

3440 - 30/5.01 - 82

Über die Kohlenwasserstoff-Synthese mittels Eisenkatalysatoren.

Die Verwendung von Eisen als Katalysator zur Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen geht schon weit zurück. Bereits im Jahre 1913 hat die Badische Anilin- und Sodafabrik die Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd unter Druck mittels Eisenkatalysatoren bekanntgegeben.

Später haben Franz Fischer und Mitarbeiter in den Jahren 1921 bis 1924 im KWI in Mülheim-Ruhr ausgedehnte Versuche auf diesem Gebiete ausgeführt. Als wesentliches Merkmal dieser Versuchsperiode ist die Aktivierung des Eisens mittels Alkali anzusehen. Damals waren die präparativen Methoden zur Herstellung derartiger Katalysatoren noch sehr unvollkommen. Man verwendete des Eisen in kompakter Form, beispielsweise Eisenfeilspäne, welche mit Kalium-Karbonat überzogen waren. Derartige Massen waren naturgemäß wenig wirksam. Man mußte unter solchen physikalischen Bedingungen arbeiten, welche den Umsatz nach Möglichkeit förderten, nämlich bei hohen Drücken und Temperaturen, beispielsweise bei 150 atm und 400 - 450°. Dabei wurden wohl flüssige Produkte erhalten, aber keine Kohlenwasserstoffe, sondern ausschließlich sauerstoffhaltige Produkte. Dieses Gemisch wurde Synthol genannt. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die Syntholversuche u. a. auch deshalb nicht weiter fortgesetzt wurden, weil es nicht gelang, längere Laufzeiten der Katalysatoren zu erzielen. Vielmehr waren die Massen stets nach kurzer Zeit erhärtet und verstopft, sodaß sie nur mit Mühe wieder aus den Reaktionsröhren entfernt werden konnten. Die Ursache ist heute klar; es wurden gleichzeitig angewendet hohe Temperaturen, hohe Kohlenoxyd-Konzentrationen und hohe Metallichten.

In dem Maße, als wir damals lernten, durch Verbesserung der Katalysatorherstellung das aktive Metall feiner zu verteilen, konnten nach und nach Temperatur und Druck gesenkt werden. Die erste Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlichem Druck gelang im Jahre 1925 mittels eines aus Eisenoxyd und Zinkoxyd durch mechanisches Vermischen hergestellten Kators. Die Reaktionstemperatur lag bei 365 - 380°, also noch relativ hoch,

Sehr bald, schon 1925, wurde auch erkannt, daß Kobalt grundsätzlich ebenfalls zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe befähigt ist. Aber die Versuche mit Kobalt wurden zunächst nicht weiter ausgedehnt, teils weil sie wenig erfolgreich waren, teils wegen seines hohen Preises. So wurde während der ersten vier Jahre der Entwicklung der Benzin-Synthese nahezu ausschließlich mit Eisenkatalysatoren gearbeitet. Wir stellten damals vor allem Zersetzungskatalysatoren her, welche durch Abrüsten von Nitro-Gemischen erhalten wurden. Die mit derartigen Katalysatoren erzielten Ausbeuten waren sehr gering. Noch im Jahre 1929 betrug die max. Ausbeute nicht mehr als 11 cem flüssige Produkte je cbm Wassergas.

In jenem Jahre erfolgte damals die Abwertung des englischen Pfundes auf die Hälfte seines Wertes. Damit verbilligte sich der Kobaltbezug ebenfalls um die Hälfte. Dies war für uns Veranlassung, die Versuche mit Kobaltkatalysatoren erneut aufzunehmen. Die Übertragung der inzwischen am Eisen ausgebildeten verbesserten Herstellungsmethoden auf das Kobalt brachte alsbald erhebliche Fortschritte, sodaß wir schon zwei Jahre später 100 g je cbm erreichten. Seit dieser Zeit, also etwa seit 1930, hat sich die Entwicklung fast ausschließlich auf das Kobalt beschränkt, und nahezu zehn Jahre lang ist das Gebiet der Eisenkatalysatoren nicht nennenswert bearbeitet worden.

Ein Anreiz, die Versuche mit Eisen wieder aufzunehmen, ergab sich erst vor einiger Zeit, nachdem die Entwicklung der Kobaltkatalysatoren zu einem gewissen Stillstand gekommen war. So wurden die Versuche über Eisenkatalysatoren in Deutschland nacheinander an mindestens sechs verschiedenen Stellen unabhängig von einander aufgenommen.

