Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.

I. Mitteilung

Einleitung:

Obwohl die ersten Versuche, die zur Entdeckung der Benzinsynthese führten, von Franz Fischer und H. Tropsch mittels Eisenkatalysatoren durchgeführt wurden, trat das Eisen als Katalysatorgrundlage im Laufe der Entwicklung der Synthese bis zur wirtschaftlichen Durchführbarkeit zu Gunsten des Kobalts, bzw. fast ebenbürtigen Nickels in den Hintergrund. Der Grund hierfür liegt in dem <u>andersartigen Reaktionsverlauf</u> der Synthese am Eisenkatalysator gegenüber den übrigen Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems. Bekanntlich verläuft am Kobalt- und Nickelkatalysator die Umsetzung des Kohlenoxyds mit dem Wasserstoff nach $CO + 2\ H_2 = CH_2 + H_2O$ über die Bildung von Wasser, während diese am Eisenkatalysator nach $2\ CO + H_2 = CH_2 + CO_2$ über die Kohlensäure führt. Am Kobaltkatalysator beträgt daher die theoretisch mögliche Ausbeute an $(CH_2)_n$ je m^3 Idealgas (33 1/3 % CO, 66 2/3 % H_2) 208 g, am Eisenkatalysator unter Verwendung desselben Gases jedoch nur die Hälfte. Trotz dieser schon frühzeitig gewonnenen Erkenntnisse ist die Heranziehung des Eisenkatalysators für die Benzinsynthese aus wirtschaftlichen Erwägungen immer angestrebt worden und hat heute, nachdem man gelernt hat, die Synthesebedingungen der Eigenart des Eisenkatalysators anzupassen, einen Stand erreicht, der in absehbarer Zeit einen erfolgreichen Wettbewerb des Eisenkatalysators mit dem Kobaltkatalysator erwarten lässt! Bei der Frage der Wirtschaftlichkeitssteigerung der Benzinsynthese spielen neben der Gaserzeugungs- und Reinigungskosten, u.a. die Katalysatorkosten und die Verwertbarkeit der Produkte eine besondere Rolle. So ist heute durch die Verwendung des Kobaltkatalysators ein Kilogramm Syntheseprodukt mit rd. 5,4 Pfennig Katalysatorkosten belastet.

Eine erhebliche Verminderung der Katalysatorkosten ist jedoch bei Verwendung von Eisenkatalysatoren zu erwarten, und zwar nicht nur, weil Eisen wesentlich billiger ist als Kobalt oder Nickel, sondern weil man auch auf die beim Kobalt-Kontakt notwendigen teuren Zusätze (Thorium, Kieselgur) verzichten kann. Ausserdem ist die Herstellung des Eisenkatalysators einfacher und daher billiger als des Kobaltkatalysators, was sich weiter dadurch ausdrückt, dass die Inbetriebnahme ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff unmittelbar durch Synthesegas bei Synthesetemperatur möglich ist. Der Olefingehalt der Produkte liegt bei den Eisenkontakten höher als bei den Kobaltkontakten, wodurch nicht nur bessere Klopffestigkeit der Benzinfraktion zu erwarten ist, sondern wahrscheinlich auch ein geeigneteres Ausgangsmaterial für die Schmierölsynthese vorliegt. Der schon eingangs erwähnte einzige, jedoch grosse Nachteil der Eisenkatalysatoren ist die theoretisch begründete geringe Ausbeute an flüssigen Produkten je m^3 Synthesegas, die bei einem Synthesegas mit 85 - 90 % nutzbarem CO : H_2 - Gehalt im Verhältnis von etwa 1 : 2 bei der Normaldrucksynthese mit 45 g/m^3 eingesetzt werden können. Da die vielseitigen Versuche, am Eisenkatalysator die Synthese entsprechend dem Verlauf am Kobaltkatalysator bei Normaldruck über die Wasserbildung zu lenken, bisher keine Ausbutesteigerungen gebracht haben, geht das Bestreben dahin, die Ausbutesteigerung auf andere Weise herbeizuführen. Hierfür sind zwei Möglichkeiten gegeben:

