

F
①

Handwritten signature

Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese
aus CO-H₂-Gemischen

1) Gasumwälzverfahren (Benzinfabrikweise)

Das Gasumwälzverfahren wurde entwickelt, um bei der CO-H₂-Synthese den besonderen Schwierigkeiten des Fahrens mit Eisenkontakten, die einer intensiven Wärmeregulierung bedürfen, Rechnung zu tragen. Bei Temperaturen um von 300° und darüber, die man, falls ein Benzin hoher Klopfestigkeit erzeugt werden soll, einhalten muss, lassen sich die Temperaturen im Röhren- oder Plattenofen nicht mehr beherrschen.

Die Reaktionswärme wird bei der Gasumwälzung nicht durch die Wand, sondern durch das Reaktionsgas abgeführt und an einen vom Kontaktraum getrennten Abhitzkessel abgegeben, der 50°C unter der Reaktionstemperatur und wegen dieses grossen Temperaturunterschieds 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 erhitzenden 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). Er dient zur Entfernung des Wassers durch Herabspülen auf Kühlwassertemperatur und zur Abspaltung der sonst den Kontakt beladenden hochmolekularen Reaktionsprodukte. Das das System endgültig verlassende Gas wird auf etwa -40°C gekühlt, wobei auch das Leichtbenzin und der grösste Teil des Gases gewonnen wird.

Nach der Herausnahme der Kohlensäure wird das Gas einer zweiten, etwa viermal kleineren Stufe zugeführt, um den Gesamt-

umsatz auf 90% und mehr zu steigern.

Kontakte:

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

Das Pressen des Kontaktpulvers bei der Herstellung muss internativem Mitteln erfolgen, da nur so ein homogenes Kontaktkorn erhalten wird, während sonst der Kontakt während des Betriebes zur Schalenbildung neigt.

Arbeitsbedingungen:

Um ein hochklopfestes Benzin 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 ersten Stufe 0,8, in der zweiten 0,6 erhalten. Als Gaszusammensetzung wird man das COH₂-Verhältnis 4:5, wie es im Wassergas vorliegt, oder auch mehr gegen 1:1 heran. Hoher Inertengehalt brenst die Leistung. Es empfiehlt sich deshalb die Gasherstellung mit Sauerstoff. Der Schwefelgehalt soll unter 2 mg S im cbm liegen.

Produkte.

Wertigprodukte.

Verwertbare Gase	30 %	{ Äthylen 8 % Propylen 9 % Elopan 3 % Butylen 8 % (davon 5 % iso) Butan 2 % (Res.)	15 Polymerbenzin
Benzin bis 200°C	47 %	raffin. 44% O.Z./84.44	Autobenzin
Mittelöl 200-350°C	15 %	Getenzahl ca 50	15. Dieselöl
Paraffin >350°C	1-2 %	1 Paraffin
Alkohole im Produktwasser	7 %	(55% Äthanöl 20% Propanol Rest; Butanol, Acetaldehyd, Aceton und Säuren)	7 Alkohole

100 %

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

2990

Raffination des Benzins.

Das Rohbenzin hat 3-4% Sauerstoff und muss raffiniert werden. Die Oktanzahl des Rohbenzins steigt hierbei von 78-79 auf 84 (Research-Methode) mit 50-55 % bis 100° im raffinierten Zustande. Das fertige Benzin hat im Lagerversuch bereits eine Garzeit 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 für verschiedene chemische Zwecke.

Dieselöl:

Das Mittelöl von 200-350°C enthält 1-1/2 % Sauerstoff und lässt sich ohne weitere Verbehandlung als Dieselöl verwenden. Es hat:

Cetanzahl	50
Stockpunkt	26°C.

Ausbeuten:

Beim Fahren in zwei Stufen lässt sich bei einem Gesamtumsatz von 91-92 % flüssiges Fertigprodukt (nach Polymerisation des Gasols) in Höhe von 135 g ohne Äthylengewinnung, in Höhe von 142 g mit Äthylengewinnung, die eine Lindenanlage erfordert, vom Normalkubikmeter Reingas erhalten. Rund 30 % sind davon Benzin, 20 % Dieselöl.