Im Dezember 1937 hat Franz Fischer in einer nicht öffentlichen Sitzung im KWI neuere Versuchsergebnisse über Eisenkatalysatoren bekanntgegeben. Am vergangenen Dienstag, den 10. September, hat eine zweite derartige Sitzung stattgefunden. Aus dem Vortrag von H. Pichler sei kurz das Wichtigste hier wiederholt:

1) Es wurden Katalysatoren angewendet, welche nur Eisen oder höchstens noch Alkali enthielten und durch Fällen mittels Soda oder Ammoniak hergestellt waren.

- 2) Zur Inbetriebnahme ist vorher eine Formlierung erforderlich. Diese besteht in einer Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder CO-reichen Gasen bei höheren Temperaturen, aber niedrigeren Drücken als dem Synthesedruck.
- 3) Die günstigsten Synthesebedingungen sind 15 atü, 220 - 250°, CO-reiches Gas.
- 4) Es wurden erhalten entweder 5 - 50% Paraffin oder 40 - 80% Benzin. Das stabilisierte und gewaschene Benzin enthielt 64% Olefine und gab bei 90% bis 145° eine Oktanzahl von 61.
- 5) Besonders beachtenswert war, daß das Volumen der Katormasse während des Betriebes zunimmt, sowie daß die Katoeren zur Abscheidung von elementarem Kohlenstoff neigen. Daher ließen sich diese Katalysatoren besser in waagerechter Schicht benutzen. Bei senkrechter Schicht entstanden Störungen des Gasdurchganges, zu deren Beseitigung viel Mühe aufgewendet worden war, worüber aber die Untersuchungen noch im Gange sind.

In inzwischen bekannt gewordenen Patentanmeldungen der I.G. aus dem Jahre 1935 - 1937 sind u.a. neuartige Eisenkatalysatoren beschrieben worden, welche durch Sintern von Gemischen aus fein verteiltem Eisen mit anderen Stoffen hergestellt werden. Derartige Sinterkatalysatoren sind natürlich im Verhältnis zu Fällungskatalysatoren wesentlich weniger aktiv und benötigen daher relativ hohe Reaktionstemperaturen, z.B. etwa 320 - 380°.

Die Lurgi-Gesellschaft Fkf/M. hat einen Eisen-Fällungskatalysator entwickelt, welcher bei etwa 250° arbeitet und recht gute Ergebnisse gebracht hat.

Auch in den Laboratorien der Brabag in Schwarzheide wurden inzwischen Synthese-Versuche mittels Eisenkatalysatoren aufgenommen. Es wurden auch dort sehr gute Ergebnisse erzielt, hier ebenfalls insbesondere mittels Fällungskatalysatoren.

Über die Ergebnisse der Versuche bei Rheinpreußen hat Herr Dr. Kölbl soeben berichtet.

Was nun unsere eigenen Versuche in Holten angeht, so haben wir uns nicht darauf beschränkt, einen einzelnen Katalysator zu suchen, welcher gewisse optimale Ergebnisse bringen mag, vielmehr

haben wir unter Ausnutzung unserer inzwischen beim Kobalt gesammelten Erfahrungen auf einer möglichst breiten Basis gearbeitet. Wir sind daher jetzt schon in der Lage, für die verschiedenartigsten Aufgaben verschiedene individuelle Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, wie ich an einigen Beispielen später zeigen werde.

Wir haben sowohl die Herstellung durch Abrösten von Nitraten, als auch insbesondere die Herstellung von Fällungskatalysatoren der verschiedensten Art untersucht. Hierbei ist es uns gelungen, einen spezifischen Aktivator für Eisen aufzufinden. Ohne Einzelheiten über die Katalysatorherstellung selbst bekanntzugeben, können wir über die allgemeinen Erfahrungen mit unseren Eisenkatalysatoren folgendes sagen. Als entscheidender Unterschied gegenüber Kobalt macht sich die geringere Hydrierfähigkeit des Eisens geltend und zwar in mehrfacher Hinsicht. So ist zunächst die Verflüssigung durchweg günstiger als beim Kobalt, trotzdem alle bis jetzt bekannten Eisenkatalysatoren noch bei höheren Temperaturen als das Kobalt arbeiten. Ferner ist der Sättigungsgrad der flüssigen Produkte erheblich geringer, sodaß man leicht hohe Ausbeuten an wertvollen Olefinen erzielen kann. Die gegenüber Kobalt erheblich geringere Neigung zur Methanbildung ermöglicht es, innerhalb eines viel breiteren Bereichs der Synthesebedingungen zu arbeiten, ohne daß man entweder zuviel Vergasung oder zu wenig Umsatz erhält. Damit ergeben sich mehr Möglichkeiten als bisher, den Synthese-Verlauf durch Änderung der Bedingungen zu beeinflussen, insbesondere um die Siedelage zu verschieben.

