

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rh.

HV — KW 1

Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlen-
oxyd und Wasserstoff mit Eisenkatalysator
nach dem Gas-Heißumwälzverfahren.

18. April 1939

Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
mit Eisenkatalysator nach dem Gas-Heißumwälzverfahren.

1913 wurde in der damaligen Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein gefunden, dass sich aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen unter Druck bei höheren Temperaturen mit alkalisierten Schwermetallkatalysatoren Gemische aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen erhalten lassen. Die Versuche wurden durch den Weltkrieg unterbrochen.

Erst 1922 wurde in der gleichen Firma das Gebiet erneut bearbeitet mit einem neuen Ergebnis: der Methanolsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen unter Druck.

1925 fanden Fischer und Tropsch, dass sich mit besonders hergestellten Katalysatoren aus Metallen der Eisengruppe mit aktivierenden Zusätzen schon bei gewöhnlichem Druck und bei bisher nicht für möglich gehaltenen niedrigen Temperaturen Kohlenwasserstoffgemische herstellen lassen, die den ganzen Bereich vom Methan bis zum festen Paraffin umfassen. Als geeignetes Katalysatormetall wurde in erster Linie Kobalt, dann aber auch Nickel befunden, während Eisen unter den gleichen Arbeitsbedingungen weniger befriedigende Ergebnisse zeigte.

Unter Anlehnung an die schon 1913 innegehaltenen Arbeitsbedingungen wurde seit einigen Jahren im Oppauer Werk der I.G. vor allem das Eisen, das im Hinblick auf die Kohlenwasserstoffsynthese günstige Ergebnisse versprach, bearbeitet. Die Hauptschwierigkeiten bestanden in der Überwindung der Gefahr der Verrußung durch Kohlenoxydzerfall am

Katalysator, die durch die Nähe der Arbeitstemperatur ($300-350^{\circ}\text{C}$) und der Zerfallszone (oberhalb 350°C) bedingt wird. Die Lösung des Problems gelang durch ein Vorgehen von zwei Seiten, vom Katalysator und der Apparatur aus.

Der Eisen-Sinterkatalysator.

Stellt man einen Eisenkatalysator analog dem Fischer'schen Kobaltkatalysator her, d.h. in feinst verteilter Form mit Zusätzen, die die Aktivität noch steigern, so zeigt er bei etwa 300°C und unter Druck zunächst eine gute Wirksamkeit. Aber schon nach kurzer Zeit, häufig schon nach Stunden, findet die Reaktion dadurch ein Ende, dass der Katalysatorraum infolge spontanen Kohlenoxydzerfalls mit Ruß durchsetzt ist und dem Gas keinen Durchlass mehr bietet. Diese Erscheinung ist verursacht durch die hohe Leistung des Eisenkatalysators, die im optimalen Wirkungsgebiet, d.h. bei etwa 300°C und bei höheren Drucken ein Vielfaches der Leistung der Fischer-Synthese beträgt und daher auch eine vervielfachte Wärmeproduktion zur Folge hat.

Da fein verteilte Katalysatoren, insbesondere wenn sie auf oxydischen Trägern aufgebracht sind, die Wärme im allgemeinen schlecht leiten, besitzen sie die Voraussetzungen, die zur Bildung örtlicher Temperaturstauungen Anlass geben. Das Innere eines Katalysatorkorns kann eine unzulässig hohe Temperatur annehmen, weil die Wärmeableitung an die Oberfläche nicht genügt.

Hieraus folgt, dass man für ein gutes Wärmeleitvermögen des Katalysatorkorns sorgen muss. Dieses Ziel wurde zuerst durch Verwendung von Trägern aus gut leitendem Material zu erreichen gesucht. In der Tat liessen sich so brauchbare Ergebnisse erzielen.

Sodann wurde ein zweiter und, wie sich herausstellte, besserer Weg beschritten. Durch eine besondere Herstellungsart wurde der Eisenkatalysator selbst als Wärmeleiter ausgebildet. Der Grundsatz der feinen Verteilung der Katalysatormasse wurde aufgegeben und durch einen Sinterprozess bei hohen Temperaturen eine Verbackung der kleinsten Teile des Eisens bewirkt. Die Aktivität des Eisens bleibt dabei erhalten, wenn der richtige Sinterungsgrad nicht überschritten wird.

Die Sinterung wird so ausgeführt, dass man feines Eisenpulver oder durch Wasserstoff reduzierbare Eisenverbindungen bei geeignet hoher Temperatur mit Wasserstoff behandelt. Besonders bewährt hat sich die Temperatur von 850°C, die mehrere, z.B. 4 Stunden, innegehalten wird. Es werden so feste, relativ dichte Stücke erhalten, die in hervorragender Weise das Problem der Vermeidung der Rußbildung lösen.