Grossversuch:

Ein Umwälzofen, der ursprünglich für 800-1000 gato Rohprodukt ausgelegt worden war und eine Kontaktschichthöhe von 80 cm hatte, wurde längere Zeit mit dem mit CO gestellten inertreichen Abgas der Butylfabrik bei 325°C gefahren. Der Ofen lief erwartungsgemäß.

Schaumfahrweise:

Sie ist eine Sumpffahrweise mit feinstverteiltem schwebendem 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 bestehen darin, dass jegliche lokale Kontaktüberhitzungen, die zu starker Methanbildung und zur C-Abscheidung führen können, unmöglich gemacht werden und die Vergasung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgeht. Ausserdem wird der Kontakt in seiner einfachsten Form als Staub verwendet und kann ohne Betriebsunterbrechung erneuert werden. Als Sumpf werden die bei der Reaktion entstehenden schwer siedenden Produkte benutzt, in erster Linie das Paraffin.

Die Schaumfahrweise wurde zur Herstellung eines olefinischen Mittelöles entwickelt. In diesem Falle vermehrt sich der Sumpf während desfahrens, während er beim fahren auf Benzol bei 70°C und höher durch Überdestillieren abnimmt und hochsiedendes Produkt wieder zurückgefahren werden muss. Als Druck wird hier wie bei der Gasumwälzung vorzugsweise 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 Sumpf 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 an.

Kontakt und Reaktionsbedingungen:

Als Kontakt eignet sich jeder feinverteilte hochaktive Eisenkontakt, z.B. fein vermahlener reduzierter Fallungs- oder Oxydkontakt. Um Sauerstoffeinwirkung auszuschliessen wird der

Kontakt im Öl vermahlen.

Die Leistung steigt mit dem Druck. Da aber durch bessere Leistung wesentlich an Reaktionsraum gespart wird, bleibt man zur Zeit 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 ergibt sich ein CO:H₂-Verhältnis von 55 : 45 bis 60:40.

Mittelölfahrweise.

Das Ziel der Mittelölfahrweise war ein möglichst hoher Prozentsatz an Olefinen. Gearbeitet wurde bei 240-250°C. Im Rühr-Ofen wurde die Leistung 0,4, im Schaumplattenofen die Leistung 0,2 auf Sumpf berechnet erzielt. In der Produktverteilung lässt sich durch Wahl des Kontaktes ein gewisser Spielraum gewinnen. Bevorzugt wurde folgende Produktverteilung:

Benzin bis 200°C	31 %
Mittelöl 200-350°C	30 %
Paraffin über 350°C	39 %
	100 %
dazu Gasol (C ₅ -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 Hydrierzahl folgenden Olefingehalt:

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

Die Produktmenge verteilt sich ungefähr gleichmässig über die einzelnen Mittelölfractionen.

Durch schonendes Kracken des Paraffins beim 400-420°C wird erhalten:

		<u>Olefingehalt</u>
Benzin < 200°C	15 %	
Mittelöl 200-250°C	115 %	69 %
Mittelöl 250-350°C	55 %	51 %
Rückstand über 350°C	8 %	
Koks	5 %	
Gas	1-2 %	

Vom Paraffin ist nur ein Drittel niedrigmolekular genug, um unmittelbar für die Paraffinoxydation verwendet werden zu können.

Anwendung des Mittelöles als Dieselöl:

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

Benzinfahrweise:

Durch Höhernehmen der Temperatur auf 310°C lässt sich unter Zurückführung des überdestillierten Sumpfes folgendes Produkt erhalten:

Benzin < 200°C	60 %
Mittelöl 200-350°C	30 %
Paraffin	10 %
	<u>100 %</u>
Gasol	6 %
Alkohole	6 %
Vergasung	ca. 5 %

Das so erhaltene Benzin gibt unraffiniert eine Oktanzahl (Research Methode) von 78, raffiniert von 90

Ausbeute:

Infolge der geringen Vergasung kann man hohe Ausbeuten an flüssigen und festen Produkten erzielen. Es lassen sich 160-170 g an diesen pro Normalkubikmeter Reingas leicht erreichen, wozu noch das Gasöl kommt. Es wird erwartet, dass sich in Zukunft Ausbeuten erhalten lassen, die ein etliches über 170g liegen.

gez. Michael

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese

aus CO-H₂-Gemischen.

1) Gasumwälzverfahren.

