherstellung entspr. St. 60.795) durch zwei Monate betrieben wurde. Die Reaktionstemperaturen lagen bei 185 - 190°. Bei gleichbleibender Temperatur war der Umsatz während der gesamten Dauer des Versuches absolut konstant. Die erste Stufe lieferte 55 g flüssige Produkte und Gasöl je Norm. Der Versuch wurde durchgeführt, um etwas grössere Mengen an Produkten, die an Eisenkatalysatoren bei extrem niedrigen Temperaturen anfallen, zu erhalten. Die Produkte unterscheiden sich von jenen der Kleinversuche im Aluminiumblockofen insofern, als eine grössere Menge an höher siedenden Kohlenwasserstoffen entstand und weniger gasförmige Produkte. Von den bei 185° anfallenden flüssigen und festen Reaktionsprodukten (incl. Gasöl) bestanden 24% aus festem Paraffin, 10% aus Alkoholen und 20% aus C_3 - + C_4 -Kohlenwasserstoffen. Von den C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen waren 50% ungesättigter Natur.

Beispiel einer Verfahrensweise, welche eine Verwendung der bisherigen Kobalt-Mitteldrucköfen für die Synthese von Eisenkatalysatoren gestattet.

Verschiedene Variationsmöglichkeiten der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren, die durch gewisse Veränderungen der Zusammensetzung des Kontaktes und des Synthesegases, der Gasführung und anderer Bedingungen gegeben sind und die zwar für

die Synthese nicht von prinzipieller Bedeutung sind, gestatten aber eine Anpassung der Synthese an Forderungen, die im Zusammenhang mit der technischen Durchführung des Verfahrens gestellt werden. Für die Erfüllung der in jüngerer Zeit aufgestellten Forderung, die Synthese am Eisenkatalysatoren in den bisherigen Kobaltdrucköfen durchzuführen, gibt das Verfahren verschiedene Möglichkeiten. Zweckmässig ist es bei der Wahl derselben, von vornherein insofern eine Abgrenzung vorzunehmen, als man bestrebt sein muss, wenn hierdurch keine wesentlichen Nachteile entstehen, mit möglichst einfach zusammengesetzten Katalysatoren zu arbeiten, also mit Katalysatoren, die neben Eisen keine wesentlichen Mengen an wertvolleren Bestandteilen oder an Metallen, an denen derzeit Mangel herrscht, enthalten.

Bezüglich der Synthesegaszusammensetzung ist zu sagen, dass mit steigendem Wasserstoffgehalt zwar die Reaktionstemperaturen gesenkt werden können, dass aber der praktische Betrieb hier insofern eine Grenze zieht, als es unwirtschaftlich ist, einen alzu grossen toten Wasserstoffballast durch die Syntheseapparatur zu leiten. Müsste man bei Temperaturen von beispielsweise 190° arbeiten, dann wäre es notwendig, ein CO-H_2 Verhältnis 1 : 4 anzuwenden, kann jedoch bei $200 - 210^{\circ}$ gearbeitet werden, dann eignet sich als Synthesegas auf die Dauer am besten ein Mischgas mit einem CO-H_2 Verhältnis 1 : 2 und kann man schliesslich bei Temperaturen von 220° arbeiten, dann wird man normales Wassergas als Synthesegas verwenden.

~~Diese Angaben beziehen sich auf den Durchsatz von 4 Litern Synthesegas je 10 g Eisen und Stunde. Bei Herabsetzung des Gasdurchsatzes können die Arbeitstemperaturen weiter gesenkt werden. So kann beim Durchsatz von 2 Lit. Wassergas je 10 g Eisen und Stunde schon bei 210° ein befriedigender Umsatz erreicht werden.~~

Nicht zweckmässig erscheint es, von vornherein in der Nähe der durch die Syntheseapparate gegebenen oberen Temperaturgrenze zu arbeiten und wesentlich ist es schliesslich, unter Bedingungen zu arbeiten, die während möglichst langer Betriebszeiten, also zumindest während einer Reihe von Monaten bei bestimmtem Gasdurchsatz gleichbleibende Ausbeuten liefern.

Im Folgenden ist als Beispiel eine Arbeitsweise angeführt, nach welcher ein Synthesegas mit einem CO-H_2 Verhältnis 1 : 2 Verwendung findet und nach der bei Synthesetemperaturen von $200 - 210^{\circ}$ gearbeitet werden kann:

- 1) Der Syntheseepparat: Es werden die bisherigen Kobalt-Mittel-
drucköfen verwendet. Zweckmässig ist es aber perforierte Bleche
bzw. bei ringförmigen Kontaktträumen Rohre einzusetzen, die bei-
spielsweise 1/4 des Raumes als Gasraum abtrennen.
- 2) Der Kontakt und seine Formierung. Es werden durch Fällung
hergestellte Kontakte verwendet, beispielsweise ein Eisenkon-
takt mit 1 % Kupfer und 1/4 % Kaliumkarbonat (bezüglich der
weiteren Herstellungsbedingungen sei auf die Anmeldung St.
60 795 verwiesen).

