

und Des.

W. Dr. Michael *18/9*

Michael - Vorfahr - Fremde - Berichte

Vertragesentrale.

Hg/Lu. 558

28. Sept. 1938/E

Unter Bezugnahme auf die Besprechung in Berlin vor etwa 14 Tagen mit den Herren Dr. von Anierien, Bütefisch, Ringer und Heintzeler und auf unsere heutige Besprechung mit den Herren Dr. Goldmann und Heintzeler senden wir Ihnen anbei eine jetzt fertig gewordene Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse von Herrn Dr. Michael bei der neuen Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas mit Eisensinterkontakt nach dem Dawidow-Verfahren. Es dürfte zweckmäßig sein, diesen Bericht vor Abschluss der Verträge über die Kohlenwasserstoffsynthese durchzusehen, da es nach ihm nicht ausgeschlossen erscheint, dass durch diese Synthese das Fischer-Verfahren überholt ist.

gez. Pier.

Bag Target
3048 -30/4.02

H. Dr. Wenzel

185

Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas mit Eisen-
sinter-Katalysator nach dem Umwälzverfahren bei mitt-
leren Drucken.

Beschreibung des Verfahrens.

Mit Eisenkatalysator lassen sich bei Temperaturen über 300°C und mittleren Drucken (vorteilhaft 20 Atm.) aus Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1:3$) wertvolle Kohlenwasserstoffe herstellen.

Da die Katalysator-Leistungen ein Mehrfaches der bei der Fischersynthese erreichten betragen, sind die thermischen Verhältnisse grundsätzlich viel schwieriger wie dort. Insbesondere treten bei Eisen zwei schädliche Reaktionen leicht auf: Die Ausabscheidung und die wilde Methanbildung. Durch zwei Massnahmen gelang es aber, die genannten Störreaktionen restlos auszuschalten

1. Durch die Verwendung von gesinterten Eisen-Katalysator,
2. Durch schnelle Umwälzung des Reaktionsgases nach einem eigens hierzu entwickelten Verfahren.

Die Reaktionsgase werden hierbei in einem Heisskreislauf so rasch durch den Katalysator hindurchgeführt, dass sie sich nur um wenige Grade (beispielsweise 10°) erhitzen und die gesamte Reaktionswärme aufnehmen, die danach in einem dazwischen geschalteten Kühler, beispielsweise in einem Hochdruckdampfkeessel, wieder abgegeben wird. Zwangsläufig werden so auch Produktdämpfe im Kreislauf mit herangeführt, was aber für den Reaktionsablauf von grossem Vorteil ist, da die erwünschten Reaktionen dadurch praktisch nicht gehemmt, die schädlichen Reaktionen aber restlos unterbunden werden. Die hierdurch erreichte Stabilität

in der Reaktionsführung ist so gross, dass nur noch auf die Führung des Heisskreislaufes geachtet werden muss und selbst Unachtsamkeiten erst nach geraumer Zeit in kleinen leicht rückgängig zu machenden Temperaturänderungen sich bemerkbar machen.

Gegenüber den komplizierten Röhrenöfen der Subchemie sind hier nur Reaktionsöfen einfachster Bauart nötig. Da die Leistungsfähigkeit des verwendeten Eisen-Katalysators die der Fischerkatalysatoren um ein Mehrfaches übertrifft, wird nur ein Bruchteil des dort erforderlichen Reaktionsraumes benötigt. Hierdurch wird eine wesentliche Verbilligung der Anlage erreicht.

Das Frischgas, das in den Heisskreislauf eingeführt wird, ist technisches Wassergas (CO : H₂ =/1:1) mit wenigen Prozent Stickstoff und einer Schwefelfreiheit, wie sie etwa die Ammoniak-synthese erfordert.

Aus dem Heisskreislauf wird ein Teilstrom abgezweigt und erst in einen Wasserkühler, dann in einen Ammoniakkühler zwecks Abscheidung der flüssigen Produkte und der Flüssiggase geleitet.

187

Der Produktanfall

Die Produktzusammensetzung schwankt je nach der Fahrweise in engen Grenzen. Zur Zeit wird im 100 Ltr.-Versuch folgende Zusammensetzung erhalten:

	in Gewichts-%		
Benzin	45 %	} 60%	82,8 g/m ³
Dieselloil	13,5%		
Paraffin	1,5%		
Alkohole (in Produktwasser)	9 %		
G a s e			
Ethylen	12 %	} 19 =	12,0
Propylen (einschl. 20% Propan)	9 %		
Butylen (einschl. 10% Butan)	10 %		
			120,0 g/m ³ synthetisch

Auf 100 kg der obigen Produkte fallen rd. 33 kg Methan und Athan an. Da sich bei dem Verfahren jedoch die Kombination mit einer Linde-Anlage empfiehlt, können Methan und Athan wieder zu Synthesegas aufgespalten werden.



Eigenschaften und Verwendung der Produkte.

