

TITLE PAGE

24.

Geminsynthese aus Kohlenoxyd und
Wasserstoff nach dem Carbyl-
verfahren mittels Eisenkontakt.

Gasoline synthesis from
carbon monoxide and hydrogen
according to the gas recycle
process by means of iron
catalyst.

Plant Nos. 552 - 553

Untersuchung über die Wirkung der Salzsäure auf das Verhalten des Natriumschlorids im Wasser
KUNZLI.

Bei den Salzsäureerweiterungen wird im Gegensatz zu den bekannten Verfahren das Natrium als Salzsäure (die Salzsäure) nicht als Reaktionspartner durch das Gas abgetrieben und von diesem ab ein Produkt der Reaktionszone abgeführt. Das Natriumchlorid wird durch die Salzsäure in die Reaktionszone abgetrieben. Diese Salzsäure mit der sich rasch verdunstet und bei kleinen Temperaturen die Salzsäure bilden zu können. Als Ergebnis ist, dass bei der Reaktionszone die Salzsäure aus dem Reaktionsraum abgeführt wird. Das Gas strömt sich in diesem Falle teilweise ab und die Salzsäure die Reaktionszone von der Reaktionszone und Reaktionszone ab. Es ist zu erwarten, dass höhere Temperaturdifferenzen zu höheren Salzsäure und Salzsäure die Reaktionszone abgetrieben werden können.

Neben dem Natriumchlorid wird Salzsäure in viel viel kleinerer Menge abgetrieben. Die Salzsäure wird abgetrieben, vor dem die Salzsäure abgetrieben und die abgetriebenen Produkte abgetrieben aus der Reaktionszone abgetrieben. Die Salzsäure wird abgetrieben bei 60° für die Salzsäure-Reaktion abgetrieben und einen zweiten bei 100° für die Salzsäure-Reaktion abgetrieben. Hier wird die Salzsäure abgetrieben und abgetrieben. Es besteht ein Natriumchlorid und Salzsäure in einer Salzsäure abgetrieben auf die Salzsäure abgetrieben. In den einzelnen Reaktionsräumen sind im wesentlichen folgende Produkte: Im Reaktionsraum abgetrieben bei 60° Salzsäure, im Reaktionsraum abgetrieben bei 100° Salzsäure, im Reaktionsraum abgetrieben bei 100° Salzsäure, im Reaktionsraum abgetrieben bei 100° Salzsäure. Ein Teil der Salzsäure wird abgetrieben und abgetrieben. Die Salzsäure wird abgetrieben in der Reaktionszone abgetrieben. Die Salzsäure wird abgetrieben in der Reaktionszone abgetrieben.

Bei der Salzsäureerweiterung wird im Gegensatz zu den bekannten Verfahren das Natrium als Salzsäure (die Salzsäure) nicht als Reaktionspartner durch das Gas abgetrieben und von diesem ab ein Produkt der Reaktionszone abgeführt. Das Natriumchlorid wird durch die Salzsäure in die Reaktionszone abgetrieben. Diese Salzsäure mit der sich rasch verdunstet und bei kleinen Temperaturen die Salzsäure bilden zu können. Als Ergebnis ist, dass bei der Reaktionszone die Salzsäure aus dem Reaktionsraum abgeführt wird. Das Gas strömt sich in diesem Falle teilweise ab und die Salzsäure die Reaktionszone von der Reaktionszone und Reaktionszone ab. Es ist zu erwarten, dass höhere Temperaturdifferenzen zu höheren Salzsäure und Salzsäure die Reaktionszone abgetrieben werden können.

Handwritten signature or initials.

etwa 50 Vol. % beträgt, mit Druckwasser oder Alkaliabwasser. Da Druckwasser Verluste von Gasol bedingt, empfiehlt es sich Alkaliplauge zu wählen.

ANALYSEERESULTATE

Für die Synthese wird ein Druck von 20 at angesetzt, da geringere Drücke zu kleinen Leistungen, viel höhere Drücke aber zu sauerstoffreichen Öle liefern.

