

TITEL PAGE

20. Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese nach der Schaumfahweise.  
The present status of the hydrocarbon synthesis by the emulsion operation method.

Frane Nos. 818 - 824

(4) Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese  
nach der Schaumfahrweise. (16.5.42)

Die Schaumfahrweise hat im Versuch mit einem 1,5 cbm-Ofen keinerlei technische Schwierigkeiten mehr gezeigt. Es läßt sich monatelang ohne Störung fahren. Es kann kein Zweifel bestehen, dass auch in einer großtechnischen Einheit, als welche ein 40-50 cbm-Ofen angesehen wird, das gleiche Ergebnis erzielt wird.

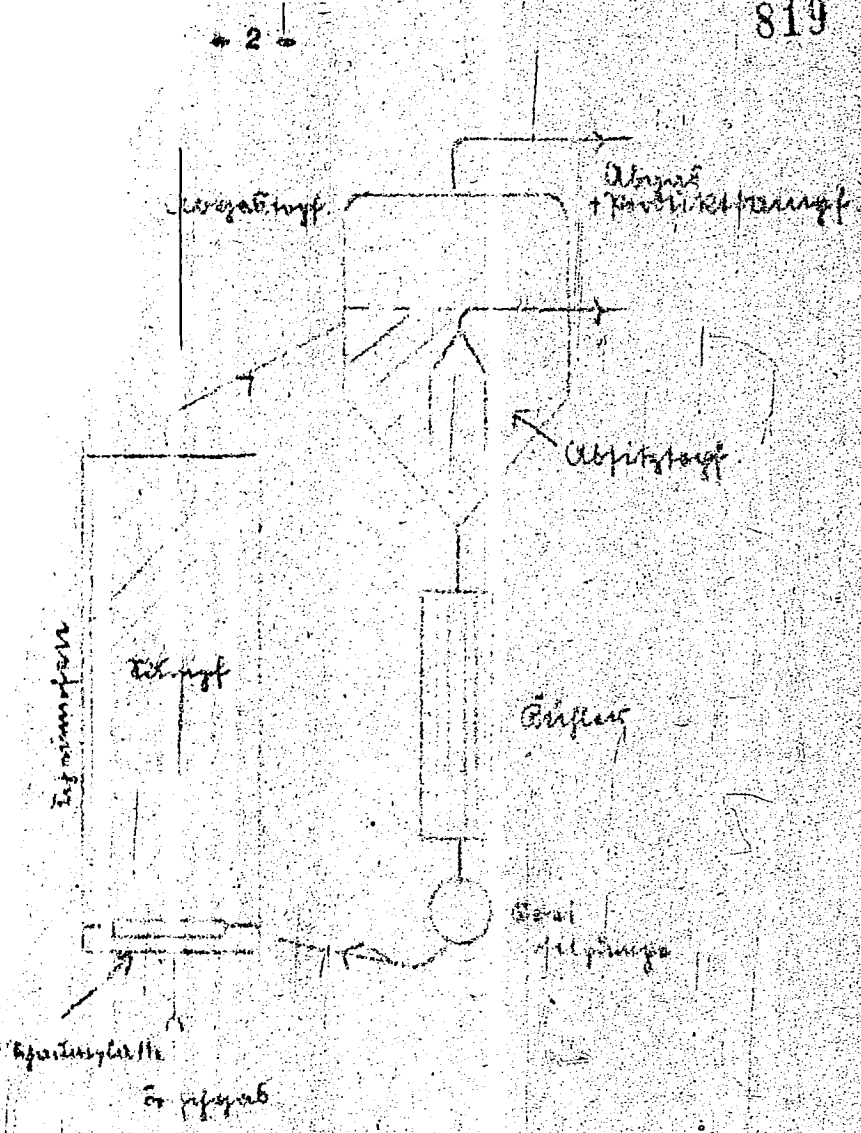
Die wesentlichen Teile eines Aggregats sind (s. Abbildung): ein senkrecht stehender zylindrischer Ofen, der in seinem unteren Teile einen oder mehrere Schaumsteine oder -kerzen enthält, ein Ausgastopf, ein Kühler zur Abführung der Reaktionswärme und eine Kreiselpumpe. Diese Teile sind in geschlossenem Kreis angeordnet. Der Ofen ist mit einem Sumpf gefüllt, der die bei der Reaktion entstehenden schwerflüchtigen Anteile enthält und in dem der Kontakt in feinsten Form verteilt ist. Das Gas wird von unten durch den Schaumstein in allerfeinsten Bläschen im Sumpf verteilt. Durch die Pumpe wird der Sumpf von unten nach oben durch den Ofen geführt, um ein Abregnen des Kontakts zu verhindern. Im Ausgastopf trennt sich Gas und Sumpf, der dann durch den Kühler wieder unten in den Ofen zurückkehrt. Durch sich durch Neubildung vermehrende Sumpf verflüssigt durch den Abgastopf, der eine Trennung von Kontakt und Sumpf durch Absitzen bewirkt, den Ausgastopf.