1. Verwendung von CO-reichem Gas
2. Anwendung von Überdruck

Beim Arbeiten unter Normaldruck mit Wassergas erhält man anfangs etwas höhere Ausbeuten als mit normalem Synthesegas, entsprechend dem höheren CO-Gehalt, der z. B. bei 40 % CO und 45 % H_2 bei vollständiger Aufarbeitung des Gases theoretisch 130 g $(CH_2)_n$ je cbm Idealgas errechnen lässt. Da aber der hohe CO-Gehalt auf den Katalysator schädigend wirkt, liegt der Durchschnitt der Ausbeuten über längere, praktisch in Frage kommende Versuchsdauer nicht höher als beim normalen Synthesegas. Diese Schädigung durch hohen CO-Gehalt kann jedoch durch Anwendung von Überdruck von wenigen

Atmosphären aufgehoben werden. Andererseits verläuft die Synthese bei Überdruck mit wasserstoffreichem Gas wenigstens teilweise über die Wasserbildung. Daher werden bei allen praktisch in Betracht kommenden Gasgemischen bei der Drucksynthese immer höhere Ausbeuten erzielt als beim Arbeiten unter Normaldruck! So erhält man im Falle des normalen Synthesegases (29 % CO, 56 % H_2) unter Normaldruck rund 50 g, bei etwa 10 atü 60 g und bei 60 atü 75 g je Nobm an flüssigen Produkten, die allerdings mit steigendem Druck auch sauerstoffhaltige Anteile, hauptsächlich Alkohole enthalten. Ein Nachteil der Druckanwendung auf normales Synthesegas ist die etwas erhöhte Bildung fester Paraffine.

Besonders günstige Ergebnisse der Drucksynthese sind mit CO-reichem Gas zu erzielen, indem je nach dem CO : H_2 - Verhältnis bis zu 100 g und mehr flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm erhalten werden, mit niedrigem Gehalt an festen Paraffinen, hohem, bis 80 % und mehr betragendem Olefingehalt und hohem Prozentsatz an leichtsiedenden Anteilen. Ausserdem entstehen 15 - 20 g je cbm ungesättigte Gasolkohlenwasserstoffe.

Versuchsteil:

Der Stand der bisherigen Untersuchungen ist im folgenden im einzelnen wiedergegeben.

I. Versuche bei gewöhnlichem Druck.

1. Ausgangsmaterial.

Während für den Kobaltkatalysator sehr reines Kobalt erforderlich ist, dessen Preis augenblicklich 6.800,- je Tonne beträgt, kann man die Eisenkatalysatoren aus dem ungleich billigeren Schmiedeeisenschrott herstellen, der zur Zeit etwa 32,- Mark je Tonne kostet. Eine Reinigung des Eisens ist hierfür nicht notwendig. Es genügt, den Schrott in den geeigneten Säuren aufzulösen.

2. Herstellungsbedingungen.

Die Fällung der Eisenkatalysatoren erfolgt unter denselben Bedingungen wie beim Kobaltkatalysator. Je nach der Wahl des Fällungsmittels kann man gegebenenfalls mit der halben Waschwassermenge auskommen. Besonders einfach ist die Formung des kupferfreien

Eisenkatalysators zu einem genügend harten, staubfreien Korn.

