

TITLE PAGE

16. Alkaliwäsche des Ofensumpfes der Kohlenwasserstoffsynthese mit dem Zwecke verstärkter Mittelölbildung.

Alkali washing of the furnace sediment in the hydrocarbon synthesis aiming at increasing the yield of middle oil.

Frame Nos. 805 - 807

Alkaliwäsche des Ofensumpfes der Kohlenwasserstoffsynthese
zum Zwecke verstärkter Mittelölbildung.

Gemäß F.P. 873 645 (4.7.41) der International. Koolwaterstoffen Synth. Maatsch. soll durch eine Alkaliwäsche des Ofensumpfes die Siedekurve der Anfallprodukte der Kohlenwasserstoffsynthese in Flüssigphase mit Kontakten der Eisengruppe so verändert werden, daß bevorzugt Mittelöl gebildet wird.

In angeführten Beispiel wird unter 11 at Druck bei 190° mit einem Gasgemisch, das 58% H₂ und 29% CO enthält, die Synthese unter Verwendung eines Co-ThO₂ Kontakts, der in Dieselöl, das dem gleichen Prozeß entzinkt, suspendiert ist, ausgeführt. Vom Ofensumpf wird laufend ein Teil nach Abfiltration des Kontakts mit einer 5%igen NaOH-Lösung in einer Menge von 10%, auf den Sumpf berechnet, gewaschen, mit Wasser sorgfältig nachgewaschen und dann wieder in den Ofen zurückgeführt. In 1/2 Tagen soll so der ganze Ofeninhalte durchgewaschen werden.

Die Produkte des gleichen Ofens ohne und mit Wäsche werden folgendermaßen angegeben:

	ohne Wäsche	mit Wäsche
Benzin bis 200°	50 Gew.-%	20 Gew.-%
Mittelöl 200-320°	30 "	80 "
Paraffin 320°	20 "	0 "
Hierzu kommt noch:		
Gasöl (C ₃ , C ₄)	10 "	5 "

Nach diesen Angaben wäre also ein gewaltiges Ansteigen der Mittelölfraction festzustellen bei gleichzeitiger Verminderung bzw. völligem Verschwinden der beiderseits sich anschließenden Endfraktionen, was mit der bisherigen Erfahrung im Widerspruch steht. Denn bisher konnte ein Anschwellen der Mittelölfraction nur beherrschenden Hauptfraktion nur dadurch erreicht werden, daß unter Bedingungen gearbeitet wurde, unter denen das anfallende Paraffin mit zu Mittelöl gespalten wurde und somit den Mittelölfall verstärkte.

Eine Einwirkung einer Alkaliwäsche auf den Sumpf kann darin erblickt werden, daß die darin enthaltenen bei der Synthese entstehenden Fettsäuren, die bei Verwendung von Fe-Kontakt in der Größenordnung von 1%, bei Verwendung von Co-Kontakt aber in viel kleinerer Menge vorhanden sind, durch die Wäsche in fettsaures Alkali übergeführt und dadurch auswaschbar werden, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die Alkalisalze der höheren Fettsäuren mit zunehmender C-Zahl immer schlechter mit Wasser ausgewaschen werden können. Außerdem findet noch eine wenigstens teilweise Verseifung der Ester statt, was zur Bildung weiteren fettsauren Alkalie führt und schließlich ist noch eine Aldolisierung der vorhandenen Aldehyde möglich. Die beiden letzteren Reaktionen haben für Fe-Kontakt, aber kaum für Co-Kontakt Bedeutung.

Wenn man also gerade beim obigen Beispiel einer Synthese mit Co-Kontakt eine Wirkung feststellen sollte, so wäre nie vermutlich dem Entfernen der Fettsäuren bzw. dem Vorhandensein fettäuren Alkalis, das trotz der Wäsche im Sumpf verblieb, zuzuschreiben.

Da im vorliegenden Fall unser Interesse sich auf den Eisenkontakt konzentrierte, prüften wir das Verfahren an unserer Sumpffahrweise mit Eisenkontakt durch. Von der Verwendung kolloidalen Eisenkontaktes mußte jedoch abgesehen werden, da die zur Inangriffnahme der Waschung unumgängliche vorherige Abscheidung des äußerst feinen Kontaktpulvers (Korngröße 2 μ) große Schwierigkeiten bereitet. Die Schaumfahrweise wurde deshalb statt mit kolloidalem Kontakt mit fest angeordneten stützförmigen Kontakt durchgeführt.

Der Versuch wurde erst einmal vierzehn Tage wie üblich gefahren. Darauf wurde der Sumpf abgelassen und im einen Falle mit 5%iger KOH-Lösung, im anderen mit 5%iger Sodalösung bei 80° etwa 1/2 Stunde unter intensiver Rührung gewaschen. Die Lauge ließ sich von der entstehenden Emulsion bei 80-90° innerhalb von 3 Stunden abtrennen. Das Nachwaschen bereitete größere Schwierigkeiten infolge der Bildung beständiger Emulsionen. Eine Abtrennung des Waschwassers ließ sich erst bei 100° im Autoklaven erreichen.

