

Laboratorium Mousonstrasse
Lurgi Gesellschaft für
Wärmetechnik m.b.H.

Frankfurt a/M., den 26. I. 1938.

B e r i c h t Nr. 2

Betr.: Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen.
xx

I.) Versuche mit kupferhaltigen Katalysatoren und mit Legierungs-
skelett-Katalysatoren.

Kupferhaltige Kontakte neigen bei der Drucksynthese zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte. Die erste Beobachtung dieser Art wurde bei einem Kobalt/Thorium/Kieselguhrkontakt (Co: Tho₂: Kguhr = 100 : 18 : 335) gemacht, welcher innerhalb des Kontaktrofens (vgl. hierüber Bericht I) in der Richtung von unten nach oben reduziert worden war. Bei der Abkühlung des oben austretenden - Reduktionswasser enthaltenden - Wasserstoffs wurde ein blaues Kondensat, bestehend aus einem Kupfer-Ammoniakkomplex, beobachtet. Offenbar hatte sich bei der Reduktion des noch Nitratreste enthaltenden Grünkorns Ammoniak gebildet, welches bei der Abkühlung in dem oben aus dem Kontaktrofen herausragenden Kupferrohr mit dem Wasser kondensierte, etwas Kupfer löste und so die oberste Kontaktschicht mit einer Spur Kupfer imprägnierte.

Dieser Kontakt lieferte bei 220° und 23 atü Druck eine Alkoholmenge, die halb so gross war wie die AK-Benzinmenge. Beim Ausdämpfen der A-Kohle bildeten sich 3 Schichten, eine Wasserschicht, eine Alkoholschicht und darüber eine Benzinschicht. Der aus der wässrig-alkoholischen Schicht gewonnene Alkohol siedete hauptsächlich im Bereich zwischen 70 und 85°; es müssen also erhebliche Mengen Aethylalkohol vorhanden gewesen sein. Der Geruch der Mittelfraktion war rein alkoholisch.

Zur Reproduktion der Alkoholbildung wurden kupferhaltige Kontakte in der Weise hergestellt, dass der Kobalt-Thoriumnitratlösung vor der Fällung mit Pottasche verschiedene Mengen Kupfernitrat zugegeben wurden, sodass die fertige Kontaktmasse 2 bis 12%

Kupfer, bezogen auf Kobalt, enthielt. Die Alkoholbildung war bei diesen Kontakten jedoch sehr gering.

Erheblich bessere Resultate wurden mit einem Kontakt erzielt, der in Anlehnung an die ersten Beobachtungen wie folgt hergestellt war: ein Kobalt-Thorium-Kieselguhrgrünschlamm (100:18:615), dessen Herstellung aus Bericht I hervorgeht, wurde mit einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak (10,7 g Cu/l) getränkt, nach dem Absaugen des Ueberschusses bei 110° getrocknet, gekörnt und mit Wasserstoff 4 Stunden bei 210° reduziert. Die fertige Kontaktmasse enthielt 12,7% Kupfer, bezogen auf Kobalt. Dieser Kontakt lieferte bei 220° und 50 atü ein Flüssigprodukt, welches 40% wasserlösliche Alkohole enthielt. Die Säurebildung (ber. auf Essigsäure) war bei den beschriebenen Versuchen mit 2 g je Liter Reaktionswasser überraschend gering. Die Gesamtausbeute lag unter 100 g/cbm, was aber lediglich mit der mangelhaften Allgemeinaktivität der damaligen Kontaktmassen zusammenhängt.

Auch Legierungsskelette (Kobalt und Silizium 1 : 1 im Tammanofen zusammengeschmolzen, das Silizium durch 24stündiges Kochen mit NaOH entfernt) gaben mehr Alkohole als normale Fällungs-Kontakte. Bei 185° und 20-40 atü enthielten die Flüssigprodukte 13% wasserlösliche Alkohole bei ebenfalls geringer Säurebildung (1,5 g/l Reaktionswasser).