Noch in einer anderen Hinsicht unterscheidet sich Eisen wesentlich vom Kobalt, nämlich hinsichtlich des Aufarbeitungsverhältnisses von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Dieses Verhältnis, in welchem CO und H_2 verbraucht werden, ist zwar auch bei Kobalt nicht konstant und wie bekannt, z. B. mit der Gaszusammensetzung oder dem Druck, veränderlich. Aber diese Veränderungen sind beim Kobalt sehr gering und liegen etwa zwischen 1 CO zu 1,9 - 2,1 H_2 . Das Eisen dagegen vermag je nach dem Katalysator und den Versuchsbedingungen gleichzeitig mit der Synthese in viel größerem Umfange zu konvertieren und auf diese Weise die verschiedensten Verbrauchsverhältnisse zu ergeben.

Wir haben dies genauer untersucht und können heute bis zu einem gewissen Grade bei den Eisenkatalysatoren das Aufarbeitungsverhältnis durch die Wahl des Katalysators willkürlich einstellen, und

zwar etwa in den Grenzen 1 CO zu 0.6 bis 1.4 H₂. Insbesondere können wir solche Eisenkatalysatoren herstellen, welche Kohlenoxyd und Wasserstoff genau in dem Mengenverhältnis des Wassergases verbrauchen. Auf diese Weise können wir die Schwierigkeit umgehen, Gase mit wesentlich mehr Kohlenoxyd als Wassergas herstellen zu müssen.

Bei den Kobaltkatalysatoren war man bisher gezwungen, ausschließlich so zu verfahren, daß die Gaszusammensetzung dem durch den Katalysator bestimmten Aufarbeitungsverhältnis angepaßt wurde. Dies erforderte die Herstellung eines besonderen Synthesegases. Auch Herr Dr. Kölbl hat soeben noch berichtet, daß sich die Gaszusammensetzung nach dem Katalysator richten muß. Umgekehrt werden wir nun den Eisenkatalysator mit seiner Zusammensetzung dem am leichtesten zugänglichen Gase, dem Wassergase, anpassen.

Man könnte nun einwenden, daß kohlenoxydreiche Gase aber notwendig seien, um bestimmte Produkte zu erhalten, wie z.B. viel Olefine oder viel Paraffin. Das ist aber nicht der Fall. Wie wir gleich im einzelnen sehen werden, können wir alle gewünschten Produkte auch aus Wassergas erzeugen.

Der Übergang zum Wassergas bringt aber noch einen weiteren Vorteil. Kohlenoxydreiche Gase fördern die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff, was zu empfindlichen Störungen führen kann. Diese Gefahr haben wir inzwischen mittels unserer neuen Katalysatoren durchaus überwunden.

Die von uns ausgearbeiteten Eisenkatalysatoren ließen sich auf die verschiedenste Weise anfahren. Beispielsweise hat sich eine Vorbehandlung bei gewöhnlichem Druck und bei den im Synthese-Ofen erzielbaren Temperaturen mit Wassergas als zweckmäßig erwiesen. Bemerkenswerterweise kann aber das Wassergas hierbei auch durch andere Gase, wie z.B. durch Stickstoff, Kohlensäure oder auch durch Luft ersetzt werden. Dagegen erwies sich die Inbetriebnahme mit Wassergas bei erhöhtem Druck als unvorteilhaft und in den meisten Fällen als erfolglos. Gute Erfahrungen haben wir auch im Gegensatz zu Fischer und Mitarbeiter mit der vorherigen Reduktion mit Wasserstoff gemacht, welche sich bei unseren Eisenkatalysatoren wesentlich leichter als bei den normalen Kobaltkatalysatoren durchführen läßt. Derartige Eisenkatalysatoren können also, ebenso wie heute die Kobaltkatalysatoren, reduziert und betriebsfertig in den Synthese-Ofen eingefüllt werden, und man verliert keine Zeit mit Formie-

rang. Fischer hat ferner vorgeschlagen, eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd im Vakuum vorzunehmen. Dies bietet jedoch nach unseren Erfahrungen keinen besonderen Vorteil.