Nachstehend folgen einige Produktsiedeanalysen vor der Wäsche, nach der 1. und der 2. Wäsche mit KOH-Lösung. Die Proben entstammen jeweils verschiedenen Tagen und zeigen die Schwankungen, wie sie bei kleinen Öfen häufig vorkommen.

Produktverteilung in Gew. %

Fraktion	vor der Wäsche		nach der 1. Wäsche			nach der 2. Wäsche
bis 100°	22)	22)	30)	36)	22)	30)
100-150°	23) 69	15) 47	15) 59	19) 69	11) 42	11) 53
150-200°	18)	10)	14)	14)	9)	12)
bis 100°/2 mm	15)	10)	9)	10)	10)	7)
100-150°/2 mm	6) 24	7) 33	7) 25	5) 20	7) 29	9) 30
150-200°/2 mm	3)	16)	9)	4)	12)	14)
Rückstand	7	20	16	11	29	17

Die Versuche mit Sodawäsche ergaben ein ähnliches Bild.

Wie aus den Siedeanalysen vor und nach der Waschung hervorgeht, läßt sich ein Einfluß auf die Siedekurve in dem behaupteten Sinne nicht feststellen. Die auftretenden Schwankungen sind solche, wie sie auch sonst beobachtet werden.

Zum mindesten für den Eisenkontakt trifft somit die Behauptung einer bevorzugten Mittelölbildung nach erfolgter Alkaliwäsche nicht zu.

Um den Versuch auch mit kolloidalem Kontakt ausführen zu können, wurde er in folgender Form abgewandelt:

1) Der Fall eines fettäuren freien Sumpfs hatten wir immer dann, wenn wir mit einem rein paraffinischen Sumpf anfahren, während der ersten Stunden der Fahrperiode. Es wurde aber nie eine bevorzugte Mittelölbildung festgestellt.

Es wurde KOH in alkoholischer Lösung in den Sumpf eingedrückt und das Produkt untersucht. Dieser Versuch konnte allerdings nur in einseitiger Weise die Frage beantworten, ob die Gegenwart von Alkali bei Alkalifettsäuren im Sumpf, die ja nach dem beanspruchten Verfahren auch eintreten kann, die Mittelölbildung fördert. Da das Alkali sofort aus seiner alkoholischen Lösung, wenn auch allerdings in fein verteilter Form ausfallen muß, sobald sich diese mit dem Sumpf vermengt, so kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob unter den Synthesebedingungen eine Neutralisation der Fettsäuren zu einem erheblichen Grade erfolgt.

Der Versuch wurde sowohl im Schaumplattenofen wie im Büchschauofen durchgeführt. Es wurde KOH in 20%iger alkoholischer Lösung in einer Menge von 0,25 Gew.-% KOH auf den Sumpf und 1,2 Gew.-% auf das darin suspendierte Eisen besogen eingespritzt. Die Kontaktaktivität erhöhte sich, klang aber schon nach Stunden wieder ab. 24 Stunden später wurde die Einspritzung wiederholt. Die physikalische Beschaffenheit des Sumpfes änderte sich nun so stark, daß in beiden Öfen der Versuch infolge Verdickung des Sumpfes abgebrochen werden mußte.

Die Versuche wurden mit einer 13%igen Lösung von KOH in Isopropylalkohol mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Produktverteilung im Schaumplattenofen

(die einzelnen Analysen entstammen verschiedenen Tagen)

Fraktion	ohne Alkali-		Einspritzung von KOH in					
	einspritzung		Isopropylalkohol					
bis 100°	27,5	8,7	18,7	14,0	22,0	24,5	21,5	
100-150°	13,5	11,4	12,8	10,4	18,3	17,2	12,9	
150-200°	11,5	11,1	14,2	8,4	14,5	10,8	12,9	
	52,5	31,2	45,7	32,8	54,9	52,5	47,3	
bis 100°	10,5	8,0	13,8	12,0	8,2	9,0	11,6	
100-150°	8,2	14,1	4,6	6,6	4,1	5,0	5,6	
150-200°	11,5	9,0	9,8	12,8	7,4	10,4	12,0	
	30,2	31,1	27,2	31,4	19,7	24,4	29,2	
Rückstand	17,3	37,7	27,1	35,8	25,4	23,1	23,5	

Auch aus diesen Analysen läßt sich keine Anteile der Mittelölfraction ableiten.

Es läßt sich somit aus den vorliegenden Versuchen keinerlei Stütze für das Zutreffen der in der oben angeführten Patentschrift aufgestellten Behauptung, wenigstens soweit Eisenkontakt in Frage kommt, gewinnen.

Zusammenfassung.

Es wurde das dem F.P. 873 645 der Internat. Koolwasserstoffen Synth. Mastach. zugrunde liegende Verfahren, nach dem bei der Kohlenwasserstoffsynthese in Flüssigphase durch Alkaliwäsche des Sumpfes die Mittelölbildung so gesteigert werden soll, daß diese Fraktion zur beherrschenden wird, an Eisenkontakt nachgeprüft und ein Effekt in der angegebenen Richtung überhaupt nicht gefunden.

ges. Michael
ges. W. Schmidt