2. Der Versuchsverlauf mit Synthesegas.

Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit mit Synthesegas bei Normaldruck wurde in den für Kobaltkatalysatoren üblichen A-1-Blocköfen vorgenommen. Die 10 g Grundmetall entsprechende Katalysatormenge wurde, in Glasrohren auf 30 cm Schichtlänge verteilt, bei 235° mit 4 Ltr. je Stunde Synthesegas in Betrieb genommen. Den Verlauf der Kontraktion zeigt die Kurve I (grün); im Verlaufe von 100 bis 110 Stunden wird eine Kontraktion von rund 26 % erreicht, worauf die Temperatur auf 230 - 232° gesenkt werden kann. (Die mit unserem Betriebsgas mögliche Höchstkontraktion von 29 bis 30 % ist bei 235° nach weiteren 50 Stunden zu erzielen). Nach 500 Betriebsstunden fällt die Kontraktion auf 25 %, nach 1330 Stunden auf 19,7 %, das sind 76 % der höchsten Anfangskontraktion. Die Ausbeute an flüssigen Produkten fällt dementsprechend von 50 g am Anfang auf 39 g bei 1200 - 1300 Stunden, entsprechend einer mittleren Ausbeute von 45 g je m^3. Die Temperatur wird in dieser Zeit allmählich wieder bis 235° erhöht. Zu Beginn der Betriebszeit werden gleiche Mengen oberhalb und unterhalb 150° siedender Produkte gebildet. Das Verhältnis verschiebt sich mit zunehmendem Alter des Katalysators zu Gunsten der Bildung leichtsiedender Produkte, deren absolute Ausbeute bis zu etwa 1000 Betriebsstunden trotz geringer Abnahme der Gesamtausbeute an flüssigen Produkten praktisch gleichbleibend ist. Nach 1200 - 1400 Betriebsstunden wird der Kontakt durch Extraktion und Oxydation regeneriert und mit Synthesegas wieder in Betrieb genommen. Hierdurch erreicht er wieder 90 % der ursprünglichen Wirksamkeit und kann weitere 800 Stunden mit einer mittleren Ausbeute von 42 g/m^3 betrieben werden, so dass die gesamte Laufzeit mindestens 2000 Stunden beträgt.

4. Versuchsverlauf mit Wassergas.

Bei der Inbetriebnahme des Kontaktes mit Wassergas (40 % CO, 46 % H_2) unter den für Synthesegas optimalen Bedingungen wird bereits nach 100 Stunden eine Kontraktion von 28 - 30 % erreicht. Nach 300 - 400 Stunden wirkt sich jedoch die Schädigung durch den

höheren CO-Gehalt dahin aus, dass die Kontraktion auf 25 % und nach 1000 Stunden auf 18 % abfällt. Dementsprechend fällt auch die Ausbeute von 55 g auf 35 g/m³.

5. Eigenschaften der Produkte.

Wie beim Kobaltkatalysator so nimmt auch am Eisenkatalysator der Anteil der leichtsiedenden Produkte mit dem Kontaktalter zu. Bei mittlerem Kontaktalter sieden etwa 60 % der Gesamtprodukte unterhalb 200°. Der Prozentgehalt an Ungesättigten ist höher als beim Kobaltkatalysator.

Die wesentlichen Eigenschaften der Benzinfraktion der mit Synthesegas und Wassergas am Eisenkontakt unter Normaldruck erhaltenen Produkte gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

	D 15°	Vol. % Olefine	Siedeverhalten: Vol.% destillieren bei °C: 50°	80°	100°	120°	150°	180°	200°	Oktanzahl
Synthesegas	0,698	74 %	3	37	57	72	87	94	96,5	68
Wassergas	0,704	80 %	4	33,5	61	65,5	82	93	96,0	65

Der hohe Olefingehalt bewirkt eine gegenüber dem Kobaltprodukt bedeutend erhöhte Klopffestigkeit. So ergab die auf dem Prüfstand des Treibstoffwerkes durchgeführte motorische Prüfung beim Syntheseprodukt 68 Oktanzahlen und beim Wassergasprodukt 65 Oktanzahlen für die bis 200° siedende Fraktion. Diese Fraktion stellt somit trotz der hohen Siedelage einen wertvolleren Treibstoff dar als die entsprechende Fraktion des Kobalt-Syntheseproduktes, deren Oktanzahl mit 40 angenommen werden kann. Für die Herstellung des fertigen Treibstoffes aus dem Eisensyntheseprodukt kommt man daher mit einer wesentlich geringeren Menge Benzol aus, so dass durch Einsparung an Benzol die durch die geringere Gesamtausbeute bedingten Mehrkosten des Eisen-Syntheseproduktes wenigstens teilweise ausgeglichen werden.

Da auch der oberhalb 200° siedende Anteil des Eisensyntheseproduktes einen hohen Prozentsatz an Ungesättigten enthält, scheint in ihm ein für die Schmierölsynthese besonders geeignetes Ausgangsmaterial vorzuliegen.

