

Ueber die Paraffinsynthese

Der Ausgangspunkt für die Untersuchungen der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch war der Wunsch, auf Grund eigener Arbeiten ein Bild von diesem Verfahren zu gewinnen. Im Anschluß daran sollte dann versucht werden durch systematische Aenderung der Kontaktzusammensetzung billigere und möglichst noch wirksamere neue Kontakte zu entwickeln.

Es ist ja bekannt, daß technisch noch heute für die drucklose und die Mitteldrucksynthese der von Fischer vorgeschlagene Kobaltkontakt Kobalt-Kieselgur = 1:1 mit 18% Thoriumoxyd bezogen auf das metallische Kobalt zur Verwendung gelangt. Häufig wird neuerdings ein Teil des Thoriumoxyds (etwa die Hälfte) durch Magnesiumoxyd ersetzt.

Während unserer Kontaktarbeiten trat nun immer mehr die Aufgabe in den Vordergrund, die Reaktion so zu lenken, daß als Hauptprodukt ein für die Paraffinoxydation geeignetes Paraffin anfiel.

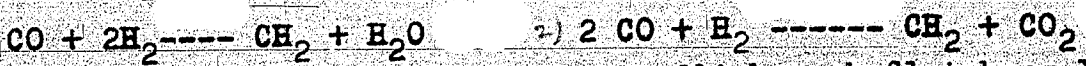
Zu Beginn des Krieges waren wir mit der Lösung dieser Aufgabe so weit, daß wir einen Kobaltkontakt hatten, der unter Mitteldruck (12 Atm.) im Laboratoriumsmaßstab etwa 70% des Primärproduktes als geradkettiges Paraffin mit einem Siedepunkt oberhalb  $320^{\circ}$  lieferte, d. h. einer Kettenlänge oberhalb  $C_{18}$ . Dieses Kobaltparaffin ist schneeweiß; es enthält nur geringe Mengen von Olefinen und Alkoholen, etwa in der Größenordnung von 3-5 %.

Als mit Beginn des Krieges die Verwendung von Kobalt als Kontaktmetall für die Synthese von Kohlenwasserstoffen stark in Frage gestellt war, standen wir praktisch wieder vor der alten Aufgabe: erneut einen Kontakt, nunmehr auf Eisenbasis zu finden.

Das bis dahin und auch noch bis heute vorliegende Schrifttum einschl. der Patentliteratur ist äußerst dürftig, obwohl die Frage des Kobalteratzes im Verlauf der Kriegsjahre immer dringender wurde. Man kann daraus erkennen, daß hier, bei den Eisenkontakten doch größere Schwierigkeiten auftreten als zu erwarten waren. Die Anforderungen, die an einen Eisenkontakt gestellt werden, sind: einfache Herstellung, gute Reproduzierbarkeit, Lieferung der gleichen Produkte in der gleichen prozentualen Zusammensetzung wie der Kobaltkontakt. Solch ein Eisenkontakt soll möglichst ohne weiteres d. h. möglichst ohne weitgehende Abänderung der bestehenden Anlage in diesen zu verwenden sein d. h. innerhalb des von den Syntheseföhen erlaubten Temperaturbereichs. Welche Schwierigkeiten stehen nun diesen Forderungen entgegen?

OK. *uma*

1) Hier ist zuerst das bei Eisenkontakten das gegenüber Kobaltkontakten abgeänderte Reaktionsschema zu nennen. Es ist ja wohl bekannt, daß die Kohlenoxydhydrierung in 2 Richtungen ablaufen kann:



Kobaltkontakte setzen nun ausschließlich nach Gleichung 1 um; Eisenkontakte dagegen, zu mindesten nach den Literaturangaben nach Gleichung 2. Nach unseren Erfahrungen wird dagegen in der Praxis die Summengleichung aus 1 und 2 dem tatsächlichen Verhalten gerecht:



Neuere Beobachtungen und Ueberlegungen lassen es sogar möglich erscheinen, daß auch die Eisenkontakte die Gaskomponenten zunächst nach der Gleichung 1 umsetzen; dann wird aber an den Eisenkontakten bei den relativ niederen Synthesetemperaturen eine teilweise Konvertierung vor sich gehen  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ , so daß als Gesamtreaktion aus den beiden Umsetzungsgleichungen die obige Umsetzungsgleichung 3 resultiert.

