

T-439

Zurück an  
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

Fischer-Tropisch

Stand der Syntheselversuche.

Die Hauptarbeit der letzten Zeit bestand in der Überführung der Schaumfahrweise mit Schaumplattenöfen in einen technischen Maßstab. Zu diesem Zweck hat im Frühsommer 1941 ein Ofen mit 1,9 cbm Inhalt in Auftrag gegeben worden, der inzwischen fertig geworden ist und s. Et angefahren wird.

Mit einem kleineren Ofen ähnlicher Konstruktion mit 25 ltr. Nutzraum wurden in den vergangenen Monaten erfolgversprechende Versuche gemacht. Er ist s. Et. noch in Tätigkeit.

Mit einem dritten Ofen von 300 ltr. Inhalt waren erst mit einem Intensivührer anstelle der Schaumplatte Versuche gemacht worden. Es ergaben sich grosse technische Schwierigkeiten an der Stopfbüchse der Rührerwelle. Die Versuche wurden vorläufig abgebrochen und der Ofen auf die Schaumplattenfahrweise umgestellt. Er ist kurz gefahren worden, wurde aber dann aus der Kammer entfernt, um für den Einbau des inzwischen fertiggestellten 1,9 cbm Ofens Platz zu machen. Er wird in Kammer 304 neu aufgestellt werden.

Konstruktives über die Versuchsöfen:

Jeder Versuchsöfen enthält im Wesentlichen alle Bauelemente einer grosstechnischen Einheit. Am Boden des Ofenraumes ist die Schaumplatte zur Gasverteilung, am Kopfe ein Ausgastopf angebracht, in dem der aufsteigende Schaum sein Gas abgibt, um durch den äusseren Umgang mittels einer Pumpe wieder unten in den Ofen zurückgeführt zu werden. Im Ofen steigt der Sumpf wieder auf und wirkt dadurch der Absintendenz des Kompaktpulvers entgegen. Die Umlaufgeschwindigkeit wird aber nicht nur durch diesen Umstand bestimmt, sondern auch durch die Notwendigkeit, die Reaktionswärme, die der Sumpf aufnimmt, nach aussen d. h. an ein am Umgang angebrachtes Kühlsystem abzuführen. Will man die Temperatur des Sumpfs auf  $10^{\circ}$  begrenzen, so muss man beispielsweise bei 250 Synthesetemperatur den Sumpf mit grosser Umlaufgeschwindigkeit durch die Kühlblase, die Sumpfapparatur um die gleiche Temperaturspanne gehen.

10/1/42

Bei unseren künstlichen Versuchsofen, auch bei den neuen 1,5 cbm-Ofen ist die Kühlung auf dem Ofenmantel selbst angebracht. Diese Änderung ist unerheblich, hat aber versuchs-technische Vorteile. Bei den grösseren Ofen wird als Zwischenkühlmittel Öl angewandt, das den Ofen umgibt und durch eine Pumpe im Kreislauf durch ein Kühlsystem geleitet wird. Beim Anfahren wird das gleiche Öl durch einen Vorheizer geleitet und so allmählich der Ofen auf Temperatur gebracht.

Am Anfang zeigten sich verschiedene technische Schwierigkeiten, namentlich an den Stopfbüchsen der Sumpf-Umlaufpumpen. Der aufgeschlämte Eisenkontakt, der Oxyd und Karbid enthält, wirkte als Schleifmittel und schmirgelte an den Wellen. Es ist gelungen durch eine Reihe von Massnahmen diese und andere Schwierigkeiten zu beheben so dass statt der ursprünglichen Fahrseiten, die sich nur nach Tagen beliefen, jetzt solche von Monaten erzielt werden. Beim 1,5 cbm-Ofen ist eine Reservepumpe eingebaut, so dass hier erwartet werden kann, dass aus technischen Gründen eine Unterbrechung überhaupt nicht eintritt.

#### Kontakt:

Als Kontakt wird Eisen aus Eisenrot, das seinerseits durch Verbrennen von Eisenkarbonyl erhalten wurde, verwendet. Das mit Kaliumboratlösung angereicherte Eisenrot wird in kleinen Stücken getrocknet, bei etwa 450° im Wasserstoffüberschuss reduziert und das erhaltene Eisen in Schweröl fein gemahlen. Die Kornfeinheit beträgt 1-5.

