



...sche Zurück zu
Vorzimmer Dr. Dr. Plet

15. März 41 Mi/R

Synthese von Mittelöl und Paraffin
mit Eisenkontakten.

Während man bei der Benzinsynthese mittels Eisenkatalysatoren zur Erzielung einer guten Klopfestigkeit die Arbeitstemperatur oberhalb 300°C wählt, ist es bei der Herstellung von Mittelöl und Paraffin zur Erzielung unverzweigter C-Ketten zweckmäßig, die Synthese bei 250°C oder noch tiefer auszuführen.

Die Rolle des Drucks äussert sich dahin, dass zu geringer Druck eine zu kleine Leistung ergibt, ein hoher Druck aber zu stark sauerstoffhaltigen Produkten führt. Es wurde aus diesen Gründen ein mittlerer Druck und zwar 20 at gewählt.

Im Gegensatz zu den Benzinkontakten, als welche sich robuste Kontakte eignen, ist es zur Herstellung hochsiedender Produkte vorteilhaft, Katalysatoren hoher Aktivität zu nehmen. Hierzu eignen sich sowohl Fällungs- als Oxydationskontakte. Die Fällungskontakte sind wegen der langwierigen Auswaschung umständlicher herzustellen, während die aus Eisenoxypulver geformten Kontakte sehr einfach anzufertigen sind. In der Wirksamkeit beider Katalysatoren besteht kein prinzipieller Unterschied. Ein Alkaligehalt (besonders Kaligehalt) in Höhe von etwa 1 % verschiebt die Siedekurve nach oben.

Im Kleinversuch sind mit solchen Katalysatoren bei 20 atm sowohl im geraden Durchgangssofen von 70 ccm Inhalt, als im Umwälzsofen mit 4 Liter Kontaktraum gute Resultate erzielt und Laufzeiten bis zu vier Monaten erreicht worden.

Die Siedekurve der anfallenden Produkte lässt sich hierbei bis zu einem gewissen Grad beeinflussen und über einen weiteren Bereich verschieben. Es ist möglich, durch kleine Änderungen in den Herstellungsbedingungen entweder auf der einen Seite Paraffin bis zu 50 % des Anfalls oder auf der anderen Seite auch vorwiegend Benzin bis 60 % und mehr des Anfalls herzustellen. Der Mittelölgehalt schwankt in diesen Fällen zwischen 20 und 30 %.

Für die Weiterverarbeitung zu Waschmitteln, bei den es sich in erster Linie darum handelte, möglichst viele Olefine im Mittelölbereich zu erhalten, stellte es sich als notwendig heraus, den Mittelölanfall möglichst groß zu machen, wobei zu beachten ist, daß durch vorsichtiges Cracken des Paraffins sich Mittelölolefine

in brauchbarer Ausbeute gewinnen lassen und so der Primäranfall an Mittelöl stark vermehrt werden kann.

Es ist zweckmässig, ein Gasgemisch mit Kohlenoxydüberschuß anzuwenden, da Kohlenoxyd stärker als Wasserstoff verbraucht wird. Die Leistungen, die man im Tag erhält, sind 0,5-0,6 kg Produkt pro Liter Kontakt.

Produktverteilung:

In 4 Monaten bei 250° laufenden 4 Liter-Umwälzöfen wurden Öle erhalten, die die untenstehende Zusammensetzung aufweisen:

Benzin - 200°	43 %	} 26 %
Mittelöl 200-230°	7 %	
Mittelöl 230-350°	19 %	
Paraffin über 350°	31 %	
	100 %	

Dazu kommen noch Gasöl (C₃, C₄) 4-6 %

Alkohole i. Produktwasser 4-5 %

Andere Öfen hatten wieder folgende Produktzusammensetzung:

Benzin - 200°	30 %	} 25 %
Mittelöl 200-230°	4 %	
Mittelöl 230-350°	21 %	
Paraffin über 350°	45 %	
	100 %	

Dazu Gasöl (C₃, C₄) 4-5 %

Alkohol i. Produktwasser 3-4 %

Die Produkte werden in drei Abstreifern gewonnen, dem Heißabstreifer von 100°, in dem hauptsächlich das Paraffin anfällt, dem Kühlwasserabstreifer von 20°, der in der Hauptsache Benzin und Mittelöl, und den ammoniakgekühlten Abstreifer, der das Leichtbenzin und das Gasöl zurückhält.

Technische Ausführungsform der Mittelölsynthese.

Die Schaumfahrweise.

Während die Gasumwälzung, die sich bei der Benzinsynthese oberhalb 300° gut bewährt hat, im Kleinen auch bei der Mittelölsynthese gute Ergebnisse lieferte und Laufzeiten von mehreren Monaten ergab, stellte es sich beim Übergang in den technischen Maßstab ^{als} zweckmässig heraus eine neue Fahrweise zu entwickeln, die den besonderen Verhältnissen der Mittelölsynthese bei relativ tiefen Temperaturen gerecht wird und erlaubt hochaktive Kontakte anzuwenden.

