

Die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren. +)

Vor einiger Zeit wurde von uns eine Arbeit veröffentlicht mit dem Titel "Über die Annäherung an die theoretisch möglichen Ausbeuten bei der Fischer-Pichler'schen Mitteldrucksynthese"¹⁾. Die Versuche wurden mit Kobalt-Thoriumkatalysatoren durchgeführt. Die Ausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen (ohne Gasol) betragen maximal etwa 170 g je Ncbm Idealgas. Hiervon war unter den günstigsten Verhältnissen mehr als die Hälfte festes Paraffin.

Seit Beginn der Arbeiten Franz Fischers und seiner Mitarbeiter über die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand der Wunsch, anstelle von Kobalt und Thorium billigere und in ähnlicher Weise katalytisch wirkende Stoffe zu verwenden. Immer wieder wurden Versuche mit Eisenkatalysatoren ausgeführt. Im Jahre 1923 erhielten Franz Fischer und Tropsch²⁾ beim Überleiten von Wasserstoffgas über alkalisierte Eisenspäne bei Drucken von etwa 100 at und Temperaturen von 350 - 450° ein Gemisch verschiedenartigster sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, dem sie den Namen Synthol gaben. Arbeiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾, welche ähnliche Drucke und Temperaturen verwendeten und bis auf das Jahr 1913 zurückgehen, führten 1925 zur Synthese des Methanols. Franz Fischer und Zerbe⁴⁾ zeigten, ebenfalls 1923, daß an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator Kohlensäure und Wasserstoff, über eine intermediäre Bildung von Kohlenoxyd und

+) Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde von uns auf den Namen der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft im Jahre 1937 angemeldet. Da mittlerweile in einer Reihe von Auslandsstaaten die diesen Anmeldungen entsprechenden Patente erteilt und im Wortlaut bekannt gemacht wurden, besteht kein Grund mehr zu einer weiteren Zurückhaltung der Veröffentlichung. (Vgl. z.B. französ. Patent 841.043).

Wasserstoff, mit fallenden Drucken immer mehr Kohlenwasserstoffe anstelle von sauerstoffhaltigen Verbindungen liefern. Sie arbeiteten in einem Zirkulierapparat bei einer Temperatur von 410° und bei von 100 at abfallenden Drucken. Bei einem Druck von 7 at, bis zu welchem herab die Versuche fortgesetzt worden waren, ^(entstandene) enthielt das Öl bereits 40 % an in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen Produkten von Petroleumcharakter.

Im Jahre 1926 berichteten Franz Fischer und Tropsch⁵⁾ anlässlich ihrer ersten Veröffentlichung über die Erdölsynthese, daß man bei Temperaturen von 300° und darüber an Eisenkatalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff auch bei Atmosphärendruck unter Bildung von Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Auf dieser Erkenntnis aufbauend, wurde in der Folgezeit immer wieder versucht, durch Veränderung der Herstellungsbedingungen, sowie durch gewisse Zusätze die Aktivität der Eisenkatalysatoren zu erhöhen, zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur und Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Im Jahre 1928⁶⁾ wurden bei Atmosphärendruck je cbm Wassergas 30 - 40 g Benzin und Öl erhalten. Die Temperaturen konnten bis auf 240 - 250° gesenkt werden. Die Lebensdauer der Katalysatoren betrug einige Tage.

Franz Fischer und Tropsch⁷⁾ hatten 1927 auch versucht, Wassergas bei 10 - 15 at Druck und 250 - 280°C umzusetzen. Die durch Glühen der Nitrate hergestellten Eisen-Kupfer-Katalysatoren wurden mit Wassergas direkt unter Druck in Betrieb genommen. Als Reaktionsprodukte wurden wässrige und ölige Substanzen im Verhältnis 3 : 2 bis 1 : 1 erhalten. Es wurde damals von den Autoren veröffentlicht, daß die Ergebnisse schlechter waren als beim Arbeiten ^{bei} ~~mit~~ Atmosphärendruck. ~~Auch~~

^{aber} Im Jahre 1934 wurden von Franz Fischer⁸⁾ anlässlich eines zu-

sammenfassenden Vortrages über die Benzinsynthese als höchste mit einem Eisenkatalysator bei Atmosphärendruck je cbm Mischgas erzielbare Ausbeute 30 - 35 g angegeben (dies entspricht etwa 40 - 45 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch), wobei gesagt wurde, daß diese Anfangsleistung innerhalb von 8 Tagen um 20 % absinkt.

Franz Fischer und Meyer⁹⁾ haben in den Jahren 1934 - 1936 abermals versucht, durch Erhöhung der Aktivität der Eisenkatalysatoren die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen zu verbessern. Bei Verwendung von Eisen-Kupfer-Fällungskatalysatoren gelang es ihnen, bei Atmosphärendruck 50 - 60 g je cbm zu erhalten bei einer ~~Lebensdauer~~ ^{Lebensdauer} der Katalysatoren von 4 - 6 Wochen.

Franz Fischer und Ackermann¹⁰⁾ erhielten ¹⁹³⁶ bei Einhaltung ganz bestimmter Fällungsbedingungen auch ~~mit~~ ^{mit} kupferfreien Katalysatoren bei Atmosphärendruck je cbm Mischgas 50 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Diese Ausbeute fiel jedoch schon nach 3 Wochen unter 40 g.

