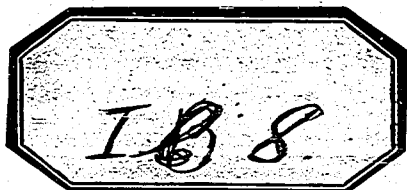


Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese

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.

Die Reaktionswärme wird hierbei nicht durch die Wand, sondern durch das Reaktionsgas selbst abgeführt und an einen Abhitzekeessel abgegeben, der 50°C unter der Reaktionstemperatur und wegen dieses grossen Temperaturprungs verhältnismässig klein gehalten werden kann. Im Reaktionsraum selbst sind keine komplizierten Einbauten erforderlich. Um die Temperaturspanne des sich im Reaktionsraum erhaltenden Gases auf 10°C zu begrenzen, muss das eintretende Frischgas rund hundertmal zwischen Reaktionsraum und Abhitzekeessel umgewälzt werden, bevor es mit 75-80 % Umsatz den Kreislauf verlässt. Ausser diesem Heissekreislauf ist noch ein Kaltkreislauf vorhanden (mit etwa dreimaliger Umwälzung). Er 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 gesintertes Carbylblei mit einer geringen Menge Borax. Dieser Kontakt hat keine Neigung zum „Durchgehen“. Seine Wärmeleitfähigkeit ist so gut, dass etwaige punktuell auftretende Überhitzungen sofort abgeleitet werden. Im Kleinen ist mit diesem Kontakt eine Lebensdauer von 4½ Monaten erzielt worden.

Arbeitsbedingungen.

Um ein hochklopffestes Benzin zu erhalten, empfiehlt es sich, als Arbeitstemperatur 300°C oder mehr zu wählen. Es muss jedoch mit Rücksicht auf den CO-Berfall 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 Gas Mischung wählt man das CO : H₂-Verhältnis 4 : 5, wie es in Wassergas vorliegt, oder auch near gegen 1 : 1 kann. Hoher Inertengehalt bremst die Leistung. Es empfiehlt sich jedoch als Gas vorwiegend 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 % (Butan 2 %	(.....) 15 Polymerbenzin 7 Äthylenschnieöl) oder 35 Alkylbenzole --8 Propylen " " 51 (davon .. 7 Isooctan 5 % iso)
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, Acetalde- hyd, Aceton und Säuren 7 Alkohole
	<u>100 %</u>		

Auf 8,5-12 % der obigen Produkte kommen 18-20 % Verwesung
(Methan und Athan).

Raffination des Benzins.

Das Rohbenzin hat 3-4 % O und muss raffiniert werden. Dies geschieht durch druckloses Überleiten über Tonerde bei 380°C und anschliessend über Granosil bei 200°C. Der Substanzverlust beträgt 5-6 % und die Oktanzahl des Rohbenzins steigt von 78-79 auf 84 (Research-Methode) im raffinierten Zustande. Das fertige Benzin wird mit *p*-Naphthol stabilisiert und hat im Lagerversuch bereits eine Lagerzeit von 2 1/4 Jahren hinter sich.

Die ungesättigten Gase.

lassen sich zu verschiedenen Zwecken verwenden, so die Butylenfraktion zur Herstellung technischen Isooktans, Propylen und Äthylen zur Herstellung von Alkylbenzolen, ausserdem die letzteren zur Herstellung von Flugzeugschmieröl.

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 von Normalkubikmeter Reingas erhalten. 80 % sind davon Benzin, 20 % Dieselöl.

Grossversuch.

Ein Umwälzofen, der ursprünglich für 800-1000 jato Rohprodukt ausgelegt war, wurde längere Zeit mit dem mit CO gestelltem inertenreichen Abgas der Butylfabrik bei 325°C gefahren. Hierbei wurden folgende Erfahrungen gesammelt: Es ist zweckmässig, die Kontaktschicht in mehrere Parallelschichten zu unterteilen. Richtungsänderungen des Gasweges sind da, wo gleichzeitig starke Geschwindigkeitsänderungen auftreten, zu vermeiden, da sonst starke Wirbelungen auftreten, die die gleichmässige Strömung durch das Kontaktbett in Frage stellen.

Schaumfahrweise.

Sie ist eine Sumpffahrweise mit feinst verteiltem schwebenden 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 bestehen darin, dass jegliche lokale Kontaktüberhitzung, die zu starker Methanbildung und zur C-Abscheidung führen kann, unmöglich gemacht wird und die Vergasung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgeht. Als Sumpf werden die bei der Reaktion entstehenden schwersiedenden Produkte benötigt, in erster Linie das Paraffin.

Die Schaumfahrweise wurde zur Herstellung eines olefinischen Mittelöls entwickelt. In diesem Falle vermehrt sich der Sumpf während desfahrens, 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. Um Sauerstoffeinwirkung auszuschliessen wird der Kontakt im Öl vermahlen.

Die Leistung steigt mit dem Druck. Da aber durch bessere Leistung lediglich der Reaktionsraum kleiner 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 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 Arbeitegang aus der Fraktion 250-350°C 60 % des Mittelöls sulfuriert.

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 Baraffins bei 400-420°C wird erhalten:

		Olefin- gehalt
<u>Benzin bis 200°C</u>	15 %	
<u>Mittelöl 200-250°C</u>	15 %	69 %
" 250-350°C	55 %	51 %
<u>Rückstand 350°C</u>	8 %	
Koks	5 %	
Gas	1-2 %	

Vom Paraffin ist nur ein Drittel niedrigmolekular genug um 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 $230-350^\circ C$ 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 Mersol oder durch Kondensation mit Benzol und Sulfierung in Arsulfonat, das ein vorzügliches Waschmittel ist, überführt werden.

Türkischrotöle, Lederöle können durch Sulfieren der ungesättigten Anteile ($230-350^\circ C$) unter Emulgieren der gesättigten Anteile erzeugt werden (Hauptlaboratorium).

Fettsäuren und Seifen können durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an die Olefine ($230-350^\circ C$) hergestellt werden (Reppe-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 Polymerisation mit Aluminiumchlorid kann nach Reinigung mit schwefliger Säure schon aus dem stärker verzweigten 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.

Als Dieselöl hat das Mittelöl, von $200-320^\circ C$ siedend, die Cetanzahl 60. Der Stockpunkt ist $-10^\circ C$ und genügt damit noch nicht. Er 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 Sumpfs folgendes Produkt erhalten:

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

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

gez. Michael.