Allgemein zeigte sich bei den Versuchen zur Förderung der Alkoholbildung, dass umso mehr sauerstoffhaltige Produkte entstehen, je höher Druck, Temperatur, CO-Gehalt im Synthesegas und Kupfergehalt im Kontakt sind.

Zweifellos sind diese Versuche noch nicht soweit vorgeschritten, dass ihre Uebertragung in den halbertechnischen Masstab in Frage käme. Ihre Fortführung ist jedoch von höchstem Interesse, da ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von höheren Alkoholen bisher fehlt. Eine mehr oder weniger starke Alkoholbildung würde nicht nur die Klopfestigkeit der Produkte erheblich steigern, sondern auch die Idealausbeute wesentlich erhöhen. So beträgt die Idealausbeute für die Synthese von Aethylalkohol 343 g/nm³ Idealgas und für die Synthese von Buthylalkohol immer noch 276 g/nm³ gegenüber 213 g/nm³ für Kohlenwasserstoffe. Hierdurch rechtfertigt sich auch die Anwendung höherer Drücke von z.B. 50 atü und mehr.

II.) Versuche mit Eisenkontakten.

Aus zahlreichen bei Normaldruck durchgeführten Züchtungsversuchen kristallisierten sich 2 Kontakttypen heraus, die unter Druck eingesetzt wurden. Kontakt Nr. 1, ein Eisen-Kupfer-Kobalt-Thorium-Kieselguhrfällungs-Kontakt, versagte unter Druck völlig, während Kontakt Nr. 2, ein Eisen-Kupfer-Thorium-Kieselguhrzersetzung-Kontakt, mit Pottasche aktiviert, ausgezeichnete Resultate gab.

Herstellung von Kontakt Nr. 1:

Zusammensetzung: Fe/Cu/Co/ThO₂/Kguhr = 100 : 26 : 22 : 18 : 200. Die Nitrate wurden gemeinsam heiss mit Pottaschelösung auf die mit Säure vorgereinigte Kieselguhr gefällt, heiss ausgewaschen, bei 110° getrocknet, bei 260° reduziert. Der Kontakt ist mechanisch fester als normaler Kobalt-Kontakt.

Herstellung von Kontakt Nr. 2:

Zusammensetzung: Fe/Cu/ThO₂/Kguhr + K₂CO₃ = 100 : 25 : 18 : 160 : 8. Die Nitrate wurden mit der Pottasche und wenig Wasser zusammengeschmolzen; darauf wurde die Kieselguhr eingerührt und der entstehende Brei über freier Flamme eingedampft. Die Zersetzung der Nitrate geschah nicht vollständig, sondern nur bis zur Braunfärbung der Masse. Anschliessend wurde das noch nitrat-haltige Gemisch bei 270° mit Wasserstoff reduziert. Dieser Kontakt ist unvergleichlich härter als Kobaltfällungs-Kontakte.

Die Versuche wurden mit einem Synthesegas, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 2 : 1 enthält, durchgeführt. Der Gasdurchsatz betrug 1,5 l/g Fe/h; der Druck betrug 10 atü bei 265° bzw. 35 atü bei 250°.

Der Kontakt Nr. 1 gab bei 35 atü 33,8 g Flüssigprodukte pro nm³.

Es bildete sich auch Reaktionswasser neben der Kohlen-säure, bedingt durch den Kobaltgehalt dieses Kontaktes. Offenbar liegen die Reaktionsbedingungen für Fe und Co zu sehr voneinander ab, als dass eine solche Kombination Vorteile bringen könnte. Auf die Wiedergabe der Einzelergebnisse wird daher verzichtet.

8715

Der Kontakt Nr. 2 (Fe/Cu/Tho₂/K₂CO₃/Kguhr) reagierte im Gegensatz zu dem vorstehenden fast ausschliesslich nach der Gleichung $2\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_2$. Es bildete sich also praktisch kein Wasser, sondern nur Kohlensäure. Die Methanbildung ist sehr gering.