Man verwendete damals Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasser ~~in~~ ⁱⁿ Verhältnis 1 : 2 enthielt, obwohl man erkannt hatte, daß an Eisenkatalysatoren die Kohlenoxydumsetzung fast ausschließlich nach der Summengleichung



verläuft. Wurde nämlich ein Synthesegas mit 2 CO : 1 H₂ verwendet, dann wurde das Kohlenoxyd nur zum Teil umgesetzt und es trat außerordentlich schnell ein Erlahmen der Wirksamkeit des Katalysators ein.

Die bisherigen Versuche zeigen, daß die erzielten Ausbeuten maximal nur halb so hoch sind wie bei der in der Technik eingeführten Benzinsynthese mit Kobaltkatalysatoren,

wodurch an eine technische Durchführung ^{bisher/} nicht zu denken war.

Das Ergebnis der heute vorliegenden Arbeit ist es, gefunden zu haben, daß auf bestimmte Weise vorbehandelte Eisenkatalysatoren bei leicht erhöhten Drucken eine praktisch vollkommene Aufarbeitung eines theoretischen Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches durch außerordentlich lange Zeiträume ermöglichen. Es entstehen hierbei vornehmlich Benzin und wertvolle Gasolkohlenwasserstoffe. Die Gesamtausbeuten liegen im Gebiet der Benzinsynthese an Kobaltkatalysatoren, so daß nunmehr die Ersetzung des Kobalts durch einfache Eisenkatalysatoren möglich erscheint.

Versuchsordnung.

Die Apparatur glich der bei der Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren verwendeten. Sie wurde bereits mehrfach an Hand von Abbildungen beschrieben. ^{1) 11)} Bei den Laboratoriumsversuchen ruhten die Druckrohre meist in schräg stehenden Aluminiumblocköfen. Die Schichtlänge der Katalysatoren betrug 30 cm, ihre Menge entsprach 10 g Eisen. Über diesen Kontakt wurden im allgemeinen je Stunde 4 Ltr. Synthesegas (bezogen auf 1 at) geleitet. Die entstandenen und sich in der Druckvorlage nicht selbst kondensierenden leichtsiedenden Benzin- und Gasolkohlenwasserstoffe wurden an aktiver Kohle adsorbiert und nach dem Versuch zu ihrer Bestimmung stufenweise desorbiert.

Katalysator.

Zunächst gingen wir von der Ansicht aus, durch Variation der Herstellungsbedingungen des Eisenkatalysators oder durch Zusätze den Reaktionsverlauf im Sinne einer Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen beeinflussen zu können. Es wurden daher viele 100 verschiedener Eisenkatalysatoren hergestellt. Es wurde von der Ferroform und der Ferriform

der verschiedensten Salze ausgegangen. Die Kontakte wurden durch Fällen beispielsweise mit Soda oder Ammoniak oder auch durch Abrösten der Nitrate hergestellt. Es wurden Träger und Auflockerungsmittel verwendet. Es wurde ohne und mit Kupferzusatz, von dem bisher bekannt war, daß er die Reaktionstemperatur herabsetze, gearbeitet. Die Fällungen wurden bei den verschiedensten Temperaturen und mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchgeführt. Die Niederschläge entsprachen, wie schon aus ihrer Farbe hervorging, verschiedensten Zustandsformen. Ihre Eigenschaften sind in mancher Beziehung, wie dies beispielsweise auch von magnetischen Untersuchungen bekannt ist, sehr verschiedenartige.

Im Laufe unserer Arbeiten stellte es sich aber heraus, daß man unter Verwendung sehr verschiedenartig hergestellter Eisenkatalysatoren zu befriedigenden Ausbeuten gelangen kann, falls die Katalysatoren vor ihrer Inbetriebnahme unter Druck eine geeignete Vorbehandlung mit kohlenoxydhaltigen Gasen durchgemacht haben.

Unser Standardkatalysator wurde aus Eisennitrat durch Fällung mit Soda in der Hitze hergestellt. Er enthielt neben einigen zehntel Prozent Alkali keinerlei Zusätze und bestand somit nur aus Eisen. Der getrocknete (und evtl. geformte) Eisenniederschlag wurde mit kohlenoxydhaltigen Gasen, am besten mit Kohlenoxyd bei Temperaturen oberhalb 250° 24 Stunden bei Atmosphärendruck oder Drucken, die wesentlich niedriger waren, als der später anzuwendende Synthesedruck, vorbehandelt. ^{Bei} dieser Vorbehandlung, oder wie wir dies nannten "Formierung", trat nicht allein eine Reduktion ein (mit Wasserstoff konnte keine Wirkung erzielt werden), sondern ein Einbau von Kohlenstoff. Dieser ist bei dem erhöhten Druck der nachfolgenden Synthese

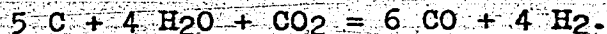
nicht mehr in der für einen aktiven Katalysator notwendigen Art möglich.