Benzin - 200°C

Es besteht hauptsächlich aus verzweigten Kono-Olefinen und enthält bei 3 - 4 % Sauerstoffgehalt rd. 15% Sauerstoffverbindungen, in der Hauptsache Alkohole neben wenig Estern, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Anteile unter 100°C 45 - 50 %.

Von Säuren und Aldehyden befreit und stabilisiert (4% Verlust) C.Z. 79-80 (Zee.) x)

Wird das ursprüngliche Benzin katalytisch dehydratisiert (5-6% Verlust), so erhält man C.Z. 83-84 " xx)

Dieselloil (200 - 350°C) bzw. 200 - 400°C) 2% Sauerstoff

Cetanzahl 47
Stockpunkt - 28°

Die Gase enthalten nur 10 - 20% Gesättigte und können daher leicht in Polymer-Benzin umgewandelt werden.

Butylen enthält 62% Isobutylen und kann daher zur Herstellung von Iso-Oktan dienen.

Ethylen kann in Polymertenzin oder in Flugmotorenschmieröl verwandelt oder zu den verschiedensten chemischen Zwecken verwendet werden.

Die Alkohole aus dem Produktwasser bestehen größtenteils aus Ethylalkohol.

- x) Eine billige technische Kaltraffinationsmethode fehlt z.Zt.noch. Auch liegen über die Lagerfähigkeit keine Erfahrungen vor. Da aber nach Entfernung der Aldehyde keine Stoffe mehr vorhanden sind, die als Harzbildner bekannt sind, darf erwartet werden, dass eine brauchbare Lagerfähigkeit vorhanden ist.
- xx) Der Sauerstoffgehalt geht dabei auf etwa 72%, nach Tunsch auch auf weniger zurück. Die Lagerfähigkeit ist auch hier nicht bekannt.

Weitere Einzelheiten über die Arbeitsweise.

Die umgewälzte Gasmenge ist ein Vielfaches der Frischgasmenge. Um die Gaswiderstände klein zu halten, wird die Schichthöhe des Kontaktes niedrig gehalten und der Kontakt in mehreren Kammern verteilt, die von Gas in parallelen Wegen durchstrichen werden. Die Umwälzenergie ist nur ein Bruchteil der erforderlichen Kompressionsenergie.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, hinter dem Wasserkühler einen Teilstrom, gegebenenfalls nach Herannahme der Kohlensäure, wieder in den Heißkreislauf zurückzuführen.

Erreicht man so Umsätze von 80% und mehr, so läßt sich zur Verarbeitung des Restgases eine Linde-Anlage anschließen, deren Energie-Verbrauch, da das Gas ja schon einen Druck von 20 Atm. hat, nicht mehr groß ist. Es läßt sich so das Äthylengewinnen und das Methan abtrennen, das in einer Spaltenanlage wieder in Synthesegas verwandelt wird, während das nicht umgesetzte Ausgangsgas, von Stickstoff befreit, unmittelbar wieder dem Frischgas zugesetzt wird. Auf diese Weise wird eine vollständige Umwandlung des Ausgangsgases in verwertbare Produkte erreicht.

Die Herstellung des Eisen-Katalysators ist einfach und billig. Die Kontaktlebensdauer beträgt nach den bisherigen Ergebnissen mindestens 2 Monate. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sie viel größer ist, beispielsweise 1/2 Jahr oder mehr. Eine etwa erforderliche Regeneration des Kontaktes ist sehr einfach. Sie besteht in einer Extraktion oder in einer neuen Wärmebehandlung. Der Kontakt erlangt so seine volle Wirksamkeit wieder.

Gegenüber dem aus Kobalt und Thoroxyd bestehenden Fischerkontakt betragen die Kosten des hier verwandten Eisenkontaktes nur einen Bruchteil.

Der bisher praktisch erreichte Stand.

Der größte bisher durchgeführte Versuch wurde mit 100 Ltr. Kontakt gemacht. Er ist z. Zt. fast 5 Wochen in Betrieb. Die Apparatur lief sofort einwandfrei. Sie liefert, obwohl sie wegen mangelnder Leistungsfähigkeit des (selbst hergestellten) Gebälges nicht unter optimalen Bedingungen gefahren werden kann, in Tag 65 - 70 kg verwertbares Produkt (alles außer Methan und Äthan) bei einem Gasumsatz von 70 % (bei 15 Atm. Gesamtdruck).

Die hierbei tatsächlich erreichte Menge betrug 105-110 g verwertbares Produkt auf den Normal-Kubikmeter und die Kontaktleistung 0,65 - 0,7 kg pro Ltr. Reaktionsraum in Tag.

Legt man den unter günstigeren Bedingungen (20 Atm.) im Kleinen erreichten Umsatz von 80 % und mehr zu Grunde, so ergeben sich 120 g und mehr verwertbares Produkt aus einem Normal-Kubikmeter bei einem Durchgang durch den Ofen.