Für die Benzinsynthese wird die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 300° vorzuziehen bei 325° gewählt, weil man so, im Gegensatz zu den Temperaturen unter 300°, klopffestere Benzine infolge größerer Kettenverzweigung erhält.

Die Gaszusammensetzung entspricht einem C_1H_2 -Verhältnis von etwa 1:1, zweckmäßig mit leichtem Wasserstoffüberschuß, wie er etwa im technischen Wasser gas vorhanden ist. Inertgase wie H_2O , CO_2 , CH_4 würden als Verdünnungsmittel ein größerer Inertgasanteil erzeugen ohne weitgehende Abspaltung des Sauerstoffs.

Es ist zweckmäßig der Sauerstoffgehalt des Gases auf 1,5 mg pro Liter nicht übersteigen zu lassen. Es ist auch eine Feinreinigung mit alkalisiertem Eisen oder mit Zinkoxyd notwendig.

Die Leistung des Kontakts beträgt 0,8 kg Ironit pro Tag und Liter Kontakt, in der 2. Syntheseläufe davon 0,7. Die Kontaktleistung wurde bis auf 1/2 Monate gebracht, es kann aber nicht gesagt werden, ob sie in Wirklichkeit höher ist. Da dieser in solch langen Zeiträumen nicht eine äußere Wirkung auftrat, die auf den Kontakt beschleunigend wirkte.

DES KONTAKT

Da das frisch hinzukommende Gas sich mit dem Gaslauf, der das Katalysatorbett durchläuft, mischt, so ist anzunehmen, daß ein Teil des Gasfrischlaufes vorhanden. Dieser Zustand hat auf die Reaktion eine beruhigende Wirkung und, zeigend aus der Reaktion, ist überhaupt nicht vorhanden. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß Eisenkontakt oberhalb 350° zur Gasbildung neigt, ein Gasstrom, der oberhalb dieser Reaktions Temperatur durchströmt, wird durch

PRODUKTVERTEILUNG

Das Gesamtverhältnis des Rohproduktes ist folgende Zusammensetzung:

Gase	30	{	Athylen	8	(davon iso-Butylen 5)
			Propylen	9	
			Propan	3	
			Butylen	8	
			Butan	2	

Alkohole im Produktwasser 7

Robbenzin - 200° 48 Grad 48 raff. Benzol v. O. Z. 84 (neu.)

Diesellöl 200-350 14 hat eine O. Z. von 60-65

Paraffin 100

Setzt man den Rohanfall wie oben = 100, so kommen hierin noch 22 Methan und Athan Al. Veräufung.

Der Sauerstoff des Kohlenoxyds fällt teilweise in Form von Wasser (Produktwasser) an, das den größten Teil der wasserlöslichen Alkohole und der in geringer Menge vorhandenen freien Säuren enthält, teilweise als Kohlensäure an. Aus diesem Grunde ist der Kohlenoxyd- und wasserstoffverbrauch annähernd gleich groß.

Benzin

Das Robbenzin enthält noch 3-4% Sauerstoff, hauptsächlich in Form von Alkoholen, Säuren und Estern, die ihm einen unangenehmen Geruch verleihen. Die Raffination ra Auto-Benzin erfolgt drucklos mit Ferrera bei 380° (Durchsatz stündlich 0,2 kg Benzin pro Liter Kontaktraum). Die Ferrera muß etwa alle 6-10 Tage mit Luft bei 500-550° regeneriert werden. Das Benzin wird dann noch einmal bei 200° ebenfalls drucklos nachraffiniert (Durchsatz 0,1 kg Benzin pro Liter Kontakt.). Die Ferrera wird etwa alle 10 Tage mit Wasserdampf ausgeschöpft.

Der Gewichtsverlust, den das Benzin hierbei erleidet, beträgt 3-4% und ist in der Hauptsache durch ausgepolteme anoden verursacht, neben entstehen noch unbedeutende Mengen Gas: CO, E₂, H₂.