Die Katalysatorfrage zusammenfassend, kann gesagt werden, daß ein Eisenkatalysator ein stöchiometrisches Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch bei Atmosphärendruck nicht vollständig umzusetzen in der Lage ist, daß dies auch nicht der Fall ist bei direkter Inbetriebnahme unter einem Druck von beispielsweise 10 at, daß der Katalysator dies aber durch viele Monate bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ermöglicht, wenn er zunächst bei niedrigen Drücken vorbehandelt und dann bei erhöhtem Druck in Betrieb genommen wird.

Synthesegas.

Einleitend wurde gesagt, daß die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Eisenkatalysatoren bei Atmosphärendruck fast ausschließlich über die Gleichung $2 \text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$ erfolgt. Es hat sich gezeigt, daß mit steigendem Druck und mit steigendem Wasserstoffgehalt im Anfangsgas in steigendem Maße auch die Reaktion $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in Erscheinung tritt. Das theoretische Verhältnis von Kohlenoxyd ^{zu} Wasserstoff bei 15 at liegt bei etwa 1,5 : 1.

In der Versuchsanlage des Instituts wurde dieses Synthesegas im normalen Wassergasgenerator erzeugt, in dem gemeinsam mit dem Wasserdampf Kohlensäure über den glühenden Koks geleitet wurde, z.B. nach



Da das Endgas der Synthese 50 - 60 % Kohlensäure enthält, wird das mehrfache der für die Herstellung des Anfangsgases notwendigen Kohlensäure vom Prozeß selbst geliefert und ist für die Herstellung des kohlenoxydreichen Anfangsgases größenordnungsmäßig die gleiche Kohlenstoff- bzw. Koksmenge notwendig,

als für die Herstellung derselben Menge Wassergas. ⁴⁾

Druck und Temperatur.

Es wurde darauf hingewiesen, daß die Eisenkatalysatoren zunächst bei niedrigen Drucken und bei Temperaturen oberhalb 250° formiert werden. Dies wird unter Umständen in einem besonderen Apparat durchgeführt. Nach der Vorbehandlung wird der Katalysator mit Synthesegas bei erhöhtem Druck in Betrieb genommen. Es hat sich gezeigt, daß bei Synthesedrucken unterhalb 5 at der Umsatz des Kohlenoxyds ein unvollkommener ist. Bei etwa 10 - 20 at wurden im allgemeinen die besten Ergebnisse erzielt. Bei diesen Drucken liegen die Arbeitstemperaturen, bei welchen die höchsten Ausbeuten erreicht werden, bei 230 - 240°C. Erhöht man den Druck wesentlich über 20 at, dann bedingt dies eine Erhöhung der Betriebstemperatur. Diese soll jedoch möglichst niedrig gehalten werden, vor allem wenn an eine Abführung der Reaktionswärme mit Druckwasser gedacht wird, da die Wandungen der Apparate bekanntlich bei 200° einem Druck von 15 at, bei 234° 30 at und bei 272° 60 at standhalten müssen.

Gegen Temperaturschwankungen von einigen Graden ist die Synthese an Eisenkatalysatoren wesentlich weniger empfindlich als diejenige an Kobalt.

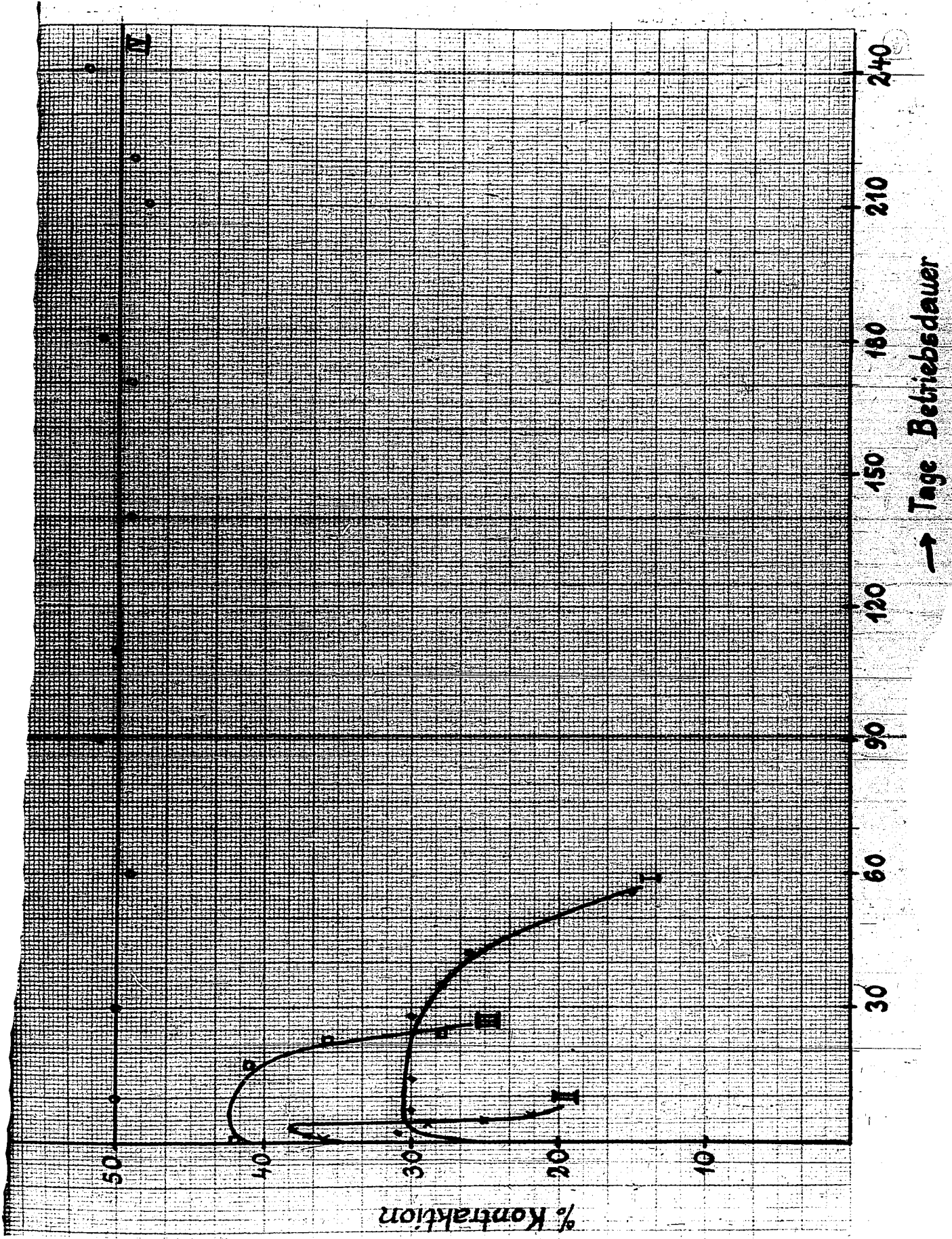
Lebensdauer der Katalysatoren.