Es hat sich auch bei den Eisenkatalysatoren und zwar in verstärktem Maße gezeigt, daß man aus dem Verhalten bei Normaldruck nicht auf die Wirksamkeit bei erhöhtem Druck schließen kann. Man ist daher gezwungen, alle Entwicklungsversuche über Mitteldruck-Katalysatoren tatsächlich bei erhöhtem Druck auszuführen. Da nun die Zahl der druckfesten Öfen nicht eben so leicht wie die der drucklosen vergrößert werden kann, so haben wir mehr die kurzzeitige Prüfung verschiedenartiger Katalysatoren bevorzugen müssen auf Kosten langfristiger Dauerversuche. Immerhin können wir die Lebensdauer unserer Eisenkatalysatoren mindestens als ebenso groß wie die der heutigen Kobaltkatalysatoren aus halbtechnischen Versuchen als gesichert angeben.

Es ist uns im Laufe der Zeit gelungen, die Aktivität der Eisenkatalysatoren soweit zu steigern, daß wir die Reaktionstemp. bis in die Nähe der bei den Kobaltkatalysatoren gebräuchlichen senken konnten, nämlich bis auf $220 - 230^{\circ}$. Immerhin sind diese Temperaturen noch so hoch, daß eine Verwendung von Eisenkatalysatoren in den z.Zt. vorhandenen großtechnischen Öfen nicht ohne weiteres möglich ist. Hiergegen bemühen wir uns, einerseits durch weitere Verbesserung der Katalysatorherstellung eine weitere Senkung der Reaktionstemp. zu erzielen. Andererseits hat die Ruhroemie neue Ofenkonstruktionen entwickelt, deren praktische Ergebnisse demnächst vorgelegt werden können.

Im übrigen haben wir unsere halbtechnischen Versuche in druckwassergekühlten Röhrenöfen von bekannter Konstruktion durchgeführt, z.B. in Öfen mit ^{einem} Gásdurchsatz von 12 obm/St. Darin konnten wir mittels halbtechnisch hergestellter Eisenkatalysatoren die günstigen Ergebnisse unserer Labor-Versuche bereits in Dauerversuchen im wesentlichen bestätigen.

Bei den halbtechnischen Versuchen hat sich übrigens gezeigt, daß unsere Eisenkatalysatoren sich hinsichtlich der Kornhärte vorteilhaft ^{von} den Co-Katalysatoren unterscheiden. Dementsprechend sind unsere Eisenkatalysatoren durchaus formbeständig. Diese Probe war zwei

Monate lang in einem halbertechnischen Ofen in Betrieb. Sie läßt keinerlei Kohlenstoff-Abscheidung oder Volumenzunahme erkennen. Die Entleerung der Ofen bereitet keine Schwierigkeiten.

Es ist bekannt, daß alle Produkte der katalytischen CO-Hydrierung mehr oder weniger sauerstoffhaltige Stoffe enthalten, und zwar umso mehr, je höher der Reaktionsdruck ist. Dementsprechend enthalten auch die mittels Eisenkatalysatoren erzeugten Mitteldruckprodukte sauerstoffhaltige Stoffe in wechselnden Mengen, je nach den Betriebsbedingungen und den verwendeten Katalysatoren. Wie wir gefunden haben, kann man leicht sogar relativ große Mengen sauerstoffhaltige Primärprodukte erzeugen. Diese Synthesrichtung erscheint jedoch einstweilen aus mehreren Gründen wenig vorteilhaft:

- 1) Die sauerstoffhaltigen Produkte sind uneinheitlich und keineswegs nur Alkohole.
- 2) Es handelt sich vorwiegend um die niedrigen Moleküle, nicht um die wertvolleren, höheren.
- 3) Die sauerstoffhaltigen Bestandteile können mit den heutigen Mitteln nicht auf einfache Weise von den Kohlenwasserstoffen getrennt werden.
- 4) Wir haben inzwischen andere Wege gefunden, um sauerstoffhaltige Produkte rein herzustellen, wie z.B. Alkohole, Säuren, Ester, Ketone, Aldehyde usw. von einheitlicher Molekülgröße. Ich werde nun die von uns erhaltenen Ergebnisse zahlenmäßig näher erläutern, und zwar zunächst die Abhängigkeit des Syntheseverlaufs vom Katalysator, dann von den Betriebsbedingungen und schließlich Gesamtergebnisse.

