

A D D E N D U M I

Abschrift

Stickstoffabteilung Oppau
Versuche Dr. Fr. Winkler
Generator-Versuche Op 105
(Dr. Duftschmid)

Oppau, den
20. September 1945.

Das Ölkreislaufverfahren zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Wassergas.

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer, bei der kostspielige und ebenso empfindliche Kobalt-Thorium bzw. Kobalt-Magnesiumkatalysatoren verwendet werden, muss für eine sorgfältige Abführung der Reaktionswärme Sorge getragen werden, damit jede Wärmestauung und damit Überhitzung vermieden wird, welche sich auf den Prozess schädlich auswirken würde. Beim Fischer-Verfahren wurde dieses Problem durch Verwendung dünner Katalysatorschichten, die in einen als Dampferzeuger gebauten Synthesofen eingebaut sind, gelöst. Die Wärmeabfuhr erfolgt hier somit indirekt durch die Trennwände an das Wasser des Dampferzeugers.

Das Problem der Wärmeabfuhr wird ungleich schwieriger, wenn die Synthese mit den billigeren und robusteren Eisenkatalysatoren durchgeführt werden soll. Die Eisenkatalysatoren lösen die Reaktion erfahrungsgemäss erst bei Temperaturen aus, die höher liegen als die entsprechende Temperatur bei Verwendung von Kobaltkatalysatoren. Auch bedingen Eisenkatalysatoren bis heute zweckmässig noch das Arbeiten bei erhöhten Drucken von etwa 8 - 25 at. Diese beiden Bedingungen der erhöhten Temperatur und des erhöhten Druckes bringen nun eine erhöhte Gefahr der Verrussung und Methanbildung mit sich, so dass das Arbeiten mit Eisenkatalysatoren zunächst sehr erschwert wird, wenn nur die beim Fischer-Verfahren übliche, aber nichtausreichende indirekte Wärmeabfuhr angewandt wird.

Das Ölkreislaufverfahren, das in Oppau in einer technischen Apparatur und unter technischen Bedingungen über einen langen Zeitraum, bei einer Produktion von 5 moto, entwickelt und betriebsreif ausgearbeitet worden ist, bringt nun eine ideale Lösung des Wärmeabfuhrproblems, sodass die Synthese

mit Eisenkatalysatoren mit mindestens derselben Betriebssicherheit durchführbar ist, als mit Kobaltkatalysatoren. Dabei können vorzugsweise Eisenkatalysatoren verwendet werden, die in einfachster Weise durch Einschmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom erhalten werden. Auch die Regenerierung gebrauchter Katalysatoren erfolgt in der einfachsten Weise durch gewöhnliche Abröstung an der Luft. Die Katalysatorherstellung ist somit durch das Verfahren erheblich vereinfacht und verbilligt worden.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, dass ein Teil des im Verfahren gebildeten Oles gemeinsam mit dem Synthesegas über den Katalysator selbst geführt wird. Die Reaktion selbst wird also in flüssiger Phase, oder noch besser ausgedrückt in flüssig kochender Phase ausgeführt, indem nämlich eine Olfraktion im Kreislauf geführt wird, die neben unverdampfbaren Olbestandteilen solche enthält, die bei der Reaktionstemperatur verdampfen. Diese Verfahrensweise schützt durch die gleichmässige Benetzung des Katalysators vor jeder schädlichen Überhitzung, gewährleistet aber auch durch den kochenden Zustand eine intensive Berührung zwischen dem Synthesegas und dem Katalysator, sodass die Reaktionsfähigkeit durch die Anwesenheit der Flüssigkeit nicht beeinträchtigt wird.

Dieses Prinzip ermöglicht daher die Anwendung eines Ofens einfachster Bauart (Turmsystem) ohne alle Einbauten wie sie für indirekte Wärmeabfuhr benötigt werden, indem der gesamte Ofenraum mit grobstückigem Eisenkontakt gefüllt werden kann. Die gute Wirksamkeit des neuen Prinzips stellt auch der Grösse der Ofeneinheit keine Grenze. Das Verfahren wird daher voraussichtlich im Bau von Grosssynthese-einheiten eine Zukunft finden.

