

I B 20

Versuche

12. 7. 1942. M/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Referat für die Spartensitzung am 16.7.42

Kohlenwasserstoffsynthese.

Stand der Schaumfahrweise.

Wie schon in früheren Sitzungen mitgeteilt, wurde in den Hochdruckversuchen Ludwigshafen auf Grund der neueren chemischen Zielsetzung der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas eine neue Fahrweise, die sog. Schaumfahrweise, entwickelt. Sie ist eine Sumpffahrweise und hat das Merkmal, daß das Gas in feinsten Verteilung in den Sumpf eingebracht und der Kontakt in höchst aktiver Form verwendet wird.

Die hauptsächlichsten Vorteile einer solchen Fahrweise sind folgende:

- 1) Die Temperaturbeherrschung ist eine absolute.
- 2) Die Apparatur ist von großer Einfachheit.
- 3) Stwa notwendig werdender Kontaktwechsel kann ohne Betriebsunterbrechung durchgeführt werden.
- 4) Kontaktherstellung und -regeneration ist einfach und billig.

(Es folgt jetzt eine kurze Erklärung der Apparatur an Hand eines Lichtbildes.)

Nachdem die Versuche im Kleinen gezeigt hatten, daß keine prinzipiellen Schwierigkeiten zu erwarten waren, wurden nacheinander folgende Ofengrößen gefahren: 30 Ltr., 300 Ltr. und 1,5 cbm. Ein Ofen mit 15 cbm Reaktionsraum steht vor der Fertigstellung.

Die Versuche haben folgendes gezeigt:

Apparative Schwierigkeiten bestehen nicht. Wohl machte anfangs das Umpumpen des kontakthaltigen Sumpfes dadurch Schwierigkeiten, daß Kontakt in die Stopfbüchsen geriet und dort als Schleifmittel wirkte. Durch laufendes Hereinpressen einer geringen Menge Spülöl, als welches, um Verunreinigungen des Sumpfes zu verhüten, eine eigene Mittelfraktion genommen wird, gelang es, diesen Mangel endgültig auszuschalten. An den den Sumpf umstülzenden Zentrifugalpumpen ließen sich nach dreimonatigen Fahren keinerlei Schleifspuren oder Abnützungen durch den Kontakt feststellen.

Im allgemeinen vermehrt sich beim Fahren der Sumpf. Nimmt er ab, so kann entweder wieder nachgefahren werden oder man setzt auf den Ofen einen Rückflusskühler auf.

Als Kontaktausgangsmaterial eignet sich durch vorsichtige Zersetzung erhaltenes Karbonyleisen, Eisenrot aus Eisencarbonyl oder gefülltes Eisen. Nach der Reduktion ist eine Feinvermahlung unter Öl notwendig, um Kornfeinheiten von 1-5 μ zu erreichen. Die Regeneration des Kontaktes erfolgt durch Abreiben an der Luft. Die Lebensdauer

20/15

des Kontaktes scheint viele Monate, vielleicht auch ein Jahr zu sein, sofern Schwefel ferngehalten wird. Er wird in einer Konzentration von 300-400 kg pro cbm Kontaktofen angewandt.

Da beim Fahren wenig Vergasung entsteht, so läßt sich das Gas nach Herausnahme der Kohlensäure wieder im Kreislauf in den Ofen zurückführen und unschwer ein Umsatz von 90 % und mehr erzielen.

Die Gasanalyse eines Gases, das bei etwa 70 %igen Umsatz im geraden Durchgang den Ofen verlassen hat, sieht folgendermaßen aus:

	Zusammensetzung	
	des Frischgases	Endgases
CO ₂	0,2	30,4
C ₂ H ₂ n	0,0	3,0
H ₂	2,5	31,1
CO	53,6	27,8
KW	1,0	3,7
H ₂	2,1	4,0

Es ist bisher im Großen noch nicht mit Gasrückführung gefahren worden. Versuche im Kleinen mit Hintereinanderschalten von zwei Stufen zeigten, daß es nicht schwer ist, einen Gasumsatz von 90 % und mehr zu erreichen. Voraussetzung ist jedoch, daß zwischendurch die Kohlensäure, wenn auch nicht ganz vollständig, herausgenommen wird.

Der 1,5 cbm wurde bisher 120 Tage gefahren. Soweit Unterbrechungen eintraten, waren es freiwillige, um kleine Verbesserungen anzubringen, bis auf eine, wodurch eine kriegsbedingte Schwefelwolle der Kontakt geschädigt wurde. Bei diesen Versuchen wurde Schaumstein, Kontaktkonzentration, Gaszusammensetzung und Synthesetemperatur variiert, um optimale Bedingungen zu finden. Es wurden bei 250° Fahrtemperatur Leistungen von 0,35 kg Produkt pro ltr. Kontaktraum und Tag erreicht, bei 270° solche von 0,45 und mehr. In 10 ltr.-Ofen wurden schon bei 250° Leistungen von 0,5 erzielt. Sie werden sich wahrscheinlich auch im Großen erreichen lassen, wenn es dort gelungen ist, Schaumstein und Ofen noch besser aufeinander abzustimmen, was z. Zt. durch die kriegsbedingten Verhältnisse mit einem größeren Zeitaufwand verknüpft ist.