Dieser Kontakt wird in einer Konzentration von 300-400 kg pro cbm Sumpf angewandt. Als-Sumpf dient der bei der Synthese ankommende hochsiedende Anteil. Der Kontakt zeigt beim Fahren nach etwa Monat noch keinen merklichen Verlust an Aktivität. Wo wir bisher einen solchen festgestellt, trat er rasch ein und war durch Schwefel aus dem Gas verursacht, wie die Analyse ergab. Durch eine einwandfreie Gasreinigung lässt sich diese Störquelle ausschalten.

Ist der Kontakt durch schlechtes Gas verschwächt worden, so lässt er sich leicht regenerieren. Er wird abgerollt und erneut reduziert und gemahlen. Er hat dann wieder die volle ursprüngliche Aktivität. Dieser Prozess kann notfalls immer schon wiederholt werden. Dadurch werden die Kontaktkosten bei der Schaumfahrgasgewinnung ausserordentlich niedrig gehalten.

Fahrbedingungen:

Als Druck wurde in allen Fällen 20 atm gewählt. Das Gas wurde in einer Mischung von  $CO:H_2 = 55 : 45$  angewandt. Benutzt wird Oppauer Null-Wassergas, wie es für die Büchelfabrik geliefert wird, das durch Zumischung von CO auf die obige Zusammensetzung gebracht wird. Dieses Gas hat nur 1-2 %  $H_2$  und weniger als 1 %  $CH_4$ .

Als Fahrtemperaturen wurden  $250^\circ$ ,  $280^\circ$  und  $300^\circ$  erprobt. Orientierende Versuche wurden auch mit anderen Temperaturen, z.B.  $210^\circ C$  gemacht. Diese letztere Temperatur wurde wegen unzureichender Leistungen vorläufig wieder aufgegeben.

Beim Fahren unterhalb  $250^\circ$  vermehrt sich der Sumpf und gibt seinen Überschuss laufend ab, bei  $280^\circ$  hält er sich gerade und oberhalb  $280^\circ$  nimmt er infolge erhöhter Verdampfung ab. Er muss dann aus dem hochsiedenden Teil des übergegangenen Produktes wieder ergänzt werden.

Schaumplatten:

Sulfathaltige Schaumplatten müssen vermieden werden. Es wurden bisher Platten verwandt, die aus Quarz und Glaspulver gesintert sind und eine Porenweite von 0,1 und 0,2 mm haben. Sie haben sich im Kleinen bewährt, zeigen aber in grossen Stücken Empfindlichkeit gegen thermische Spannungen. Es soll in Zukunft Chamotteplatten benutzt werden.

Resultate im 25 Liter-Ofen:

Im 25 Liter-Ofen wurden längere Fahrperioden von vielen Wochen ohne jede Schwierigkeit erzielt. Kamern Unterbrechungen vor, so waren äussere Ursachen schuld, z.B. Undichtwerden der Pumpenstopfbüchse oder vorübergehender Schwefelgehalt des Gases. Alle diese Ursachen sind vermeidbar. Störungen aus prinzipiellen Gründen sind überhaupt nicht aufgetreten. Dies lässt sich leicht verstehen, wenn man beachtet, dass die Schwierigkeiten des Elsonkontaktes lediglich durch die in der Gasphase leicht eintretenden lokalen Übertemperaturen mit ihren katastrophalen Folgen bedingt sind, die sich aber im Sumpf grundsätzlich nicht ausbilden können. Aus der gleichen Ursache ergibt sich auch die geringe Vergasung in Form von Methan und Aethan, die unterhalb 5% liegt.

Trotz des Fabrons im Sumpf zeigte sich, dass die Ofenleistung auf dem gesamten Druckraum berechneter besser als in der Gasphase ist. Bei  $250^{\circ}$  wurde eine tägliche Leistung von 0,2-0,3 kg auf 1 Liter Ofenraum erzielt. Bei  $300^{\circ}$  sogar 0,7-0,8 kg. Dagegen wurde bei der Gasumwälzung bei  $325^{\circ}$  die Leistung 0,8 auf den Kontaktraum erhalten, was einer Leistung von 0,4 auf den gesamten Ofenraum entspricht.

Da eine technische Einheit etwa in folgenden Massen gebaut werden dürfte: ein stehender Zylinder von 2,5 m Durchmesser und 10 m Höhe, so würde sie bei  $250^{\circ}$  etwa 4000 t/Jahr, bei  $300^{\circ}$  etwa 10.000 t/Jahr Produkt liefern.