Die mit Eisenkatalysatoren auf diese Weise erzielte Ausbeute beträgt etwa 150 g pro m³ CO + H₂, wenn C₃ - und C₄ - Kohlenwasserstoffe miteingerechnet werden. Die Produkte verteilen sich zu 40% auf Kohlenwasserstoffe im Benzinsiedebereich, 20% Kohlenwasserstoffe im Mittelölsiedebereich, 20% festes Paraffin, 15% C₃ - und C₄ -Kohlenwasserstoffe und 5% Alkohole (Aethylalkohol).

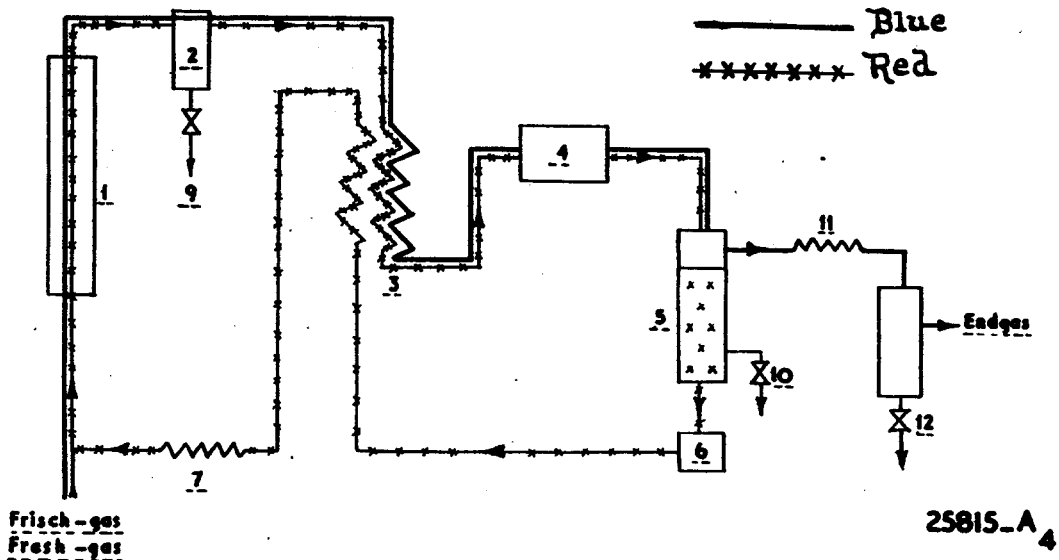
Addendum I.

Die Kohlenwasserstoffe sind weitgehend olefinisch (85% der C_3 u. C_4 Kwst., 50% des Benzins, 25% des Mittelöles bestehen aus Olefinen). Das Paraffin ist vorwiegend Hartparaffin 92°. Das Verfahren bietet daher neben der Möglichkeit Treibstoffe zu erzeugen auch die Rohstoffe für mannigfache Umsetzungen der Olefine zur Gewinnung verschiedener wertvoller aliphatischer Verbindungen. Das Verfahren ist in den französischen Patentschriften niedergelegt.

Das Oelkreislaufverfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

I. Apparative Ausbildung des Verfahrens.

In zehnjähriger Entwicklungsarbeit hat das Verfahren in Oppau die folgende Ausbildung erfahren:



Die Oelkreislaufführung ist in der Skizze in roter Farbe dargestellt, der Gasweg in bleuer Farbe.

- (1) ist der Syntheseofen, der mit Kontakt vollgefüllt ist,
- (2) ist ein Abscheider zum Abzug (9) des hochsiedenden Produktes, Paraffingatsch genannt. Das Paraffingatsch besteht etwa zur Hälfte aus festem Paraffin und flüssigem Mittelöl.

- (3) ist ein Wärmeaustauscher, in dem das gekühlte Kreislauföl wieder auf Reaktionstemperatur aufgewärmt wird.
- (4) ist ein Dampferzeuger, in welchem die Reaktionswärme zur Dampferzeugung ausgenutzt wird. Je 1 kg erzeugtes Produkt werden hier etwa 4 Kg Dampf erzeugt.
- (5) ist der Kaltabscheider. Hier wird bei (10) gebildetes Mittelölprodukt abgezogen. Die gebildeten leichtsiedenden Fraktionen vom Benzinsiedebereich verlassen den Ölkreislauf durch den Kühler (11) um im Abscheider (12) abgeschieden zu werden.
- (6) ist eine regelbare Ölumlaufpumpe zur Beförderung des Kreislauföles. Je kg erzeugtes Produkt werden ungefähr 60-70 ltr. Öl pro Stunde im Kreislauf gebracht.
- (7) ist ein Spitzenvorwärmer, der beim Anfahren zum Anheizen dient.

