

III. Arbeiten der Kellogg auf dem Synthesegebiet.

Der größte Teil der Ergebnisse der Kellogg-Arbeiten (Keith) ist der I.G. in Form von 9 Berichten übergeben worden Die Mitteilungen von Mr. Keith stellen also im wesentlichen einen kurzen Überblick über den Inhalt dieser Berichte dar.

1. (1. Bericht von 4, 6, 1937) in Amerika stehen täglich 140 Millionen cbm Methan zur Verfügung, für die zur Zeit kaum eine Verwendung möglich ist. Bei Verwendung als Heizgas wird ein Preis von 5 cents für 1000 cbft angenommen, d. h. 0.025 Pfennig je 1000 WS. Durch Vorarbeitung dieses Methans zu Benzin könnte man die Ölreserve von USA stark erhöhen, vielleicht sogar verdoppeln.

In USA und Kanada ist bei den Fischer-Patenten Nickel ausdrücklich ausgenommen, die Kellogg hat deshalb zunächst in erster Linie Versuche mit Nickelkatalysatoren ausgeführt. Katalysatoren mit 40 Teilen Nickel, 10 Teilen MnO₂ 4 Teilen Al₂O₃ und 50 Teilen Kieselgur ergaben eine Ausbeute von 130 – 160 cbm/Nm³ in einer Stufe. Die Katalysatoren waren durch Fällung der Nitrate mit K₂CO₃ hergestellt; aus Chloridlösung gefällte Katalysatoren waren weniger aktiv, aus Sulfatlösung gefällte inaktiv. (Die in diesem ersten Bericht angeführten Temperaturmessungen haben sich später als unvollkommen herausgestellt).

2. Dieser Ni-Katalysator wurde in 75 mm-Rohren mit Blecheinlagen geprüft; die Blechstücke waren so angeordnet, daß der Katalysator an keiner Stelle mehr als 6 mm von einer Metallfläche entfernt war, um eine gute Wärmeabfuhr zu erzielen. Die Katalysatorhöhe betrug 4.80 – 7.20 m; das Rohr war von einem Siedekessel umgeben; das Schüttgewicht des Katalysators betrug 0.7, bei Tabletten mit 3 mm Durchmesser sogar 1.1. Mit 0.5 Ltr. Gas/h/g Ni wurden 110 ccm/Nm³, mit 1 Ltr. Gas/h/g Ni 70 ccm/Nm³ erhalten. Man ist überzeugt, daß diese Rohre mit Katalysatoren von Schüttgewichten 0.2 – 0.3, wie sie sonst üblich sind, gut arbeiten werden.

Bei Verwendung von Kieselgur als Träger muß die Hydrolyse in tieferen Atmosphärenhöhen erfolgen, um aktive Katalysatoren zu erhalten. Auch mit Kieselgur und Äthylorthosilikat wurden aktive Katalysatoren erhalten werden, doch waren diese Katalysatoren viel zu teuer.

3. In diesem Bericht werden in erster Linie verschiedene Laboratoriumsmethoden zur Herstellung von Ni-Katalysatoren behandelt. Ni-Katalysatoren benötigen mindestens 150 ccm Waschwasser je g Ni, bei mehr wird der Katalysator nicht besser, nur sinkt die Methan- und Kohlendioxid-Bildung noch etwas. Nachträgliche K_2CO_3 -Zusätze verbessern die Katalysatoren nicht. Je niedriger das Schüttgewicht, um so besser ist der Katalysator. 9 % Graphitzusatz verbessert die Preßbarkeit, ohne die Aktivität zu vermindern. Manganzusatz bis zu 10 % ist ohne Einfluß, darüber hinaus ungünstig. Mit Nickel-Mangan-Katalysatoren wurde in 16 mm Röhren 130 - 140 ccm/Nm³ erreicht.

4. Dieser Bericht enthält eine umfangreiche Literaturzusammenstellung.

5. In diesem Bericht werden Untersuchungen an Co-Th₂-Kieselgurkatalysatoren beschrieben. Bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 0,17 : 1,9 werden bei 1 Ltr. Gas/g Co leicht 150 - 160 ccm/Nm³ erhalten. Je kleiner das Schüttgewicht, desto besser ist die Ausbeute und Temperaturkontrolle.

Es wurden Reihenversuche mit Katalysatoren mit 0 - 87 % Kieselgur ausgeführt (die Vergleichsversuche wurden bei der jeweils für den betreffenden Katalysator optimalen Temperatur durchgeführt, die Temperaturen wurden im Katalysator selbst gemessen und lagen zwischen 210 - 230°). Ohne Kieselgur wurden 75 ccm/Nm³ mit 90 % Paraffin erhalten.

Bei 35 % Co-Gehalt der Katalysatoren wurde mit 143 ccm flüssiges Produkt/m³ die höchste Ausbeute erzielt. Katalysatoren, bei denen die Kieselgur vor, während oder nach der Fällung zugefügt wurde, zeigten keinen Unterschied in ihrer Wirksamkeit.