Die bei diesen Leistungen in 25 Liter-Ofen erzielten Gasumsätze lagen oberhalb 85 %. Sie liegen also besser als bei der Gasumwälzung, bei der knapp 80 % erreicht wurden. Der Gasumsatz lässt sich aber leicht bis über 90 % ja bis 95 % treiben, wenn man das aus dem Ofen austretende Gas, das 50-60 %  $H_2$  aber infolge der geringen Vergasung wenig andere Inerte enthält, von  $CO_2$  befreit und in den Ofen zurückführt.

#### Produktzusammensetzung und Produktqualität:

Die rohe Produktzusammensetzung ergibt sich aus der beiliegenden Tabelle.

Im Vergleich zur Benzinfahrweise mit Gasumwälzung fällt die geringe Vergasung und der starke Rückgang des Gasols auf. Die Alkohole, die im Produktwasser enthalten sind, haben etwa denselben Anteil am Gesamtprodukt wie dort und sind auch ähnlich zusammengesetzt, d.h. sie bestehen zum Hauptteil aus Äthanol, zum kleineren Teil aus Propanol, in geringerem Maße sind Butanol, Aceton und Acetaldehyd zugegeben.

Die iso-Verbindungen betragen bei der  $250^{\circ}$  Synthese etwa 25 % im Mittelöl. Der Ungesättigtengehalt des Mittelöles ergibt sich aus der Hydrierzahl zu 60%. Er liegt bei der  $200^{\circ}$  Fraktion bei 70% und sinkt bei den höher als  $300^{\circ}$  siedenden Fraktionen gegen 50 % und darunter. Ausserdem sind noch etwa 10 % Alkohole und etwa ebensoviel Ester, Aldehyd und Ketone zugegeben.

Der Sauerstoffgehalt beträgt bei dem bei  $250^{\circ}$  hergestellten Produkt 6 % im Benzol und 4 % im Mittelöl und Paraffin. Das sog. Paraffin besteht wohl in der Hauptsache aus sauerstoffhaltigen Körpern, wahrscheinlich Wachsen.

### Verwendung der Produkte:

Für das Mittelöl kommen folgende grossen Verwendungsgebiete in Frage:

- 1) Sulfierung zu Sulfonaten (Feinwaschmittel),
- 2) Überführung in Fettsäuren nach Reppe (Seifen),
- 3) Oxydation zu Lederölen (Pfirkmann).

Sulfierungsversuche mit den neuen Mittelölen im Kleinen ergaben ein völlig in Wasser lösliches Produkt, als wenn gesättigte Anteile im Mittelöl überhaupt nicht vorhanden wären. Herr Dr. Haussmann will die endgültige Entscheidung über diese Frage dem Grossversuch überlassen, den er machen will, sobald unser neuer grosser Ofen grössere Mengen Mittelöl liefern wird. Herr Dr. Bueren ist bei Arbeiten über die Syntheseprodukte mit anderer Zielsetzung zu ähnlichen Ergebnissen gekommen.

Mit dem Paraffin macht Herr Dr. Jahrsdorfer neuerdings Versuche, um zu Emulgierungswachs zu gelangen. Das Paraffin lässt sich auch leicht zu Mittelöl von hohem Olefingehalt kracken.

Die Benzine eignen sich zur Oxyerung zu Lackalkoholen und Lösungsmitteln, so dass praktisch der ganze Produktanfall einer chemischen Weiterverarbeitung zugeführt werden könnte.

gez. Michael

Anlage

Vergleichende Zusammensetzung der Schaumfahrweise und ihrer Produkte bei verschiedenen Temperaturen (Druck 20 atm).

Temperatur	250°	280°	300°
Leistung in kg pro Ltr. Kontaktzeit und Tag	0,2-0,3	0,5-0,6	0,7-0,8
Verhalten des Sumpfs	Sumpf wächst	Sumpf hält sich gerade	Sumpf nimmt ab und muss ergänzt werden
<u>Produktzusammensetzung:</u>			
% Gasöl	4-6	6	8
% Benzin < 200°C	30-40	35-50	50-55
% Mittelöl < 350°C	32-37	28-33	30-35
% Paraffin über 350°C	20-30	15-20	5-10
% Alkohole im Produktwasser	6	6	3
Oktanzahl (Research) des Rohbensins	50	68	78
Olefingehalt des Mittelöls	ca. 60	ca. 60	noch nicht bekannt
% Vergasung	< 5	< 5	5 %

UNITED STATES  
DEPARTMENT OF THE INTERIOR  
BUREAU OF MINES  
OFFICE OF SYNTHETIC LIQUID FUEL  
LOUISIANA, MISSOURI

From Dr. H. Pier's files

T - 439

W. M. Sternberg  
January 22, 1948

High Pressure Experiments  
Ludwigshafen, 558

January 6, 1942, MI/Py

THE PRESENT STAND OF THE SYNTHETIC OIL EXPERIMENTS

The principal work in recent times consisted in adapting the foam synthesis method involving the use of foam plates to industrial production. For this purpose, a reactor of 1.5 m<sup>3</sup> capacity was designed in the spring of 1941, and has since been completed and put in operation.

