

TITLE PAGE

23.

Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

The present status of the hydrocarbon synthesis from carbon monoxide-hydrogen mixtures.

Frame Nos. 851 - 861

Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese

aus CO-H₂-Gemischen.

1) Gasumwälzverfahren.

(Benzinfahrweise)

Das Gasumwälzverfahren wurde entwickelt, um bei der CO-H₂-Synthese, aus besonderen Schwierigkeiten desfahrens mit Eisenkontakten, die einer intensiven Körnerregulierung bedürfen, Rechnung zu tragen. Bei Temperaturen von 300° und darüber, die man, falls ein Benzin hoher Klopfestigkeit erzeugt werden soll, einhalten muß, lassen sich die Temperaturen in Röhren- oder Flattensofen nicht mehr beherrschen.

Die Reaktionswärme wird bei der Gasumwälzung nicht durch die Wand, sondern durch das Reaktionsgas selbst abgeführt und an einen von Kontaktraum getrennten Abhitzkessel abgegeben, der 50°C unter der Reaktionstemperatur und wegen dieses großen Temperaturabwands verhältnismäßig klein gehalten werden kann. Das Gas wird im Kreislauf durch Kontaktraum und Abhitzkessel geführt. Im Reaktionsraum selbst sind keine komplizierten Einbauten erforderlich. Um die Temperaturspanne des sich im Reaktionsraum durch Aufnahme der Reaktionswärme erhaltenden Gases auf 10°C zu begrenzen, muß das eintretende Frischgas rund hundertmal zwischen Reaktionsraum und Abhitzkessel umgewälzt werden, bevor es mit 75-80 % Umsatz den Kreislauf verläßt. Außer diesem Heißkreislauf ist noch ein Kaltkreislauf vorhanden (mit etwa dreifacher Umwälzung). Es dient zur Entfernung des Wassers durch Herabkühlen auf Kühlwassertemperatur und zur Abcheidung der sonst den Kontakt belastenden Hochmolekularen Reaktionsprodukte. Das das System endgültig verlassene Gas wird auf etwa -40°C gekühlt, wobei auch das Leichtbenzin und der größte Teil des Gasols gewonnen wird.

Nach der Herauspanne der Kohlen Säure wird das Gas einer zweiten, etwa viermal kleineren Stufe zugeführt, um den

Gesamtumsatz auf 90 % und mehr zu steigern.

Kontakte

Infolge des starken Gaswindes (jeweilige Verweilzeit des Gases im Kontaktbett unter 1 Sekunde) ist ein sehr fester Kontakt nötig. Bewährt hat sich für das Fahren auf Benzol bei 800° gesintertes Carbonsileisen mit einer geringen Menge Borax. Dieser Kontakt hat keine Neigung zum "Durchgehen". Seine Wärmeleitfähigkeit ist so gut, daß etwaige punktförmig auftretende Überhitzungen sofort abgeleitet werden und dadurch überhaupt erst nicht zur Entwicklung kommen. In Kleinsten ist mit diesem Kontakt eine Lebensdauer von 4 1/2 Monaten erzielt worden.

Das Pressen des Kontaktpulvers bei der Herstellung muß unter intensiven Rütteln erfolgen, da nur so ein homogenes Kontaktkorn erhalten wird, während sonst der Kontakt während des Betriebes zur Schalenbildung neigt.

Arbeitsbedingungen

Um ein hochklopfestes Benzol zu erhalten, empfiehlt es sich, als Arbeitstemperatur 300°C oder mehr zu wählen. Es muß jedoch mit Rücksicht auf den CO-Zerfall zu Ruß darauf geachtet werden, daß 350°C nicht überschritten werden. Als Druck wird 20 at gewählt. Kleinerer Druck ergibt eine geringere Leistung, größerer höheren o-Gehalt. Als Leistung wird in der 1. Stufe 0,8, in der 2. 0,6 erhalten. Als Gas Mischung wählt man das CO : H₂-Verhältnis 4 : 5, wie es im Wassergas vorliegt, oder auch mehr gegen 1 : 1 heran. Höher Inertengehalt bremsen die Leistung. Es empfiehlt sich deshalb die Gasherstellung mit Sauerstoff. Der Schwefelgehalt soll unter 2 mg S in 100 g liegen.

Produkte.

Fertigprodukte

Verwertbare Gase	30 %	(Äthylen 8 % Propylen 9 % Propan 3 % Butylen 8 % (davon 5 % iso) Butan 2 %	15 Polymerbenzin oder 35 Alkylbenzole 7 Äthylenschmieröl 7 Isooktan
Benzin bis 200°C	47 %	raffin. 44% 0.2. (Res.)	84..44 Autobenzin
Mittelöl 200-380°C	15 %	Cetenzahl ca. 50	15 Diesello
Paraffin > 350°C	1-2 %		1 Paraffin
Alkohole im Produktwasser	7 %	(55% Äthanol 20% Propanol Rest: Butanol, Acetaldehyd, Aceton und Säuren	7 Alkohole
	100 %		

Auf 80-82 % der obigen Produkte kommen 18-20 % Vergasung
(Methan und Äthan).