Als Schaumsteine haben sich Chamottesteine bewährt. Für einen Ofen von 8 m Höhe, wie ihn der 1,5 cbm-Ofen darstellt, haben sich Porenweiten von 0,2 mm schon als zu gross, solche von 0,1 mm als zu klein erwiesen. Es sind Steine hierfür von 0,15 mm Porenweite bestellt, deren Fertigestellung allerdings durch die Zeitumstände in Frage gestellt ist.

Die Frage, ob eine Ofenhöhe von etwa 8 m richtig ist oder ob man besser zu kleineren Höhen z.B. 4 m übergehen sollte, kann im Augenblick noch nicht beantwortet werden. Bei 250° wurden in 8 m hohen Ofen bis jetzt Tagesleistungen von 0,3, in 3 m hohen 10 Ltr. Ofen solche von 0,5 erreicht. In 8 Ltr.-Ofen konnten allerdings bis jetzt aus unseren Örtchen die optimalen Bedingungen der kleineren Ofen noch nicht eingehalten werden. Einerseits besteht zwischen Schaumfeinheit und Leistung, andererseits zwischen Schaumfeinheit und Ofenhöhe ein Zusammenhang, da grober Schaum rascher aufsteigt als feiner. Die Frage wird durch Versuche in einem vorhandenen 4 m hohen 500 Ltr.-Ofen behandelt werden.

Verlauf der Fahrperiode.

Der Ofen war bisher 50 Wochen im Betrieb, soweit er zwischen durch abgestellt wurde, war dies immer freiwillig geschehen, um Verbesserungen oder Änderungen vorzunehmen, die aber infolge Unworfens des Ofens. Der Ofen wurde bei 250 und 270° gefahren. Als Unterschied gegen die kleinen Ofen zeigte sich, dass immer weniger Paraffin ab dort erhalten wurde.



Der Unterschied in den Produkten beim Fahren im Kleinen und Grossen ist bis heute noch nicht ganz geklärt. Die Verhältnisse des Fahrens sind in beiden Fällen nicht vollständig gleich, was in äusseren Ursachen beruht. Hierbei spielt die Schaumfeinheit und der Gasedurchsatz eine Rolle. Möglicherweise ist auch die Länge des Ofens von Einfluss. Es ist, wird der Klärung dieser Angelegenheit erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt.

Der Umsatz bei einseitigen Durchgang kann bis zu 85 % getrieben werden. Der Kohlenstoffgehalt im Ausgang kommt dann an die 60 % heran. Zweckmässiger ist es jedoch, grössere Gasedurchsätze zu nehmen und sich mit geringerem Umsatz u.z. 75 % zu begnügen. Die absoluten Leistungen steigen so beträchtlich. Nach Auswaschung der Kohlensäure lässt sich das Ausgangsgas, da die Vergasung in Form von Methan und Ethan ja nicht gross ist, wieder im Kreislauf

in den Ofen zurückführen. Man erreicht so leicht einen Gesamtumsatz von reichlich über 90 %.

Als Kontakt wurde reduziertes Eisenrot aus Carbonyleisen mit 1 - 2 % Kaliumborat in einer Kornfeinheit von 1 - 5  $\mu$  verwendet. Das CO : H<sub>2</sub>-Verhältnis betrug 55 : 45, der Druck 20 at.

### Produktzusammensetzung:

Die genaue Bestimmung der Vergasung ist sehr schwer. Sie liegt bei 5 %.