Nach der Raffination ist der Sauerstoffgehalt des Benzins unter 1% gesunken. Sein Geruch ist etwas anders als der von gewöhnlichem Benzin (Ungesättigtengeruch), aber kaum stärker.

Das Benzin erfüllt nach der Raffination alle Tests. Mit Naphthal als Stabilisator hat es bereits eine Lagerzeit von 2 Jahren hinter sich.

Durch die Raffination wird ein weiterer wichtiger Vorteil

erzielt der Klopfwert wird beträchtlich verbessert, er steigt von 0,2. 75-80 (Raff.) des Rohbenzins auf 0,2. 84 (Raff.) des raffinierten Benzins.

Das Benzin ist in Kraftwagen auf der Autobahn unweit Berg in längeren Fahrperioden erprobt. Die motorischen Eigenschaften kommen denen des Arals nahe. Der Motorenausbau zeigte nach 8000 km Fahrt einen einwandfreien Befund.

Siedekurve des Benzins.

Siedeb. inn:	30°	
" bis 70°		29 Vol. %
" 100°		63 "
" 150°		82 "
" 180°		94 "
" 200°		100 "

Dichte: 0,724 (unraff.)

" 0,710 (raff.)

Jodzahl: 190 (unraff.)

Anilinpunkt: 36° (raff.)

Das schil.

Das Mittelöl von 300-350° enthält 1/2-2% Sauerstoff, den man, wenn man es wünscht, herausrefinieren kann. Das Dieselöl hat, wie es anfällt folgende Eigenschaften:

Anilinpunkt	18°
Dichte	0,832/15°
S.S.	50-66
Stockpunkt	24°
Viskosität	1,10 E° bei 30°

Siedekurve:		
200° bis 250°		40 Vol. %
" 300°		79 "
" 350°		100 "

Es ist im Dieselmotor geprüf und als einwandfrei befunden.

Der C₄-Anfall besteht aus 15 % Butan und 85 % Butyläthyl. Der Isogenhalt beträgt 62 %. Man wird die C₄-Fraktion zur Herstellung von technischem Isobutan benutzen.

Der C₃-Anfall besteht aus 25 % Propan und 75 % Propylen. Das Propylen läßt sich wie das Äthylen zur Herstellung von Diäthyl sowie Äthyl-Propylbenzol verwenden. Aus dem Propan lassen sich auch leicht Isopropyl herstellen, das im Motor ausgezeichnete motorische Eigenschaften hat. Er ist aber wegen seiner Wasserempfindlichkeit von BLM nicht zugelassen.

Äthylen und Propylen eignen sich bekanntlich außerdem zur Herstellung von zahlreichen chemischen Produkten.

Alkohole im Produktwasser

Das Produktwasser hat neben einer geringen Menge freier Fettsäuren im Mittel 10 Gew.-% Alkohole, hauptsächlich Äthanol.

Sie setzen sich etwa folgendermaßen zusammen:

Acetaldehyd	10 %
Aceton	5 %
Äthanol	75 %
Propanol	20 %
Butanol und höhere Alkohole	10 %

Umwandlung des Anfallbensins in L-Benzin

Aus der Benzinfraction - 100° läßt sich durch Polymerisation über Phosphorsäure ein Benzin mit Endpunkt 160° erzeugen, das ohne Blei 0,278 und mit 0,12 % Blei eine 0,2 (Motormethode) 91 Kub. Zm. weist noch 20 % Olefine auf. 30-40 % der ursprünglichen Fraktion wurden dabei zu hoch polymerisiert, sie siedeten oberhalb 150°. Sie lassen sich aber durch katalytisches Cracken wieder ins Benzinsiedebereich zurückbringen.

Aus der Benzinfraction von 100-200° hat sich bisher weder durch Aromatisierung noch durch katalytisches Cracken auf wirtschaftliche Weise ein gutes L-Benzin erzeugen lassen. Aromatisieren ergibt zwar 45 % Aromaten, aber auch 40 % Verlust (hauptsächlich Gas).