II. Gasweg

Das Synthesegas enthält zweckmässig mindestens 55 Teile Kohlenoxyd auf 45 Teile Wasserstoff. Im Oppauer Versuchsbetrieb wurde sowohl mit einem Gas van 98% CO + H₂, als auch mit einem Gas mit höherem Inertengehalt (90% CO + H₂) gearbeitet. Das Gas war sowohl von anorganischem als auch organischem Schwefel gereinigt.

Die Umsetzung erfolgt wie bei Fischer in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden rund 50%, in der zweiten Stufe 40% des CO + H₂ umgesetzt. Bei einem Synthesegas von der Zusammensetzung 56% CO, 44% H₂ haben die Endgase folgende Zusammensetzung:

	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
Nach der 1. Stufe	20,5	1,0	36,4	38,1	3,0
Nach der 2. Stufe	55,3	0,9	17,8	23,0	6,0

III. Produkte

Bei einer Ausbeute von 150 g Gesamtprodukt je m³ CO + H₂ werden in zweistufiger Umsetzung folgende Produkte gewonnen:

- (a) 15% C₃ u. C₄ Kohlenwasserstoffe (rund 85% olefinisch)
- (b) 40% flüssige Kohlenwasserstoffe bis 180° siedend (rund 50% olefinisch)
- (c) 20% flüssige Kohlenwasserstoffe (rund 25-30% olefinisch)
- (d) 20% festes Paraffin (Schmelzpunkt 90-95°C).
- (e) 5% wasserlösliche Alkohole.

Die Produkte enthalten im Primärzustand auch noch geringe Mengen Sauerstoff in Form von org. Säuren, Alkoholen, Estern, Aldehyden. Dieser Sauerstoffgehalt ist in der Benzinfraktion am höchsten, etwa 1%, im Mittelöl 0,3-0, 5%, im Paraffin 0,2-0, 3%. Je nach der Art der Abscheidung können im Benzin aber auch noch höhere Sauerstoffgehalte gefunden werden, wenn die wasserlöslichen Alkoholprodukte gemeinsam mit dem Benzin abgeschieden werden. In diesem Falle muss das Benzin einer Wasserwäsche unterzogen werden. Die wasserlöslichen Alkohole bestehen zu rund 70% aus Aethylalkohol und 20% Methylalkohol. Der Rest von 10% besteht vorwiegend aus Azeton und Azetaldehyd.

Hinsichtlich Verwendung der Produkte als Treibstoff ist zu bemerken, dass das Primärbenzin zunächst infolge zu hoher Neigung zu Harzbildung einer Raffination unterzogen werden muss. Es gelingt durch Schwefelsäureraffination den Harztest in erforderlichem

Ausmass zu verbessern. Das auf diese Weise raffinierte Benzin hat wie das Primärbenzin eine Oktanzahl von 65, hat olefinischen Charakter und einen "unangenehmen" d.h. vom gewohnten Benzin, abweichenden Geruch. Durch Hydrierung sinkt die Oktanzahl star ab.

Die C₃ u. C₄ -Kohlenwasserstoffe können durch Polymerisation ebenfalls in zusätzlichen flüssigen Treibstoff umgewandelt werden.

- Das Mittelöl ist bereits primär ein ausgezeichnetes Diesel-Treiböl (Cetanzahl = 75-80). Stockpunkt nach hier geübter Trennung vom Paraffin durch Vacuumdestillation bei einer Trenntemperatur von 210°C, 15-20 mm Hg: - 10°C.

Das Paraffin ist nur zum geringeren Teil für die Paraffin-produktion unmittelbar geeignet, da der überwiegende Anteil zu hochmolekular ist. Es könnten aber voraussichtlich etwa 20% des Gesamtparaffins hierfür geeignet sein.

Die chemische Bedeutung der Produkte ist infolge des olefinischen Charakters mannigfaltig. Die Oxoreaktion, Sulfierung und dergl. ist ohne jede Schwierigkeit durchführbar.

Kontakt.

Für 1 to Oxydkontakt werden 735 kg Weicheisen, 18,4 kg Silicium, 14,5 kg Mangan, 18,4 kg TiO₂ und 14,7 kg KOH mit Sauerstoff eigeschmolzen. Der Oxydkontakt wird auf 8-12 mm gekörnt und bei 480-500° mit 100 ltr Wasserstoff pro 1 kg Kontakt und Stunde reduziert.