Durchschnittsanalyse:

	des Eintrittsgases:	des Austrittsgases:	
		bei 10 atü u. 265°	bei 35 atü u. 250°
CO ₂	0,2%	34,5 %	55,8 %
C ₃ ⁼ +		0,2 %	0,6 %
C ₂ ⁼		1,2 %	1,0 %
O ₂	0,2 %	0,6 %	0,3 %
CO	57,2 %	31,8 %	6,2 %
H ₂	30,0 %	11,8 %	9,0 %
CH ₄ ⁺		1,4 %	2,3 %
N ₂	13,4 %	18,5 %	23,4 %
CO-Umsatz:		76,5 %	86,2 %
Durchschnittsausbeute:			
über 8 Tage g/nm ³			
Idealgas		86,5 g	151,0 g
Zusammensetzung der Produkte in Vol.%			
Benzin: 20-195°		53,0 %	43,0 %
Oel: 195-300°		21,0 %	16,5 %
Paraffin: 300°		26,0 %	42,5 %
Olefingehalt: Benzin =		82,0 %	70,0 %
: Oel =		68,0 %	-
Paraffin		-	-
Bromzahl: Benzin =		89,6	65,6
Säuregehalt im Flüssigprodukt, ber. auf Essigsäure:		5,7 g/kg Oel	2,4 g/kg Benzin 7,5 g/kg Paraff.

Die Kohlenoxydbilanzen und die Verteilung der Produkte sind in den Anlagen 1. und 2. graphisch dargestellt. Die Zusammensetzung der Produkte lässt sich noch erheblich verändern. Versuche hierzu sind im Gange. Der hohe Olefingehalt der Produkte (auch des Oels) und der geringere Umfang der Nebenreaktionen geben dem Eisenkontakt grosse Aussichten für die Synthese. Die zunächst hoch erscheinende Säurebildung wird geringer, wenn man berücksichtigt, dass die sonst ins Reaktionswasser gehenden Säuremengen in den Primärprodukten verbleiben, weil praktisch kein Reaktionswasser entsteht. Die Säurebildung wird sich überdies durch eine geringe Verschiebung des $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses in Richtung nach Wasserstoff oder besser durch einen Gaskreislauf noch herabsetzen lassen.

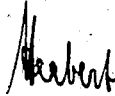
Die praktische Anwendung von Eisenkatalysatoren erfordert, wie schon erwähnt, eine Umkehrung des $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses im Synthesegas von bisher 1 : 2 auf 2 : 1. Die Erzeugung eines solchen Gases im normalen Wassergasgenerator ist auch bei CO_2 -Einblasung noch etwas problematisch, da ein stark CO_2 -haltiges Synthesegas erhalten würde. Bei der Sauerstoffvergasung unter Druck ist die Herstellung des gewünschten Gases leichter, weil die Kohlensäure aus dem Rohgas ohnehin ausgewaschen wird. Ausserdem steht durch die Wasserwäsche kostenlos Kohlensäure zum Einblasen in den Generator zur Verfügung.

Man kann aber auch so arbeiten, dass zunächst Wassergas über Kobaltkontakte (unter Bildung hocholefinhaltiger Produkte) geleitet wird, wobei im Endgas leicht ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von 2 : 1 erzielbar ist, und dass dann das Gas weiter komprimiert und an Eisenkontakten völlig aufgearbeitet wird. Auch die umgekehrte Schaltung ist denkbar; hierbei entstehen aber mehr gesättigte Produkte.

Bei den oben besprochenen Eisenkontakten wurde eine sehr geringe Temperaturempfindlichkeit beobachtet; z.B. schadete vorübergehendes Erhitzen auf 300° der Aktivität nicht. Es ist daher anzunehmen, dass auch höhere Durchsätze als 1,5 l/g Fe/h möglich sind. Da bei Eisenkontakten ferner die Störungen durch Wasserkondensation auf der Masse bei höheren Drücken, wie sie Kobaltkontakte zeigen, wegfallen, ist hier das Gebiet höherer Drücke von ganz besonderem Interesse.