Das verwertbare Produkt setzt sich nach den im 1,5 atm-Ofen erhaltenen Ergebnissen folgendermaßen zusammen:

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| Gasol (C <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> )                  | 1.0 % (zu 80 % ungesättigt) |
| Alkohole im Produktwasser<br>(hauptsächlich Äthylalkohol) | 6 %                         |

Der Flüssig- und Festanfall (als 100 % genommen) ergab folgende Zusammensetzung:

| Synthese & Temp. | Benzin bis 200° | Mittelöl 200-350° | Paraffin > 350° |
|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 250°             | 49 %            | 40 %              | 11 %            |
| 270°             | 56 %            | 36 %              | 8 %             |
|                  | 61 %            | 31 %              | 8 %             |

Die beiden folgenden Tabellen beziehen sich auf Produkt aus dem 30 Liter-Ofen. Die Zusammensetzung des Produktes aus dem 1,5 atm-Ofen unterscheidet sich davon nach vorläufigen Untersuchungen nur in der Biedekurve, nicht in der stofflichen Zusammensetzung.

**Produkt vom 30 Ltr.-Ofen. 250° Synthesetemperatur, über 5 %iger KOH bei 80°  
entsäuert und gewaschen.**

| Fraktion                      | 22-100°             | 100-150° | 150-200° | -100°/1 mm      | -150°/1 mm | -200°/1 mm | -250°/1 mm       | -300°  | >300°  |
|-------------------------------|---------------------|----------|----------|-----------------|------------|------------|------------------|--------|--------|
| Mol - Gew.                    | 81                  | 109      | 124      | 149             | 203        | 261        | 375              | 458    | 610    |
| Anteil                        | 22 %                | 10,6 %   | 13,2 %   | 7,9 %           | 10,6 %     | 7,0 %      | 12,3             | 3,8    | 18,2   |
|                               | Benzin -200° 45,8 % |          |          | Mittelöl 25,5 % |            |            | Rückstand 28,4 % |        |        |
| freie Alkohole                | 5,0 %               | 9,6 %    | 17,0 %   | 16,8 %          | 12,3 %     | 0          | 0                | 0      | 0      |
| veresterte Alkohole           | 0,03 %              | 0,2 %    | 0,5 %    | 1,0 %           | 2,0 %      | 2,5 %      | 2,5 %            | 3,4 %  | 2,4 %  |
| Gesamt-Alkohole               | 5,0 %               | 9,8 %    | 17,5 %   | 17,8 %          | 14,3 %     | 2,5 %      | 2,5 %            | 3,4 %  | 2,4 %  |
| Aldehyde u. Ketone            | 2,5 %               | 3,8 %    | 5,1 %    | 5,1 %           | 6,0 %      | 5,8 %      | 0                | 21,0 % | 24,0 % |
| freie Säuren                  | 0                   | 0        | 0        | 0,02            | 0,02       | 0,1        | 0,1              | 0,1    | 0,15   |
| Glykine nach Hydrier-<br>zahl | 69 %                | 63 %     | 62 %     | 68 %            | 80,0 %     | 84,0 %     | 95 %             | 55 %   | —      |
| nach Jodzahl (Klein)          | 66 %                | 55 %     | 52 %     | 49 %            | 53 %       | 42 %       | 28 %             | 20 %   | 12 %   |
| Sauerstoffgehalt              | 2,00 %              | 2,96 %   | 2,84 %   | 2,88 %          | 1,92 %     | 1,33 %     | 0,62 %           | 0,75 % | 0,75 % |

Produkt von 50 l-Ofen 270° Synthesetemperatur.

Mit 5% KOH entsäuert und gewaschen.

| Fraktion<br>Anteil   | - 100°        | - 150° | - 200° | - 100°/2mm    | - 150°/2mm | - 200°/2mm | Rückstand           |
|----------------------|---------------|--------|--------|---------------|------------|------------|---------------------|
|                      |               | 23,4 % | 8,0 %  | 13,4 %        | 11,7 %     | 9,5 %      |                     |
|                      | Benzin 44,8 % |        |        | Mittelöl 50,8 |            |            |                     |
| Molgewicht           | 93            | 110    | 118    | 167           | 215        | 278        | 535                 |
| freie Alkohole       | 4,8 %         | 12,6 % | 13,2 % | 13,2 %        | 10,4 %     | 4,5 %      | 0,9 %               |
| veresterte Alkohole  | 0,6 %         | 1,2 %  | 1,5 %  | 2,5 %         | 4,2 %      | 4,3 %      | 6,5 %               |
| Gesamt Alkohol       | 5,4 %         | 13,8 % | 14,7 % | 15,7 %        | 14,6 %     | 9,4 %      | 7,4 %               |
| Aldehyde + Ketone    | 4,1 %         | 6,0 %  | 5,2 %  | 6,5 %         | 7,6 %      | 8,5 %      | 256 % <sup>1)</sup> |
| Glefine              |               |        |        |               |            |            |                     |
| nach Jodzahl (Nanus) | 83 %          | 67,5 % | 62,5 % | 71,0 %        | 69,5 %     | 56,0 %     | 47,5 %              |
| O-Gehalt             | 2,73 %        | 4,45 % | 4,14 % | 3,17 %        | 3,01 %     | 1,80 %     | 1,79 %              |

