

Über den Ersatz des Kobaltkontaktes bei Mitteldruck-Kohlenoxydhydrierung durch Eisenkontakt.

Problemstellung:

Im Zusammenhang mit der Paraffinoxydation wurden auch Syntheseverfahren zur Erzeugung von Paraffin bearbeitet. Bei den Kontaktarbeiten lag also die Aufgabe darin, einen Kontakt zu finden, der in der Hauptsache die Reaktion der Kohlenoxydhydrierung in Richtung auf hochsiedende Produkte (Paraffin $\approx 320^\circ$) lenkt. Da beim Gelingen eine neue Anlage in Frage gekommen wäre, für die Ofen mit höherem Druckbereich auf der Wasserseite in Aussicht genommen waren, war für die Untersuchungen die Grenztemperatur für bestehende Anlagen von untergeordneter Bedeutung.

Es liegen aber auch Befunde vor, die darauf hinweisen, daß es bei gewissen Kontaktkombinationen möglich ist, die Temperatur zu erniedrigen, vorläufig allerdings noch auf Kosten einer hohen Paraffinerzeugung. Diesen Beobachtungen müßte im Zusammenhang mit den vorliegenden Fragenkomplex weiter nachgegangen werden.

Kontakt:

Der am besten durchgearbeitete und in erster Linie zu beachtende Eisenkontakt wird auf dem Fällungswege erzeugt und enthält Kupfer, Kalium, MgO und Kieselgur (weiterhin als "Standardkontakt" bezeichnet). Sein Schüttgewicht beträgt unreduziert 0,42; pro Tonne Kontakt sind 60 kg Kupfer notwendig. Es wird vorteilhaft eine Korngröße von 2 bis 4 mm angewandt. Seine Festigkeit übertrifft die des Ruhrchemie-Kobaltkontaktes beträchtlich. Er wurde seither in kleinen Laboröfen geprüft. Ferner lief ein Vierstufenversuch mit 4 je 5 m langen Eisenrohren, deren lichte Weite ca. 15 mm betrug. Die Abführung der Reaktionswärme erfolgte durch Klumlauf. Die eingebaute Kontaktmenge belief sich pro Rohr auf 0,8 bis 1,0 Liter unreduzierten Kontakt. Zur Zeit wird weiterhin ein ca. 600 Liter Kontakt fassender Versuchsofen (Einzelrohr \varnothing 15 mm ohne Verdrängerrohre; Kühlung: siedendes Wasser) ausprobiert.

Reduktion:

Der Kontakt kann mit Wasserstoff oder auch dem als Synthesegas verwendeten Wassergas im Ofen selbst reduziert werden (200 bis 230°). Er kommt dabei nach etwa 5 Tagen auf volle Produktion. Es ist also nicht wie bisher nötig, die Kontakte von einer zentralen Stelle mit einem besonderen Gase zu reduzieren. Man kann jedoch auch daran denken, um die Produktionskapazität des Synthesefens besser auszunutzen den Kontakt vorher in einem getrennten Reduktionsofen vorzureduzieren, wodurch er schneller auf volle Leistung kommt.

Synthesebedingungen:

Der Kontakt arbeitet am besten bei 12 atü Druck und höher. Man kann jedoch auch bei Drucken um 10 atü fahren. Man benutzt zweckmässig ein Synthesegas, das gleiche Anteile CO und Wasserstoff enthält.

Der anorganische und organische Schwefel muß, ebenfalls wie bei Kobaltkatalysator, entfernt werden. Es besteht jedoch der Eindruck, als ob der Eisenkontakt gegen organisch gebundenen Schwefel nicht ganz so empfindlich ist, wie der Kobaltkontakt.

Synthesetemperatur:

In den kleinen Laboröfen lag die Temperatur bei einer Kontaktbelastung von 240 : 1 und einem CO-Verbrauch von ca. 38 % bei 230°.