6. Einfluss des Gasschwefels.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich sehr bald heraus, dass es unmöglich ist, Eisenkontakte mit dem normalen, feingereinigten Synthesegas mit durchschnittlich 0,4 g je 100 cbm Gesamtschwefel auf volle Wirksamkeit zu bringen. So wurden im allgemeinen mit S-haltigem Synthesegas nur rund 50 % der Wirksamkeit des mit A.-Kohle gereinigtem, S-freien Gases erreicht. Da eine derartig starke Schwefelempfindlichkeit beim Kobaltkatalysator nicht beobachtet wird, und weder chemisch noch physikalische Ursachen für eine grössere Schwefelempfindlichkeit des fertigen Eisenkatalysators bekannt sind, konnte der Grund für das andersartige Verhalten des Eisenkatalysators nur darin gesucht werden, dass der Eisenkatalysator während der Anlaufzeit besonders schwefelempfindlich ist. Diese Überlegung wurde dann auch praktisch bestätigt durch Versuche, bei welchem der Katalysator in einer Probe mit nicht über A.-Kohle gereinigtem Synthesegas, in zwei weiteren Proben mit A.-Kohle gereinigtem Synthesegas in Betrieb genommen wurde. Nach Erreichung der Höchstkontraktion bei der 120. Stunde wurde nun die eine der beiden letzteren Proben auf nicht über A.-Kohle gereinigtes Synthesegas umgestellt. Sie ergab nach 300 Betriebsstunden noch dieselbe Kontraktion (25 %) und dieselbe Ausbeute (50,5 g je m³) an flüssigen Produkten wie die dauernd mit schwefelfreiem Gas betriebene Probe! Die mit dem schwefelhaltigen Gas dauernd betriebene Proben erreichten dagegen in derselben Zeit (300 Stunden) nur rund 10 % Kontraktion. Diese zum Patent angemeldete Beobachtung ist in einem Beispiel auf dem Kurvenblatt wiedergegeben. Hierbei ist die Kontraktion mit A.-Kohle gereinigtem Synthesegas durch die grüne, die Kontraktion mit A.-Kohle gereinigtem und anschliessend nicht gereinigtem durch die rote und mit von Anfang nicht gereinigtem durch die schwarze Kurve dargestellt.

Aus dem Kurvenverlauf ersieht man, dass die Schwefelschädigung des mit schwefelfreiem Gas einmal auf Kontraktion gebrachten Kontaktes auch nach längerem Betrieb mit schwefelhaltigem Gas der beim Kobaltkatalysator beobachteten etwa entspricht. So beträgt die Kontraktion

nach 1250 Stunden mit schwefelfreiem Gas noch 19 %, mit schwefelhaltigem noch 14 %, das sind 26 % Unterschied.

7. Kombination der beiden Synthesen mit Eisen- u. Kobaltkatalysator.

Durch die Kombination der Synthese am Eisenkontakt mit der Synthese am Kobaltkontakt, ist die Möglichkeit gegeben, mit Wassergas ebenso hohe Ausbeuten zu erzielen wie mit Synthesegas (1 : 2) ausschliesslich am Kobaltkontakt. Man leitet, wie in der Patentanmeldung vom 2.9.37 näher ausgeführt ist, gereinigtes Wassergas zunächst über den Eisenkatalysator und mischt das wasserstoffreiche Endgas, gegebenenfalls nach Entfernung des gebildeten Kohlendioxyds mit soviel Wassergas, dass ein Synthesegas mit einem CO : H_2 - Verhältnis von 1 : 2 entsteht, das weiterhin am Kobaltkontakt umgesetzt wird. Der Vorteil des Verfahrens liegt im Wegfall der Konvertierung von Wassergas zu Synthesegas oder anderer zusätzlicher Einrichtungen zur direkten Herstellung von Synthesegas, in der Verminderung des Schwefelgehaltes des Synthesegases für den Kobaltkontakt, in der Einsparung von Kobalt und in dem höheren Olefingehalt der Syntheseprodukte.