Sicherheitskriterien

Durch Polymerisation des Benzins und Diäthylen mit $AlCl_3$ lassen sich 50-60 % eines hochsiedenden Öls erhalten, das sich als Sicherheitskriterienstoff am Dieselmotor sowohl bei Motor- als bei Fahrversuchen gut bewährt hat.

Es hat folgende Eigenschaften:

Flammpunkt	150-170°
Stoßpunkt	44° C
Spez. Gew. /20°	0,846
Viskosität /20°	10-15 cP

Das restliche 40-50 % Produkt bestehen aus Benzol und Dieselöl im Verhältnis 5:2. Das Benzol hat die 5 %, 50-60 % das Dieselöl 45 %.

Flugmotorenöl

Sowohl aus dem Äthylen als aus dem Propylen lassen sich in einer Ausbeute von 90-95 % hochviskose Öle herstellen, die mit Autodien im Verhältnis 1:2 bis 1:1 gemischt ausgezeichnete Flugmotorenöle ergeben.

Propylenschmieröl mit Gurgyle A (P 16) wurde von der D.V.L. günstig beurteilt und wird zur Zeit für die laufenden Überladerversuche bei der D.V.L. bei E.M.W. (München) und der Erprobungsstelle in Rechlin im Motor gefahren.

Eigenschaften des Propylenschmieröls:

spez. Gewicht /20°	0,860
Viskosität /100	ca. 20 cP
Conradson test	0,02
Mittel Molgew.	ca. 800

Durch Mischen von 35 % Propylenschmieröl und 65 % Gurgyle A erhält man folgendes Flugmotorenöl:

spez. Gewicht /30°	0,866
Viskosität /50	ca. 25 cP
VI	95
Flammpunkt °C	225
Conradson test	0,25

Aus dem Synthesemittelöl lassen sich nach Katalisation mit SO_2 Autoble herstellen. Die Zuzufügungen dieser Öle zu Äthylen- bzw. Propylenschmieröl ergeben um 100 % bessere Laufzeiten im Flugmotor als die von Gurgyle A.



Auszugsweise

Im Zweistufenverfahren lässt es sich in der ersten Stufe auf 18 % Umsatz, in der zweiten Stufe nach vorheriger Entfernung der nur 11 % ungesättigten Kohlenstoffe der Abgabe der ersten Stufe auf einen Gasumsatz von 91 % kommen. Man erhält eine Athylengewinnung 133 g, mit Athylenogewinnung 142 g flüssige Fertigprodukte aus dem Normalkubikmeter Reingas, wenn man die ungesättigten Gase durch Polymerisation in flüssige Treibstoffe überführt.

Versuch im technischen Maßstab

Um das Gasverfahren schon mit Eisenkontakt im großtechnischen Maßstab zu erproben, wurde im Jahre 1940 eine grössere Einheit für 800-1000 t/jahr Leistung ausprobiert. Ein Apparat solcher Grösse ist zwar noch keine technische Einheit, als eine solche wird ein Gas mit 10 000 t/jahr Leistung angesehen, aber es kommt ihr in der Gaseinordnung nahe. Der Ofen war ein sog. Breitbettofen, der die Unterbringung einer grossen Kontaktmenge bei kleinem Strömungswiderstand ermöglicht.

Es ist dies ein liegender Ofen mit breitem aber niedrigem parallel der Ofenachse sich erstreckenden Kontaktbett, das vom Gas senkrecht zur Ofenachse durchstritten wird.

Als Ergebnis stellte sich heraus, dass der Ofen in der ursprünglichen Gestalt noch keine einwandfreien Strömungsverhältnisse aufwies. An einer Stelle war durch Thermoelemente kontrollierbar ein Ausschlag kleiner Temperaturanstieg festzustellen, der auf zu langsame Gasströmung an jener der Stelle, als nur ungenügende Wärmeabfuhr durch das Gas zurückzuführen war. Nach einigen Umdenckungsversuchen wurde dann in der Unterstellung des Kontaktbettes in mehrere voneinander getrennte Parallelschichten ein einfaches Mittel gefunden, die Strömungsverhältnisse einwandfrei zu gestalten.