Bei einer Vierstufen-Fahrweise mit einer Gesamtbelastung von 120 : 1 wurde bei dieser Temperatur (230°) ein Gesamt-CO-Umsatz von 84 % erreicht (Ausbeute ca. 150 g. Mf, Raumzeitausbeute 0,45 kg/1/Tag). Berücksichtigt man, daß hierbei die Raumzeitausbeute höher liegt als zur Zeit bei Kobaltkontakten, so könnte man damit rechnen, daß bei entsprechender Herabsetzung der Gesamt-Kontaktbelastung die Synthesetemperatur noch gesenkt werden könnte; ob man dabei wesentlich unter 220° kommen wird, so daß noch eine genügende Temperaturreserve bleibt, kann zur Zeit nicht gesagt werden. Da ein vorhandener von der Ruhrchemie gelieferter 10 cbm Synthesofen dampfseitig bis 40 Atm. geht, was einer Betriebstemperatur von 250° entspricht, wurde bis jetzt angenommen, daß technisch mit dieser Endtemperatur gerechnet werden könnte.

Neuerdings gelang es im Laboratorium, durch andersgeartete Zusätze zu tieferen Synthesetemperaturen zu gelangen. Dieser Temperatursenkung wurde, da sie auf Kosten der erstrebten Paraffinerzeugung ging, vorläufig keine Beachtung geschenkt. Einer weiteren Verfolgung dieses Befundes steht aber im Bedarfsfalle nichts entgegen.

	Temperatur	CO-Umsatz in einer Stufe	stdl.Kont.Belastg.	Paraffin > 320°
Neue Kontakte	220	35	720 : 1	12
Standardkontakt	220	19	720 : 1	75

~~Das gleiche, hinsichtlich der Temperatursenkung und Ansteigen des Gehaltes an niedrigsiedenden Produkten, gilt auch für den Standardkontakt, wenn man in ihm die Kieselgurmenge erhöht und mit dem MgO-Gehalt heruntergeht, evtl. bis zum völligen Wegfall des MgO.~~

Produkt:

Das Charakteristische für den Standardkontakt ist die Erzeugung eines verhältnismäßig hohen Betrages an hochsiedenden Anteilen. Es werden mitunter bis 70 % über 320° Siedendes erhalten. Man kann also die Synthese in erster Linie als eine Paraffin-Synthese bezeichnen. Das Gesamtprodukt setzt sich wie folgt zusammen:

(Vierstufenverfahren-Versuch 677 - 680 - bei 230°C)

- 195°	Benzin	26 %
- 320°	Mittelöl	12 %
- 450°	Paraffin	19 %
> 450°	Paraffin	43 %

100 %.

Hierbei muß aber noch ein Unterschied erwähnt werden. Bei Kobaltkontakten erhält man praktisch keine sauerstoffhaltigen und wenig ungesättigte Verbindungen. Bei dem vorliegenden Eisenkatalysator hat man dagegen rund 10 % Alkoholgehalt und einen Olefingehalt von 50 bis 35 % im Gesamtanfall. Wie experimentell festgestellt wurde, stört dieser Sauerstoffgehalt für die Paraffinoxydation nicht. Es ist auch anzunehmen, daß im Bereich des Dieselöles der Sauerstoffgehalt keine Rolle spielt, allerdings wird die Qualität des Öles als Aufbesserungskomponente für minderwertige Öle etwas leiden. In der Benzinfraktion wird vermutlich der Sauerstoffgehalt ebenfalls keine Produktverschlechterung ergeben.

Ausbeute:

Durch Verwendung des Wassergases ist die Ausbeute etwas erhöht. Bei den Versuchen wurde z.B. ein synthetisches Gasgemisch (48,5 % CO, 48,5 % H₂, 1,0 % CH₄, 2 % N₂) in 4 Stufen umgesetzt und praktisch dabei 140 bis 160 g/l² Produkt bei 230° erhalten, ohne zwischengeschaltete Abscheidung der Kohlensäure. Die festen und flüssigen Produkte (Benzin, Mittelöl, Paraffin, Wasser) wurden jedoch nach jeder Stufe herausgenommen.

Gaszwischenbehandlung:

Hier muß noch einmal auf die bereits in unserem Brief vom 10.2.43 erwähnte Tatsache hingewiesen werden, daß der Sauerstoffgehalt des Gases nicht, wie das beim Kobaltkontakt geschieht, praktisch nur als H₂O ausgeschieden wird, sondern etwa zur Hälfte als CO₂ und zur anderen als H₂O in dem Endprodukt erscheint. Geht man deshalb von einem Gas CO : H₂ = 1 : 1 aus, und wird es, wie bei dem Standardkontakt der Fall ist, in diesem Verhältnis umgesetzt, so ist das Restgas ohne weiteres wieder synthesesgerecht.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß der Standardkontakt verhältnismäßig unempfindlich gegen CO₂ ist. Es besteht also noch die Möglichkeit, daß man vielleicht ohne CO₂-Wäsche zwischen den Stufen auskommt. Dabei ist aber zu beachten, daß bislang mit CO₂-freiem Syntheseeingangsgas gefahren ist. Wie sich dies mit technischem Wassergas gestaltet, muß der Versuch zeigen.