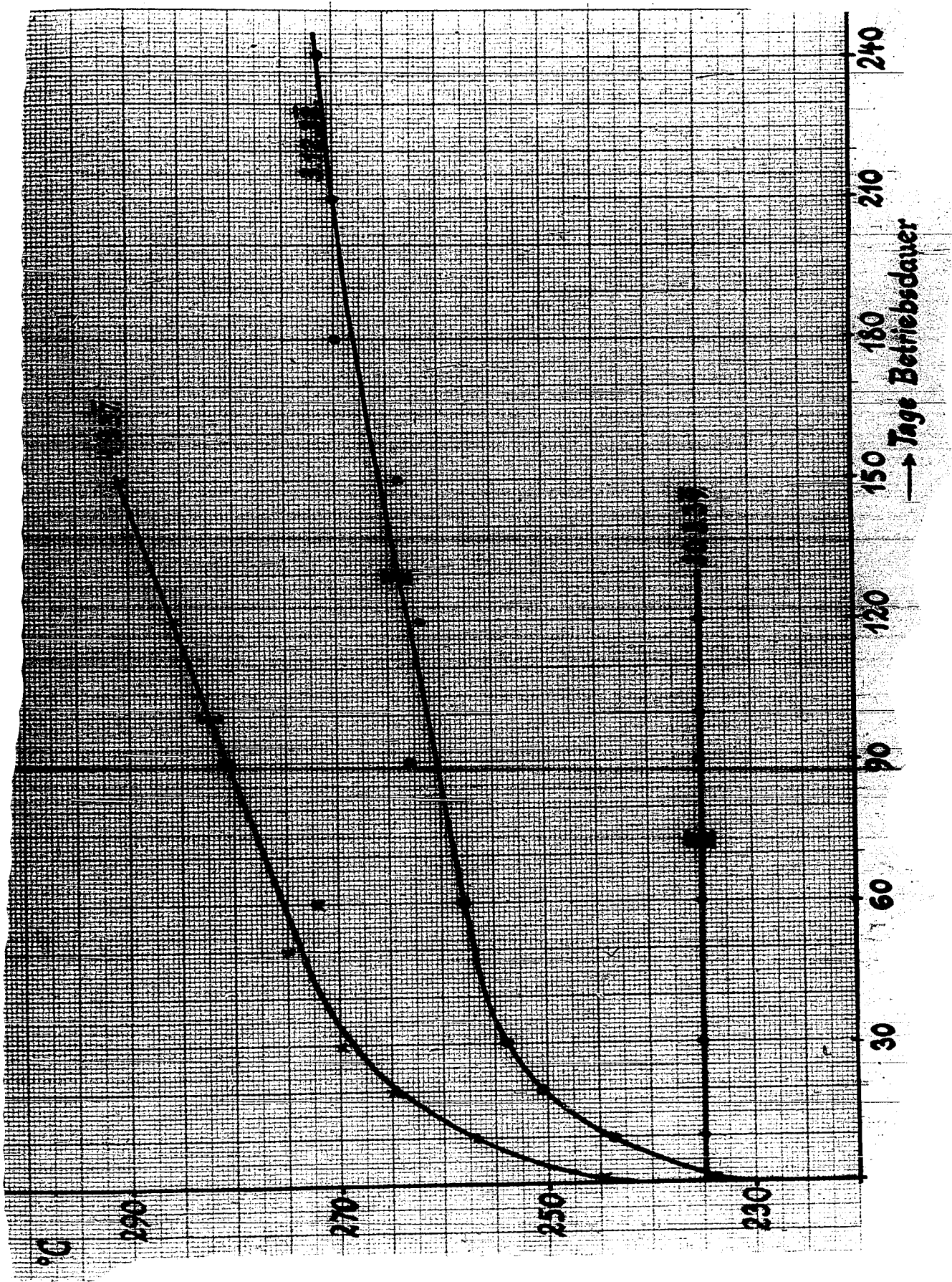
Es wurde mitgeteilt, daß beim Arbeiten bei Atmosphärendruck die Lebensdauer der Eisenkatalysatoren maximal 4 - 6 Wochen beträgt. Bei der vorliegenden "Mitteldrucksynthese" an Eisenkatalysatoren beträgt die Lebensdauer ein Vielfaches, ja, sie erscheint nach unseren neuesten Arbeiten praktisch fast unbegrenzt zu sein bei einer außerordentlichen Gleichmäßigkeit der Ausbeuten.