1) Dieser Wert ist nachgeprüft und muß offenbar anders gedeutet werden.

Verwertung des Benzins.

Autobenzin.

Das Benzin (bis 200°) wurde über Tonerde bei 300-400° von Sauerstoff befreit und über Bleicherde bei 200° mehrraffiniert. Es wurden folgende Oktanzahlen erhalten:

| Synthese-Temp. | Res.O.Z. | Mot.O.Z. | MSO.Z. (mit 0,09 % Pb) |
|----------------|----------|----------|------------------------|
| 250°           | 59,5     | 57,0     | 77,5                   |
| 270°           | 70       | 66       | 79,5                   |

Alkohole C<sub>6</sub> bis C<sub>11</sub>.

Durch Fraktionierung lassen sich aus der Benzinfraction von 50-150° die 65 % Olefine enthält, Alkohole C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> herstellen. Sie werden durch Destillation vom Restbenzin getrennt. Sie eignen sich für alle Anwendungsgebiete, in denen Alkohole der Molekülgröße C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> gebraucht werden.

1 kg Benzin der Fraktion 50-150° liefert:

- 600 g Alkohole C<sub>6</sub> - C<sub>11</sub>
- 200 g " C > 20
- 330 g Restbenzin.

Verwertung des Mittelöls.

Herstellung von Waschwassern (Sulfonaten).

Die Abwesenheit von tertiärem C an der Doppelbindung führt bei der Sulfierung zu Verlusten durch Polymerisation und Alkylierung. Es ist deshalb eine vorherige Raffination nötig. Mit verdünnter Schwefelsäure lassen sich aus dem Mittelöl die Alkohole sowie die Olefine mit tertiärem C an der Doppelbindung abtrennen. Das Raffinat eignet sich zur Sulfierung. Ausbeutemäßig ist aber diese Methode noch nicht befriedigend, da hiermit nur 40 % des ursprünglichen Mittelöls als Sulfonate erhalten werden. Es wurden Versuche im Labormaßstab gemacht, durch Änderung der Fahrweise eine Raffination zu erübrigen.

Verwendung zu Schmierölen.

Aus dem Mittelöl läßt sich durch Einwirkung von AlCl<sub>3</sub> ein Auto-Schmieröl gewinnen, das einen Viskositätsindex von 205 hat. Die Ausbeute beträgt etwa 10 %.

Lederöl.

Durch Oxidation des Mittelöls lässt sich in 100-Prozentiger Ausbeute ein allen Anforderungen entsprechendes Lederöl herstellen.

Alkylobenzin.

Durch katalytisches Cracken lässt sich ein olefinreiches Spaltbenzin gewinnen, das sich mit Isobutan alkylieren lässt. Wenn in Fraktionen alkyliert wird, lässt sich ein alkyliertes Anteil durch Destillation vom Restbenzin entfernen. Das so erhaltene Alkylobenzin hat bei 150° abgeschnitten eine H. Oktanzahl von 84 mit 0,12 % Blei von 100. Die Ausbeuten sind aber nicht befriedigend.

Verwendung des Paraffins.Cracken zu olefinreichem Mittelöl.

Durch thermisches Cracken lassen sich 70 Gew.-% Mittelöl mit einem Oleringehalt von rd. 70 % erhalten, das sich zu den gleichen Zwecken wie das Originalmittelöl verwenden lässt. Der Rest besteht zu 25 % aus Benzin und 5 % Gas und Gasöl.

Heissdampfzylinderöl.

Wird das Paraffin anhydriert, so kann daraus nach der Methode von Christmann Heissdampfzylinderöl in einer Ausbeute von 50 % hergestellt werden. Der Rest setzt sich folgendermassen zusammen: 5 % unverändertes Paraffin, 25 % Spindelöl, 20 % Mittelöl.