

153001996

A · N · N · E · X · D ·

Leuna Werke, den 10. November 1938/Sab/r. 02
14A K T E N N O T I Z

betr.: Bericht über Synthesegasherstellung aus Hy-Rückgasen
im Cowper beim Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen am
3. November 1938.

In Leuna befindet sich ein Versuchscowper, bestehend aus zwei Hälften mit einem freien Querschnitt der Cowperkammer mit 0,5 m² im unteren Teil und 0,8 m² im oberen Teil. Die Füllmassen des Cowpers sind etwa 10 m hoch. Der heissere Teil ist mit Sillimanit, der kältere Teil mit Schamottebrocken gefüllt. Die beiden Cowperhälften sind unten durch eine leere ausgemauerte Kammer verbunden. Die Kammer verbindet die heissesten Teile des Cowpers. In der Kammer waren Vorrichtungen zum Zuführen von Heizgas und Luft für die Heizperiode und zur Zuführung von Sauerstoff während der Gaseperiode. Abwechselnd wurde eine Cowperseite hochgeheizt und durch beide Cowper anschliessend gegast, indem das zugesetzte Gas in dem hochgeheizten Cowperteil von oben nach unten strömte, dann die Verbindungskammern durchströmte, wo Sauerstoff zugesetzt werden konnte. In dem zweiten Cowperteil ging dann das umgesetzte Gas von unten nach oben und liess dabei seine Abhitze im Cowpergitterwerk zurück. Bei der nächsten Periode wurde umgekehrt gefahren.

Die Versuche zur Synthesegaserzeugung wurden mit den Rückgasen der Hydrierung vorgenommen. Die Hydrierungsrückgase hatten 40 - 45% Kohlenwasserstoffe ($\text{CH}_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$) und etwa 40% Wasserstoff, Rest Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Mit diesem Cowper konnte ein Wassergas mit 88-89% Kohlenoxyd + Wasserstoff, davon 11-14% Kohlenoxyd, hergestellt werden, wobei der Methangehalt sicher unter 1% gehalten wurde.

Trotz Sauerstoffzusatz während der Gaseperiode und Ueberhitzung des Zersetzungsgases in der heissen Verbindungskammer zwischen den beiden Cowpern konnte Russbildung nicht ganz vermieden werden. Es musste im Dauerbetrieb mit 500 - 1000 mg Russ/Nm³ erzeugtes Wassergas gerechnet werden. Die Russbildung machte für den Cowperbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. Der Russ verhinderte jedoch, dass das im Cowper erzeugte Gas noch heiss unmittelbar dem Kontaktwasserstoff zugeführt werden konnte. Es war eine Kühlung und Zwischenreinigung des Russes notwendig, um den Kontakt der CO-Konvertierung vor dem Russ zu schützen.

1 Nm³ Hy-Gas + 0,1 - 0,15 Nm³ Sauerstoff +
 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 WE Heizgas ergaben
 3,3 - 3,5 m³ Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war
 700 - 1000 Nm³ Wassergas/m² Gesamtschacht (beide Schächte
 zusammen gerechnet).

Da das zur Zersetzung kommende Hy-Gas einen zu geringen Kohlenstoffgehalt hatte, um das Verhältnis 1 : 2 im Synthesegas zu erreichen, wurden Versuche durchgeführt, Synthesegas durch Zusatz von Kohlensäure zu erzeugen. Es gelang ohne weiteres, ein Gas mit dem Verhältnis 1 : 2 zu erzeugen bei Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bis auf 1% Methan. Das erzeugte Gas hatte etwa 29% Kohlenoxyd, 56% Wasserstoff und 0,8% Methan. Bei der Krackung des Rückgases mit Kohlensäure war der Russanfall im allgemeinen höher als bei der Krackung mit Wasserdampf. Er stieg auf 1 - 3 g Russ/Nm³ erzeugtes Synthesegas.

Die Cowperversuche wurden über viele Monate durchgeführt, ohne dass technische Schwierigkeiten auftraten. Es wurde gefunden, dass man durch einen Besatz mit geeigneten Metalloxyden, die Sauerstoff während der Heizperiode aufnehmen und während der Gaseperiode wieder abgeben, die Russbildung herabsetzen kann. Es ist zu erwarten, dass bei

grösseren Cowpern mit geeigneten Zwischenkammern und etwas höherem Sauerstoffzusatz, als bei den Versuchen aus technischen Gründen angewandt werden konnte, die Russbildung vielleicht ganz unterdrückt werden kann.

Ludwigshafen a.Rh., den 30. Oktober 1938

Ueber die Arbeiten zur Fischer-Synthese im Ammoniak -
Laboratorium Op.