Bei Verteilung des Katalysators auf einen größeren Raum durch Vermischen von Tabletten mit Porzellankugeln wurde pro g Co eine etwas bessere Ausbeute erzielt. Diese Versuche wurden ausgeführt, um über den Zusammenhang zwischen Kühlfläche und Ausbeute etwas zu erfahren. Versuche mit vorgeheiztem Gas ergaben in Glas, Stahl und Messingrohren keinen Unterschied in der Ausbeute, nur ist der Unterschied in der Temperatur zwischen Katalysator und Rohraußenwand bei Glas 22° größer. Zwei-Zoll-Rohre ergaben viel schlechtere Resultate als $3/4$ Zoll-Rohre.

Bei 7 Atm. Druck stieg der Öl- und Paraffingehalt, ohne daß O-haltige Produkte auftraten.

Ein besonders großer günstiger Einfluß auf die Katalysatoraktivität wurde durch elektrolytisches Auswaschen erzielt; die Ausbeute stieg auf $150 - 180 \text{ ccm/m}^3$ (16 Stunden geprüft). Bei dieser Art des Auswaschens befindet sich der Niederschlag in einem Trog aus halbdurchlässigem Material (Zellophantasche), der sich in einem größeren Glasgefäß befindet. Parallel zu den 2 Längsseiten des halbdurchlässigen Troges sind zwei Metallplatten angeordnet, an die 220 Volt Spannung angelegt werden. Das Wasser in dem Glasgefäß wird solange erneuert, bis es keine höhere Leitfähigkeit mehr zeigt als reines Wasser.

6. Es wurden nun Versuche mit Co- und Kieselgur-Katalysatoren, die zwischen 0 und 50 % MnO enthielten, ausgeführt. Kobalt-Kieselgur allein gab nur eine Ausbeute von 50 ccm/Hm^3 . Ob die MnO -Katalysatoren kalt oder heiß, mit Natrium-Carbonat oder Kalium-Karbonat gefällt wurden, machte keinen großen Unterschied in der Aktivität der Katalysatoren aus.

Die beste Ausbeute ($150-160 \text{ ccm/Hm}^3$) erzielte man mit einem Katalysator, der 21 % Co, 9 % MnO und 70 % Kieselgur enthielt. Der Paraffingehalt des Produktes war deutlich höher als der der Thoriumoxyd-haltigen Kontakte. Versuche zur Prüfung der Lebensdauer wurden weder mit diesem noch irgend einem anderen Katalysator unternommen.

Es bemt keinen Vorteil mit mehr als 150 ccm H₂O/g Co zu washcen. Die kieselgur dis bei diesen Versuchen verwendet wurde war sehr rein; sie enthielt kein Ca und Al, nur wenig Fe. Sine Vorbehandlung mit Sals- oder Salpetersäure bracht keinen Vorteil. Auch hier war das elektrolytische auswaschen günstig. Es wurde auch verauch, durch Zersetzen von Kobalt-oxalat von vornherein alkalifreie Katalysatoren zu gewinnen, doch wurde hierbei der Fohler gemacht, sie unter H₂ zu zersetzen; dieser wirkte zusam-men mit dem CO und CO₂ aus der Oxalsäure auf den Katalysator ein, sodaß dieses praktisch mit Wassergas reduziert wurde; er war nicht aktiv.

Bis hierher wurden alle Reduktionen mit wasserdampf-gesättigtem H₂ ausgeführt; von nun ab wurde trockener H₂ verwendet, da es sich herausgestellt hatte, daß dieser viel günstiger ist.

7. Ein kalt gefällter Co – Al₂O₃ (2 % Al₂O₃) Keiselgurkatalysator gab eine Ausbeute von 115 ccm/Nm³, wobei kein Paraffin war und fast das ganze Produkt bis 200° destillierbar war. Schon kleine Unterschiede im Al₂O₃-Gehalt geben große Aktivitätsunterschiede: 2 – 4 % Al₂O₃ war die optimale Menge, mit Katalysatoren mit 6 % Al₂O₃-Gehalt bekem man nur noch 60 ccm/Nm³ Ausbeute.

Ein Co – MnO – Al₂O₃ – Katalysator 100 : 20 : 2 gab 150 ccm flüssiges Produkt je m³. Alle diese Katalysatoren wurden normal und nicht elektrolytisch gewaschen.

Bei allen Katalysatoren wurde die Reduktion mit Wasserstoff bei 427°C (800°F) durchgeführt. Bei Co-Cer-Katalysatoren mit 5 – 20 % Co, bezogen auf Co ist die Aktivität etwas kleiner als bei Co-Th-Katalysatoren. Ausbeute: 140 ccm/m³, Fällung mit KOH ist nicht so gut (nur 90 ccm/m³ Ausbeute).

Bei der Verwendung von Co verschiedener Herkunft wurde kein Unterschied in der Kontaktaktivität festgestellt.

Bei der Verwendung von 20 % MgO als Träger wurden nur 75-80 ccn/n³ erhalten.

Bei der Herstellung von Mg-Katalysatoren wurde bei der Fällung und beim Waschen sehr viel Mg verloren.

Katalysatoren mit 50 % Nickel auf 50 % Co waren ebenso gut wie reine Co-Katalysatoren.

