

34.41 - 30/5 01-109

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 31.1.1941.

Abt. PL Ros/Pa.-

COMPARISON OF IRON CATALYST AND COBALT

CATALYST SYNTHESIS

906205

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Synthese mittels Eisenkatalysatoren usw.; Ihr Schreiben vom 25.1.41

### I.) Synthese mittels Eisenkatalysatoren.

Die Verwendung von Eisen als Katalysator zur Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen geht schon weit zurück, beispielsweise bis 1913. Später haben Franz Fischer und Mitarbeiter ihre ersten Versuche über die Normaldruck-Synthese ebenfalls mittels Eisenkatalysatoren durchgeführt. Aber die damals mit Eisen erzielten Ergebnisse waren noch sehr ungenügend, insbesondere im Vergleich zu den Kobaltkatalysatoren.

Neuerdings wurden erhebliche Fortschritte dadurch erzielt, dass man die inzwischen beim Kobalt gesammelten Erfahrungen nunmehr auch auf Eisenkatalysatoren ausdehnte. Insbesondere ist von entscheidender Bedeutung, dass man die Synthese nicht mehr bei gewöhnlichem sondern bei erhöhtem Druck ausübt. Als günstiger Druckbereich hat sich das Gebiet der sogenannten Mitteldruck-Synthese nämlich 10 - 20 at erwiesen.

Es ist seit langem bekannt, dass bei den Eisenkatalysatoren im Gegensatz zum Kobalt der Sauerstoff ganz oder vorwiegend als Kohlendioxyd ausgetragen wird. Daher haben die verschiedenen Stellen, welche sich bisher mit der Entwicklung der Eisenkatalysatoren befasst haben, ausnahmslos kohlenoxydreiche Gase angewendet, welche mehr Kohlenoxyd als das normale Wassergas enthalten. Derartige kohlenoxydreiche Gase stehen jedoch technisch nicht ohne weiteres zur Verfügung und sind auch nur verhältnismässig schwierig herzustellen.

Es war daher ein wesentlicher Fortschritt als es uns gelang, mittels der Zusammensetzung und Herstellung unserer neuartigen Eisenkatalysatoren das Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff innerhalb eines gewissen aber relativ weiteren Bereiches willkürlich einzustellen. Insbesondere können wir solche Eisenkatalysatoren herstellen, welche Kohlenoxyd und Wasserstoff genau in dem Mengenverhältnis des normalen Wassergases verbrauchen

Auf diese Weise entfällt die Notwendigkeit, besondere Synthesegase mit wesentlich mehr Kohlenoxyd als Wassergas herstellen zu müssen.

Die Gaserzeugung für den Betrieb von Eisenkatalysatoren umfasst vielmehr nur die gleichen Anlagen wie bei der Kobalt-Synthese, nämlich normale Wassergas-Generatoren und anschliessend die übliche Grob- und Feinreinigung zur Entfernung des Schwefels.

Unsere Eisenkatalysatoren sind Fällungskatalysatoren, bei deren Herstellung grundsätzlich die gleichen Arbeitsgänge angewendet werden wie bei den bisherigen Kobaltkatalysatoren. Daher wird auch in den vorhandenen Katorfabriken ohne nennenswerte Veränderung eine Umstellung der Erzeugung von Kobalt auf Eisen ohne weiteres möglich sein.

Unsere Eisenkatalysatoren enthalten neben Eisen noch gewisse Anteile mineralischer Bestandteile, welche überall und billig beschafft werden können, sowie ferner je nach der gewünschten Syntheserichtung mehr oder weniger grosse Anteile von Trägersubstanzen wie z.B. Kieselgur. Die fertige Masse wird ebenso wie Kobaltkatalysatoren und auch in der gleichen Apparatur mit Wasserstoff reduziert und kann dann in bekannter Weise in luftdichten Kübeln gebrauchsfertig zu den Syntheseöfen transportiert werden. Auch im reduzierten Zustand ist die Kornhärte der Eisenkatalysatoren besser als bei den Kobaltkatalysatoren.

Hinsichtlich der Reaktionstemperatursteht ein erheblicher Unterschied gegenüber den Kobaltkatalysatoren, insofern die Eisenkatalysatoren höhere Temperaturen benötigen und zwar im Bereich von 230 - 260°. Dieser Umstand macht es unmöglich, die Synthese mittels Eisenkatalysatoren in den bisher für Kobalt gebräuchlichen oder vorhandenen Öfen durchzuführen. Vielmehr müssen neuartige Syntheseöfen verwendet werden, welche es gestatten, bei Temperaturen von 230 - 260° und bei Gasdrücken von 10 - 20 at zu fahren.

Die Fahrweise selbst kann grundsätzlich ebenso wie bei Kobaltkatalysatoren im graden Durchgang erfolgen, d.h. bei einmaligem Überleiten des Gases. Die Anwendung eines Gaskreislaufs unter Rückführung eines Teiles des Endgases ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch wegen gewisser zusätzlicher Vorteile zu empfehlen. Allerdings

müssen in diesem Falle erhöhte Aufwendungen für die Zwischenherausnahme der gebildeten Produkte in Kauf genommen werden.

Was die Ausbeuten und die gebildeten Produkte angeht, so sind hierüber aus der zolliegenden Anlage zahlenmäßige Einzelheiten zu entnehmen. Die dort angegebene Ausbeutehöhe von 140 g / m<sup>3</sup> Nutgas kann garantiert werden. In Wirklichkeit wurden bei unseren Versuchen schon erheblich höhere Ausbeuten erzielt, beispielsweise bei der Paraffin-Synthese 170 g <sup>mehr</sup>.