=====

Die ersten Orientierungsversuche über die Kohlenoxydhydrierung zu Benzin nach dem Verfahren von Franz Fischer wurden im Ammoniaklaboratorium Oppau im Februar 1935 aufgenommen. Die Laboratoriumsuntersuchungen wurden nur in sehr beschränktem Umfang durch einen Bearbeiter durchgeführt. Als dieser im Herbst 1936 die Arbeiten abgab, hatten sich daraus einige Ansatzpunkte für die Weiterarbeit in Richtung auf Paraffin zwar ergeben, doch waren viele Ergebnisse noch schlecht reproduzierbar, sodass man den Eindruck gewann, dass auf diesem rein empirischen Wege, solange nicht mehr Bearbeiter an das Problem gesetzt werden sollten, nicht recht vorwärts zu kommen war.

Wir entschlossen uns deshalb die Untersuchungen zunächst mehr wissenschaftlich voranzutreiben. Um es aber nochmals zu betonen, die Ergebnisse, über die wir Ihnen berichten werden, beziehen sich lediglich auf Laboratoriumsversuche, wobei immer das Verfahren nur in einer Stufe ausgeführt wurde. Letztes Ziel unserer Versuche sollte die Gewinnung von Paraffin sein, das für uns im Zusammenhang mit unserer Paraffinoxidation von grossem Interesse war und ist. Unabhängig von diesem Endziel schien es uns aber notwendig, einmal über die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten des Co-Th O₂-K gur (CO:H₂-1:2) Standardkontaktes Näheres in Erfahrung zu bringen.

Ueber die Aktivität des reinen Kobalts als Hydrierkontakt von Kohlenoxyd war aus der einschlägigen Literatur wenig zu entnehmen. Soweit Angaben von Fischer darüber vorlagen, war mit Kobalt allein ein ganz geringer Ausbeute zu erhalten in Höhe von etwa 25 gr./N M³ Gas. Bei unseren Untersuchungen konnten wir nun einwandfrei feststellen, dass Kobalt allein die wirksame Komponente des Kontaktsystems ist. Durch besonders vorsichtige

tropfenweise Fällung erhielten wir in 8 h in der Kälte Kobaltkontakte, die Ausbeuten von 110 gr/N M^3 Gas gaben und damit nur wenige Prozent unter den Werten lagen, die mit Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur im Laboratorium von uns erhalten wurden. Dieser reine Kobaltkontakt zeigte aber nun, wie das anders auch kaum zu erwarten war, keine Lebensdauer, so dass jetzt die nächste Frage die nach seiner Stabilisierung war.

Als geeignetes Material dazu erschien uns zunächst MgO , da es instande ist mit Kobaltoxyd Mischkristalle zu bilden, eine nach unseren Anschauungen günstige Vorbedingung für die katalytische Wirksamkeit nach der Reduktion. Als Ergebnis liess sich feststellen, dass Zusätze von 2 - 15% MgO ohne Zusatz von Kieselgur untereinander etwa gleichwertig waren, aber nur etwa 80 g Gesamtausbeute gaben. Diese Art Kontakte sind recht dicht und nehmen, da sie an sich schon einen höheren Metallgehalt haben, ein wesentlich kleineres Volumen für die gleiche Metallmenge als der Kieselgurkontakt ein, z.B. sind 4 g met. Kobalt in 10 ccm enthalten, während es sonst 40 ccm sind. Daraus ergibt sich eine 4 mal so hohe Volumenbelastung als sonst. Will man aber den Kontakt bei der üblichen Volumenbelastung fahren, so braucht man 4 mal so viel Kontaktmetall und erhält dann eine Ausbeute von 100 g/Ncbm über 2 Monate ohne Regeneration, das ist etwa dieselbe Lebensdauer wie sie sonst mit dem Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur - Kontakt erhalten wird.

Der Versuch, die Kontaktkombination Kobalt-Magnesiumoxyd auf Kieselgur aufzubringen, ergab einen um etwa 10% schlechteren Kontakt als den Standardkontakt. Auf Lebensdauer wurde nicht geprüft.