8. Einfluss der Temperatur auf die Bildung leichtflüchtiger Produkte.

Neben der Synthese f l ü s s i g e r Kohlenwasserstoffe beansprucht vor allem die Synthese l e i c h t f l ü c h t i g e r oder g a s f ö r m i g e r, u n g e s ä t t i g t e r Kohlenwasserstoffe infolge ihrer durch die grosse Reaktionsfähigkeit ermöglichten vielseitigen Verwertbarkeit besonderes Interesse. In diesem Zusammenhang seien u.a. die bereits grosstechnisch erprobten Verfahren zur Gewinnung von Alkoholen und Polymerbenzin und die noch in Entwicklung begriffene Schmierölsynthese aus ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffen erwähnt. Es ist dabei gleichgültig, ob man die Gasolpolymerisation z.B. zu den hochklopffesten Polymerbenzin in einem getrennten Arbeitsgang vornimmt oder mit der Gasolsynthese direkt koppelt. Es erschien in erster Linie wichtig, die optimalen Bedingungen für die Bildung der Gasolungesättigten aufzusuchen. Allgemein begünstigt erhöhte Synthesetemperatur die Bildung leichtsiedender bzw. gasförmiger Produkte, die aber um so mehr gesättigt sind, je stärker hydrierend der Katalysator wirkt. So entsteht am Kobalt- und besonders am Nickelkatalysator bei hoher Temperatur sehr viel bzw. quantitativ Methan. Am Eisenkatalysator war infolge

der geringeren Hydrierungswirkung mit steigender Temperatur eine erhöhte Bildung von Gasolungesättigten und eine weniger starke Zunahme der Methanbildung zu erwarten. Die Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Bildung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe brachten bei Normaldruck mit Synthesegas folgendes Ergebnis: Von 235° bis 245° nimmt die Ausbeute an ungesättigten, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen um 50 % zu, während die Bildung der gesättigten, leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe sowie von Öl und Paraffin gleichbleibt. Bis 300° werden immer mehr gasförmige Ungesättigte gebildet, jedoch nicht mehr als rund 10 g je m³, gleichseitig steigt die Methanbildung stark an, während immer weniger Öl und Paraffin entstehen. Oberhalb 300° reagiert sowohl der Wasserstoff als auch das Kohlenoxyd in unerwünschter Weise mit dem Kontakt selbst, indem letzteres in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerfällt. Ausser einer erhöhten Methanbildung findet bei diesen Temperaturen nur eine minimale Synthese höherer Kohlenwasserstoffe statt. Da allgemein der Kontakt durch Temperatursteigerung geschädigt wird, wird selbst die bis 245° beobachtete Ausbeutesteigerung an leichtsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch schnellere Ermüdung des Kontaktes in verhältnismässig kurzer Zeit wieder aufgehoben.

II. Versuche mit erhöhtem Druck.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, bringt die Anwendung von mässigem Überdruck vor allem beim Arbeiten mit CO-reichen Gasen wesentlich erhöhte Ausbeuten. Mit dem normalen, wasserstoffreichen Synthesegas sind dagegen nur bei Anwendung extremer Bedingungen Ausbeutesteigerungen zu erwarten, die das Verlassen der Normaldrucksynthese rechtfertigen könnten. Diese Bedingungen liegen schon annähernd im Bereiche der von Franz F i s c h e r aufgefundenen "Syntholsynthese" bzw. der Methanolsynthese. Obwohl heute feststeht, dass der Vorteil geringer Überdrucke an die Verwendung CO-reicher Gase gebunden ist, sollen die für das allgemeine Verständnis der Drucksynthese wesentlichen Ergebnisse unserer am normalen Synthesegas zunächst durchgeführten Untersuchungen kurz mitgeteilt werden.

1. Einfluss von Druck und Temperatur beim normalen Synthesegas.

Mit steigender Temperatur werden zunehmende Mengen an flüssigen Kohlenwasserstoffen gebildet, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht. Allerdings ist auch bei der Drucksynthese bei erhöhter Temperatur mit einer Verminderung der Kontaktlebensdauer zu rechnen. Der Einfluss des Druckes wirkt sich dahin aus, dass man z.B. bei 220° und 7 atü dieselben Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhält wie bei Normaldruck und 235°, das heisst, man kann bei der Drucksynthese bei etwa 15° niedrigerer Temperatur arbeiten. Grundsätzlich unterscheidet sich die Anwendung von Druck von der Normaldrucksynthese durch die Bildung von Wasser, was nicht nur aus der Ausbeutebestimmung, sondern auch aus der Umsatzbilanz des Synthese- und Endgases und der höheren Gaskontraktion eindeutig hervorgeht. Die Bildung ungesättigter Gasolkohlenwasserstoffe (Propylen, Butyen) nimmt mit Druck bis rund 15 atü ebenfalls zu. Bei 60 atü (300°) werden bereits 6 g sauerstoffhaltige, wasserlösliche Produkte gebildet, es handelt sich hierbei hauptsächlich um Alkohole, Ketone u. dergleichen. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass im Bereich von 5 - 20 atü der Druck ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute ist.