Was ist aus diesem unterschiedlichen Verhalten der Eisenkontakte zu entnehmen ?

*Forderungen*

Sie verlangen ein Synthesegas ganz anderer Zusammensetzung als die Kobaltkontakte. Während diese ein Gas  $CO:H_2 = 1:2$  fordern, verlangt der Eisenkontakt ein solches im Verhältnis 2:1.

*by Gas*

Ferner entstehen bei dem Kobaltkontakt verhältnismäßig leicht kondensierbare Produkte, während bei einem Eisenkontakt mit größeren Kohlen säuremengen im Abgas zu rechnen ist. Z.B/entstehen nach Gleichung 3 bei einem 80 igen CO-Umsatz bereits 40%  $CO_2$  im Abgas. Zur Aufrechterhaltung hoher CO- und  $H_2$ -partialdrucke bei stufenweiser Fahrweise muß deshalb unter Umständen mit einer Kohlensäurewäsche gerechnet werden

*CO<sub>2</sub>*

*Aktivität*

Lag die erste Schwierigkeit in den verschiedenen Reaktionsschemen begründet, so liegt eine zweite in der sehr verschiedenen Aktivität der beiden Katalysatormetalle begründet.

Frische Kobaltkontakte arbeiten im allgemeinen ab 160° und erreichen bei einfachem Gasdurchgang und einer technisch üblichen Belastung von 1 liter Gas/1 g Kobaltmetall bei 190° einen CO-Umsatz von ca. 90. Im Verlauf des Dauerbetriebes muß diese Temperatur dann langsam auf 205° gesteigert werden. Diese Erfahrungstatsachen lagen nun beim Bau der Synthesen vor. Die Reaktion ist ja stark exotherm. Die auftretende große Reaktionswärme muß rascheitens abgeführt werden, um eine Ueberhitzung des Kontaktes zu vermeiden. Geschieht dieses nicht, so treten in dem Kontakt Ueberhitzungen ein, die dann die Methanbildung in den Vordergrund treten lassen, d.h. die Hydrierung des Methylenradikals

gegenüber seiner Polymerisation zu lankettigen Kohlenwasserstoffen. Zur Abführung der Reaktionswärme ist der Synthesofen als Röhrenofen ausgebildet, in dem der Kontakt durch siedendes Wasser gekühlt wird. Technisch ist nun wasserdampfseitig nur ein Maximaldruck von etwa 25 Atm. zulässig d.h. eine Kontakttemperatur von  $225^{\circ}$ . D.H. aber, für Kobaltkontakte konnte man mit Leichtigkeit die erforderliche Höchsttemperatur von ca.  $200^{\circ}$  erreichen. Die bei den verschiedenen Fabriken bis jetzt entwickelten Eisenkontakte lassen aber selbst bei wesentlich schwächerer Belastung pro g Metall (0,4 l/g Fe) diese Temperatur nicht zu; günstigenfalls wird gerade  $220^{\circ}$  erreicht, so daß für längeres Fahren keine Temperaturreserve bleibt.

Dies ist etwa der augenblickliche Stand so wie wir ihn im Gesamt-  
rahmen der Aufgabe sehen, das Eisen an Stelle des Kobalts in bestehen-  
de Treibstoffanlagen einzusetzen.