Wenn auch unsere damaligen und späteren Versuche zeigten, dass der Co-ThO_2 -Kieselgur-Kontakt ein sehr guter Katalysator ist, so soll doch nicht verschwiegen werden, dass wir den Eindruck haben, dass die Kieselgur

leicht zu Anständen Anlass geben kann. Schuld daran trägt der undefinierte Charakter des Materials, wobei man im Augenblick noch nicht so weit ist, genaue Vorschriften über seine Beschaffenheit geben zu können; neben seiner chemischen Zusammensetzung spielt zweifellos auch die physikalische Struktur eine grosse Rolle, so dass letzten Endes über seine Brauchbarkeit nur der katalytische Versuch entscheidet. Wir waren deshalb bemüht, an Stelle der Kieselgur ein definierteres Material einzuführen, wie Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Kieselgel und Kaolin. Davon gab Kaolin einen dem Kieselgurkontakt praktisch gleichwertigen Katalysator, Lebensdauer ca 4 Monate, während die anderen Träger sich ungünstiger verhielten und zwar Al_2O_3 um 10 %, MgO um 30 % und Kieselgel um 20 %. Wir machten dann damals an einem nicht gerade besonders guten, nicht geglühten Kieselgurmateriale die Erfahrung, dass seine Wirksamkeit beträchtlich gesteigert wurde, wenn es bei nicht zu hohen Temperaturen (etwa zwischen 500 und 700° C) ausgeglüht wurde.

Die Erfahrungen mit dem reinen Kobalt als Kontakt legten es nahe, die Kombination Kobalt-Kieselgur ohne Zusatz zu versuchen. Dabei ergab sich nun ein Kontakt, der in seiner Aktivität zwar nicht ganz an den normalen Kontakt herankommt (105 g gegen 115 g/Ncbm), der aber ausgezeichnete Lebensdauer zeigt: ohne Regeneration ca. 4 Monate, was darauf zurückgeführt wird, dass er nur anfänglich etwas, später, nach ca. 14 Tagen praktisch kein Paraffin mehr bildet.

Aus all diesen Untersuchungen schien uns die Rolle der 3. Komponente, des Thoriumoxyds, einigermaßen klar hervorzugehen. ThO_2 übt unserer Ansicht nach in Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakten zwei Funktionen aus, einmal stabilisiert es den sonst nur durch ganz besonders vorsichtige Fällung erzielbaren hochaktiven Zustand des Kobalts, andererseits übt es bei der Umsetzung eine

gewisse Reaktionslenkung zu höhersiedenden Produkten aus. Diese Erkenntnis führte uns, deren Ziel es ja war, Versuchsbedingungen festzulegen, unter denen möglichst viel Paraffin zu erhalten ist, dazu, Kontakte mit einem höheren ThO_2 -Gehalt zu untersuchen.

Kontakte mit höheren Thoriumoxyd-Gehalt.

Wie erwartet ergaben die Kontakte mit steigendem ThO_2 -Gehalt im Kontakt eine Steigerung des Paraffin-gehaltes.

←3annex D 3.&→

Leuna Werke, den 10. November 1938
OI. Sab.A k t e n n o t i z.Bericht über unsere K.W. Sy.-Versuche in Ludwigshafen
am 3. November 1938.

Wir sind uns darüber im klaren, dass das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auf-
findung und Anwendung des richtigen Kontaktes liegt. Eine
derart schwierige und theoretisch nicht zu erfassende
Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Kon-
taktherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese
ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen
Mitteln des Ofenbaues, der Gasherstellung usw. nur gestützt
oder vervollkommenet, nicht aber gelöst werden. Der Kontakt
bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirt-
schaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich
auf die Kontaktherstellung und -erprobung geworfen, wobei
nicht zu erwarten ist, dass in der Kürze der Zeit wesent-
liche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Was
wir von der Ruhrchemie an Kontaktzusammensetzung, -ausbeuten
und -vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen
bestätigen.

Mit den ThO_2 - und MgO -Kontakten der angegebenen Zusammen-
setzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr
Primärprodukt pro $\text{Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ erzeugen.

Anwendung der Kontakte in gepresster Form mit einem
Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem
einfach getrockneten Kontakt mit einem Schüttgewicht um
0,3.

Magnesiumkontakte scheinen robuster zu sein als Thoriumkontakte. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute. Magnesiumkontakte haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d.h. man muss die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Dass die Art der Kontaktfällung einen wesentlichen Einfluss auf die Produkte hat, haben wir erfahren insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Kontakte so zu erzeugen, dass sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Magnesiumkontakte sind verhältnismässig einfacher und leichter reproduzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Kontaktsubstanzen in Arbeit, die z.T. vielversprechend sind, über die aber wegen der Kürze der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, dass man es bei der Kontaktfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Kontaktzusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten pro m^3 $CO + H_2$. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Syntheserofens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Kontaktreduktion mit Wasserstoff konnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Ueberschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von $350 - 400^\circ$ und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von $200 - 300^\circ$ bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Kontaktes im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von 200 - 400° und einer Xylolextraktion bei 125°. Nach der Xylolextraktion scheint der Kontakt wieder schneller anzuspriegen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 l Kontakt) und unter Druck (rund 150 l Kontakt) durchgeführt. Während der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllte, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, so dass bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Kontaktschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm \varnothing verwendet und Oefen von 1,50 m Kontakthöhe, 4,5 m Kontakthöhe, ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Kontakthöhe in Montage. Sämtliche Oefen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 at gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich zur Zeit bis 10 at und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Oefen in Betrieb und 4 in Montage, Kontaktinhalt 3 - 12 - 40 - 150 l. Diese Grössen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein grösserer Ofen mit 12 m³ Kontakt wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsöfen durch grössere Anzahl der gleichen Kontaktrohre.