2. Einfluss des CO: H_2-Verhältnisses: Ergebnisse mit CO-reichem Gas.

Besondere Vorteile gegenüber der Normaldrucksynthese scheint die Mitteldrucksynthese dann zu bringen, wenn man statt dem gewöhnlichen Synthesegas kohlenoxydreichere Gase verwendet. Durch Vorversuche hatte sich ergeben, dass die bei Normaldruck bald eintretende Schädigung des Kontaktes durch höheren CO-Gehalt bei wenigen at-Überdruck überhaupt nicht in Erscheinung tritt und ausserdem eine nahezu 100 %-ige Aufarbeitung der nutzbaren Gasbestandteile in der dem Eisenkatalysator eigentümlichen Weise erfolgt. Daher waren die höchsten Ausbeuten mit einem Gas zu erwarten, das zwei Teile CO auf ein Teil H_2 enthält. Nach den Ergebnissen unserer systematischen Untersuchungen ist es jedoch vorteilhafter, etwas mehr als ein Teil Wasserstoff zu verwenden, da sonst die letzten Reste des Co infolge der im Verlaufe der Synthese zu starken Verarmung des Reaktionsgases an Wasserstoff nicht mehr ganz aufgearbeitet werden. Es ist daher, wie die Tafel zeigt, die höchste Ausbeute bei einem Gas mit 3 CO: 1,95 H_2 erzielt worden. Bei wesentlich geringerem oder höherem Wasserstoffgehalt nimmt die Ausbeute wieder ab. Mit der höchsten Ausbeute fällt ausserdem auch der höchste Prozentgehalt an Olefinen zusammen.

Tabelle.

Drucksynthese mit Synthesegas $CO:H_2 = 1:1,9$, Einfluss von Druck und Temperatur. Eisen - 20 % Kupferkatalysator, 4 l/ 10 g Fe je Stde. Gasdurchsatz, Schichtlänge 80 cm.

Temperatur	232°	220°	255°	300°
Druck atü	0	7	8	60
Kontraktion	29 %	37 %	43 %	50 %
	Ausbeute in g je N. m^3.			
Paraffin	5	6	5	8
Öl	20	20	26	40
Benzin	25	33	35	25
Gasol ungesätt.	6	n.b.	14	Sp.
Gasol gesättigt		n.b.	10	Sp.
Äthan, Methan		n.b.	18	Sp.
Alkohole	keine	n.b.	Spuren	6
Wasser	Spuren	34	45	60
Davon flüssige Produkte g/m^3	50	53	61	71

Einfluss des CO-Gehaltes auf die Ausbeute bei der Mitteldrucksynthese.

Gaszusammensetzung 1/ %	50,7 CO 38,7 H_2	53,8 CO 36,0 H_2	56,1 CO 36,5 H_2	63,3 CO 29,2 H_2
CO/H_2-Verh.	3 : 2,3	3 : 2,0	3 : 1,95	3 : 1,4
Druck atü	7	8	8	6
Temp., °C	250°	257°	255°	255°
L./St.(10gFe)	4,6	3,5	2,8	4,5
Prod./N.cbm:				
Paraffin	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Öl	29.5	47,0	62	58
Benzin	34,6	33,0	44	36
Flüss. Prod.	64,1	80,0	106	94

Er betrug z.B. im Falle 3 CO : 1,95 H_2 88 %, im Falle 3 CO : 2,4 H_2 70 % der Gesamtprodukte.

3. Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Bildung ungesättigter Gasolkohlenwasserstoffe.