Kombiniert mit einer Linde-Anlage und einer Methanspaltung errechnet sich eine Ausbeute von 200 g verwertbaren Produkts pro Normalkubikmeter Wassergas.

Patentlage.

Das Verfahren ist, soweit bis jetzt bekannt ist, von keinem fremden Patentbesitz, insbesondere nicht von den Fischerpatenten abhängig.

Von uns ist angemeldet die Verwendung geinterteten Kontaktes und die Gasumwälzung.

Verhältnis zum Fischer-Verfahren.

Es wäre falsch, das Verfahren als eine Abart des Fischer-Verfahrens hinzustellen. Als Vorgänger ist vielmehr das in der D.A.S.P. entwickelte Mittasch-Schneider-Verfahren von 1913 anzusehen. Das neue Verfahren enthält nichts, was etwa dem Fischer-Verfahren entlehnt wäre. Kontakt, Betriebstemperatur, Betriebsdruck, Arbeitsweise und nicht zuletzt die Produkte sind anders als dort.

Vorteile gegenüber dem Fischer-Verfahren.

Fischer-Verfahren

Neues Verfahren

Produkte:

Benzin ungenügend klappfest

Krackung muss zu Hilfe
genommen werden.

Benzin -200° , von Säuren und
Aldehyden befreit:

O.Z. 79-80 (Res.)

Benzin katalytisch behandelt:

O.Z. 83-84 (Res.)

(Lagerfähigkeit wird noch
festgestellt).

Aus Kohlen zu 30-35% ungesättigten
Gasen lassen sich entsprechende
Mengen Polymerbenzin, aus der
C₄-Fraktion mit über 60% Iso-
Verbindung lässt sich Isooktan
herstellen.

Ausgangswassergas.

Konvertierung und Feinreini-
gung von Schwefel nötig.

Keine Konvertierung, da verlang-
tes CO:H₂-Verhältnis = etwa 1:1.
Schwefelfreiheit etwa wie für die
Lanzoniakynthese. = 3 mg mg 91
= Fischer

Linde-Anlage zur Aufbereitung
des Restgase ist beim druck-
losen Fischer-Verfahren unwirt-
schaftlich.

Da die Verwendung einer Linde-
Anlage in den meisten Fällen
zweckmäßig und wirtschaftlich
ist, lässt sich eine Ausbeute
von 200 g an verwertbares Pro-
dukt pro Normal Kubikmeter er-
rechnen.

Arbeitsweise.

Kontaktraumleistung ist das 3-4-fache gegenüber dem drucklosen Fischer-Verfahren, daher erforderlicher Kontaktraum nur ein Bruchteil des dort benötigten.

Röhrenofen

Einfacher Ofen mit Gebläse.

Produktabcheidung bei drucklosen Verfahren teilweise mit A-Kohle

Produktabcheidung einfach und billig.

Kontakt

Kobalt mit Thorium

Wisen. Daher Kontaktkosten nur ein Bruchteil der bei der Fischersynthese vorhandenen.

Anlagekosten.

sind beim neuen Verfahren sowohl im Gastteil, wie im Syntheseteil niedriger als beim Fischer-Verfahren.

Zusammenfassung:

Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas mit Eisen-sinterkontakt nach dem Umwälzverfahren bei mittleren Drucken liefert unmittelbar unraffiniertes Benzin von hoher Klopfestigkeit. Daneben werden in kleinerer Menge ein brauchbares Diesel-Öl, ferner auch Alkohol (Äthanol) und in grösserer Menge ungesättigte Gase zur Herstellung von Polymerbenzin erhalten.

Die Apparatur ist unkompliziert und billig, die Ausführung der Synthese ist einfach und von grosser Betriebssicherheit.

Das zur Verarbeitung kommende Wassergas braucht nicht konvertiert und von Schwefel nur soweit wie etwa für die Ammoniak-Synthese befreit zu werden. Durch die Kombination mit einer hier in den meisten Fällen wirtschaftlichen Linder- und einer Methan-spaltanlage, lässt sich unter Berücksichtigung ihrer bekannten Wirkungsweise erreichen, dass sich aus dem Wassergas praktisch die theoretischen Ausbeuten an wertvollen Produkten erzielen lassen, d.h. 200 g verwertbare Produkte pro Normalkubikmeter Wassergas.

Gegenüber dem Fischer-Verfahren hat das neue Verfahren nicht nur den Vorteil, wertvollere Produkte zu liefern, sondern auch den der billigeren Anlagekosten, der einfacheren und vor allem betriebs sichereren Arbeitsweise und der fast theoretischen Gasausnutzung.

Die Synthese-Anlage verlangt keinen Edelstahl und der Kontakt besteht nur aus billigem Eisen.

Soweit bis jetzt bekannt ist, besteht keinerlei Abhängigkeit von fremdem Patentbesitz, insbesondere nicht von den Fischer-Patenten. Eigene Anmeldungen betreffen den Katalysator und das Umwälzverfahren.

ges. Michael