Wir sind auf die Oefen mit höherer Kontaktschicht übergegangen, nachdem festgestellt wurde, dass bei gleicher Raumgeschwindigkeit, d.h. also gleicher Kontaktraumbelastung, keine wesentliche Aenderung der spezifischen Ausbeute pro m³ CO + H₂ stattfindet wie in kurzen Oefen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Kontakthöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser

Versuche ist demnach, Oefen mit der technisch günstigsten Kontakthöhe, z.B. 8 - 10^m, zu bauen, weil für diese der Kontaktraum pro m³ naturgemäss am billigsten werden muss. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Kontaktrohre auftreten (etwa 3,5° Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, dass die Raumgeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H₂ bezogen, muss sinken. Es wurde aber festgestellt, dass das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutezahl bei den in Frage kommenden Raumgeschwindigkeiten einem Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Kontaktraumgeschwindigkeiten bis 250 Nm³ Gas pro m³ Kontaktraum bei den von uns angewandten 15 mm-Kontaktrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Kontaktraum für eine bestimmte Benzinproduktion und damit die Anlagekosten der Syntheseanlage werden umso kleiner und billiger, je grösser das Produkt aus Raumgeschwindigkeit und Ausbeute ist, d.h. also je höher die Kontaktschicht ist und je grösser die Geschwindigkeiten über dem Kontakt sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, dass es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegasausnutzung eine wesentlich grössere Anzahl von Stufen vorzusehen und mit wesentlich grösseren Gasgeschwindigkeiten durch den Kontaktraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Zwischenkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen, je nach Kontakt.

Mit diesen Versuchen sind wir zur Zeit beschäftigt. Wieweit die Kontaktschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird, können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, dass die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Kontakt führten auch zur Anwendung von Wälzgas, d.h. es wurde bei sonst gleicher Eingangsgasmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrigsiedenden Seite hin. Z.B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70 % unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50 % bei gleichem Kontakt.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa:

Siedebeginn	35°
bis 100° siedend	30 %
" 180° "	50 %
" 300° "	85 %
spez. Gewicht bis 300°	0,72
" " " 135°	0,674
" " " 190°	0,692.

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Aethylalkohol festgestellt.

Sabel.

Büro Sparte I

Oppau, den 17. November 1938.

153002009

Das "Oelkreislaufverfahren" .
-----B e r i c h t
des Herrn Dr. Fritz Winkler, vorgetragen
in Ludwigshafen am 3. November 1938.

Nachdem in langjähriger Arbeit bei der I.G. Farbenindustrie A.G. geeignete Katalysatoren auf der Grundlage des Eisens entwickelt worden waren, wurde 1934 das Problem der Synthese in flüssigem Medium mit dem Ziel, eine brauchbare technische Lösung zu finden, in Angriff genommen. Diese Arbeiten haben einen raschen und erfolgreichen Fortgang genommen. Für Drucke von 100 at und mehr sind die wesentlichen technischen Einzelheiten in halbtechnischem Versuchsbetrieb (Tageserzeugung 0,25 t) in den Jahren 1935 bis 1937 ausgearbeitet worden.

Das Verfahren ist auch bei mittleren Drucken von 15 - 20 at ohne wesentliche Änderung durchführbar.

1) Arbeitsweise und Apparatur. (Siehe Abb. 1)

Nachdem sich das Arbeiten mit stückigem, im Reaktionsofen fest angeordnetem Kontakt als durchführbar erwiesen hat, wurde das Verfahren auf dieser Grundlage entwickelt, da sich hiermit gegenüber den Arbeiten mit in Oel suspendiertem Kontakt eine wesentliche Vereinfachung ergibt. Als Syntheseofen für die Hochdruckversuche wurde ein stehender Hochdruckofen von 120 mm \varnothing lichter Weite und 6 m Höhe verwendet. Der Ofen hatte keinerlei Einbauten, ausser einem zentralen Rohr mit den Thermoelementen.