Die bereits erwähnte Bedeutung der ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial für wertvolle Produkte, insbesondere Fliegerbenzin, lässt es angebracht erscheinen, jede Möglichkeit der Ausbeuteerhöhung an Gasolungesättigten, sei es als Haupt- oder Nebenprodukt der Synthese, zu untersuchen. Als aussichtsreich in dieser Richtung erschienen uns Versuche auf der Grundlage der Drucksynthese, nachdem beim Übergang von Normaldruck auf Mitteldruck beim gewöhnlichen Synthesegas die Ausbeute an Gasolungesättigten von 6 g auf 12 bis 14 g je cbm erhöht werden konnte. Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Gas entstehen unter Druck bereits bei normalem Gasdurchsatz bis zu 20 g je cbm Gasolungesättigte. Die Ausbeute kann, wie im folgenden gezeigt wird, durch Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (Verminderung der Berührungszeit) des Gases noch weiter gesteigert werden.

Bekanntlich steigt allgemein mit zunehmender Durchsatzgeschwindigkeit die Bildung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe an. Bei zu hoher Geschwindigkeit wird jedoch das Gas entweder nur unvollständig umgesetzt oder aber es tritt bei vollständigem Umsatz Kontaktüber-

hitzung ein. Es ist daher erforderlich, das Gas mehrmals mit dem Katalysator in Berührung zu bringen, was entweder dadurch erreicht wird, dass man in mehreren Stufen arbeitet oder einfacher, das von den Syntheseprodukten befreite Endgas zusammen mit frischem Synthesegas über denselben Kontakt leitet und nur den durch die Kontraktion gegebenen Rest des Endgases in die Endgasleitung abzweigt. Durch ein genügend grosses Verhältnis von Umlaufgas zu Frischgas kann man beliebig grosse Raumgeschwindigkeiten erzielen, wie sie bei normalem Betrieb nur mit Frischgas infolge Anstauung von Reaktionswärme nicht möglich wären; denn beim Umwälzbetrieb wird ein grosser Teil der Reaktionswärme von den angesammelten inerten Wälzgasbestandteilen aufgenommen. Da somit beim Kreislaufbetrieb die Nachteile der grossen Raumgeschwindigkeit, die in Kontaktüberhitzung und als Folge davon Kontaktschädigung und Methanbildung bestehen, beseitigt sind, ist durch den Kreislaufbetrieb die Möglichkeit gegeben, mehr oder weniger grosse Anteile der "Primärprodukte" der Benzinsynthese zu fassen, ohne der Gefahr übermässiger Methanbildung zu unterlaufen. Als Primärprodukte sind in erster Linie gasförmige oder niedrigsiedende ungesättigte und erst in zweiter Linie gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erwarten.

Unsere im Hinblick auf die Bildung ungesättigter Gasolkohlenwasserstoffe am Eisenkontakt unter 5 - 10 atü durchgeführten Versuche erbrachten die Erkenntnis, dass infolge von Wasserstoffanreicherung im Umwälzgas für jedes CO : H_2 - Verhältnis im Frischgas ein bestimmtes Verhältnis Umwälzgas : Frischgas am günstigsten ist, das um so höher liegt, je höher der CO-Gehalt im Frischgas ist. Mit normalem Synthesegas (1 CO : 2 H_2) wurden bei einem Frischgas : Wälzgasverhältnis 1 : 6 nur 2,9 g je cbm Gasolungesättigte erhalten, da dieses Gemisch zu reich an Wasserstoff war, während der Normalbetrieb 14 g je cbm ergab. Mit einem kohlenoxydreichen Gas (3 CO : 2 H_2) entstanden dagegen bei Normalbetrieb bereits 20 g je cbm Gasolungesättigte, die sich auf 29,5 g je cbm erhöhten, wenn man auf Kreislaufbetrieb im Verhältnis 1 Frischgas zu 3,7 Umlaufgas überging. Erhöht man dieses Verhältnis weiter auf 1 Frischgas zu 30 Umlaufgas, so sinkt die Ausbeute an Gasolungesättigten auf 9 g je cbm. Die Versuche haben also gezeigt, dass durch Umwälzen des Endgases eine beachtliche Erhöhung der Ausbeute an Gasolungesättigten möglich ist. Gleichzeitig wurde die Arbeitsrichtung festgelegt, in welcher noch höhere Ausbeuten zu erwarten sind.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Der heutige Stand der Versuche über die Verwendbarkeit von Eisenkatalysatoren für die Benzinsynthese wird eingehend dargelegt.