857

Raffination des Benzins

Das Rohbenzin hat 3-4 % O und muß raffiniert werden. Dies geschieht durch druckloses Überleiten über Tonerde bei 380° und anschließend über Bleicherde (Granosil) bei 200°C. Der Substanzverlust beträgt 5-6 %. Die Oktanzahl des Rohbensins steigt hierbei von 78-79 auf 84 (Research-Methode) mit 50-55 % bis 100° im raffinierten Zustande. Das fertige Benzin wird mit Naphthol stabilisiert und hat im Lagerversuch bereits eine Lagerzeit von 2 1/2 Jahren hinter sich.

Die ungesättigten Gase

lassen sich zu verschiedenen Zwecken verwenden, so die Butylenfraktion, die 62 % iso-Verbindungen enthält, zur Herstellung technischen Isooktans, Propylen und Äthylen zur Herstellung von Alkyl-Benzolen, ausserdem die letzteren zur Herstellung von Flugzeugschmieröl.

Diesello

Das Mittelöl von 200-350° enthält 1-1 1/2 % Sauerstoff läßt sich ohne weiteres Vorbehandlung als Diesello verwenden. Es hat

C-Z. = 50
Stoßpunkt = -25°

Schmieröl aus Mittelöl

Aus dem Mittelöl läßt sich mit SO₂ 66 % eines Raffinats gewinnen, das sich zu 60 % mit Al Cl₃ zu einem Autoöl vom VI.105 polymerisieren läßt.

Ausbeuten

Beim Fahren in 2 Stufen läßt sich bei einem Gesamtumsatz von 91-92 % flüssiges Fertigprodukt (nach Polymerisation

des Gasols) in Höhe von 133 g ohne Athylengewinnung, in Höhe von 142 g mit Athylengewinnung, die eine Linsenanlage erfordert, von Normalkubikmeter Reingas erhalten. Rund 80 % sind davon Benzin, 20 % Dieselöl.

Großversuch.

Ein Umwälzofen, der ursprünglich für 800-1000 jato Rohprodukt ausgelegt war und eine Kontaktschichtdicke von 80 cm hatte, wurde länger Zeit mit dem mit CO₂ gesättigten inertarmreichen Abgas der Glycerin- und Glycerinölfabrik bei 325°C gefahren. Der Ofen lief erwartungsgemäß. Lediglich in einem Punkte zeigte er sich verbesserungsbedürftig. Im Gaskreislauf kamen Querschnittsänderungen und damit Geschwindigkeitänderungen des Gaswinds 1:10 vor. Sie fielen zusammen mit Umlenkungen des Gaswegs. Es entstanden Gaswirbel, die an einer Stelle die Durchströmung des Kontaktbetts störten. Die Unterteilung des Kontaktbetts in mehrere übereinander liegende und durch geringe Zwischenräume getrennte Parallelschichten schuf Abhilfe. Bei Neukonstruktionen ist diesem Umstand Rechnung zu tragen.

Schaumfahrweise.

Sie ist eine Sumpffahrweise mit feinst verteilten schwebenden Kontakt, wobei es wesentlich ist, daß das Gas in kleinsten Bläschen im Sumpf verteilt wird. Eine solche feine Verteilung wird z.B. durch intensive Rührung oder engporige Schaumplatten erreicht. Die Vorteile dieser Fahrweise besteht darin, daß jegliche lokale Kontaktüberhitzung, die zu starker Katalysatorbildung und zur CO₂-Scheidung führen kann, möglichst gemindert wird und die Vergasung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgeht. Außerdem ist der Kontakt in seiner einfacheren Form als Staub verwendet und kann ohne Betriebsunterbrechung erneuert werden. Als Sumpf werden die bei der Reaktion entstehenden schwerflüchtigen Produkte benutzt. In erster Linie das Paraffin

Die Schaumfahrweise würde zur Herstellung eines olefinischen Mittelöls entwickelt. In diesem Falle verweilt sich der Sumpf während desfahrens, während er beim fahren auf Benzin bei 300°C und höher durch Überdestillieren abnimmt und hochflüchtiges Produkt wieder zurückgefahren werden muß. Als Druck

wird hier wie bei der Gasumwälzung verzugsweise ein solcher von 20 at angewandt.