Im Gegensatz zu den Kobaltkatalysatoren ist es mittels Eisen möglich, die Siedelage der flüssigen Produkte in sehr weiten Grenzen willkürlich zu beeinflussen, sodass man wahlweise z.B. vorwiegend Benzin oder Paraffin erhalten kann (s. Anlage). Ein weiterer Unterschied gegenüber der Kobalt-Synthese besteht darin, dass die flüssigen Produkte einen viel höheren Gehalt an Olefinen aufweisen und dadurch als Reibstoffe und für die Weiterverarbeitung wertvoller sind. Hinzuweisen ist ferner noch darauf, dass <sup>dit</sup> mittels Eisenkatalysatoren erhaltene Paraffine sich nach eingehenden Untersuchungen ebenso gut für die Paraffinoxydation zwecks Gewinnung von Fettsäuren eignen, wie die Paraffine aus der Kobalt-Synthese.

## II.) Kobalt-Wassergas-Kreislauf-Synthese.

Es war mit den bestehenden Anlagen bisher nicht möglich, den Olefin-Gehalt in den flüssigen Produkten über einen gewissen verhältnismäßig geringen Gehalt hinaus zu erhöhen, weil einerseits die Kobalt-Synthese nur wenig Olefin liefert und weil andererseits in den vorhandenen Öfen Eisen-Katalysatoren, welche mehr Olefin liefern, wegen der höheren Reaktionstemperatur nicht gefahren werden können.

Wir haben nun gefunden, daß die Olefin-Erzeugung auch bei den bestehenden Synthese-Anlagen nennenswert erhöht werden kann, dadurch daß man vom wasserstoffreichen Synthesegas auf Normalwassergas übergeht und gleichzeitig einen gewissen Teil des Endgases immer wieder zurückführt, also im Kreislauf führt. Diese Umstellung gegenüber dem normalen Kobalt-Synthese-Betrieb bringt mehrere Nachteile mit sich. Die Betriebskosten werden höher, weil der Gasdruck steigt und die Kosten für den Kreislauf aufgebracht werden müssen. Auch anlagenmäßig entstehen zusätzlich Kosten vor allem durch die verhältnismäßig großen Kondensations-Anlagen, welche zur Herausnahme der flüssigen Produkte aus dem Kreislauf erforderlich sind. Ferner muß das Gas vorgeheizt und eine geringere Dampferzeugung in Kauf genommen werden. Nachteilig kann ferner sein, daß der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten eine gewisse Erhöhung erfährt.

Demgegenüber stehen ganz erhebliche Vorteile, welche in der außerordentlichen Vermehrung der Olefin-Bildung begründet sind. Zahlenwerte hierüber sind aus der Anlage zu entnehmen. Dieser höhere Olefingehalt hat zunächst eine erhebliche Qualitätsverbesserung des Benzins zur Folge. Ferner haben sich die Olefine als hervorragend geeignet für die Schmieröl-Erzeugung erwiesen, sodaß dadurch der Bau einer Krackanlage, wie dies sonst üblich ist, überflüssig wird.

Schließlich erhält man etwa 4 mal mehr Olefine von der Siedelage des Schweröls, welche für die chemische Weiterverarbeitung besonders wertvoll sind.

---

Die Lebensdauer der Katalysatoren wird durch die Umstellung nicht beeinflusst.

Anlagen.

Synthese mittels Kobaltkatalysatoren.

	Gerader Durchgang	Kreislauf
Gasart	Sy-Gas 1 CO:2 H <sub>2</sub> 20% Inerte	Wassergas 1.30:1,25 H <sub>2</sub> 13% Inerte
Druck		7 - 10 atü
Temp.	185 - 205°	200 - 220°
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz, einstufig	75%	63%
CO + H <sub>2</sub> -Verfl.-Grad, "	55%	57%
Ausbeuten, zweistufig g/Km <sup>3</sup> Nutzgas, ohne Gasol	140g	145 g
Benzin -200°, %	50 - 55%	45 - 50%
S.P.L.+)	20%	10%
O.Z. stabilisiert	40	45
O.Z. raffiniert	58	63
Schweröl, 200 - 320°, %	25 - 27	25 - 27
S.P.L.+)	10%	40%
Paraffin > 320°	20 - 23%	23 - 25%
Lebensdauer		6 Monate

+ ) Schwefel-Phosphorsäure-Lösliches

900271

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Naher

Synthese mittels Eisenkatalysatoren.

	Paraffin- Synthese	Benzin- Synthese
<b>Gasart</b>	<b>Wassergas</b>	
<b>Druck</b>	15 - 20 atü	
<b>Temp.</b>	230-250°	230-260°
<b>CO + H<sub>2</sub>-Umsatz, einstufig</b>	70 - 75 %	
<b>CO + H<sub>2</sub>-Verflüssigung, einstufig</b>	ca. 57%	ca. 55%
<b>CO : H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis</b>	ca. 1:1,26	ca. 1:1,3
<b>Ausbeuten, zweistufig</b>		
flüssige Produkte	130 g	120 g
Gasol	10	20
	140 g	140 g
<b>Benzin -200°, %</b>	20%	50-55%
S.P.L. +)	~ 70%	75%
O.Z. stabilisiert	-	45-50
O.Z. raffiniert	65 - 70	
Dichte	1.Mi. 0,71	
<b>Schweröl, 200-320°, %</b>	20%	25%
S.P.L. +)	55-60%	60-70%
<b>Weichparaffin, 320-460°, %</b>	20%	10%
<b>Hartparaffin &gt; 460°</b>	40%	5%
<b>Lebensdauer</b>	4 Monate	

+ ) Schwefel-Phosphorsäure-Lösliches