Als Ausgangsmaterial hat sich Eisenpulver bewährt, das aus 40 000 gewonnen wurde.

Als Zusatz empfiehlt sich eine kleine Menge Alkali, da sich so die Neigung zur bevorzugten Bildung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe zurückdrängen lässt. Besonders eignet sich ein Zusatz von 60-K in einer Menge von etwa 1%, auf das Gewicht des Eisen gerechnet.

Am besten verfährt man so, dass man mit einer 60-K - Lösung das Eisenpulver anfeuchtet, zu Stücken von etwa 15 mm leicht vorpresst und dann 4 Stunden bei 850°C sintert. Die Dichte des Katalysators liegt oberhalb 7, das Schüttgewicht bei etwa 2,5.

Die Apparatur.
(Gas-Heißumwälzung)

Zur Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisensinterkatalysatoren kann man z.B. die bei der Fischer-Synthese gebrauchten Röhrenöfen benutzen; es besteht jedoch immerhin die Gefahr, dass namentlich dort, wo das frische unverbrauchte Reaktionsgas eintritt, nach längeren Betriebszeiten sich dennoch Ruß bildet.

Es wurde deshalb in weiteren Versuchen auf die Wärmeabfuhr durch die Wand überhaupt verzichtet und versucht, die gesamte frei werdende Reaktionswärme durch das Reaktionsgas selbst aufnehmen zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes Kaltgas eingeleitet. Die Versuche wurden jedoch wieder aufgegeben, da die Regulierung viel zu schwierig war.

Es wurde daher ein dritter Weg beschritten, der u.a. auch eine Gewinnung der Reaktionswärme erlaubt. Sein Grundgedanke besteht darin, dass, wie im vorigen Fall, die gesamte Reaktionswärme durch das Reaktionsgas selbst aufgenommen wird, mit dem Unterschied aber, dass das Gas im raschen Kreislauf die Wärme hinaus trägt und dabei sich nicht unter die tiefste im Katalysatorraum herrschende Temperatur abkühlt. Dieses Kreislaufsystem wird dargestellt durch den Reaktionsraum, den Kühler und das Gebläse, das das Gas in Umlauf hält. Das Gas wird so schnell über den Katalysator geleitet, dass seine Temperatur nur so weit steigt, dass sie noch in der günstigen Reaktionszone liegt. Wenn es darauf durch den Kühler streicht, gibt es an diesen gerade soviel Wärme ab, dass die am Reaktionsraumanfang herrschende Temperatur wieder erreicht wird.

Da pro kg verwertbaren Produktes eine Wärmemenge von mehr als 4 000 grossen Kalorien frei wird, ergibt sich, dass man das Gas sehr oft umwälzen muss. Man muss dies umsomehr tun, je kleiner die Temperaturspanne gewählt wird, die man für die Erwärmung zulässt. Wählt man eine Temperaturspanne von 10°C, wie sie sich in der Praxis besonders bewährt hat, so muss man das Gas rund 100-mal umwälzen, bis es sich umgesetzt hat. Die praktische Ausführung erfolgt in diesem Fall in der Weise, dass man dem Umwälzgas dauernd 1% Frischgas zuführt und die gleiche Menge zum Zweck der Produktabcheidung aus dem Kreislauf herausnimmt.

Das Kreislaufgas besteht somit sowohl aus frischem als aus bereits umgesetztem Gas. Der Anteil des umgesetzten Gases ist umso grösser, je weiter man das Gas sich umsetzen lässt, d.h. je mehr Katalysator man bei gleich bleibender Frischgasmenge anwendet. Parallel damit fällt natürlich die pro Reaktionsraumeinheit erzielbare Leistung. Es ist günstiger, den Umsatz bei etwa 80% zu belassen und das Restgas noch in ein zweites System zu schicken.

Um die Umwälzarbeit klein zu halten, muss man den Strömungswiderstand im Katalysatorbett niedrig machen. Man erreicht dies dadurch, dass man die Ausdehnung des Katalysatorbettes in Richtung der Gasströmung kurz gestaltet, während man die Ausdehnung senkrecht dazu so gross nehmen kann, als es die konstruktiven Erfordernisse zulassen. Als brauchbare Schichthöhe (in Richtung der Gasströmung) wird 1 m angesehen. Bei einer Temperaturspanne von 10°C ergibt sich so eine Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum von weniger als 1 Sekunde und ein Druckverlust bei einem Umlauf von etwa 1 m Wassersäule.