⁴⁾ Das notwendige Gas kann man natürlich auch durch kontinuierliche Vergasung von Koks mit Sauerstoff und Wasserdampf erzeugen.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Entwicklung der Synthese am Eisenkatalysatoren. Abbildung 1 bringt die Veränderung der Kontraktion mit der Zeit. Hier wurde die Temperatur stets so eingestellt, daß die Versuche bei optimalem Umsatz, d. h. maximaler Kontraktion der Gase arbeiteten. Kurve I zeigt die optimalen Verhältnisse beim Arbeiten mit Mischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) bei Atmosphärendruck. Wurde bei Atmosphärendruck mit einem ~~dem Umsatzungen entsprechenden~~ ^{CO-reicheren} Gasegemisch ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) gearbeitet, dann fiel die Kontraktion nach einem Anstieg bis auf 38 % außerordentlich schnell ab (Kurve II). Den Verlauf der maximalen Kontraktion mit der Zeit bei einem Versuch, der ohne Vorbehandlung direkt unter einem Druck von 15 at mit dem theoretischen Gasegemisch in Betrieb genommen wurde, zeigt Kurve III. Auch hier wurde kein vollständiger Umsatz erreicht und es fiel die Aktivität des Katalysators verhältnismäßig schnell wieder ab. Kurve IV zeigt die Verhältnisse bei der Eisen-Mitteldrucksynthese. Hier wurde nach einer Vorbehandlung bei niedrigem Druck bei 15 at mit dem von der Theorie geforderten Gasegemisch gearbeitet. Der Umsatz ist noch nach 8 Monaten ein praktisch vollkommener.

Abbildung 2 bringt die für die Lebensdauer der Katalysatoren ebenfalls charakteristische zur Erzielung maximaler Ausbeuten notwendige Steigerung der Reaktionstemperatur mit der Zeit. Alle drei Kurven der Abbildung beziehen sich auf die Eisen-Mitteldrucksynthese. Sie zeigen ihre Entwicklung während der letzten zwei Jahre. Jede Art einer Regeneration oder Wiederbelegung der Katalysatoren wurden hierbei unterlassen. Versuch 1 wurde im September 1937 begonnen, Versuch 2 im Dezember 1938, und Versuch 3 läuft seit März 1939. Bei Versuch 1, bei welchem noch ein Eisen-Kupferkatalysator angewandt wurde, mußte





während der ersten drei Betriebsmonate zur Konstanthaltung des Umsatzes die Temperatur um etwa 40° erhöht werden. Bei Versuch 2 konnte bereits ein nur aus Eisen bestehender Katalysator verwendet werden. Hier betrug die Temperatursteigerung während der ersten drei Monate nurmehr 27°, während weiterer 5 Monate 10°. Bei Versuch 3 war während der ersten 4 Monate überhaupt keine Temperatursteigerung notwendig. Der Umsatz blieb absolut konstant. Der auch hier angewandte Reineisen-Katalysator unterscheidet sich von dem des Versuchs 2 durch die Art der Vorbehandlung.

Abbildung 1.

Veränderung der Kontraktion mit der Zeit.

Abbildung 2.

Steigerung der Temperatur mit der Zeit.

Menge und Art der Reaktionsprodukte.

Tafel 1 bringt die Ausbeuten des Versuchs 2 (entsprechend Kurve II der Abbildung 2), und zwar nach 100 und 200 Betriebstagen. Die Ausbeuten betragen 130 - 133 g je Ncbm stickstoffreies Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch. 41 - 42 % dieser Ausbeute kondensierten sich in der Druckvorlage des Synthesapparates, 28 - 29 % waren AK-Benzin, 22 - 23 % gesättigte und 7 - 8 % ungesättigte C₃ + C₄ - Kohlenwasserstoffe.

Tafel 2 bringt die Ausbeuten des der Kurve III entsprechenden Versuches 3 nach 40, 70 und 100 Betriebstagen. Bei diesem Versuch betragen die Ausbeuten je Ncbm mehr als 150 g. 70 % der Ausbeute entfielen auf flüssige Kohlenwasserstoffe, 30 % auf Gasolkohlenwasserstoffe. Rund die Hälfte der letzteren war bei dieser Versuchsreihe ungesättigter Natur.