Kommen wir nun auf unsere eigenen Arbeiten zurück, so war hier die Lage in sofer n anders, als wir mit dem Gedanken einer Paraffingewinnung immer die Vorstellung verbanden, daß hierfür neue Hydrieranlagen zu erstellen seien. Für diese wären dann Oefen in Frage gekommen, die wasserdampfseitig einen höheren Druck zuließen, so daß wir uns zunächst durch eine etwas höhere Reaktionstemperatur nicht abschrecken ließen. Selbstverständlich waren auch wir darauf bedacht, zu möglichst niederen Reaktionstemperatur n zu kommen, solange diese nicht auf Kosten des Paraffinanfalls gingen. Im jetzigen Augenblick werden wir allerdings allen Beobachtungen, die auf niedrigere Synthesetemperaturen hinwiesen, nachgehen. Es traf sich hier recht günstig, daß Dr. Kär tkemeyer durch eine Abwandlung unseres Standardkontaktes sehr aussichtsreiche Laborversuche im Gange hat.

Ich will jetzt noch etwas auf unsere Versuche eingehen und hier besonders auf Punkte und Beobachtungen hinweisen, die von allgemeinem Interesse sein können.

Druck Schon seit den Untersuchungen unserer Kobaltkontakte arbeiten bei 12 Atm Ueberdruck. Sehr bewährt hat sich dabei für Kleinversuche ein von Dr. Kotzschmar entwickeltes Strömungsmanometer. Es gestattet selbst kleinste Eingasmengen unter Druck zu messen. Für größere Gas-mengen haben wir nach dem Vorbild von Leuna in Druckbehälter eingebaute Trockengasuhren, die aber bis jetzt noch nierrecht befriedigten. Für unsere technischen Versuche liegen ja seit langem gutentwickelte Meßgeräte vor.

Gasgemisch: im Laboratorium verwenden wir ein synthetisches Gemisch mit ca. 2% Inerten ohne Kohlensäure; im Versuchsbetrieb das Abgas der Tanolfabrik.

Syntheseofen: In Kleinversuchen Druckrohre bis 5m Länge, lichter Durchmesser 15 mm, die sich in einem Ölbad als Heizung befinden und stufenweise hintereinander geschaltet werden können. Im Versuchsbetrieb ein 1-cbm-Ofen, der von der Ruhrchemie geliefert wurde, Er gab zu sehr vielen Anständen Anlaß, wurde deshalb neuerdings umgebaut mit ca 700 Einzelrohren von etwa 4 m Länge und 15 mm Durchmesser. Diese besitzen keine Verdrängerrohre mehr.

Reduktion: Die Reduktion der eingebauten Eisenkontakte erfolgt mit Wasserstoff etwa bei Synthesetemperatur d.h. bei 225° während 24 Stunden mit einer Volumenbelastung von 1000 : 1. Dabei beträgt die lin. strömungsgeschwindigkeit in den 5m Ofen etwa 120 cm/sec. Eine Red. mit Synthesegas ist ebenfalls möglich, besonders bei Wahl einer sehr hohen Volumenbelastung. Ebenso kann dann eine zusätzliche Reduktion überhaupt fortfallen und man kann den Ofen unmittelbar auf Synthesefahren. Hierüber liegen allerdings aus neuerer Zeit keine Versuche mehr vor.

#### Kontakt:

Die untersuchten Kontakte können wir nach ihrer Herstellung in 3

Gruppen einteilen:

Schmelzkontakte: Reaktionsrichtung Olefine-Alkohole

Sinter oder Röstkontakte: niedrigsiedende Alkohole

Fällungskontakte: Paraffin. Da ich mich heute auf die Paraffin-gewinnung beschränken will, möchte ich nur über Fällungskontakte sprechen.

Aus der Masse der untersuchten Kontakte heben sich zwei Fällungskontakte besonders heraus:

- 1) ein alkalisierte Eisen-Kupfer Aluminiumoxyd Kontakt 1 m
- 2) ein Eisen-Kupfer-Magnesiumoxyd-Kieselgur-Kontakt

Jeder hat seine Vor- und Nachteile - Vor- und Nachteile. Der Aluminiumkontakt zeigt folgende Nachteile:

umständliche Fällung innerhalb 3 Tagen, Schwierigkeit des Auswaschens, keine Sekundären möglich.

