

TITLE PAGE

10. Kohlenwasserstoff- Synthese aus Wassergas mit Eisen-sinter-Katalysator nach dem Umwälzverfahren bei mittleren Drücken.

Hydrocarbon synthesis from water gas with sintered iron catalysts by the recycle process at medium pressures.

Frans Nos. 420 - 430

23. September 1938.Ob.

420

Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas mit Eisen -
sinter-Katalysator nach dem Umwälzverfahren bei mitt-
leren Drücken.

Beschreibung des Verfahrens.

Mit Eisenkatalysator lassen sich bei Temperaturen über 300°C und mittleren Drücken (vorteilhaft 20 Atm) aus Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) wertvolle Kohlenwasserstoffe herstellen.

Da die Katalysator-Leistungen ein Mehrfaches der bei der Fischersynthese erreichten betragen, sind die thermischen Verhältnisse viel schwieriger wie dort. Insbesondere treten bei Eisen zwei schädliche Reaktionen leicht auf: Die Rußabscheidung und die wilde Methanbildung. Durch zwei Maßnahmen gelang es aber, die genannten Störreaktionen restlos auszuschalten:

1. Durch die Verwendung von gesintertem Eisen-Katalysator,
2. Durch schnelle Umwälzung des Reaktionsgases nach einem eigens hierzu entwickelten Verfahren.

Die Reaktionsgase werden hierbei in einem Heißkreislauf so rasch durch den Katalysator hindurchgeführt, dass sie sich nur um wenige Grade (beispielsweise 10°) erhitzen und die gesamte Reaktionswärme aufnehmen, die danach in einem dahinter geschalteten Kühler, beispielsweise in einem Hochdruckdampf - kessel, wieder abgegeben wird. Zwangsläufig werden so auch Produktämpfe in Kreislauf mit herangeführt, was aber für den Reaktionsablauf von großem Vorteil ist, da die erwünschten Reaktionen dadurch praktisch nicht gehemmt, die schädlichen Reaktionen aber restlos unterbunden werden. Die hierdurch erreichte Stabilität

in der Reaktionsführung ist so groß, dass nur noch auf die Kühlung des Heißkreislaufes geachtet werden muß und selbst Unachtsamkeiten erst nach geraumer Zeit in kleinen leicht rückgängig zu machenden Temperaturänderungen sich bemerkbar machen.

Gegenüber den komplizierten Röhrenöfen der Rohchemie sind hier nur Reaktionsöfen einfachster Bauart nötig. Da die Leistungsfähigkeit des verwendeten Eisen-Katalysators die der Fischerkatalysatoren um ein Mehrfaches übertrifft, wird nur ein Bruchteil des dort erforderlichen Reaktionsraumes benötigt. Hierdurch wird eine wesentliche Verbilligung der Anlage erreicht.

Das Frischgas, das in den Heißkreislauf eingeführt wird, ist technisches Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = \text{etwa } 1 : 1$) mit wenigen Prozent Stickstoff und einer Schwefelfreiheit, wie sie etwa die Ammoniaksynthese erfordert.

Aus dem Heißkreislauf wird ein Teilstrom abgezweigt und erst in einem ^{Wasser-}Kondensator, dann in einem Ammoniakkühler zwecks Abscheidung der flüssigen Produkte und der Flüssiggase geleitet.
(siehe das beigegebene Schema!)

Der Produkthanfall.

Die Produktzusammensetzung schwankt je nach der Fahrweise in engen Grenzen. Zur Zeit wird im 100-Ltr.Versuch folgende Zusammensetzung erhalten:

(in Gewichts-%)

Bensin	45 %	} 60%
Dieselöl	13,5%	
Paraffin	1,5%	
Alkohole (im Produktwasser)	9 %	
G a s e		
Ethylen	12 %	
Propylen (einschl. 20% Propan)	9 %	
Butylen (einschl. 10% Butan)	10 %	

Auf 100 kg der obigen Produkte fallen rd. 33 kg Methan und Ethan an. Da sich bei dem Verfahren jedoch die Kombination mit einer Linde-Anlage empfiehlt, können die Permanentgase wieder zu Synthesegas aufgespalten werden.

Eigenschaften und Verwendung der Produkte.Benzin - 200°

Es besteht hauptsächlich aus verzweigten Mono-Olefinen und enthält bei 3 - 4 % Sauerstoffgehalt rd. 15% Sauerstoffverbindungen, in der Hauptsache Alkohole neben wenig Estern, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Anteile unter 100° 45 - 50 %.