Tafel 1 zeigt, wie man mit grundsätzlich verschiedenen Katalysatoren bei gleichen Synthese-Bedingungen wahlweise ^{mehr} Benzin oder mehr Paraffin erzeugen kann (20 - 58% Benzin oder 50 - 3% Paraffin).

Bei den Kobaltkontakten hat sich die Einhaltung der günstigsten Metaldichte als von entscheidender Bedeutung für die Aktivität erwiesen. Die umfangreichen Versuche hierüber wurden damals bekanntlich zu Gunsten der kobaltärmeren Mischung entschieden. Aus diesem Grunde sind wir im Gegensatz zum KWI und zu Rheinpreußen auch nicht der Ansicht, daß die Frage des Trägerzusatzes bei den Eisenkatalysatoren bereits endgültig zu Gunsten der trägerlosen Kontakte entschieden sei. Vielmehr haben wir diese Verhältnisse auch beim Eisen sorgfältig studiert.

Tafel 2 zeigt an einem Beispiel die Änderung des Syntheseverlaufs mit der Metaldichte. Auch beim Eisen erhält man unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Metaldichte mehr höher siedende Produkte und umgekehrt.

Die Herstellung der Katalysatoren umfaßt eine Reihe von Arbeitsgängen, deren Durchführung man verändern kann. Tafel 3 zeigt die Änderung des Synthese-Verlaufs, indem wir einen einzelnen Arbeitsgang bei der Kator-Herstellung variierten, während sonst die Zusammensetzung der Masse die gleiche blieb. Allein schon durch diese eine Maßnahme gelang es, die Verflüssigung und die Siedelage erheblich zu beeinflussen.

Tafel 4 zeigt das gleiche für eine zweite Variation eines einzelnen Arbeitsganges bei der Herstellung von Katalysatoren gleicher Zusammensetzung. Auch hierdurch konnte die Siedelage, sowie auch der Sättigungsgrad stark verändert werden (10 - 25% Gasol, 16 - 45% Benzin, 35 - 66% Paraffin, 54 - 75% Olefine).

Tafel 5 zeigt die Möglichkeit, Siedelage und Sättigungsgrad noch durch eine dritte Herstellungsvariation des Katalysators der gleichen Zusammensetzung zu beeinflussen (16 - 52% Benzin oder 66 - 22% Paraffin).

Wir haben uns überzeugt, daß derartige Herstellungsvariationen sich auch halbertechnisch mit dem gleichen Erfolg durchführen lassen wie aus Tafel 6 im einzelnen ersichtlich ist.

Die folgenden Übersichten zeigen, wie man den Synthese-Verlauf bei gleichen Katalysatoren durch Änderung der Synthese-Bedingungen beeinflussen kann. Tafel 7 zeigt den Einfluß der Druckerhöhung. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Stellen war der Umsatz bei normalem Druck erheblich geringer als bei erhöhtem Druck. Wir mußten, um annähernd die gleiche Ausbeute wie bei erhöhtem Druck und 75% CO-Umsatz zu erreichen, bei normalem Druck bis zu einem CO-Umsatz von 95% gehen. Es ist klar, daß unter diesen Umständen die Verflüssigung entsprechend schlechter ist. Bei gleichem CO-Umsatz stieg die Ausbeute mit steigendem Druck bis zu 10 atü an und war bei 20 atü nicht mehr merklich größer. In bereits bekannter Weise wird die Siedelage mit steigendem Druck derart verschoben, daß weniger Benzin und mehr Paraffin gebildet wird. Der Sättigungsgrad wird durch die Druckerhöhung nicht merklich beeinflusst.

Tafel 8 zeigt den Einfluß der Fahrweise und Gaszusammensetzung. Unter Fahrweise ist die Gasführung wie z.B. die Strömungsgeschwindigkeit usw. zu verstehen. Je mehr Kohlenoxyd und je weniger Wasserstoff im Ausgangsgas enthalten sind, umso weniger Benzin und umso mehr Paraffin wurden erhalten. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem Kohlenoxyd-Gehalt auch die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wir haben gefunden, daß ^{auch} bei den Eisenkatalysatoren die Verdünnung des Gases und die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gleichsinnig wirken, und zwar derart, daß die Benzin-Ausbeute und der Olefin-Gehalt zunehmen, während die Paraffin-Bildung geringer wird, wie ~~am~~ Tafel 9 im einzelnen zeigt.