Der freie Ofenraum wird mit Kontakt vollgefüllt. Das Synthesegas durchläuft im Gleichstrom mit dem Kreislauföl den Reaktionsofen (S) von unten nach oben. Das den Ofen verlassende heisse Oel und Gas gibt in einem Wärmeaustauscher (R) seine Wärme wieder an das kalte Kreislauföl ab. Nach dem Wärmeaustauscher wird das Oel in einem Kühler (K_1) auf $60-120^\circ$ weitergekühlt. Bei dieser Temperatur wird in einem Abscheider das Endgas vom Oel getrennt. Der erzeugte Oelüberschuss und das gebildete Wasser wird aus dem Abscheider bei (P) abgezogen, während unter Aufrechterhaltung eines bestimmten Oelstandes im Abscheider das Oel von einer Kreislaufpumpe (UP) über den Wärmeaustauscher (R) und einen zusätzlichen Spitzenvorwärmer (H) wieder dem Ofen (S) zugeführt wird. Das Endgas wurde in einem weiteren Kühler (K_2) auf annähernd Aussentemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil Benzin abscheidet, bei (E) entspannt und der Aktivkohleanlage (AK) zugeführt.

Das Frischgas wurde entweder für sich in einem Vorwärmer (FH) vorgeheizt und dem Ofen unten zugeführt, oder bei (F_2) zusammen mit dem Oel durch den Spitzenvorwärmer (H) in den Ofen eingeleitet.

2) Kontakte.

Da beim Fahren mit Kreislauföl gearbeitet wird, muss an den Kontakt die Anforderung gestellt werden, dass er hinsichtlich Festigkeit und Abrieb gewissen Mindestforderungen entspricht.

Diese Anforderungen haben die von Dr. Linckh ^{x)} entwickelten Eisenkontakte, die wie der Ammoniakkontakt durch Einschmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom in oxydischer Form erhalten werden, erfüllt.

x) O.Z. 9099 - J 53650 vom 13.11.1935. (Erf. E. Linckh, Fr. Winkler).

Es stehen eine ganze Reihe brauchbarer Kontakte mit verschiedenen aktivierenden Zusätzen zur Verfügung.

Die Schmelzkuchen wurden auf Stücke von 8 - 12 mm zerkleinert, und der Kontakt wird mit Wasserstoff bei 450 - 700° (bei den 100 at Grossversuchen zu meist bei 650°) reduziert.

3) Die Umsetzung.

Da die Reduktion des Kohlenoxydes vorwiegend unter Kohlensäurebildung verläuft, wird für die Umsetzung zweckmässig mit einem Frischgas gearbeitet, welches ein CO : H₂-Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit wasserstoffreicheren Gasen durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird zurzeit so geführt, dass in einem Ofendurchgang 50 % des im Frischgas enthaltenen CO + H₂ umgesetzt werden.

Das die 1. Stufe verlassende Endgas muss daher entweder in einer 2. Stufe völlig umgesetzt werden oder, gegebenenfalls nach einer Zwischenreinigung von Kohlensäure, in den Kreislauf zurückgeführt werden.

Aus je 1 m³ umgesetztem CO + H₂ werden erhalten:

a) bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (15°, 735 mm)

68 g H₂O

375 g CO₂

25 g C₁ (C₂)

23 g Gasol C₃C₄

54 g Benzin bis 200° siedend

48 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend

8 g Alkohole

} 133 g

b) bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (0°, 760 mm)

74 g H ₂ O	
409 g CO ₂	
28 g C ₁ (C ₂)	
25 g Gasol (C ₃ C ₄)	
61 g Benzin bis 200° siedend	}
52 g Oel und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend	
9 g Alkohole	

Aus 2 m³ CO + H₂ werden nach der 1. Stufe 1,25 m³ Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung:

16 % CO ₂
3 % CH ₄
81 % CO + H ₂

Wenn mit einem Frischgas CO : H₂ = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H₂ wieder im selben Verhältnis wie das Frischgas.

4) Kreislauföl.

Als Kreislauföl wird das bei der Synthese selbst erzeugte Oel verwendet.

Der Siedebereich des Kreislauföls wird durch die Kondensationstemperatur in Abscheider (A) in gewünschtem Sinne reguliert. Als typisches Beispiel für den Siedebereich des Kreislauföls sei folgendes angeführt:

Es sieden bis 100°	5 Vol. %
von 100 " 150°	15 " "
" 150 " 200°	18 " "
" 200 " 250°	14 " "
" 250 " 300°	13 " "
ü b e r 300°	35 " "

Durch die Regulierung der umgepumpten Kreislaufölmenge kann die Reaktion mit Sicherheit auf dem gewünschten Umsetzungsgrad und auf der gewünschten Temperatur gehalten werden.

Die Oelumlaufrmenge wird mit der Belastung des Ofens gesteigert.