Da der arbeitende Mittelölkontakt mit flüssigem Paraffin benetzt ist, muß auch in der Gasphase das Reaktionsgas erst einen Flüssigkeitsfilm durchdringen. Es würde versucht, solche Verhältnisse in der Flüssigkeitsphase herzustellen, indem der Kontakt in hochdisperser Form in dieser suspendiert und ebenso das Gas in Form feinsten Bläschen in der Flüssigkeit in einem äußerst feinen Schaum verteilt wurde. Als eine solche Flüssigkeit eignet sich der hochsiedende Anfall der Synthese, in erster Linie das Paraffin.

Auch auf diese Weise erhält man eine fest unmittelbare Nachbarschaft von Gas und Kontakt. Der Kontaktstaub schwimmt in der Flüssigkeit, kann daher auch bei höchster Aktivität sich nicht überhitzen. Im Gegenteil ist es hier erwünscht, den Kontakt in feinsten höchstaktiver Form zu verwenden.

Als Kontakt eignet sich jede aktive hochdisperse Form z.B. Eisenrot aus Eisenkarbonyl, mit Wasserstoff reduziert, oder Eisen durch vorsichtige thermische Zersetzung des Karbonyls erzeugt, um zu weitgehende Agglomerationen zu vermeiden, oder Eisen-Fällungskontakt, gemahlen. Ein solcher Kontakt hält sich lange Zeit schwebend in der Flüssigkeit, und stellt bei einiger Konzentration eine gewaltige aktive Oberfläche dar. Zur Erzeugung höher siedender Produkte empfiehlt es sich, dem Kontakt Alkali, am besten Kali, in Mengen von etwa 1 % zuzusetzen.

a) Rühröfen.

Durch intensive Rührung mit einem Flügelrührer lassen sich leicht die oben geforderten Bedingungen verwirklichen. In einem stehenden zylindrischen Reaktionsgefäß wird unten zentral ein schnell laufender Flügelrührer angebracht. Der schnell laufende Rührer versetzt das durch die Synthese erzeugte schwer verdampfbare unter den Reaktionsbedingungen flüssige Paraffin, in dem der Katalysator dispergiert ist, in Rotation. In der Mitte senkt sich der Flüssigkeitsspiegel so tief, dass die Rührerflügel teils in der Flüssigkeit teils im Gas sich befinden, wodurch eine intensive Mischung von Gas und Flüssigkeit erfolgt. Durch die starke Bewegung der Flüssigkeit bleibt der Kontakt in Schwebelage. Gleichzeitig wird die Reaktionswärme und das an der Wand des Zylinders befindliche Kühlsystem abgegeben. Die erreichte Temperaturgleichheit ist über die ganze Masse der Flüssigkeit hin eine fast absolute.

Die bei der Reaktion gebildeten leichtsiedenden Anteile gehen mit dem Abgas fort, während die schwersiedenden größtenteils im Flüssigkeitssumpf verbleiben und diesen vermehren. Der Überschuss mit dem in ihm enthaltenen Kontakt wird am oberen Ende des Zylinders abgenommen, am einfachsten zusammen mit dem Abgas, und in Heißabscheider abgestreift. Hier läßt man den Kontakt absinken und führt das Konzentrat wieder in den Ofen zurück, bzw. falls der Kontakt in der Wirkung nachgelassen hat, führt man an seiner Stelle frischen ein.

Die Kühlung läßt sich auch durch einen Kaltkreislauf des Sumpfes bewirken.

Hinter dem Heißabscheider folgen wie bei der Benzinsynthese ein wassergekühlter Abscheider und ein Kaltabscheider.

b) Schaumplatten-bezw. Düsenofen.

Statt durch Rührung läßt sich die Gasverteilung auch durch Schaumplatten bzw. Düsen bewerkstelligen. Um das Schwebenbleiben des Kontakts zu unterstützen, kann man noch eine schwache Rührung anbringen oder man führt die untere mit Kontakt angereicherte Flüssigkeit oben wieder in den Ofen ein.

Die Schaumfahweise wurde bis zum Augenblick nur in 2-Ofen ausprobiert. Ihre Erfolge sind aber so überzeugend, dass an dem Gelingen der im 2-3 Wochen startenden halbertechnischen Versuche im 300 l-Ofen nicht gezweifelt wird.

Ergebnisse der Schaumfahweise

Eine lokale Überhitzung ist bei dieser Fahweise völlig ausgeschlossen. Eine Folge hiervon ist, dass die Vergasung bei 250° soweit zurückgeht, dass sich im Kleinversuch nicht feststellen läßt, wie klein sie geworden ist. Bei vorsichtiger Einschätzung wird man sagen können, dass sie unter 5 % wahrscheinlich unter 3 % liegt. Die Menge des anfallenden Produktwassers, das etwa 25 Vol.-% Alkohole enthält, ist im Verhältnis zur Benzinsynthese gering.