Da eine höhere Katalysatorschicht auch entsprechend schneller durchstrichen werden muss, ergibt sich ein Anwachsen des Strömungswiderstandes mit der dritten Potenz der Schichthöhe. Man gewinnt daher nicht allzuviel, wenn man durch eine besondere Formgebung des Katalysators die letztere zu erhöhen sucht.

Der Umstand, dass sich überall im Reaktionsraum nur weitgehend abreagiertes Gas befindet, hilft die Reaktion stabilisieren und ermöglicht zusammen mit dem Sinterkontakt und der Heißumwälzung eine absolute Beherrschung des Reaktionsablaufs, dessen Überwachung sich lediglich auf die Bedienung des Kühlers, für den zweckmässig ein Hochdruckdampfkessel genommen wird, beschränkt.

Es hat sich als zweckmässig herausgestellt, einen kleinen Teil des Kreislaufgases abzuzweigen und stärker abzukühlen, um durch Abscheidung der hochsiedenden Produkte ihre Konzentration im Heisskreislauf herabzusetzen, da sie sich sonst leicht im Laufe der Zeit auf dem Katalysator anreichern und seine Wirksamkeit schwächen können.

Durchführung der Arbeitsweise.

Bei der Synthese wird der Sauerstoff des Ausgangsgases zur Hälfte als Wasser und zur Hälfte als Kohlensäure entfernt. Es wird deshalb mit Vorteil ein Gasgemisch verwendet, das etwa dem Mischungsverhältnis



entspricht. (Das natürliche Wassergas hat etwa ein solches Verhältnis.)

Stickstoff und Kohlensäure ebenso wie Methan wirken als Verdünnungsmittel. Schwefel in jedweder Form muss jedoch bis auf das Maß

entfernt werden, wie es z.B. die Ammoniaksynthese erfordert. Es wurde mit etwa 5 mg Schwefel im cbm ohne Schaden gearbeitet.

Nach der Kompression auf beispielsweise 20 Atm. - dieser Druck wird als besonders vorteilhaft angesehen - tritt das Gas in das Synthesystem ein. Beim Austritt passiert es einen Kühler, in dem es auf 10°C oder 0°C heruntergekühlt wird. Es werden hier die flüssigen Produkte bis auf einen Teil des Leichtbenzins abgeschieden. Nach Entfernung der Kohlensäure - sie beträgt etwa 25-30% des austretenden Gases - wird das Restgas in ein zweites (kleineres) System geleitet, wo es fertig umgesetzt wird. Beim Austritt gelangt es erst in einen Wasserkühler zur Abscheidung der flüssigen Produkte, dann in einen Ammoniakkühler zur Abscheidung des Leichtbenzins und der C₄- und C₃-Kohlenwasserstoffe. Das Äthylen muss entweder durch ein Absorptionsmittel, z.B. Waschöl oder Schwefelsäure, oder durch eine Linde-Zerlegung gewonnen werden.

Ergebnisse eines halbtechnischen Versuchs.

Mit 400 l Katalysator wurde ein System mehrere Monate betrieben. Die pro l Katalysator im Tage erhaltene Produktmenge war bei 20 Atm. Druck und 320-330°C 0,8 - 1,0 kg. Die Art der angefallenen Produkte wird weiter unten beschrieben.

Ein Teil des Restgases des 1. Systems wurde in ein kleines 2. System geschickt, nachdem die Kohlensäure entfernt worden war.

Im 1. System war ein Umsatz von 78%, im 2. von weiteren 13 1/2% zusammen also 91 1/2% erreicht worden. Das Restgas des 2. Systems wies vom ursprünglichen Gas fast kein Kohlenoxyd mehr, sondern nur noch Wasserstoff auf.

Die dabei erzielte Katalysatorlebensdauer betrug 2 1/2 Monate. Sie entspricht aber nicht der tatsächlich erreichbaren Lebensdauer, denn durch einen äusseren Anlass (Ausfallen sämtlicher Energien) hatte der Katalysator, bei dem gegen solche Fälle noch keine Sicherungen getroffen worden waren, eine Überhitzung und damit eine leichte Rußabscheidung bekommen. Durch einfaches Abrösten mit Luft und erneutes Sintern mit Wasserstoff erhielt er seine volle ursprüngliche Wirksamkeit wieder.

Die Produkte.

Die Produkte umfassen Kohlenwasserstoffe des ganzen Siedebereichs vom Methan bis zum Paraffin, daneben auch sauerstoffhaltige organische Produkte in kleinerer Menge, in der Hauptsache Alkohole.

Die Kohlenwasserstoffe sind aliphatischer Natur und zu etwa 80% ungesättigt; sie sind vorwiegend verzweigt. Charakteristisch für das Verfahren ist, dass das Benzin als Hauptprodukt anfällt, während nur wenig Mittelöl entsteht. Der hohe Grad der Ungesättigtheit bleibt etwa über das ganze Siedegebiet erhalten.