Bei einer Leistung von 240 kg Gesamtprodukt pro Tag im 60-Liter-Ofen wurden 550 - 750 Liter Oel je Stunde umgepumpt.

5) Synthesetemperaturen.

Die Synthesetemperaturen sind von der Belastung des Ofens, dem Umsetzungsgrad und der Aktivität des Kontaktes abhängig. Die Synthese kann in einem weiten Temperaturbereich ohne Schädigung der Reaktionssicherheit durchgeführt werden. Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch die Temperatur von rund 400° , bei der merkliche Vergasungsverluste durch Oelkrackung eintreten, so dass die Ausbeute, insbesondere an flüssigen Produkten, sinkt.

Gearbeitet wurde je nach den Arbeitsbedingungen bei $270 - 360^{\circ}$.

6) Leistung.

Im 60-Liter-Hochdruckofen wurden bei einem Arbeitsdruck von 100 at je Tag 240 kg Gesamtprodukt (Gasol + Benzin + Oel + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Ofenraum = Kontaktraum und Stunde erzielt.

153002014

den 11. November 1938 MI/Fe

II. Arbeiten der I.G. auf dem Synthesegebiet.

Oelsynthese aus CO-H₂-Gemisch mit Eisenkatalysator nach dem Umwälzverfahren bei mittleren Drucken.

Eine der grössten apparativen Schwierigkeiten bei dem Fischerverfahren ist die Abfuhr der Reaktionswärme. Die letztere würde genügen, um das Gas im thermisch isolierten Raum um mehr als 1000° zu erhitzen. Man hat bisher die Reaktionswärme hauptsächlich durch die Wand abgeführt. Die Wärmeverteilung und Wärmeentwicklung im Querschnitt eines Reaktionsrohres zeigen die Skizzen I und II. Die Gefahr einer zu grossen Temperaturerhöhung im Katalysator tritt leicht ein durch die mit steigender Temperatur sehr schnell anwachsende Geschwindigkeit der Methanbildung.

Die Gefahr ist bei Eisen am grössten, da für Eisenkatalysatoren die günstigste Reaktionstemperatur etwa bei 300° und darüber liegt. Da die Gefahr der Verrussung mit gleichzeitiger starker Methanbildung bei Eisen oberhalb 350° sehr gross wird und man gezwungen ist, in der Nähe dieser Temperatur zu arbeiten, bietet die Verwendung von Eisen besonders grosse Schwierigkeiten, namentlich wenn man grössere Gasgeschwindigkeiten anwenden will.

Die Gründe, die dazu geführt haben, trotzdem mit Eisenkatalysatoren zu arbeiten und eine Lösung der Schwierigkeiten zu suchen, sind folgende:

- 1) Eisen ist billig,
- 2) Es ist viel aktiver als Kobalt und Nickel und liefert mehr Produkt pro Liter Kontaktraum.
- 3) Mit Eisen erhält man grundsätzlich andere Produkte.
- 4) Mit Eisen ist man völlig unabhängig von bestehenden Patenten, insbesondere von den Fischer- und Ruhrchemie-Patenten. Man kann auf älteren, vor 20 Jahren ausgeführten I.G.-Arbeiten aufbauen.

Die Lösung der Schwierigkeiten wurde auf kontakt-chemischer und apparativer Seite in Angriff genommen und dabei neue Wege beschriffen:

Es wurde versucht, Katalysatoren herzustellen, die gegen die Russbildung und die wilde Methanbildung möglichst immun sind. Es zeigte sich, dass hochaktive Katalysatoren mit feinsten Verteilung schon nach kurzer Zeit zu Störungen Anlass geben. Meist geht an einzelnen hochaktiven Stellen im Kontaktraum eine lebhafte Reaktion vorstatten, wobei es zu Wärmestauungen kommt, die zu starker Methan- und Russbildung Anlass geben. Russ verhindert aber erst recht den Wärmeabfluss, so dass lokal sehr starke Ueberhitzungen eintreten.

Solche örtlichen Wärmestauungen wurden mit Erfolg dadurch vermieden, dass gut wärmeleitende Metalle in die Kontaktschicht eingelegt wurden. Am einfachsten geschieht dies durch Ausbildung des Katalysators selbst zu einem guten Wärmeleiter, indem man fein verteiltes Eisen in dichte Form bringt. Zum Beispiel wurde Eisenoxyd bei 850° reduziert und gesintert. Das Kontaktkorn hat ein spezifisches Gewicht von etwa 7,5. Das Schüttgewicht beträgt 2,5. Die Aktivität eines solchen Katalysators ist zunächst klein, erreicht aber nach 1 bis 2 Tagen ihren vollen Wert. Alkali-Zusatz ist vorteilhaft. Mit Katalysatoren, die aus Karbonyl-Eisenpulver und wenig Soda bei 850° hergestellt worden sind, wurde zuerst in Röhrenöfen bis 60 mm Rohrdurchmesser auch mit Einbauten gearbeitet, wobei sich zeigte, dass diese Arbeitsweise grundsätzlich möglich ist.