In etwa 2 bis 3 Monaten werden unsere Laboratoriums-
arbeiten voraussichtlich soweit vorangeschritten sein, dass Versuche
in halbtechnischem Masstab begonnen werden können.

L U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.
Laboratorium Mousonstrasse



Anlagen: 1 u. 2.

DrHr/DrScha/Wa.

Verteilung:

4 x LW.
4 x Ruhrchemie
Reserve.

Eisenkontakt

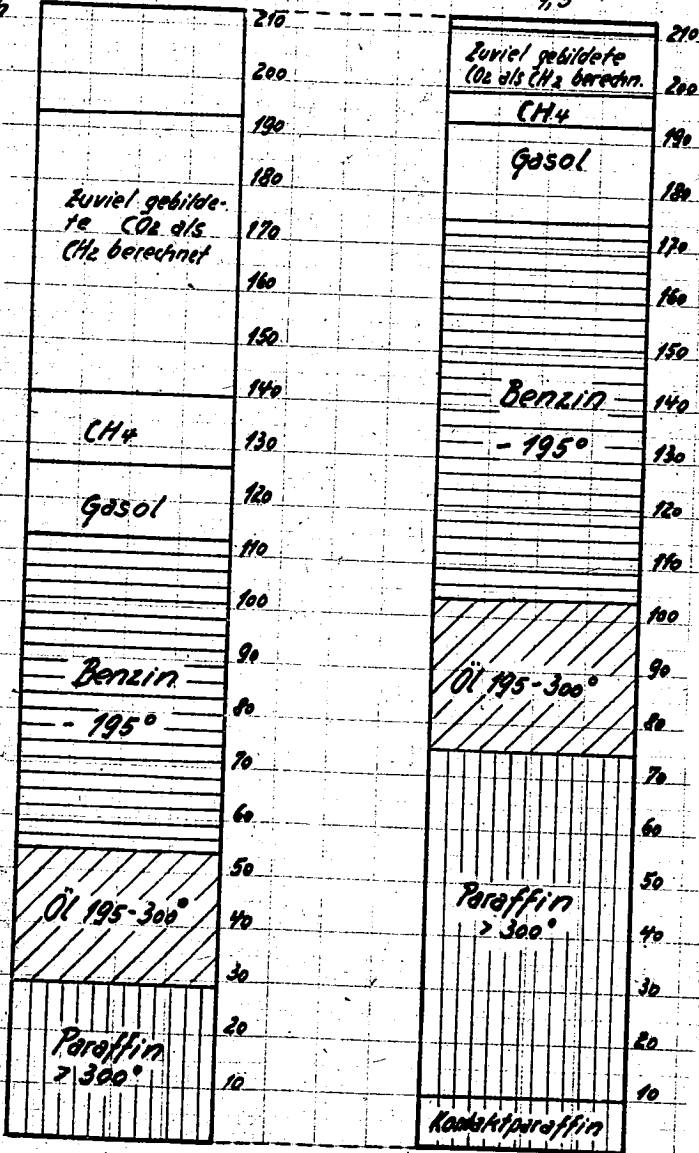
Einfluß verschiedener Druckhöhen auf die Synthese (Kohlenoxydbilanzen)

Kontakt : Zersetzungskontakt
 Fe / Cu / ThO₂ / Kguhr / K₂CO₃
 100 : 25 : 18 : 160 : 8

Druck : 10atü 35atü

Temp. : 265° 250°

Gasdurchsatz : 1,5 1,5
 l / g Fe / h



Eisenkontakt

Zusammensetzung der Flüssigprodukte bei versch. Druckhöhen.

Kontakt:

Zersetzungskontakt

Fe / Cu / Th O₂ / K₂CO₃

100 : 25 : 12 : 160 : 8

Druck:

10 atü

35 atü

Temp:

265°

250°

Gasdurchsatz:
l/gte/h

1,5

1,5