(Benzinfahrweise)

Das Gasumwälzverfahren wurde entwickelt, um bei der CO-H₂-Synthese den besonderen Schwierigkeiten des Fahrens mit Eisenkontakten, die einer intensiven Wärmeregulierung 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 im Röhren- oder Plattenofen nicht mehr beherrschen.

Die Reaktionswärme wird bei der Gasumwälzung nicht durch die Wand, sondern durch das Reaktionsgas selbst abgeführt und an einen vom Kontaktraum getrennten Abhitzkessel abgegeben, der 50°C unter der Reaktionstemperatur und wegen dieses großen Temperatursprungs 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 erheizenden 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 dreimaliger Umwälzung). Es dient zur Entfernung des Wassers durch Herabkühlen auf Kühlwassertemperatur und zur Abscheidung der sonst den Kontakt beladenden hochmolekularen Reaktionsprodukte. Das das System endgültig verlassende Gas wird auf etwa -40°C gekühlt, wobei auch das Leichtbenzin und der größte Teil des Gasols gewonnen wird.

Nach der Herausnahme der Kohlensäure 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 Benzin bei 8 D° gesintertes Carbonyleisen mit einer geringen Menge Borax. Dieser Kontakt hat keine Neigung zum "Durchgehen". Seine Wärmeleitfähigkeit ist so gut, daß etwaige punktartig auftretende Überhitzungen sofort abgeleitet werden und dadurch überhaupt erst nicht zur Entwicklung kommen. Im Kleinen ist mit diesem Kontakt eine Lebensdauer von 4 1/2 Monaten erzielt worden.

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

Arbeitsbedingungen.

Um ein hochkloppfestes Benzin 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 330°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 Gasmischung wählt man das CO : H₂-Verhältnis 4 : 5, wie es im Wassergas vorliegt, oder auch mehr gegen 1 : 1 heran. Hoher Inertengehalt bremst die Leistung. Es empfiehlt sich deshalb die Gasherstellung mit Sauerstoff. Der Schwefelgehalt soll unter 2 mg S im cbm liegen

Produkte.

Fertigprodukte

oder

Verwertbare Gase	30 %	{ Äthylen 8 % } { Propylen 9 % } { Propan 3 % } { Butylen 8 % (davon ... 7 Isooktan. 5 % iso) } { Butan 2 % }	15 Polymerbenzin 7 Äthylenschmieröl oder 35 Alkylbenzole 8 Propylen "
Benzin bis 200°C	47 %	raffin. 44% O.Z. (Res.)	84..44 Autobenzin
Mittelöl 200-350°C	15 %	Cetenzahl ca. 50	15 Dieselöl
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).

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 Rohbenzins 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.

Dieselöl.

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

J.Z. = 50
Stockpunkt = -28°.

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 Äthylengewinnung, in Höhe von 142 g mit Äthylengewinnung, die eine Linderanlage erfordert, vom Normalkubikmeter Reingas erhalten. Rund 80 % sind davon Benzin, 20 % Dieselöl.

Großverfahren.

Ein Umwälzofen, der ursprünglich für 300-1000 jato Rohprodukt ausgelegt war und eine Kontaktschichthöhe von 80 cm hatte, wurde länger Zeit mit dem mit CO gestelltem inertenreichen Abgas der Äthylfabrik bei 325°C gefahren. Der Ofen lief erwartungsgemäß. Lediglich in einem Punkte zeigte er sich verbesserungsbedürftig. Im Gaskreislauf kamen Querschnittsänderungen und damit Geschwindigkeitsänderungen 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 verteiltem schwebendem Kontakt, wobei es wesentlich ist, daß das Gas in kleinsten Bläschen im Sumpf verteilt wird. Eine solch 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 Methanbildung und zur C-Ausscheidung führen kann, unmöglich gemacht wird und die Vergasung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgeht. Außerdem wird der Kontakt in seiner einfachsten Form als Staub verwendet und kann ohne Betriebsunterbrechung erneuert werden. Als Sumpf werden die bei der Reaktion entstehenden schwersiedenden Produkte benutzt in erster Linie das Paraffin.