Promising results have been obtained during the recent months with a smaller reactor of 25 li capacity. It is still at present in operation.

A third reactor of 500 liters capacity is being equipped with means for violent stirring, instead of a foam plate. Great technical difficulties have been met in the stuffing boxes of the mixer shaft. Tests have at present been interrupted, and the reactor changed over to the foam plate method. It has been used for a short time, and then removed from the stall, to make place for the 1.5 cu reactor which has in the meantime been completed. It is being reerected in the stall 304.

The Construction of the Experimental Reactors

All experimental reactors contain essentially the same structural parts as the large industrial units. A foam plate is installed near the bottom of the reactor space for the distribution of the gas, a degasser top at the head of the reactor, in which the rising foam will give up its gas, and the liquid is then returned by an outside line to the bottom of the reactor by means of a pump. The liquid rises again in the reactor, counteracting the tendency of the catalyst to settle. The rate of circulation is, however, not determined merely by the settling of the catalyst, but also by the need of removing the heat of the reaction

227a

in the liquid phase by a cooler which forms part of the outside circuit. Were one to limit the temperature rise of the liquid to 10°C, the liquid would have to circulate at a synthesis temperature of 250°C at the rate of once every three minutes. Cooling will then lower the temperature of the liquid by the required number of degrees.

The cooling of all our experimental reactors, including the 1.5 cbm reactor, was done in the reactor jacket. The change is insignificant but offers constructional advantages in experimental work. Oil will be used as an intermediate cooling agent, and it will surround the reactor and be pumped in a circuit through a cooler. When starting, the oil will be heated in a preheater, and will in this way gradually bring the reactor up to the required temperature.

Several technical difficulties had to be overcome at the start, chiefly with the stuffing boxes of the liquid phase circulation pumps. The suspended catalyst, containing iron oxide and carbonate, acts as a polishing substance and cuts grooves in the shafts. We have succeeded in eliminating this and other difficulties by a number of suitable measures, and the original few days of continuous operations have been lengthened to months. A reserve pump is added to the 1.5 cbm reactor, and one may expect no interruptions of production for mechanical causes.

### Catalyst

Iron from iron oxide obtained on burning iron carbonyl has been used as the catalyst. The iron oxide was pasted with a solution of potassium borate, dried in small lumps, reduced in an excess of hydrogen at 450°C, and the iron produced ground in heavy oil. The particle size is 1 - 5 microns.

The catalyst is used in a proportion of 300 - 400 kg per cbm of the liquid phase. The dispersion medium consists of the high boiling fraction obtained in the synthesis. The activity of the catalyst show no marked decrease after one month of operation. Whenever we had previously observed a dying off of the activity, it had been caused by sulfur in the gas, and became apparent very quickly. This source of difficulties could be completely eliminated by a more perfect purification of the gas.



If the catalyst had deteriorated because of the poor quality of the gas, it can be readily reactivated. This is done by roasting it, re-reducing and re-grinding in oil. In case of need, the process can be repeated many times. This keeps the catalyst costs of the foam process extraordinarily low.

### Operations

20 atm pressure was used in all the cases. The gas was used in a proportion of  $\text{CO} : \text{H}_2 = 55 : 45$ . The low  $\text{H}_2$  water gas of Oppau, the same as delivered to the butyl plant, was used, with the composition adjusted by the addition of CO. The gas contains only 1 - 2%  $\text{H}_2$  and less than 1%  $\text{SiH}_4$ .

Operations were tried at 250, 280 and 300°C. Preliminary experiments have also been run at other temperatures, e.g. 210°C. This latter temperature was condemned because of an insufficient time-space yield.

The amount of the liquid phase increases in amounts in operations below 250°C, and produces a continuous excess, is kept constant at 280°C, and at 280°C it decreases because of a continuous vaporization. In such a case, it must be regularly replenished from the high boiling fraction of the products.