Aus den oben geschilderten einzelnen Beispielen geht hervor, daß man die Siedelage und den Sättigungsgrad der flüssigen Produkte durch eine ganze Reihe verschiedener Maßnahmen beeinflussen kann. Wenn man nun diese Möglichkeiten alle gleichzeitig ausnutzt, d.h. also, sowohl den Katalysator als auch die Betriebsweise optimal einstellt, so erreicht man mühelos wahlweise höchste Benzin- bzw. Paraffin-Ausbeuten, sowie höchste Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hierfür zeigt Tafel 10 einige Beispiele. Wir erhielten z.B. bei der ersten Arbeitsweise 81% Benzin und 6% Paraffin; dabei enthielt das Benzin 70% Schwefelsäure-Lösliches und ergab eine Oktanzahl von 69 bzw. gebleit-81 (bis 200° siedend). Bei der 3. Arbeitsweise erhielten wir umgekehrt nur 14% Benzin und eine Paraffin-Ausbeute von 64%.

Man hat bisher eine Verbesserung der Oktanzahl der Primärprodukte ausschließlich durch Erhöhung des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen erreichen können. Es ist aber bekannt, daß es noch eine weitere Möglichkeit dazu gibt, nämlich die primäre Erzeugung von stärker verzweigten Kohlenwasserstoffen. Wir haben Versuche nach dieser Richtung hin unternommen und hierfür besonders Katalysatoren entwickelt. Die zweite Spalte der Tafel 10 zeigt Ergebnisse, welche mit einem derartigen Katalysator (D) erhalten wurden. Obgleich der Olefin-Gehalt des Benzins geringer ist, als der des oben genannten, so liegt seine Oktanzahl erheblich höher nämlich bei 72 (bis 200° siedend!). Hieraus geht hervor, daß uns die vermehrte Bildung von Iso-Kohlenwasserstoffen gelungen ist, wie auch durch die Siedeanalyse mittels Feinfraktionierung bestä-

tigt werden konnte.

Tafel 11 gibt Zahlenbeispiele für die oben schon näher erläuterte Verschiebung des CO-H_2 -Verbrauchsverhältnisses. Wie man sieht, ist es uns mit 7 Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung (B), jedoch bei etwas verschiedener Herstellungsweise, gelungen, das Verbrauchsverhältnis in verhältnismäßig engen Abstufungen über einen weiten Bereich willkürlich, unter sonst gleichen Synthese-Bedingungen zu verändern. Würden außerdem noch die Synthese-Bedingungen verändert, so konnte das Verbrauchsverhältnis noch weiter verschoben werden. Aus der Aufstellung ist weiter ersichtlich, daß mit zunehmendem Kohlenoxyd-Verbrauch der Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zunimmt. Ferner ist aus Tafel 11 zu entnehmen, daß die maximale Paraffin-Ausbeute dann erhalten wurde, wenn das Aufarbeitungsverhältnis das gleiche war wie das Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis im Ausgangsgas.

Tafel 12 gibt nun für einen halbtechnisch durchgeführten Versuch, nämlich für die Paraffin-Synthese aus Wassergas, alle wesentlichen Zahlenangaben. Bemerkenswert ist die geringe Methanbildung von 7% bei einer Ausbeute von 145 g/Nm^3 -Nutzgas in einer Stufe. Eine Ausbeute in dieser Höhe können wir heute zweistufig garantieren. Die erzielte Paraffin-Ausbeute betrug 64%.

Tafel 13 zeigt eine Gegenüberstellung der günstigsten Einzelergebnisse, welche nach dem heutigen Stande mit Eisen- bzw. mit Kobaltkatalysatoren erzielt werden können. Hieraus geht hervor, daß die Eisenkatalysatoren die Leistung der Kobaltkatalysatoren nicht nur schon erreicht, sondern sogar übertroffen haben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Entwicklung der Eisenkatalysatoren keineswegs abgeschlossen, sondern noch durchaus im Flusse ist. Es sind daher mit Sicherheit noch weitere Verbesserungen zu erwarten.

gez. Roelen

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Otto R o e l e n
Arbeitstagung Berlin,
13. Sept. 1940.

Maßstab 1:

Bemerkung:

1

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Art

Grundsätzlich verschiedene Herstellungs-Arten und
Zusammensetzungen. Gleiche Synthesebedingungen :

20 atü, Wassergas, 245°, Fahrweise I.