Die Schaumerzeugung mittels Rührung erfolgt in einem stehenden, zylindrischen Gefäß mit einem unweit des Gefäßbodens zentral mit senkrechter Achse angebrachten Rührer. Diese Anordnung hat sich im Kleinen gut bewährt, bereitet aber im Großen noch einige technische Schwierigkeiten.

Die Anwendung der Schaumplatte statt eines Rührers ist technisch einfacher und läßt sich leicht ins Große übertragen. Da der Kontakt im Dampf mit der Zeit absinkt, muß die gesamte Flüssigkeit langsam nach aufwärts bewegt werden. Oben wird in einem Ausgastopf Gas und Flüssigkeit getrennt und die letztere in einem Umgang wieder unten in den Ofen befördert. Zweckmäßig bringt man in diesem Umgang die Kühlung zur Wegnahme der Reaktionswärme.

Kontakt und Reaktionsbedingungen.

Als Kontakt eignet sich jeder feinverteilte hochaktive Eisenkontakt z.B. fein vermahlener reduzierter Füllungs- oder Oxydkontakt. Um Sauerstoffeinwirkung auszuschließen wird der Kontakt im Öl vermahlen.

Die Leistung steigt mit dem Druck. Da aber durch bessere Leistung lediglich an Reaktionsraum gespart wird, bleibt man z.Zt. bei 20 at Druck, um die Apparaturkosten niedrig zu halten.

Beim Fahren auf Mittelöl und Paraffin kommt der Temperaturbereich von 200-250°C in Frage, beim Fahren auf Benzin das Temperaturgebiet um 300°C, um gute Oktanzahlen zu erreichen.

Vom Reaktionsgas wird mehr CO als H₂ verbraucht. Es empfiehlt sich ein CO : H₂-Verhältnis von 55 : 45 bis 60 : 40.

Mittelölfahrweise.

Das Ziel der Mittelölfahrweise war ein möglichst hoher Prozentsatz an Olefinen. Als Kontakt wurde Eisen aus Eisenrot

in feingemahlener Form mit einer kleinen Menge Kaliumkarbonat bzw. Kaliumborat angewandt. Gearbeitet wurde bei 240-250°C. Im Rührrofen wurde die Leistung 0,4, im Schaumplattenrofen die Leistung 0,2, auf Saumpf berechnet erzielt. In der Produktverteilung läßt sich durch Zahl des Kontaktes ein gewisser Spielraum gewinnen. Bevorzugt wurde folgende Produktverteilung:

Benzin bis 200°C	51 %
Mittelöl 200-350°C	30 %
Paraffin >350°C	39 %
	<hr/>
	100 %
dazu Gasöl (C ₃ , C ₄)	2-4 %
Alkohole im Produktwasser	4 %
Vergasung	unter 5 %.

Es empfiehlt sich, wenn man in mehreren, z.B. drei Stufen fährt, in der einzelnen Stufe jeweils 50-60 % des noch vorhandenen CO-H₂-Gemisches umzusetzen und dazwischen die CO₂ zu entfernen. Bei geringem Inertengehalt des Frischgases kann infolge der geringen Vergasung auch in einer Stufe zu Ende gefahren werden, indem das Gas nach Auswaschung der Kohlensäure im Kreislauf zurückgeführt wird.

Produktqualitäten.

Das Benzin der Mittelölfahrweise bei 250°C hat nach der Raffination eine Oktanzahl (Research-Methode) von 72.

Das Mittelöl hat auf Grund der Hydriernzahl folgenden Olefingehalt:

<u>Fraktion:</u>	<u>Olefingehalt:</u>
200-250°C	70 %
250-300°C	56 %
300-350°C	44 %.

Trotz dieser in den höheren Fraktionen geringeren Olefingehalte, wie sie sich aus der Hydriernzahl errechnen, wurde schon in einem Arbeitsgang aus der Fraktion 230-350°C 60 % des Mittelöls sulfiert.

fiert:

Die Oxydierbarkeit der einzelnen Fraktionen wurde in gleichermaßen bestimmt:

200-250°C	67 %
250-300°C	70 %
300-350°C	74 %

Die Produkte sind verteilt sich ungefähr gleichmäßig über die einzelnen Mittelstofffraktionen.

Durch schonendes Erhitzen des Paraffins bei 400-420°C wird erhalten:

Paraffin bis 200°C	15 %	Olefin-gehalt
Mittelöl 200-250°C	15 %	59 %
" " 250-350°C	45 %	51
Rückstand 350°C	= %	
Wachs	5 %	
Gas	1-2 %	

Von Paraffin ist nur ein Drittel niedermolekular genug um unmittelbar für die Paraffinoxydation verwendet werden zu können.