1. Der Zweck der Verwendung von Eisenkatalysatoren ist die Herabsetzung der Synthesekosten bei gleichzeitiger Verbesserung der Syntheseprodukte gegenüber dem Kobaltkatalysator.

2. Als Ausgangsmaterial für den Eisenkatalysator kann Schmiedeeisenschrott verwendet werden, der in geeigneten Säuren aufgelöst wird.

3. Die Herstellungsbedingungen sind praktisch dieselben wie beim Kobaltkatalysator. Je nach der Art des Füllungsmittels können diese noch vereinfacht werden.

4. Der einzige Nachteil des Eisenkatalysators ist der andersartige Reaktionsverlauf der Synthese, wodurch nur die Hälfte des verwertbaren Kohlenoxyds im Synthesegas in Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird.

Ergebnisse der Syntheseversuche bei gewöhnlichem Druck.

5. Die Inbetriebnahme des Eisenkontaktes erfolgt mit möglichst schwefelfreiem Synthesegas, und zwar im Gegensatz zum Kobaltkontakt ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff.

6. Die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen beträgt am Eisenkatalysator infolge des andersartigen Syntheseverlaufes bei Normaldruck 45 bis 50 g je cbm Synthesegas.

7. Die Laufzeit ist mit normalem Synthesegas von derselben Grössenordnung wie beim Kobaltkatalysator.

8. Mit Wassergas werden anfangs etwas höhere Ausbeuten erzielt als mit Synthesegas; die Wirksamkeit des Katalysators sinkt aber infolge des höheren Kohlenoxydgehaltes schneller ab.

9. Der Benzinanteil am Gesamtprodukt ist bei der Normaldrucksynthese am Eisenkatalysator mit 60 % ähnlich wie beim Kobaltkatalysator. Der Olefingehalt liegt bei der bis 200° siedenden Fraktion zwischen 70 und 80 %.

10. Die Klopffestigkeit ist daher wesentlich grösser als beim Kobalt-Benzin. Sie beträgt für die bis 200° siedende Fraktion rund 65 Mischoktanzahlen gegenüber nur 40 Oktanzahlen der entsprechenden Fraktion aus dem Kobalt-Syntheseprodukt.

11. Der Gasschwefel wirkt sich auf den einmal auf Höchstkontraktion angefahrenen Eisenkontakt nicht ungünstiger aus als auf den Kobaltkontakt.

Ergebnisse der Mitteldrucksynthese.

12. Die Anwendung von Überdruck bei der Synthese äussert sich in einer je nach der Gasart verschieden grossen Ausbutesteigerung an flüssigen Kohlenwasserstoffen und an ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffen.

13. Mit dem normalen, wasserstoffreichen Synthesegas werden bei 8 atü und 250° 60 g, bei 60 atü und 300° 70 g je cbm flüssige Produkte erhalten, die im letzteren Falle bereits bis zu 10 % sauerstoffhaltige Anteile, hauptsächlich Alkohole, enthalten.

14. Die Ausbutesteigerung mit wasserstoffreichem Gas beruht darauf, dass bei Druckanwendung die Synthese zum Teil so wie am Kobaltkontakt, d.h. über die Bildung von Wasser verläuft.

15. Mit kohlenoxydreichem Gas, dessen Kohlenoxyd : Wasserstoffverhältnis etwa 3 : 2 beträgt, werden zwischen 5 und 15 atü bis zu 100 g flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas erhalten, die zu 70 % unterhalb 200° sieden. Der Gehalt der gesamten flüssigen Produkte an Ungesättigten liegt zwischen 75 und 85 %. Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen und etwas Paraffin werden 15 bis 20 g ungesättigte und 5 bis 8 g je cbm gesättigte Gasolkohlenwasserstoffe gebildet.

16. Die Ausbeute an ungesättigten Gasolkohlenwasserstoffen kann durch Überleiten von 1 Teil (CO-reichem) Synthesegas mit 3,7 Teilen Endgas bei gleichzeitiger Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf das 4,5-fache von 15 - 20 g auf 29 g je cbm gesteigert werden.

gez. Kölbel Ackermann

Einfluss des Gasschwefels auf die Wirksamkeit von Eisenkontakten