Wegen der immer wieder möglichen Störungen wurde aber der Weg, die Wärme durch die Wand abzuführen, grundsätzlich verlassen und dazu übergegangen, die gesamte Reaktionswärme durch das Reaktionsgas abzuführen. Um eine unzulässige Erwärmung des Gases zu vermeiden, ist es not-

wendig, den Reaktionsablauf weitgehend zu unterteilen und zwischendurch jeweils dem Gas die aufgenommene Wärme wieder zu entziehen. Dies könnte z.B. so geschehen, dass man die Kontaktschicht in der Strömungsrichtung des Gases weitgehend in Einzelschichten von zunehmender Dicke unterteilt und zwischen je 2 dieser Schichten zur Wärmeabfuhr einen Kühler einbaut. Einfacher ist es jedoch, nur einen grossen Kontaktraum zu nehmen, dahinter einen Kühler (Dampfkessel) zu schalten und das bis auf die am Eingang des Kontaktraums herrschende Temperatur abgekühlte Gas wieder zurückzuführen (Skizze III). Bei dieser Arbeitsweise hat sich ein Druck von 20 Atm. als optimal herausgestellt. Bei kleineren Drücken ist der Umsatz zu klein, bei höheren Drücken erhält man Produkte mit zu hohem Sauerstoffgehalt.

Um die Reaktionswärme aus 1 m³ Frischgas bei etwa 75 % Umsatz abzuführen, müssen etwa 100 m³ Gas (drucklos gemessen) umgewälzt werden, wenn man eine Temperaturerhöhung von 10° zulässt. Obwohl die CO-H₂-Konzentration im Umwälzgas nur etwa 50 % beträgt, wird das Gas weitgehend umgesetzt und die Leistung ist kaum schlechter als im geraden Durchgang. Die Gasumwälzung hält die Temperatur vollkommen stabil und selbst ein Ausfallen des Gebläses führt nicht zu einem gefährlichen Temperaturanstieg im Reaktionsraum, sofern die Frischgaszufuhr sofort abgestellt wird. Die Bedienung des Syntheseteiles beschränkt sich auf die Ueberwachung der Kühlung und ist ausserordentlich einfach.

In Kleinversuchen wurde bisher 1 kg flüssiges Produkt pro Liter Kontaktraum und Tag erhalten. In einem technischen Versuch mit 400 Liter Katalysator erhielt man 0,7 kg pro Liter Katalysator und Tag.

Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist für verschiedene Drücke und natürlich für alle Katalysatoren, z.B. auch den Fischerkatalysator, anwendbar.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, ausser den Heisskreislauf noch einen Kaltkreislauf in die Apparatur einzubauen, der ständig flüssiges Produkt aus dem Kreislaufgas entfernt. In den Kreislauf ist ein Wärmeaustauscher eingebaut.

Es ist möglich, mit Eisenkatalysatoren mit 75-85 % Umsatz und höher zu fahren. Es ist jedoch günstig, mit dem Umsatz in der ersten Stufe nicht über 70-75 % zu gehen und den Rest des Synthesegases nach Adsorption der Kohlensäure in einer zweiten Stufe zu verarbeiten, in der die Umsetzung auf 90 % und mehr gebracht wird. Als Synthesegas kann Wassergas ohne Konvertierung verwendet werden, da Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 4 : 5 verbraucht werden. Vom Sauerstoff des Kohlenoxyds wird etwa die Hälfte als Wasser, die Hälfte als Kohlensäure erhalten.

Beim zweistufigen Verfahren wird man zweckmässig nach Herausnahme der Produkte durch einen Wasser- und Tiefkühler die Kohlensäure entfernen, z.B. durch eine Druckwasserwäsche. Die Dimensionierung der zweiten Stufe entspricht dem hier noch zu erwartenden Produkthanfall. Es empfiehlt sich jedoch, die Katalysatormenge hierin etwas reichlicher zu bemessen.

Die Umwälzarbeit für das Gas beträgt etwa $1/2$ kWh je kg erzeugtes Produkt. 4.000 kg Kal. werden je kg Produkt als Hochdruckdampf erhalten. Es ist geplant, Versuche mit der in Skizze V dargestellten Anordnung mit Parallelschaltung mehrerer Kontaktschichten auszuführen, weil man so die im Interesse eines kleinen Energiebedarfes erforderlichen niedrigen Kontaktschichten leicht unterbringen kann. Die Umwälzarbeit nimmt mit der dritten Potens der Kontaktschichthöhe zu. Es lässt sich deshalb nicht viel gewinnen, wenn man versucht, den Gaswiderstand durch besondere Katalysatorformen herunterzudrücken. Stückiger Katalysator mit ca. 12 mm Korngrösse hat sich gut bewährt.