### Foam Plates

Foam plates with a sulfate content must be avoided. Plates have heretofore been used of quartz with sintered powdered glass and of width of pores of 0.1 - 0.2 mm. The small sizes have so far been found satisfactory, but large pieces have been found sensitive to thermal shocks. In the future chamotte plates will be used.

### Results obtained in the 25 l. Reactors

Operations have been continued in the 25 l. reactors over long periods of many weeks with no difficulties. Any interruptions in the production were the results of outside causes, such as leaks in the stuffing boxes, occasional sulfur content of the gas, etc. All these causes are avoidable. No trouble of fundamental nature have been experienced. One may readily realize it, when remembering that the difficulties with iron catalysts are principally the result of the local excess temperatures produced in the gas phase, and their extremely serious consequences, but which can never

happen in the liquid phase. The low gasification and ethane and methane formation, is based on the same grounds. It amounts to less than 5%.

The time-space yield has been found to be better in the liquid phase operations than in the vapor phase, calculated to the compression space. One day yields of 0.2 - 0.5 kg per liter reactor volume have been obtained at 250°C, at 300°C as much as 0.7 - 0.8. With gas circulation a space time yield of 0.6 was obtained at 325°C, calculated to the space occupied by the catalyst, which corresponded to 0.4 kg for the total reactor space.

An industrial unit should be built of about the following dimensions: a vertical cylinder 2.5 m in diameter and 10 m high, which would produce about 4000 te/year at 250°C, and about 10,000 te/year at 300°C.

Over eighty five percent of the gas was converted in the 25 li reactors. It was therefore higher than in the gas circulation, where it remained below 80%. The gas conversion can, however, be made to reach 90, and even 95% by removing the CO<sub>2</sub> from the gas as it leaves the reactor, and where it is present in an amount of 50 - 60%, and returning the purified gas to the reactor. As a result of the low gasification, this gas would contain but little other inert constituents.

#### Composition and Quality of the Products.

The composition of the raw products can be seen in the table below.

The low gasification and great reaction in the gasol formation in comparison with the gas circulation method for the production of gasoline, are to be noted. The alcohols in the reaction water form about the same proportion of the total production as in the vapor phase operations, and have a similar composition, i.e. they are composed principally of ethanol, with less propanol, a slight amount of butanol, acetone and acetaldehyde.

About 25% of the middle oil produced at 250°C is composed of iso compounds. The hydrogenation number indicates a 60% unsaturated concentration of the middle oil. It is 70% in the 300°C cut, but in the fraction above 300°C it drops to 50% and less. There are in addition some 10% alcohols, and about the same amount of esters, aldehydes and ketones.

The oxygen content of the products obtained at 250°C forms 6% in the gasoline and 4% in the middle oil and paraffin. The so-called paraffin consists principally of oxygenated products, probably waxes.

#### Uses of the Products

The middle oils may have the following applications:

- 1) sulfonation to sulfones (detergents)
- 2) conversion to fatty acids, by Rappe's method (soaps)
- 3) oxidation to leather acids. (Pfirrmann)

Small scale sulfonation tests of the new middle oils produced fully water soluble products, as if no saturated compounds were at all present in the middle oil. Dr. Haussmann will leave the final decision on this problem until full scale production, and will work on it as soon as our new large reactor is ready. Dr. Eucken has reached the same conclusions working with the synthesis products with a different purpose.

Dr. Jahrstorfer has worked recently on the production of emulsifying wax from paraffin. The paraffin lends itself readily to cracking to a middle oil of a high olefin content.

The gasolines can be readily oxidized to lacquer alcohols and solvents, and practically the whole production can be used for subsequent chemical conversion.

/s/ Michael.

Comparative Data on the Fcam Method and of the Products  
Obtained at Different Temperatures (pressure = 20 atm)

Temperature:	250°C	280°C	300°C
Space-time yield, kg/li catalyst space, per day	0.2 - 0.3	0.5 - 0.6	0.7 - 0.8
Changes in the amount of the liquid phase	Amount increases	Amount remains unchanged	Amount decreases, and must be re- plenished

Composition of the  
Products

% gasol	4 - 6	6	8
% gasoline - 200°C	30 - 40	35 - 50	50 - 55
% middle oil - 250°C	32 - 37	28 - 33	30 - 35
% paraffin, - 350°C	20 - 30	15 - 20	5 - 10
% alcohols in reaction water	6	6	3
Octane number (research) of the crude gasoline	50	68	78
% olefins in middle oil	abt. 60	abt. 60	as yet unknown
% gasification	5	5	5