Tafel 1.

Ausbeuten des Versuchs 2.

Triebsdauer (Tage)	Temp. °C	feste, flüss. u. Gasol (C ₃ +C ₄) KW g/Ncbm	% der Gesamtausbeute			
			kond. KW	A.K.B.	C ₃ + C ₄ KW gesätt.	ungesätt.
100	263	133	41	29	23	7
200	271	130	42	28	22	8

Tafel 2.

Ausbeuten des Versuchs 3.

Triebsdauer (Tage)	Temp. °C	feste, flüss. u. Gasol (C ₃ +C ₄) KW g/Ncbm	% der Gesamtausbeute			
			kond. KW	A.K.B.	C ₃ + C ₄ KW gesätt.	ungesätt.
235	235	150	53	18	14	15
235	235	155	52	18	16	14
235	235	156	50	20	13	17

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestehen zu zwei Dritteln aus unter 180° siedendem Benzin. Etwa 20 % siedend von 180 - 300°. Der Gehalt an festem Paraffin beträgt nach der Butanonmethode rd. 5 %. Durch Extraktion des Katalysators kann man außerdem bis etwa 125°C schmelzende Paraffine erhalten. Das Benzin besteht im allgemeinen zu zwei Dritteln aus ungesättigten und zu einem Drittel aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Dichte des Benzins liegt bei $d_{15} = 0,7$. Die Oktanzahl (I.G.-Prüfmotor) des bis 180° siedenden neutralen, stabilisierten aber sonst unbehandelten Rohbenzins liegt etwas über 60.

Schaltet man hinter den Eisenkatalysator einen Phosphorsäure-Katalysator, so daß über diesen bei gleichbleibendem und gleichbleibender Temperatur/ Druck/das gesamte vom Eisenkatalysator kommende Gasol⁴ und Benzindämpfe enthaltende Reaktionsgas steicht, dann tritt eine teilweise Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein. Das gesamte bis 180° siedende stabilisierte und gewaschene Benzin ergab dann die Oktanzahl 67. Wurden diesem Benzin 0,7 ccm Bleitetraäthyl je Ltr. zugesetzt, dann stieg die Oktanzahl des Benzins um weitere 10 Punkte auf 77. Wurde das Benzin schon bei 150° abgeschnitten (56 % des flüssigen Gesamtrohproduktes), dann hatte es mit 0,8 ccm Bleitetraäthyl je Ltr. die Oktanzahl 80.

Entfernt man die Kohlensäure vor der Polymerisation aus dem Reaktionsgas und arbeitet man unter für die Polymerisation optimalen Bedingungen, dann kann man zu einem noch hochwertigeren Benzin gelangen.

Das nach Abtrennung des Gasols verbleibende Endgas der Synthese besteht zu etwa 60% aus Kohlensäure. Sie wird, worauf bereits hingewiesen wurde, zum Teil gemeinsam mit Wasserdampf dem Generator zur Synthesegaserzeugung zugeführt. Führt man gemeinsam mit der Kohlensäure auch die übrigen Reaktionsgase (Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff) dem Wassergasgenerator wieder zu, dann gelangt man so zu einer Erhöhung der je cbm Synthesegas (oder je kg Koks) erzielbaren Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen um 10 - 20 %.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren beschrieben, welches es gestattet, zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu wertvollen Kohlenwasserstoffen anstelle von Kobalt-Thoriumkatalysatoren Eisenkatalysatoren zu verwenden. Diese Eisenkatalysatoren

enthalten, abgesehen von Spuren an Alkali, keine weiteren Zusätze. Sie müssen aber unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd enthaltenden Gasen formiert werden. Die Synthese selbst wird am besten bei Drucken von etwa 10 - 20 at mit einem Anfangsgas durchgeführt, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 3 : 2 enthält.

Man erhält ohne jede Regeneration oder Wiederbelebung des Eisenkatalysators durch außerordentlich lange Betriebszeiten in einem Arbeitsgang gleichbleibende Ausbeuten von etwa 150 g je Norm Synthesegas an flüssigen, Gasol ($C_3 \uparrow C_4$) und festen Kohlenwasserstoffen.

Das rohe Benzin, welches den Hauptteil der Reaktionsprodukte ausmacht, ist infolge seines hohen Gehaltes an ungesättigten Verbindungen im Vergleich zu den am Kobaltkontakt entstehenden Primärprodukten verhältnismäßig klopfest. Darüber hinaus kann es durch eine im selben Arbeitsgang durchführbare Polymerisation eines Teiles der primär anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe noch wesentlich verbessert werden.

An der experimentellen Durchführung der Versuche waren die Herren W. Dienst, W. Lohmar, A. Meusel und vor allem K. Ruckensteiner beteiligt. Ihnen sei an dieser Stelle für ihre treue Mitarbeit gedankt.

Literatur.