Anwendung des Mittelöls

1.) Für Schwefel

Durch direktes Anlagern von H_2SO_4 an die Olefine des Mittelöls von 230-350°C lassen sich nach den Arbeiten des Hauptlaboratoriums Ludwigshafen Schwefelöle herstellen, die als Schwefelöl sehr gut beurteilt werden. Das herzustellen ist nicht so leicht, wenn man es nicht als Dieselöl verwenden will, durch Sulfocyclisierung in Wasser oder durch Kondensation mit Benzol und Sulfierung in Acrylnitril, das ein vorzügliches Schwefelöl ist, überführt werden.

Paraffinöle, welche durch Sulfieren der ungesättigten Anteile (230-350°C) unter Umwandeln der gesättigten Anteile erzeugt werden (Hauptlaboratorium).

Außerdem Paraffinöle durch Oxydation der Mittelstofffraktionen

von 270-350° und ~~Lederfette~~ durch Oxydation des Paraffins (Dr. Ffirzmann) erhalten werden.

Petteuren und Seifen können durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an die Olefine (230-350°) hergestellt werden (Reppes-Verfahren).

Aldehyd und Alkohole können durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an (die Olefine erhalten werden (Oxoverfahren der Ruhrchenie).

2c) Für Schmieröle und Treibstoffe.

Durch Polymerisation mit Aluminiumchlorid kann nach Reinigung mit schwefliger Säure schon aus dem stärker verärgerten Mittelöl der Benzinfahrweise ein allen Testen genügendes Schmieröl vom Viskositäts-Index 105 hergestellt werden. Infolge seiner größeren Geradkettigkeit eignet sich das Mittelöl der Mittelölfahrweise noch besser zur Schmierölerzeugung. Es kann das Schwerbenzin oberhalb 100° mitpolymerisiert werden. Man erhält bei einer Ausbeute von 47 % ein Schmieröl mit

VI = 116

Viskosität = 2,0⁰ bei 100°

Es genügt allen Testen.

Als Dieselöl hat das Mittelöl, von 200-320° siedend, die Cetanzahl 60. Der Stockpunkt ist -10° und genügt damit noch nicht. Es läßt sich jedoch durch tieferes Abschneiden oder durch leichtes Kracken der oberen Anteile den Normen angleichen.

Benzinfahrweise.

Durch Erhöhen der Temperatur auf 310° läßt sich unter Zurückschführung des überdestillierten Surfs folgendes Produkt erhalten:

Benzin -200 ^o C	60 %
Mittelöl 200-250 ^o C	30 %
Paraffin	10%
	100 %
Gasöl	9 %
Alkohol	8 %
Vergasung	ca. 5 %

Das so erhaltene Benzin gibt unraffiniert eine Oktanzahl (Re-search-Methode) von 78, raffiniert von 90.

Die Benzinfahrweise ist in einem länger laufenden Versuch noch nicht ausprobiert.

Ausbeute

Infolge der geringen Vergasung kann man hohe Ausbeuten im flüssigen und festen Produkten erzielen. Es lassen sich 160 - 170 g an diesen pro Normalkubikmeter Reingas leicht erreichen, wenn noch Gas Gasöl kommt. Es wird erwartet, daß sich in Zukunft Ausbeuten erhalten lassen, die um etlichen über 170 g liegen.

Versuche über die Anwendung
der Gegenläufer und der Schaumfahrweise zur Herstellung
von Synolprodukt.

In 4 l-Gaswählzügen wurden Versuche mit Synolkontakt verschiedener Korngröße gemacht.

Mit 3-5 mm Körnung wurde bei 195° 5 Wochen mit einer Leistung von 0,4-0,5 gefahren. Nach 5 Wochen sank die Leistung plötzlich ab. Der Kontakt war mit Produkt verstopft, ein Teil des Kontakts war weich geworden und ließ sich mit den Fingern zerreiben. Die Umwälzung des Produkts, das bei einem Umsatz von 50 % hergestellt war, ergab nur etwa die Hälfte des Alkoholgehalts gegenüber Leunser Synolprodukt. An Stelle der fehlenden Alkohole waren Olefine getreten. Es wurde dann die Umsatz weiter verringert und die Verweilzeit im Kontakt auf ein Drittel verkürzt. Die Untersuchung des Produkts steht noch aus.

Größere Kontaktkörner (12-15 mm) hielten besser, ergaben aber nur die Leistung 0,2.

Bei der Schaumfahrweise konnte mit staubförmigen Kontakt bei 195° noch nicht gefahren werden, da die Leistung zu gering war. Bei 210° dagegen wurde die Leistung 0,12-0,15 erreicht. Die Untersuchung des Produkts zeigte 75-80% des Alkoholgehalts der Leunser Produkte. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Michael