Von Säuren und Aldehyden befreit und stabilisiert
(4% Verlust) O.Z. 79-80 (Res. ^x)

Wird das ursprüngliche Benzin katalytisch
dehydratisiert (5-6% Verlust),
so erhält man O.Z. 83-84 ^{xx})

Dieselöl (200 - 350°) (bzw. 200 - 400°) 2% Sauerstoff

Cetanzahl 47
Stockpunkt -28°

Die Gase enthalten nur 10 - 20% Gesättigte und können daher leicht in Polymer-Benzin umgewandelt werden.

Butylen enthält 62% Isobutylen und kann daher zur Herstellung von Iso-Oktan dienen.

Athylen kann in Polymerbenzin oder in Flugmotorschmieröl verwandelt oder zu den verschiedensten chemischen Zwecken verwendet werden.

Die Alkohole aus dem Produktwasser bestehen größtenteils aus Äthylalkohol.

x) Eine billige technische Kaltraffinationsmethode fehlt s.Zt. noch. Auch liegen über die Lagerfähigkeit keine Erfahrungen vor. Da aber nach Entfernung der Aldehyde keine Stoffe mehr vorhanden sind, die als Harzbildner bekannt sind, darf erwartet werden, dass eine brauchbare Lagerfähigkeit vorhanden ist.

xx) Der Sauerstoffgehalt geht dabei auf etwa 1/2%, nach Wunsch auch auf weniger zurück. Die Lagerfähigkeit ist auch hier nicht bekannt.

Weitere Einzelheiten über die Arbeitsweise.

Die ungewälzte Gasmenge verhält sich zur Frischgasmenge etwa wie 100 : 1. Um die Gaswiderstände klein zu halten, wird die Schichthöhe des Kontaktes niedrig gehalten ($\frac{1}{2}$ -1 m) und der Kontakt in mehreren Kammern verteilt, die vom Gas in parallelen Wegen durchstrichen werden. Die Umwälzenergie ist nur ein Bruchteil der erforderlichen Kompressionsenergie.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, hinter dem Wasserkühler einen Teilstrom, gegebenenfalls nach Herabnahme der Kohlensäure, wieder in den Heißkreislauf zurückzuführen.

Erreicht man so Umsätze von 80% und mehr, so läßt sich zur Verarbeitung des Restgases eine Linde-Anlage anschließen, deren Energie-Verbrauch, da das Gas ja schon einen Druck von 20 Atm. hat, nicht mehr groß ist. Es läßt sich so das Äthylen gewinnen und das Methan abtrennen, das in einer Spaltanlage wieder in Synthesegas verwandelt wird, während das nicht umgesetzte Ausgangsgas, von Stickstoff befreit, unmittelbar wieder dem Frischgas zugesetzt wird. Auf diese Weise wird eine vollständige Umwandlung des Ausgangsgases in verwertbare Produkte erreicht.

Die Herstellung des Eisen-Katalysators ist einfach und billig. Die Kontaktlebensdauer beträgt nach den bisherigen Ergebnissen mindestens 2 Monate. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sie viel größer ist, beispielsweise $\frac{1}{2}$ Jahr oder mehr. Eine etwa erforderliche Regeneration des Kontaktes ist sehr einfach. Sie besteht in einer Extraktion oder in einer neuen Wärmebehandlung. Der Kontakt erlangt ^{so} seine volle Wirksamkeit wieder.

Der bisher praktisch erreichte Stand.

Der größte bisher durchgeführte Versuch wurde mit 100 Ltr. Kontakt gemacht. Er ist s.Zt. fast 5 Wochen in Betrieb. Die Apparatur lief sofort einwandfrei. Sie liefert, obwohl sie wegen mangelnder Leistungsfähigkeit des (selbst hergestellten) Gebläses nicht unter optimalen Bedingungen gefahren werden kann, im Tag 65 - 70 kg verwertbares Produkt (alles außer Methan und Ethan) bei einem Gasumsatz von 70 % (bei 15 Atm. Gesamtdruck).

Die hierbei tatsächlich erreichte Menge betrug 105-110 g verwertbares Produkt auf den Normal Kubikmeter und die Kontaktleistung 0,65 - 0,7 kg pro Ltr. Reaktionsraum im Tag.

Legt man den unter günstigeren Bedingungen (20 Atm.) im Kleinen erreichten Umsatz von 80% und mehr zu Grunde, so ergeben sich 120 g und mehr verwertbares Produkt aus einem Normalkubikmeter bei einem Durchgang durch den Ofen.

Kombiniert mit einer Linde-Anlage und einer Methanspaltung errechnet sich eine Ausbeute von 200 g verwertbaren Produkts pro Normalkubikmeter Wassergas.