Die Schaumfahrweise würde zur Herstellung eines olefinischen Mittelöls entwickelt. In diesem Falle vermehrt sich der Sumpf während des Fahrens, während er beim Fahren auf Benzin bei 300°C und höher durch Überdestillieren abnimmt und hochsiedendes Produkt wieder zurückgefahren werden muss. Als Druck

wird hier wie bei der Gasumwälzung vorzugsweise 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 Sumpf 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 an.

Kontakt und Reaktionsbedingungen.

Als Kontakt eignet sich jeder feinverteilte hochaktive Eisenkontakt z.B. fein vermahlener reduzierter Fällungs- oder Oxydkontakt. Im Sauerstoffeinwirkung anzuschließen 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 Rührföfen wurde die Leistung 0,4, im Schaumplattenofen die Leistung 0,2, auf Sumpf berechnet erzielt. In der Produktverteilung läßt sich durch Wahl des Kontaktes ein gewisser Spielraum gewinnen. Bevorzugt wurde folgende Produktverteilung:

Benzin bis 200°C	31 %
Mittelöl 200-350°C	30 %
Paraffin >350°C	<u>39 %</u>
	100 %
dazu Gasol (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 Hydrierzahl 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 Hydrierzahl errechnen, wurde schon in einem Arbeitsgang aus der Fraktion 230-350°C 60 % des Mittelöls sulfiert.

fiert

Die Geradkettigkeit der einzelnen Fraktionen wurde folgendermassen bestimmt:

200-250°C	69 %
250-300°C	70 %
300-350°C	74 %

Die Produktmenge verteilt sich ungefähr gleichmässig über die einzelnen Mittelölfractionen.

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

		Olefin- gehalt
Benzin bis 200°C	15 %	
Mittelöl 200-250°C	15 %	69 %
" 250-350°C	55 %	51 %
Rückstand 350°C	0 %	
Koks	5 %	
Gas	1-2 %	

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

Anwendung des Mittelöls.

1) Für Waschmittel.

Durch direktes Anlagern von H_2SO_4 an die Olefine des Mittelöls von 230-350°C lassen sich nach den Arbeiten des Hauptlaboratoriums Ludwigshafen Sulfonate herstellen, die als Waschmittel sehr gut beurteilt werden. Das übrigbleibende Neutralöl kann, sofern man es nicht als Dieselöl verwenden will, durch Sulfochlorierung in Mercol oder durch Kondensation mit Benzol und Sulfierung in Arylsulfonat, das ein vorzügliches Waschmittel ist, überführt werden.

Türkischrotöle, Lederöle können durch Sulfieren der ungesättigten Anteile (230-350°C) unter Sulfigieren der gesättigten Anteile erzeugt werden (Hauptlaboratorium).

Außerdem Lederöle durch Oxydation der Mittelölfraction

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

Fettsäuren und Seifen können durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an die Olefine (250-350°C) hergestellt werden. (Reppel-Verfahren).

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

2.) Für Schmieröle und Treibstoffe.

Durch Polymerization mit Aluminiumchlorid kann nach Reinigung mit schwefliger Säure schon aus dem stärker verzweigten Mittelöl der Benzinfahrweise ein allen Testen genügendes Schmieröl von 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 = 114

Viskosität $\eta = 2,0^{\circ}$ bei 100°.

Es genügt allen Testen.

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

Benzinfahrweise.

Durch Höhernehmen der Temperatur auf 510°C läßt sich unter Zurückführung des überdestillierten Sumpfs folgendes Produkt erhalten:

Benzin $\sim 200^{\circ}\text{C}$	60 %
Mittelöl 200-350 $^{\circ}\text{C}$	30 %
Paraffin	<u>10%</u>
	100 %
Gasol	6 %
Alkohol	6 %
Vergasung	ca. 5 %.

Das so erhaltene Benzin gibt unraffiniert eine Oktanzahl (Research-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 in flüssigen und festen Produkten erzielen. Es lassen sich 160 - 170 g an diesen pro Normalkubikmeter Reingas leicht erreichen, wozu noch das Gasol kommt. Es wird erwartet, daß sich in Zukunft Ausbeuten erhalten lassen, die um etliches über 170 g liegen.

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

In 4 1-Gaswälzöfen 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 30 % hergestellt war, ergab nur etwa die Hälfte des Alkoholgehalts gegenüber Leunaer 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 Alkoholgehaltes der Leunaer Produkte. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Michael