Aus dem Syntheserestgas hinter der letzten Stufe braucht die Kohlensäure nicht entfernt zu werden. Man kann es unmittelbar durch die vorhandene A-Kohle-Anlage fahren, die leichten Kohlenwasserstoffe und das Gasöl weitgehend gewinnen und dann das Restgas verfeuern.

Lebensdauer und Regeneration des Kontaktes:

Der Standardkontakt konnte im Kleinen 150 Tage gefahren werden. Dabei ging seine Anfangsaktivität (100 %) auf etwa 80 % zurück. Über seine Lebensdauer im Größeren und die Regenerierbarkeit im Ofen durch H₂-Behandlung oder Extraktion kann einstweilen noch keine bestimmte Aussage gemacht werden. Jedoch dürften sich damit die gleichen Vorteile wie für den Co-Kontakt herausholen lassen. Eine Aufarbeitung des Katalysators durch Lösen und Umfällen bietet keine Schwierigkeit.

Wie könnte die Umstellung auf Fe-Kontakt vor sich gehen?

Es würde sich unserer Ansicht nach empfehlen, den Eisenkatalysator zuerst bei den Mitteldruck-Anlagen einzusetzen und die hierdurch freiwerdende Kobaltmenge zum Nachschießen für die drucklosen Synthese-Anlagen zu verwenden. Damit wäre auch

900000307

BAG Target

2463 - 0/4.03

- 4 -

deren Kontaktbedarf für längere Zeit gesichert. Es ist wahrscheinlich möglich, bis dieses Problem dringend wird, auch einen drucklos arbeitenden Eisenkontakt auszubereiten.

Die Kontakt-Herstellung und Regeneration könnte, da es sich um einen Fällungs-Kontakt handelt, wahrscheinlich ohne weiteres in der Anlage der Ruhrchemie durchgeführt werden. Es könnte jedoch auch eine der beiden Katorfabriken, Ruhrchemie oder Schwarzheide, auf Eisenkontakt umgestellt werden, während die andere weiterhin Kobaltkontakt verarbeitet.

Patentschutz:

Über das Verfahren mit dem geschilderten Kontakt laufen Patentanmeldungen, die unter dem folgenden Kennzeichen eingereicht sind:

I 68 608 IV b /120	Verf.z. Herstellung fester Paraffinkohlenwasserstoffe
I 70 050 IV b /120	Verf.z. Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 70 230 IV b /120	Verf.z. Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 72 407 IV b /23b	Verf.z. Reinigung von Kohlenoxyd-Reduktionsprodukten

Es sind ferner mehrere Anmeldungen in Vorbereitung.

Weiterbearbeitung des Problems:

Kontaktarbeit

Das nächste Problem für die Kleinversuche ist, den Katalysator reproduzierbar auf niedrige Synthesetemperatur zu bringen.

Großversuch

Um baldmöglichst Erfahrungen in technischem Maße zu gewinnen, wäre es zweckmäßig, Versuche in einer bestehenden technischen Mitteldruck-Anlage an anderer Stelle zu machen und einen von uns hergestellten Kontakt auch in einem dortigen Versuchsofen betreiben lassen.

Nachdem wir nunmehr die Sachlage geschildert haben, möchten wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß wir durch erfolgte und noch drohende Einberufungen an der Weiterverfolgung dieses Problems stark gehindert werden. Wir sind zur Zeit dabei zu prüfen, ob wir durch personelle Umstellung und dergl. in der Lage sind, die Kleinversuche weiterzuführen und den Großversuch zu machen. Wir behalten uns vor, auf diese Frage noch einmal zurückzukommen, falls wir durch drohende Einberufungen so große Schwierigkeiten sehen, daß das Ergebnis der Untersuchungen in Frage gestellt ist.

ges. Scheuermann.

ges. Wenzel.