Die Produktverteilung zeigt, z.B. folgendes Bild, wobei zu beachten ist, daß sich durch Kontaktwahl die Siedkurve sowohl nach unten als auch nach oben verschieben läßt:

Benzin bis 200°	31 %
Mittelstl 200-250°	30 %
Paraffin > 350	39 %
	<hr/>
	100 %
Dazu Gasol (C ₃ , C ₄)	2-4 %
Alkohole i. Produ	4 %
Vergasung	5 %

Die Leistung bei 20 at und 250° beträgt in Tag 0,2 (d.h. 0,2 t Produkt auf den Kubikmeter Reaktionsraum bei 280° im Tag 0,4) Verglichen mit der Leistung der Gasphase ergibt sich, dass ^{sie} gleiche Größenordnung wie diese hat. Man hat dort die Leistung 0,5 - 0,6 auf den Kontaktraum bezogen. Berücksichtigt man aber bei der Gasumwälzung den gesamten Druckraum, so ergibt sich hier 0,3 gegen 0,2 bzw. 0,4 bei der Schaumphase.

Ausbeuten:

Während man bei der Benzinfahrweise schon in der ersten Stufe einen Umsatz von 80 % erreichen kann, empfiehlt es sich bei der Mittelölfahrweise, um die Leistung zu erhöhen, den Umsatz kleiner zu wählen. In der ersten Stufe wird man einen Umsatz von 50 - 60% in den ersten beiden Stufen mit zwischengeschalteter Kohlendioxidwäsche einen Gesamtumsatz von etwa 80 % erzielen. Das Restgas wird man zwecks besserer Ausnützung zuletzt bei etwas höherer Temperatur zu Ende, d.h. auf über 90 % umsetzen. Wegen der geringeren Gasbildung besonders bei der neuen Mittelölfahrweise, läßt sich, wie sich aus Kleinversuchen ableiten läßt, ein Flüssiganfall von 150 - 170 g auf den Normkubikmeter Reingas berechnet, erreichen.

Produktqualitäten.

Benzin:

Das bei der Mittelölfahrweise anfallende Benzin hat nach der Refraktion, die in einer katalytischen Sauerstoffentfernung über Tonerde bei 380° besteht eine Oktanzahl von 72 (Research) gegenüber einer Oktanzahl 84 (Research) des bei 325° nach der Benzinfahrweise hergestellten Benzins. Der Unterschied rührt von dem überwiegend geradkettigen Bzl des bei höherer Temp. erzeugten Benzins her.

Mittelöl:

Die Olefine des Mittelöls sind die direkten Ausgangsstoffe für Seifen und hochwertige Waschmittel. Ihre Verarbeitung macht es wünschenswert, ihre Konzentration recht hoch zu treiben.

Bestimmt man den Olefingehalt auf Grund der Hydrierzahl und des Molekulargewichts, so findet man einen mit steigendem Molekulargewicht sinkenden Olefingehalt:

Fraktion:

200 - 250°
300 - 350°

Olefingehalt:

70 %
85 %

Die Geradkettigkeit der Fraktion von 300 - 350° wurde zu

75 % ermittelt.

Siedekurve des Mittelöls:

Bei einem Mittelöl, das 29,5% des Gesamtanfalls betrug, wurden gefunden:

Fraktion	200 - 250°	9,6 %	} auf Gesamtanfall berechnet.
"	250 - 300°	9,8 %	
"	300 - 350°	9,9 %	

Die Verteilung über die einzelnen Fraktionen ist also annähernd gleich.

Mittelöl durch Kracken des Paraffins.

Durch vorsichtiges Kracken des Paraffins bei 400 - 420° in flüssiger Phase erhält man folgende Fraktionen:

Benzin bis 200°	15 %	Olefingehalt: ✓
Mittelöl 200-250°	15 %	69 %
Mittelöl 250-350°	55 %	51
Rückstand über 350°	9 %	
Koks	5 %	
Eis	1-2 %	

Paraffin:

Das Paraffin besteht zu etwa 70 % aus Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von 80°, 90° oder mehr. Etwa 1/3 davon besteht aus wechsellagernden Körpern. Das Hartparaffin eignet sich ausgezeichnet als Bohrerwachs. Für die Paraffinhydrierung kommt direkt nur 1/3 des Anfalls, der unter 450° siedet, in Frage.

Anwendung des Mittelöls:

1) Für Waschmittel.

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

Türkschrotöle, Lederöle können durch Sulfieren der ungesättigten Anteile (230-350°) unter Emulgieren der gesättigten Anteile erzeugt werden. (Hauptlabor.)

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

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

2) Für Schmieröle u. Treibstoffe.

Durch Polymerisation mit Aluminiumchlorid kann nach Reinigung mit schwelliger Säure schon aus dem stärker verzweigten Mittelöl der Benzinfahrweise ein allen Festen genügendes Schmieröl von V.J. 105 hergestellt werden. Infolge seiner größeren Geradkettigkeit eignet sich das Mittelöl der Mittelölfahrweise noch besser zur Schmierölerzeugung.

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

gez. Michael