	Siedelage der fl. Produkte in Gew. % :			
Kator	Benzin -200°	Schweröl 200-320°	Weichparaffin 320-460°	Hartparaffin > 460°
A	58,5 %	24 %	14 %	3,5 %
B	20,5 %	13 %	16,5 %	50 %

Bemerkung:

2.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Aenderung des Synthese-Verlaufs durch die Metalldichte

Kator B, Wassergas, 20 atü, Fahrweise I.

Metall-Dichte		hoch	mittel	niedrig
CO-Umsatz		80	75	75
Ausbeute, gr/Nm ³ N Gas		143	140	115
Gasol Gew.% der Ausb.		10	17	24
Olefine Siedelage	Benzin Gew.% d.fl.Prod.	16	27	26
	Öl "	18	17	21
	Paraffin "	66	56	53
	Benzin Vol.%	64	65	72
	Öl "	56	54	69

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto R o e l e n Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

3.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Herstellung Var. I

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Kator-Zusammensetzung.

Kator	B 1	B 2	B 3	
Temp.	220°	230°	240°	
CO-Umsatz %	75	77	76	
% CO als CH ₄	14	7	6	
% CO " CO ₂	35	27	25	
Gasolgrube	Gasol gr/nm ³	23	11	13
	fl. Prod.	85	130	127
Siegellage	Benzin Gew.%	45	16	22
	Öl "	20	18	22
	Paraffin	35	66	56
Olefine	Benzin Vol.%	69	64	63
	Öl "	63	56	55

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtan	Otto Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

4.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Kator-Herstellung; Var. II

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Katorzusammensetzung.

Kator :	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	
CO-Umsatz	80	75	75	80	80	
Gasol Gew.-% der Ausb.	10	16	25	25	20	
Siedelage	Benzin Gew.% der fl. Prod.	16	22	33	45	25
	Öl "	18	22	23	20	20
	Paraffin "	66	56	44	35	55
Olefine	Benzin-Vol.-%	64	63	65	69	79
	Öl "	56	55	54	63	75

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtan	Otto Roelen	Maßstab: 1
	Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
Bemerkung:		

5.

Kohlenwasserstoff-Synthese mittels Eisen-Katalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs mittels der Kator-Herstellung Var. III

20 atü Wassergas, Fahrweise I; gleiche Kator-Zusammensetzung

Kator	B 9	B 10	B 11	
CO-Umsatz	75	75	80	
Glede- lage	Benzin Gew. %	52	45	16
	Öl "	26	28	18
	Paraffin "	22	27	66
Olefine	Benzin Vol. %	52	54	64
	Öl "	46	48	56

Ruhrchemie
 Aktiengesellschaft
 Oberhausen-Holten

Otto R o e l e n
 Arbeitstagung Berlin
 13. Sept. 1940

Maßstab 1:

Bemerkung:

6.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Variation-IV der Kator-Herstellung, halbttech. durchgeführt

20 atü, Wassergas, Fahrweise I, gleiche Katorzusammensetzung

Kator :		B 12	B 13
CO-Umsatz		75	75
Olefine Siedelage	Benzin Gew. %	23	17
	Öl "	16	16
	Paraffin "	61	67
	Benzin Vol. %	58	79
	Öl "	49	81

Bemerkung:

7.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Änderung des Syntheseverlaufes durch Druckhöhe

Wassergas, gleicher Kator und gleiche Fahrweise

Druck atü	ND	3	5	10	20	
CO-Umsatz	95	75	70	75	75	
Ausbeute g/Nm ³	90	98	86	118	120	
Siede- lage	Benzin Gew. %	57	32	30	25	22
	Öl "	24	30	25	20	22
	Paraffin "	19	38	45	55	56
Olefine	Benzin Vol. %	68	64	63	62	63
	Öl "	41	48	49	47	46

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Otto Roelen
Arbeitstagung Berlin,
13. Sept. 1940.

Maßstab 1:

Bemerkung:

8.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Anderung des Synthese-Verlaufs durch die Betriebsweise Var. I.

20 atü, 245°, gleicher Kator, Fahrweise und Zusammensetzung versch.