Produktszusammensetzung.

In der folgenden Tabelle sind die Gramme angegeben, die sich bei einem 90 %igen Umsatz aus einem Gasgemisch CO : H₂ = 5 : 4 bei 250° und 20 at erhalten lassen. Hierbei ist berücksichtigt, daß sich infolge Einbau von Sauerstoff in das Produkt statt der theoretischen Zahl von 208 g eine solche von 212 g pro N cbm Reingas ergibt.

Vergasung (C_2H_4 , C_2H_6)	5 %	(10 g)
Verwertbare Produkte:		
(Sie werden = 100 gesetzt)		
Gasol (C_2 , C_4 , 80 % ungesättigt)	10 %	(18 g)
Alkohole im Produktwasser		
(C_2 neben C_3 und C_4)	5 %	(9 g)
Benzin bis 200°	42 %	(76 g)
Mittelöl 200-350°	26 %	(48 g)
Paraffin >350°	17 %	(31 g)

(Lichtbild: Fließschema).

Olefingehalt.

Der Olefingehalt fällt von den niedrigsiedenden zu den höhersiedenden Anteilen. Während er beim Gasol noch 80 % beträgt, hat er beim Benzin den Wert von 75 - 70 % und beim Mittelöl von 60-55 %. Der Anteil der Alkohole schwankt und liegt bei Benzin und Mittelöl etwa bei 10 %, der der Aldehyde und Ketone etwa bei 5 %.

Verarbeitung auf Alkohole.

Infolge ihres hohen Olefingehaltes lassen sich die Produkte gut nach dem Oxoverfahren in Alkohole umwandeln. So lassen sich aus der enzinfraktion 50 - 100° mit 62 % Ausbeute C_6 - und C_7 -Alkohole, aus der Fraktion 100-150° mit gleich guter Ausbeute C_8 - C_{11} -Alkohole herstellen. Daneben werden in beiden Fällen 20 % höhere Alkohole von etwa C_{20} erhalten. Die Alkohole C_6 bis C_{11} sind auf ihre Verwendungsfähigkeit im Lackfaktor geprüft und als gut befunden worden. Die Veresterung der Alkohole C_8 bis C_{11} mit Adipinsäure ergibt Ester mit einem Stockpunkt von -40°.

Es ist zweckmäßig, das Benzin vor der Oxidierung einer Behandlung über Tonerde bei 250 - 300° zu unterwerfen, um den Sauerstoff zu entfernen. Das nach der Oxidierung verbleibende Restbenzin ergibt mit den nicht verwandten Benzinfraktionen zusammen ein Benzin von einer O.Z. (Res.) von rd. 60.

Auch das Mittelöl läßt sich oxidieren, sofern man es nicht vorzieht, es anderen Verwendungen zuzuführen.

Mittelölverarbeitung.

Das Mittelöl läßt sich als Dieselöl mit einer Cetanzahl von 60 - 70 direkt verwenden.

Zufolge seines hohen Olefingehaltes lassen sich außerdem daraus verschiedenerelei Produkte herstellen.

Aus Aluminiumchlorid lassen sich durch Kondensation Schmieröle in einer Ausbeute von 35-40 % gewinnen, die sich bei einem V.I. von 85 als leichte Komponente für Ringmotoröle verwenden lassen. Der Rest besteht aus 10-15 % Heizöl und rd. 50 % Dieselöl von einer Cetanzahl von 60-70.

Durch Verblasen mit Luft lassen sich mit 100%iger Gewichts-
ausbeute Lederöle gewinnen, die geprüft und als voll brauchbar
befunden wurden.

Durch direktes Sulfieren mit Schwefelsäure lassen sich in
einem Arbeitsgang 40 % zu Sulfonaten (Waschmitteln) verarbeiten,
was durch die Annahme von Schwefelsäure einer Gewichtsansbeute von
60 % am Endprodukt entspricht. Der Rest ist ein Dieselöl von
c.z. 60 - 70. Er kann aber auch mit Benzol zu Igepal NA sulfo-
chloriert werden.

Nach dem Reppeverfahren lassen sich daraus vorläufig 40 %
Fettsäuren gewinnen. Die Arbeiten sind noch im Fluß.

Paraffinverteilung

Das Paraffin läßt sich leicht in einer Ausbeute von 70 %
thermisch zu Kittelöl mit 70 % Olefinen kracken. Daneben fallen
noch 20 % Benzin und 10 % Gas und Verlust an. In dieser Form läßt
sich das Krackmittelöl zu den gleichen Verwendungszwecken wie das
Originalmittelöl verwenden.

Soll das Paraffin zur Oxydation benutzt werden, so empfiehlt
sich eine vorherige Hydrierung, um ein sauerstoff- und olefinfrei-
es Produkt zu erhalten. Das Paraffin wird dabei rein weiß und et-
was höherschmelzend. Es läßt sich dann wie das Fischerparaffin
verwenden.

(Lichtbild der Tabelle der Produktverarbeitung).

gez. Michael