- 1) Franz Fischer und H. Pichler, Brennstoff-Chem. 20, 221 (1939)).
- 2) Franz Fischer und H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923).
- 3) Siehe z. B. Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 91 ff.
- 4) Franz Fischer und C. Zerbe, Umwandlung der Kohle in Öle, Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1924, S. 320.
- 5) Franz Fischer und H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926).
- 6) Franz Fischer und H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 10, 313 ff. (1930).
- 7) Franz Fischer und H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 8, 165 (1927).
- 8) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 16, 2 (1935).
- 9) Franz Fischer und K. Meyer, unveröffentlichte Arbeit aus dem Institut.
- 10) Franz Fischer und P. Ackermann, unveröffentlichte Arbeit aus dem Institut.
- 11) Franz Fischer und H. Pichler, Brennstoff-Chem. 20, 42 (1939).

Arithm. Rechr., im September 1939.

Betr.: Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren.

Am 10. September 1940 wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr ein Vortrag über die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren gehalten. Der Inhalt des Vortrages wurde in einem Bericht niedergelegt.

Zur Zeit dieses Vortrages dachte man an die Neuerrichtung von Syntheseanlagen, die von vornherein auf den Betrieb mit Eisenkatalysatoren eingerichtet werden sollten. Damals galten alle Bestrebungen einer Erzielung maximaler Ausbeuten an Benzin, Paraffin und Gasol-Kohlenwasserstoffen, auch unter Inkaufnahme einer höheren Synthesetemperatur als bei der Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren.

Dennoch besteht der Wunsch, vorhandene Syntheseanlagen auf Eisenkatalysatoren umzustellen. Dieser Umstand verbietet die Verwendung von oberhalb 225° liegenden Synthesetemperaturen und, soweit es Mitteldruckanlagen betrifft, die Verwendung von oberhalb 10 at liegenden Synthesedrucken.

Auf Grund der im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut auf dem Gebiete der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren gesammelten Erfahrungen sind folgende Faktoren wichtig bzw. vorteilhaft für das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen:

1.) Die Verwendung eines möglichst aktiven Katalysators, wie er durch Fällung aus Eisensalzlösung erhalten werden kann (ein Zusatz kleiner Kupfermengen, beispielsweise 1% und weniger auf Eisen und kleiner Alkalimengen, beispielsweise $\frac{1}{4}\%$ bezogen auf Eisen wirkt sich günstig aus).

2.) Eine geeignete Vorbehandlung (Formierung eines Katalysators). Sie wird am besten mit kohlenoxydhaltigen Gasen bei niedrigen Drucken und oberhalb der Synthesetemperatur liegenden Temperaturen durchgeführt. (Dieser Prozeß entspricht der Reduktion der Kobaltkontakte, er wird zweckmäßigerweise ebenfalls außerhalb der eigentlichen Kontaktapparate durchgeführt.)

3.) Die Durchführung der Synthese bei Drucken oberhalb des Atmosphärendruckes. Hier wird es vorteilhaft sein, möglichst nahe bei dem maximal zulässigen Druck von 8 - 10 at zu arbeiten.

4.) Das Arbeiten mit wasserstoffreichen Synthesegasen.

Kombiniert man die obigen Erkenntnisse, dann kann man auch bei Verwendung von Eisenkatalysatoren die Synthese von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, sowie von Gasolkohlenwasserstoffen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, unterhalb der oben geforderten Temperatur- und Druckgrenze durchführen. Die beigelegte Tafel zeigt die Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der auf Grund unserer Versuche in einer Arbeitsstufe erzielbaren Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Synthesegases.

Mit einem extrem wasserstoffreichen Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 10 enthält, wurde bei einem Druck von 10 at und einem Gasdurchsatz entsprechend 2 Liter Endgas je 10g Eisen schon bei 130° Kohlenoxydumsatz unter Bildung höherer Kohlenwasserstoffe festgestellt. Der CO-Umsatz betrug bei 140° 38%, die Kontraktion 12%. Ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber der Arbeitsweise mit kohlenoxydreichem Synthesegas besteht darin, daß entsprechend der Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Synthesegases der Kohlenoxyd-Sauerstoff in steigendem Maße nicht mehr als Kohlendioxyd sondern als Wasser anfällt.

Arbeitet man mit einem Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 1 : 4 enthält, dann betragen bei einem Arbeitsdruck von 10 at die Synthesetemperaturen 180 bis 200°, sie liegen dann also im Bereich der Synthese an Kobaltkatalysatoren. Die Ausbeuten an flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen je Ncbm Idealgas betragen in der ersten Synthesestufe 50g (hiervon 50%

Gasol) und diejenigen an Reaktionswasser 82 g.