Als Lebensdauer des Katalysators wurden bisher 2 1/2 Monate erzielt. Es ist jedoch zu erwarten, dass sie wesentlich länger sein wird, wenn dauernd unter konstanten Bedingungen gefahren wird, was bei den bisherigen Kleinversuchen nicht der Fall war. Der Katalysator zerfällt am Ende seiner Lebensdauer in kleine Stücke. Er kann aber durch Abrösten und erneute Reduktion leicht regeneriert werden und ist dann neuem Katalysator durchaus gleichwertig.

Das C_3 , C_4 kann evtl. durch einen Ammoniakkühler flüssig abgestreift werden und man erhält dann ein Endgas, das aus Methan, Aethan, Aethylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff besteht und in einer Linde-Anlage auf Aethylen, Synthese- und Spaltgas aufgearbeitet werden kann.

Es sind in der apparativen Ausgestaltung verschiedene Modifikationen möglich, z.B. kann man an Umwälzarbeit dadurch sparen, dass man Kaltgas an verschiedenen Stellen des Kontaktraumes zuführt.

Die Eisenkatalysatoren sind weniger giftempfindlich als die Ruhrchemie-Kontakte. Mit Schwefel vergiftete Katalysatoren regenerieren sich von selbst, wenn sie mit Frischgas gefahren werden. Man könnte z.B. daran denken, das Umwälzverfahren mit Eisenkatalysatoren als erste Stufe und als zweite Stufe das Fischerverfahren anzuwenden, um so die Feinreinigung der Gase zu sparen.

Eigenschaften der Produkte:

Das Produkt enthält im Benzin 3 - 3,5 % O, im Dieselöl 1,5 - 2 % O. Der Olefingehalt im Produkt ist etwa 80 %. Der verwertbare Produktanfall (alles ausser Methan und Aethan) besteht aus:

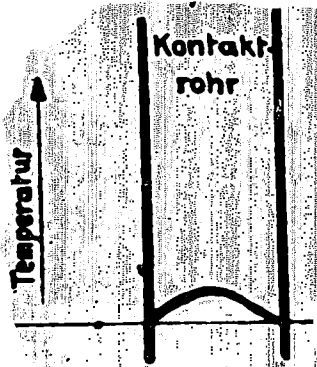
2	Gewichts-%	Paraffin,
13	"	" Dieselöl mit Cetenzahl 53, Stockpunkt -24° ,
45	"	" Benzin mit Oktanzahl 80 (Research- methode),
8-10	"	" Alkohol,
9	"	" C_4 mit 90 % Olefinen,
9	"	" C_3 " 75-80 % " ,
12	"	" C_2H_4 ,

Ausserdem werden auf je 100 Teile der obengenannten Produkte 15 - 30 Gewichtsteile Methan und Aethan gebildet. Zur Raffination des Benzins sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Das raffinierte Benzin -200° hat eine Oktanzahl 84 - 88 (Researchmethode), mit 45 - 65 % -100° . Es enthält 0,5% O. Die Mischoktanzahl bei 10 % Zusatz zu Benzin mit Oktanzahl 60 ist 107 (Researchmethode), bei 50 % Zusatz 95 (Researchmethode).

Die erwähnten 8 - 10 Teile Alkohol bestehen zu 0,5 Teilen aus Acetaldehyd, 1 Teil Aceton, 5,7 Teilen Aethylalkohol, 2,5 Teilen Propanol, Rest höhere Alkohole.

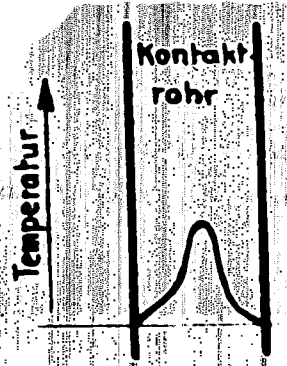
Das Rohbenzin enthält Aldehyde, die nach verschiedenen Raffinationsmethoden entfernt bzw. umgewandelt werden können. Das Mittelöl gibt beim katalytischen Kracken ein Benzin mit Oktanzahl 85 (Researchmethode) und Oktanzahl 76,5 (Motormethode).

gez. Michael.



Normale Temperaturverteilung im Kontaktrohr

Fig.1



Beginnende Überhitzung im Rohrrinnern

Fig.2