Die sauerstoffhaltigen Produkte finden sich, soweit sie wasserlöslich sind, vorwiegend im Produktwasser. Sie werden daraus durch Destillation gewonnen.

Die Menge des anfallenden Paraffins variiert mit der Arbeitstemperatur. So erhält man bei 320-330°C, was als die normale Betriebstemperatur angesehen wird, nur rund 1% Paraffin, bei 300°C 8-10%, während das Verhältnis der anderen Produkte sich gegenseitig nur wenig verschiebt.

225

Arbeitet man auf Paraffin, so muss der Katalysator alle 10-14 Tage von den anhaftenden hochsiedenden Produkten durch Waschflüssigkeiten befreit werden.

Die Befreiung des Benzins von Sauerstoff erfolgt leicht durch Überleiten der Dämpfe über 1 bei 400°C. Man verliert so 5-6% an Gewicht, in der Hauptsache Wasser. Gleichzeitig erreicht man dadurch eine bedeutende Verbesserung der Oktanzahl.

Durch eine Nachraffination mit 24 in üblicher Weise wird das Benzin, mit Stabilisator versetzt, lagerfest und erfüllt alle motorischen Anforderungen.

Produkttafel.

Paraffin über 400°C	1%		✓
Mittelöl 200-400°C	13%	1,5-2% O	Cetenzahl : 50-53 Stockpunkt: -25°C
Benzin bis 200°C	52%	3-4% O ca. 80% Olefine; vorwiegend ver- zweigt	unraff. O.Z. : 75-81 (Res.) O-frei und raffiniert : 84-86 (Res.) Anteile -100°C: 45-55% Dichte : 0,700-0,710
C ₄	9%	85-90% ungesättigt 60-65% Iso-Verbin- dungen	für technisches Isooktan
C ₃	11%	75-85% ungesättigt	für Isopropyläther, Polymer- benzin usw.
Äthylen	6%		für Polymerbenzin oder allge- mein für chemische Zwecke
O-haltige Verbindungen (aus dem Produkt- wasser)	8%	ca. 5% Acetaldehyd " 10% Aceton " 55% Äthanol " 20% Propanol " 10% Butanol und höhere Alkohole	
	100%		

Methan und Äthan betragen rund 18% des Gesamtproduktes.

Ausbeuten:

Aus 1 cbm Reingas wurden bei dem obigen Gesamtumsatz von 91,5% erhalten:

verwertbares Produkt: 160 g (82%)
 Methan und Äthan : 35 g (18%)

Aufteilung des verwertbaren Produktes:
 (160 g)

<u>Rohprodukt</u>			<u>Fertigprodukt</u>	
Paraffin	1-2 g		1 g	
Dieselöl	21 g		21 g	
Benzin bis 200°C	83 g	O-frei und raffiniert	78 g	
O-haltige Produkte	14 g		14 g	
Gase (C ₄)	14 g	polymerisiert	11)	
Gase (C ₃)	17 g			12)
(C ₂ H ₄)	10 g			8)
	41 g		2 g Polymer-Dieselöl 29 g Polymer-Benzin	
	160 g		145 g flüssige und feste Produkte	

Zusammenfassung:

Mittels des Gas-Heißkreislaufverfahrens lassen sich unter Verwendung von Eisensinterkatalysator bei 300-350°C und mittleren Drucken (20 Atm.) aus Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen aus Kohlenwasserstoffen bestehende Produkte erzeugen, die zu etwa 80% ungesättigt sind. Das Hauptprodukt ist Benzin mit 3-4% O-Gehalt, daneben entstehen in grösserer Menge weitgehend ungesättigte Gase und eine kleinere Menge Dieselöl.

In einem Versuch mit etwa 400 l Katalysator wurden pro Tag und 1 Reaktionsraum 0,8 - 1,0 kg verwertbares Produkt erhalten. Der Gasumsatz betrug bei Hintereinanderschaltung zweier Synthesysteme 91,5%.

Hierbei wurden pro cbm hindurchgegangenen Reingases erhalten:

verwertbares Produkt: 160 g.

Nach Entfernung des Sauerstoffs aus dem Benzin und nachfolgender Raffination sowie nach Polymerisation der Gase werden aus obigen 160 g erhalten an Fertigprodukten:

Benzin	78 g	Oktanzahl 84-86 (Res.)
Polymerbenzin	29 g	" 97 "
Dieselöl	23 g	Cetenzahl 50-53
Alkohole etc.	14 g	
Paraffin	1 g	
zusammen	145 g	

Michael