Die Vorbehandlung wird mit Kohlenoxyd bzw. einem Kohlen-
oxyd und Wasserstoff enthaltendem Gasgemisch bei einem niedrige-
ren Druck als dem Synthesedruck durchgeführt. Eine Formierung
bei vermindertem Druck führt zu den aktivsten Eisenkatalysato-
ren und damit auch zu den niedrigsten Arbeitstemperaturen. Ist
ein Eisenkatalysator bei gewöhnlichem Druck "unvollständig for-
miert" worden, dann kann seine Aktivität (siehe Niederschrift
des Vortrages vom 10. September 1940, Seite 27) durch eine nach-
trägliche, ev. mehrmalige Wasserstoffbehandlung erhöht werden.
Eine derartige Wasserstoffbehandlung ist bereits bei Synthese-
temperatur wirksam.

- 3) Synthesegaszusammensetzung: CO-H_2 Verhältnis = 1 : 2.
- 4) Sy.-Gasdruck: 10 at.
- 5) Betriebstemperatur: 205 - 208° (400 Lit. Sy.-Gas/Std/kg Fe)
- 6) Durchführung der Synthese in Stufen unter Wiederherstellung
des CO-H_2 - Verhältnisses nach den einzelnen Stufen mit Wassergas
nachdem in der folgenden Tafel gegebenen Schema.

Es treten in die erste Stufe 0,725 Ncbm Wassergas und
0,275 Ncbm Wasserstoff (1 Ncbm Mischgas mit $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$).
In die zweite Stufe strömen 0,54 Ncbm ^{Endgas} der ersten Stufe und 0,55
Ncbm Wassergas. Die dritte Stufe erhält 0,64 Ncbm Endgas der
zweiten Stufe und 0,49 Ncbm Wassergas. Kontraktion, Kohlenoxyd-
und Wasserstoffaufarbeitung sowie die Ausbeuten nach der ersten,
zweiten und dritten Stufe sind aus der Tafel zu ersehen.

Durchführung der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren unter Verwendung von Synthesegas mit einem CO-H₂ Verhältnis 1 : 2, in mehreren Stufen, unter Wiederherstellung des CO-H₂ Verhältnisses 1 : 2 nach jeder Stufe, durch Zusatz von Wassergas.

(Eisenfällungskontakt mit 1 % Kupfer und 1/4 % Sulfidamkarbonat;
 Synthesedruck: 10 at., Synthesetemperatur: 205 - 210°; Strömungs-
 geschwindigkeit: 4 lit Synthesegas je 10 g Eisen und Stunde.)

0,725 Ncbm Wassergas
 + 0,275 Ncbm Wasserstoff
 1,0 Ncbm (CO : H₂ = 1 : 2)

1. Stufe

Kontraktion : 46 Vol%
 CO-Aufarbeitung : 31 Vol%
 H₂-Aufarbeitung : 48 Vol%
 Ausbeute : 94 g
 (festes u. flüss. Produkt + Gasol)

0,54 Ncbm Endgas von d. 1. Stufe
 + 0,55 Ncbm Wassergas
 1,09 Ncbm (CO:H₂=1:2)

2. Stufe

Kontraktion (1.+2. Stufe) : 50 Vol%
 CO-Aufarbeitung (- " -) : 32 Vol%
 H₂-Aufarbeitung (- " -) : 66 Vol%
 Ausbeute (- " -) : 130 g
 (festes u. flüss. Produkt + Gasol)

0,64 Ncbm Endgas von d. 2. Stufe
 + 0,49 Ncbm Wassergas
 1,13 Ncbm (CO:H₂=1:2)

3. Stufe

Kontraktion (1.+2.+3. Stufe) : 64 Vol%
 CO-Aufarbeitung (- " -) : 93 Vol%
 H₂-Aufarbeitung (- " -) : 76 Vol%
 Ausbeute (- " -) : 144 g
 (festes u. flüss. Produkt + Gasol)

0,73 Ncbm Endgas von d. 3. Stufe

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Darstellung der Arbeiten des KWI auf dem Gebiete der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren wurden Bedingungen diskutiert, die es gestatten, die Synthese bei möglichst niedrigen Temperaturen durchzuführen. In diesem Zusammenhang wurde ein Beispiel gebracht, nach welchem ein Synthesegas mit einem CO-H_2 -Verhältnis 1 : 2 bei zwischen 200 und 210° liegenden Temperaturen in mehreren Stufen umgesetzt wird.

Die Verwendung eines wasserstoffreichen Synthesegases ist für die Stabilität der Eisenkontakte besonders vorteilhaft. Man kann allerdings den bei Durchführung der Synthese in den Kobalt-Mitteldrucköfen gestellten Forderungen auch bei Verwendung von Wassergas als Synthesegas genügen. Bei normalem Durchsatz (4 Lit. Wassergas je 10 g Eisen und Stunde) beträgt dann die Reaktionstemperatur rd. 220°, bei vermindertem Gasdurchsatz kann sie auf 210° und weiter gesenkt werden.

Mülheim-Ruhr, den 15. Juli 1943.

**Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. Ruhr**

F. Fischer