Fahrweise.	I.			II.	
	Synthesegas	Wassergas	COreiches Gas	Wassergas	COreiches Gas
Gasart: %CO	26,3	38,0	50,9	38,0	50,9
%H ₂	52,6	48,9	38,1	48,9	38,1
CO-Umsatz	70	70	60	75	62
Stapelgas Benzin-Gew. % Oel " " " " " "	38	25	20	43	20
	20	24	30	20	13
	42	51	50	37	67
Oelgas Benzin Vol. % Oel " " " " " "	77	79	86	65	80
	68	76	82	56	74

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtent	Otto R o e l e n Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

9.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren

Änderung des Synthese-Verlaufs durch die Betriebsweise Var. II.

20 atü, CO-reiches Gas mit 51% CO, 38% H₂; 245-250°; gleicher Kator.

Gas-Verdünnung		} zunehmend →			
Strömungsgeschwindigkeit					
Ausbeute g/Nm ³ Nutzgas		125	85	95	90
Siedelage	Gasöl Gewinnung % der Ausbeute	13	13	12	15
	Benzin Gew.% d.fl. Prod.	20	20	20	40
	Öl " " "	13	30	40	38
Olefine	Paraffin " " "	67	50	40	22
	Benzin Vol.%	80	86	88	87
	Öl " %	74	82	81	82

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto. R o e l e n	Maßstab 1:
	Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
Bemerkung:		

10.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

gleichzeitige Änderung des Kators u. der Betriebsweise.

Kator	C	D	E
Druck atü	10	15	20
Gasart	Wassergas	Wassergas	CO-reiches Gas
% CO	39	39	50
% H ₂	48	48	38
Benzin Gew. %	81	39	14
Oel " %	13	31	22
Paraffin " %	6	30	64
Benzin Vol. %	70	67	80
Oel " %	65	58	73
Oktanzahl (Primärbenzin bis 200°C)	69 81 <u>gebleit</u>	72	

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Otto Roelen
Arbeitstagung Berlin
13. Sept. 1940

Maßstab 1:

Bemerkung:

11.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Verschiebung des CO/H₂ - Verbrauchs-Verhältnisses.

Kator	B 9	B 10	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	C	
Gasart	← Wassergas →							CO 50.9% H ₂ 38.1%	
Druck atü	← 20 →							20	
Fahrweise	← I →							II	
Verbr. Verhältnis	1.38	1.31	1.23	1.17	1.05	0.97	0.88	0.71 (bis 0,6)	
Olefine Siedelage	100 : x H ₂								
	Benzin	52	45	16	22	33	45	25	20
	Oel	26	28	18	22	23	20	20	13
Olefine Siedelage	Paraffin	22	27	66	56	44	35	55	67
	Benzin	52	54	64	63	65	69	79	80
Olefine Siedelage	Oel	46	48	56	55	54	63	75	74

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Otto. Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	
		Maßstab 1:
Bemerkung:		

12.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Paraffinsynthese aus Wassergas.

Kator: B 4
 Gas : Wassergas mit 38% CO und 48% H₂ (1 : 1,26)
 Druck: 15 atü
 Temp.: 230°

Kontraktion 60 %
 CO - Umsatz 80,0%
 CO als CO₂ 25,6%
 CO als CH₄ 7,0%
 CO - Verfl. grad 67,4%
 H₂ - Umsatz 80,0%
 CO + H₂ - Umsatz 80,0%
 Verbrauchsverh. CO : H₂ 1 : 1,24

	Ausbeute in g/Nm ³ Nutzgas:		
	I. Stufe	II. Stufe	I.+ II. Stufe
	experimentell	berechnet	berechnet
Gasol	10	3	13
fl. Produkte	135	20	155
	145	23	168

Siedelage: Benzin - 200° 16 Gew. %, ca. 70% Olef
 Oel 200 - 320° 20 " " " " "
 Weichparaffin 320 - 460° 22 " " } 64%
 Hartparaffin >460° 42 " " }

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten.	Otto Roelen Arbeitstagung Berlin 13. Sept. 1940	Maßstab 1:
	Bemerkung:	

13.

Kohlenwasserstoff-Synthese mit Eisenkatalysatoren.

Vergleich der günstigsten Einzelergebnisse mit Fe- bzw. Co-Kat.

Katoren	Fe	Co
Ausbeute g/Nm ³ I. St.	145	130
" " I.+II. St.	168	155
Siedelage:		
Benzin - 200°C Gew. %	80	60
Oel - 200 - 320°C Gew. %	40	30
Paraffin > 320°C " "	70	70
Olefine:		
Benzin Vol. %	90	65
Oel " "	82	55
Oktanzahl (Primärbenzin bis 200°C)	72	57 - 65