Vorteil: Paraffin entspricht praktisch vollständig dem Kobalt-Paraffin hinsichtlich seiner Qualität. Anfall ca. 50% des Primärproduktes. Keine Olefine, wenig Alkohole,

Geradkettigkeit 92-95%. Tiefe Synthesetemperatur ca.

Der Magnesiumkontakt zeigt den Vorteil einer sehr schnellen, einfachen

1) unter dem Magnesiumoxydkontakt.

*zu viele Anstände  
Anlaß, wurde deshalb  
neuerdings umgebaut*

*zu gewöhnlich elektr. Ofen*

Herstellung, leicht reproduzierbar. Hoher Paraffinanteil 65-75%.  
 Nachteil: Paraffin nicht ganz so geradkettig wie Kobaltparaffin,  
 abhängig von der Kontaktbelastung. Bei einer Belastung z.B. von 120:1  
 im Vierstufen verfahren 80-82% Geradkettigkeit. Produkte stark olefin  
 haltig, gewisser Gehalt an Alkoholen.

Unsere weiteren Arbeiten legten wir wegen des hohen Paraffin  
 anteils die Magnesiumoxydkontakte zu Grunde. Wir bezeichnen ihn des-  
 halb als unseren Standardkontakt.

Seine Herstellung erfolgt durch normale Fällung der Nitratgemische  
 mit Kaliumcarbonat, Einstellen des Alkaligehaltes in der Mutterlauge  
 durch Dekantieren, Abpressen, Vortrocknung auf einer Rollenwalze, die  
 von Dipl. Ing. Misenta konstruiert wurde. Trocknung bei ca. 80° im Vacuum-  
 trockenschrank.

Ein Wort jetzt noch zu den Komponenten

Kupfer: Schon Fischer versah vor ca. 12 Jahren seinen Eisenkontakt mit  
 Kupfer zum Zwecke der Reduktionserleichterung. Röntgenuntersuchungen  
 von Dr. Halle angefangen, von Dr. Herbst fortgesetzt und ergänzt, ergab,  
 daß dem Kupfer außer der Reduktionserleichterung noch eine weitere  
 sehr wesentliche Rolle bei der Synthese zukommt. Bei ihr tritt bei  
 unserem Standardkontakt ein neues in der Literatur noch nicht be-  
 schriebenes hexagonales Carbid  $Fe_2C$  auf, das wir für die gute Aktivität  
 als notwendig ansehen. Dieses neue hexagonale Carbid geht mit der  
 Zeit, insbesondere bei höheren Temperaturen in das bekannte Häggsche  
 Carbid  $Fe_3C$  über. Diese Umwandlung wird durch den Kupferzusatz stark  
 abgebremst, so daß wir ihn als Stabilisator eines bei der Synthese  
 erst entstehenden Zwischenzustandes des Kontaktes ansehen können.  
 z.B. 2% Cu erhöhen die Umwandlungstemperatur um ca. 50°C.

Kieselgur als Träger hat sich Kieselgur recht gut bewährt, wenn sie  
 auch wegen der Verschiedenartigkeit selbst bei einer Sorte häufig  
 viele Unannehmlichkeiten bereitet. Wir verwenden eine windgesichtete  
 Sorte 45, die wir bei 600° ca. 2-3 Stunden ausglühen, was sich außeror-  
 dentlich bewährt hat. Von Kieselgur bewährt sich am besten die Sorte  
 A engporig, die zuvor um Umsetzungen mit den Metalloxyden zu vermeiden  
 ebenfalls bei 800-1000° ausgeglüht sein muß.