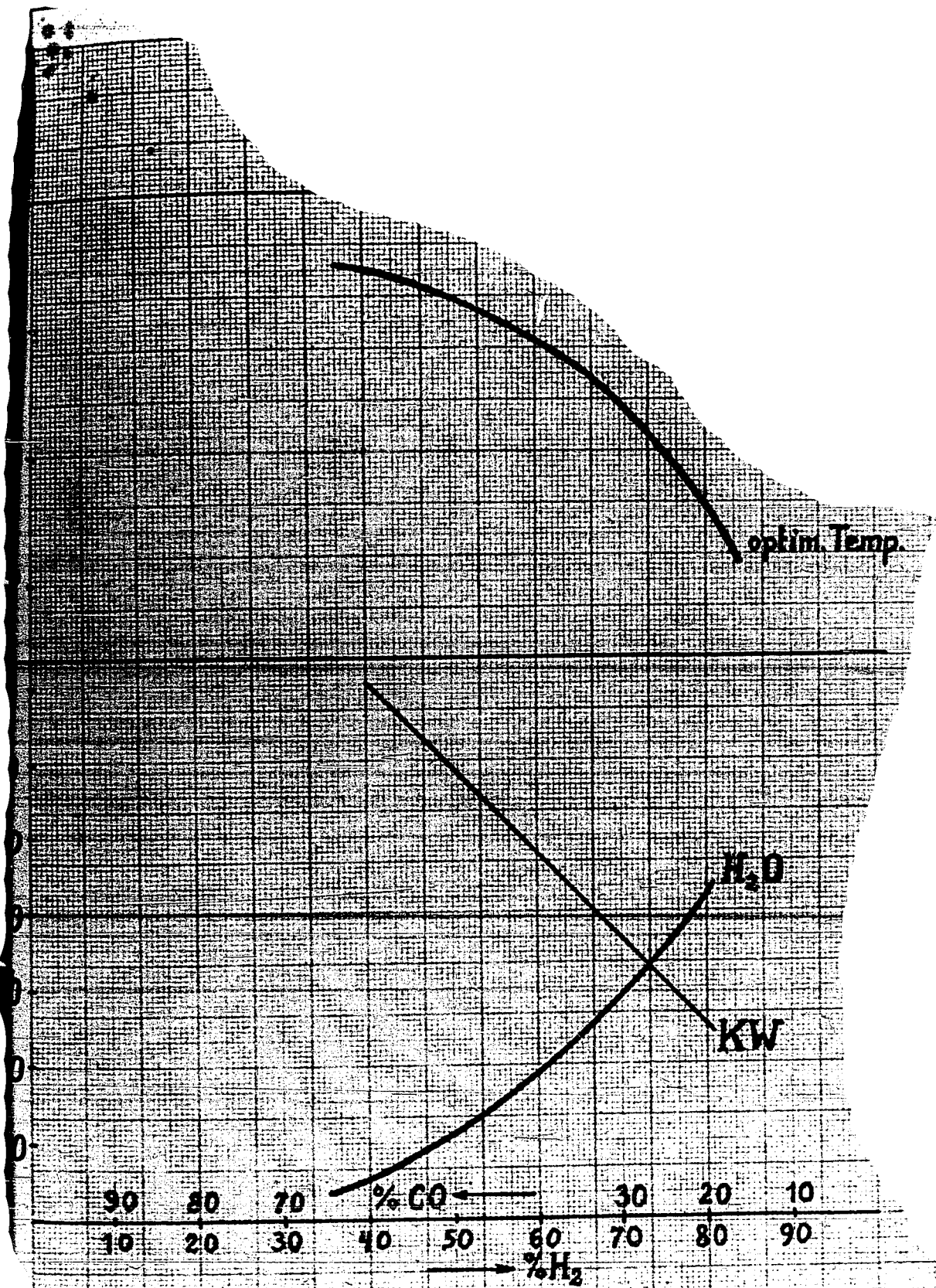
Von den bis 180° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure 41% herausgenommen. Von der Gasolfraktion bestanden 40 - 50% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Bei einer Engler-Destillation der flüssigen und festen Produkte (Durchschnitt der ersten 4 Betriebswochen) gingen 10% bis 48° , 50% bis 152° und 73% bis 246° über. Von den höher siedenden Anteilen erwiesen sich nach der Butanonmethode 54% als festes Paraffin.

Zum Unterschied zu den an Kobaltkatalysatoren erzielbaren Reaktionsprodukten entstehen an Eisenkatalysatoren größere Mengen an Gasol und an sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Bei einer Acetylierung der bei Verwendung eines Synthesegases mit $4 \text{ H}_2 : 1 \text{ CO}$ erhaltenen flüssigen Gesamtprodukte wurde (als Propylalkohol gerechnet) ein Alkoholgehalt von 20,7% festgestellt.

Das Reaktionswasser enthielt Spuren an Methylalkohol, etwa 1,5% Ethylalkohol und 0,8% Propylalkohol und 0,8% C_4 -Alkoholen.

Um zu einer wirtschaftlichen Ausnützung des Gesaatgases zu gelangen ist es notwendig, in mehreren Stufen (oder auch in einem Kreislauf) zu arbeiten, unter stufenweisem Zusatz von Kohlenoxyd. Man kann dann, beispielsweise mit Mischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) in 2 Stufen bei 210° oder mit wasserstoffreichen Gasen bei noch niedrigeren Temperaturen aber einer erhöhten Zahl von Umsetzungsstufen in Ausbeuten gelangen die größenordnungsmäßig dem an Kobaltkatalysatoren erzielten entsprechen.



Reaktionstemperaturen u. Ausbeuten an flüss. u. Gasol-KW. u. Reaktionswasser nach 4 Betriebswochen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Synthesegases.