Patentlage.

Das Verfahren ist, soweit bis jetzt bekannt ist, von keinem fremden Patentbesitz, insbesondere nicht von den Fischerpatenten abhängig.

Von uns ist angemeldet die Verwendung gesinterten Kontaktes und die Gasumwälzung.

Es wäre falsch, das Verfahren als eine Abart des Fischer-Verfahrens hinzustellen. Als Vorgänger ist vielmehr das in der B.A.S.F. entwickelte Mittasch-Schneider-Verfahren von 1913 anzusehen. Das neue Verfahren enthält nichts, was etwa dem Fischer-Verfahren entlehnt wäre. Kontakt, Betriebstemperatur, Betriebsdruck, Arbeitsweise und nicht zuletzt die Produkte sind anders als dort.

Vorteile gegenüber dem Fischer-Verfahren.

Fischer-Verfahren

Neues Verfahren

Produkte:

Benzin ungenügend klopfest.

Krackung muß zu Hilfe genommen werden.

Benzin -200° , von Säuren und Aldehyden befreit:

O.Z. 79-80 (Res.)

Benzin katalytisch behandelt:

O.Z. 83-84 (Res.)

(Lagerfähigkeit wird noch festgestellt).

Aus den zu 80-90% ungesättigten Gasen lassen sich entsprechende Mengen Polymerbenzin, aus der G₄-Fraktion mit über 60% Iso-Verbindung läßt sich β Isosentan herstellen.

ANWENDEBARKHEIT.

Konvertierung und Feinreinigung von Schwefel nötig.

Linde-Anlage zur Aufbereitung der Restgase ist beim drucklosen Fischer-Verfahren unwirtschaftlich.

Keine Konvertierung, da verlangtes CO : H₂ - Verhältnis = etwa 1 : 1. Schwefelfreiheit etwa wie für die Ammoniaksynthese.

Da die Verwendung einer Linde-Anlage in dem meisten Fällen zweckmäßig und wirtschaftlich ist, läßt sich eine Ausbute von 200 g an verwertbarem Produkt pro Normal - kubikmeter errechnen.

Arbeitsweise

Kontaktraumleistung ist das 3-4 -
fache gegenüber dem drucklosen
Fischer-Verfahren, daher erforder-
licher Kontaktraum nur ein Bruch -
teil des dort benötigten.

Röhrenofen

Einfacher Ofen mit Gebläse.

Produktabscheidung
beim drucklosen Verfahren teil-
weise mit A-Kohle

Produktabscheidung einfach und
billig.

Kontakt

Kobalt mit Thorium

Eisen

Anlagenkosten.

sind beim neuen Verfahren sowohl im Gastteil, wie im
Syntheseteil niedriger als beim Fischer-Verfahren.

Zusammenfassung:

Die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas mit Eisen-Sinterkontakt nach dem Umwälzverfahren bei mittleren Drucken liefert unmittelbar Bensen von hoher Klopfestigkeit. Daneben werden in kleinerer Menge ein brauchbares Dieselöl, ferner auch Alkohol (Äthanol) und in größerer Menge ungesättigte Gase zur Herstellung von Polymerbensen erhalten.

Die Apparatur ist unkompliziert und billig, die Ausführung der Synthese ist einfach und von großer Betriebssicherheit.

Das zur Verarbeitung kommende Wassergas braucht nicht konvertiert und von Schwefel nur soweit wie etwa für die Ammoniak-Synthese befreit zu werden. Durch die Kombination mit einer hier in den meisten Fällen wirtschaftlichen Linde- und einer Methan-spalt-Anlage, läßt sich unter Berücksichtigung ihrer bekannten Wirkungsweise errechnen, dass sich aus dem Wassergas praktisch die theoretischen Ausbeuten an wertvollen Produkten erzielen lassen, d.h. 200 g verwertbare Produkte pro Normalkubikmeter Wassergas.

Gegenüber dem Fischer-Verfahren hat das neue Verfahren nicht nur den Vorteil, wertvollere Produkte zu liefern, sondern auch den der billigeren Anlagekosten, der einfacheren und vor allem betriebssicheren Arbeitsweise und der fast theoretischen Gasausnutzung.

Die Anlage verlangt keinen Edelstahl und der Kontakt besteht nur aus billigem Eisen.

Soweit bis jetzt bekannt ist, besteht keinerlei Abhängigkeit von fremdem Patentrecht, insbesondere nicht von den Fischer-Patenten. Eigene Anmeldungen betreffen den Katalysator und das Umwälzverfahren.