Es wurden x) Versuche mit verschiedenen Rohrdurchmessern ausgeführt und die Wärme stets mit Dampf abgeführt.

Da in Amerika das Gas außerordentlich billig ist, ist es nicht von so großer Bedeutung, einen sehr hohen Prozentsatz des Kohlenoxyds umzusetzen. Es kann deshalb für amerikanische Verhältnisse unter Umständen billiger sein, mit größerem Durchsatz und kleinerem Umsatz zu fahren, um möglichst viel Produkt pro to Co zu erhalten. Bei Versuchen in dieser Richtung ist deshalb die Ausbeute in ccn flüssiges Produkt je g Co/n angegeben.

Es wurden Versuche ausgeführt, bei denen der Durchsatz zwischen 1 - 50 Ltr. Synthesegas pro g Co variiert wurde. Außerdem wurden die Versuche in Rohren mit verschiedenem Durchmesser und mit verschieden dicken Katalysatorschichten ausgeführt.

Einige Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Rohr- Ø	Gasdurchsatz: Ltr./g Kobalt /Std			
	1 Ltr/g	2 Ltr/g	3 Ltr/g	4 Ltr/g
	ccn fl. Prod. je g	ccn flüss. Pr. je g	ccn flüss. Pr. je g	ccn flüss. Pr. je g
2"	0,14	0,18	0,12	0,04
1 1/2"	0,14	0,24	0,16	0,16
1"	0,16	0,26	0,31	0,32
3/4"	0,16	0,27	?	0,43

x) Die folgenden Angaben sind nicht in den überreichten Kellogg-Berichten enthalten.

Diesem ungeordneten Zustige kann durch Erhöhung des Ausbeute-
 Ansatz auf das Vierfache des normalen die Ausbeute bis 100% hoch
 gehalten werden, wobei bei 4 Dtr. Co. offenbar noch nicht
 nicht das Maximum erreicht ist. (Diese Versuche stehen in einem
 gewissen Widerspruch zu den Ergebnissen der Rührkornmethode, die bei
 Erhöhung des Durchsatzes über 2 Ltr. je g Co. immer ein starkes
 Absinken der Ausbeute pro g Co. festgestellt hat.)

8. Aus den Versuchen der Kellogg ergab sich auch, daß für jeden
 Rohrdurchmesser eine optimale Katalysatorschichtdicke ermittelt
 werden kann. Zweckmäßigerweise sollte die oberste Katalysatorschicht
 die größte Katalysatorschicht haben, weil sie am meisten Wärme
 erzeugt. Als apparative Lösung wäre die Anwendung konischer Rohre
 denkbar. Bei 1"-Rohren wurden zum Beispiel erhalten:

bei einer Katalysatorschicht von 30 cm	0,26	cm/g Co.
" " " " " " " 60 "	0,32	" " "
" " " " " " " 90 "	0,31	" " "



Um eine möglichst gleichmäßige
 Belastung und eine gute Wärmeabfuhr
 zu erzielen, ist von der Kellogg eine
 Ofenkonstruktion beabsichtigt, bei
 der in dem Zwischenraum zwischen 2
 konzentrischen Siebröhren-Röhren-
 bündel zur Wärmeabfuhr stehen und
 bei denen der Zwischenraum mit
 Katalysator ausgefüllt ist. Das Gas
 soll dabei durch das äußere Sieb-
 rohr einströmen und das ganze Kataly-
 satorbett quer zu den Siebröhren
 durchströmen und durch das innere
 Siebrohr ausströmen.

Die Kellogg ist der Ansicht, daß es für die Wärmeabfuhr günstiger sein muß, die Öfen von unten nach oben statt von oben nach unten zu fahren. Das unten gebildete Produkt soll z. T. verdampfen, dabei die Wärme abführen, an etwas höheren Schichten wieder kondensieren und durch diesen Rückfluß eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleisten. Diesbezügliche Versuche bei der Kellogg ließen sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Bei anwärtsströmendem Gas wurde ein etwas niedriger siedendes Produkt erhalten, der Katalysator war allerdings etwas schneller mit Paraffin besetzt. Das Produkt hatte 300° Endpunkt und 0,5 % Paraffin. Diese Versuche wurden mit Co-Th-Katalysatoren bei 1 Ltr. Gas je g Co durchgeführt.

9. Dieser letzte Bericht enthält Unterlagen für die Berechnung einer Syntheseanlage, wobei eine Ausbeute von 100 ccm/m³ Gas bei einer Raumgeschwindigkeit von 4 Ltr. je g Co oder eine Ausbeute von 0,4 g oder 0,28 g flüssiges Produkt je g Co und Stunde angenommen wurde. Man würde unter diesen Bedingungen 600 to flüssiges Produkt je to Kobalt über die ganze Lebensdauer erhalten, und auf dieser Basis erscheint die Synthese für amerikanische Verhältnisse wirtschaftlich. Dabei ist eine Anlage für 200 000 to pro Jahr Produkt angenommen (Katalysatorvolumen 1560 m³, Ofenleistung 0,4 kg flüssiges Produkt pro Ltr. Katalysator und Tag).