Kontaktbelastung:

Die Belastung richtet sich bei den Eisenkontakten wegen der stark  
 verschiedenen Dichten zweckmäßig nach dem Volumen. Unsere Belastung  
 beträgt für Kontaktuntersuchungen etwa 720 : 1 / Stunde, das sind bei  
 einem Schüttgewicht von 0,45 und einem durchschnittlichen Eisengehalt  
 der Kontakte von ca. 25% ca. 6,5 Liter / 1 g Eisenmetall. Wir glauben,  
 daß wir bei einer so starken Belastung Unterschiede in der Aktivität

Verhältnis  
MgO-Kupfer

alkali

besser erkennen können.

**Synthese:** Der Kohlenoxydumsatz in Richtung der gewünschten Kohlenwasserstoffe ist stark von der Temperatur abhängig. Dabei wurde beobachtet, daß im allgemeinen die Kontakte die Reaktion anfangs stärker nach der Wasserseite lenken. Mit steigender Betriebsdauer aber immer mehr die Kohlensäure in den Vordergrund tritt. Die Abscheidung der Produkte erfolgt meist stufenweise bei 120 (Paraffin)-20° (Oel)-0°-70° (Benzin, gelöstes Gasöl)

**Ausbeute** Die Ausbeute bei Kleinversuchen anzuführen dürfte sich erübrigen. Ich gebe Ihnen dafür das Ergebnis aus einem derzeit laufenden Stufenversuch:

Bei einer Gesamtbelastung von 120 g/l erhalten wir bei 230° <sup>ohne Katalysator bei CO</sup> eine Ausbeute pro Ncbm von ca. 150 g bei einem CO-Verbrauch von 84%. Das Verhältnis von CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1. Die Siedefракtionen verteilen sich etwa folgendermaßen:

Temperatur	Anteil	Olef.	Alkohole	Geradkett.
-195°	25%			
-250°		52	11	55
-320°		44	10	70
-450°	22%	35	8	83
> 450	41%			

Die Raumzeitausbeute beträgt 0,45 kg/Liter Kontaktraum/Tag; Im Verlauf mehrerer Wochen sinkt die Ausbeute etwas ab, rascher ab gegen den Anteil an Hartparaffin.

*Die Übertragung dieser sehr günstigen Ergebnisse in den Labortechnischen Maßstab scheitert bis jetzt noch an mehreren Schwierigkeiten, die insbesondere mit der Abtrennung der Paraffinfraktionen zusammenhängen.*  
Die Zahlen zeigen, daß es uns einigermaßen gelungen ist, einen Eisenkontakt zu entwickeln, der etwa gleich viel Paraffin liefert, wie der frühere Kobaltkontakt. Qualitativ ist das Produkt aber nicht ganz so zusagend wegen der geringeren Geradkettigkeit wie das Kobaltparaffin. Der Olefingehalt würde uns zunächst nicht stören; im Gegenteil, es könnte erwünscht sein, ein noch wesentlich stärker olefinhaltiges Produkt zu erzeugen, von dem die Mittelölfraktion für die Oxoreaktion eingesetzt werden könnte und die Paraffinfraktion nach Hydrierung für die Paraffinoxydation.

*\*) keine es mir genügend qualitativ*

Zum Schlusse noch eine Bemerkung zu der Preisgestaltung:  
Aus 1 kg Primärprodukt erhält man:

Produkt	Preis	Anteil	Summe
0,25 kg Benzin Erlös /kg	25 Pfg	6,2 Pfg	25,4
0,12 " Mittelöl	31	3,7	
0,22 " Paraffin	27	5,9	
0,41 " Hartparaffin	65	26,6	
		42,4	

Von diesem Erlös gehen zunächst 5 Pfg ab, die pro kg Primärprodukt die Synthesekosten ausmachen ohne Gas.

Bei einer Ausbeute von 150 g/cbm braucht man pro kg P.P. 6,7 cbm Gas. Das Verfahren sich trägt. <sup>20,0</sup> <sub>37,4</sub> <sup>20,0</sup> <sub>3,2</sub>

5.6.18

3.1.3