

INDEX PAGE

1. Sp. Verzei. li. te. st. an der Kohlenwasserstoffsynthese  
cu. CO-H<sub>2</sub>-Gemischen.  
résultat of the hydrocarbon synthesis  
from CO-H<sub>2</sub>-mixtures

Beibl. nos. 143 - 153

Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese  
aus CO-H<sub>2</sub>-Gemischen.

1) Gasumwälzverfahren.  
(Benzinfahrweise)

Das Gasumwälzverfahren wurde entwickelt, um bei der CO-H<sub>2</sub>-Synthese den besonderen Schwierigkeiten desfahrens mit Eisenkontakten, die einer intensiven Wärmeregulierung bedürfen, Rechnung zu tragen. Bei Temperaturen von 300° und darüber, die man, falls ein Benzol 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 Abhitzeessel 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 Abhitzeessel 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 Abhitzeessel 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 Leichtbenzol 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

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 Bensen bei 300° 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 Hochklopfestes Bensen zu erhalten, empfiehlt es sich, als Arbeitstemperatur 300° oder mehr zu wählen. Es muß jedoch mit Rücksicht auf den CO-Zerfall zu Ruß darauf geachtet werden, daß 350° nicht überschritten werden. Als Druck wird 20 at gewählt. Kleinerer Druck ergibt eine geringere Leistung, größerer höheren e-Gehalt. Als Leistung wird in der 1. Stufe 0,8, in der 2. 0,6 erhalten. Als Gasmischung wählt man das CO : H<sub>2</sub>-Verhältnis 4 : 5, wie es in 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 8 mg S im cbm liegen

Produkte.

Fertigprodukte

oder

Verwertbare Gase

30 %

{Äthylen 8 % ..... } 15 Polymerbenzin .... 7 Äthylenschmieröl  
 {Propylen 9 % ..... } oder 35 Alkylbenzole 8 Propylen  
 {Propan 3 % ..... }  
 {Butylen 8 % (davon ... 7 Isooktan  
                   5 % iso)  
 {Butan 2 % ..... }

Benzin bis 200°C

47 %

raffin. 44% O.Z. (Res.) 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% Äthanol  
 {20% Propanol ..... 7 Alkohole  
 {Rest; Butanol, Acetaldehyd,  
           Aceton und Säuren

100 %

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

171  
G1

### 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°. Der Substanzverlust beträgt 5-6 %. Die Oktanzahl des Rohbensins steigt hierbei von 78-79 auf 84 (Research-Methode) mit 50-55 % bis 100° im raffinierten Zustande. Das fertige Benzin wird mit 4-Naphtol stabilisiert und hat im Lagerversuch bereits eine Lagerzeit von 2½ Jahren hinter sich.

### Die ungesättigten Gase

lassen sich zu verschiedenen Zwecken verwenden, so die Butylenfraktion, die 62 % iso-Verbindungen enthält, zur Herstellung technischer Isooktans, Propylen und Äthylen zur Herstellung von Alkyl-Benzolen, ausserdem die letzteren zur Herstellung von Flugzeugschmieröl

### Dieselöl.

Das Mittelöl von 200-350° enthält 1-1½ % Sauerstoff und läßt sich ohne weiteres Vorbehandlung als Dieselöl verwenden. Es hat

G.Z. = 50  
Stockpunkt = -28°.

### Schmieröl aus Mittelöl.

Aus dem Mittelöl läßt sich mit SO<sub>2</sub> 66 % eines Rafinats gewinnen, das sich zu 60 % mit Al Cl<sub>3</sub> zu einem Autoöl vom VI.108 polymerisieren läßt.

### Ausbeuten.

Beim Fahren in 2 Stufen läßt sich bei einem Gesamtumsatz von 91-92 % flüssiges Fertigprodukt (nach Polymerisation

des Gases) in Höhe von 135 g ohne Äthylengewinnung, in Höhe von 142 g mit Äthylengewinnung, die eine Linderanlage erfordert. Von Normalkubikmeter Reingas erhalten. Rund 80 % sind davon Benzin, 20 % Dieselöl.

### Großversuch.

Ein Umwälsofen, der ursprünglich für 800-1000 jato Rohprodukt ausgelegt war und eine Kontaktschichthöhe von 80 cm hatte, wurde längere Zeit mit dem mit CO gestelltem inertem reichen Abgas der Gaskrefabrik 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 Kontaktbetta störten. Die Unterteilung des Kontaktbetta 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 verteilten schwebenden 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 engerige 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 schwer siedenden Produkte benutzt, 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 Gasumwaltung vorzugsweise ein solcher von 20 at angewandt.

Die Schaumerzeugung mittels Ruhung erfolgt in einem stehenden, zylindrischen Gefäß mit einem unweit des Gefabodens 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 läst sich leicht ins Große übertragen. Da der Kontakt im Sumpf mit der Zeit absinkt, mus 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 befurdert. 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 l vermahlen.

Die Leistung steigt mit dem Druck. Da aber durch bessere Leistung lediglich an Reaktionsraum gespart wird, bleibt man z.T. bei 20 at Druck, um die Apparaturkosten niedrig zu halten.

Beim Fähren auf Mittelöl und Paraffin kommt der Temperaturbereich von 200-250°C in Frage, beim Fähren auf Benzin das Temperaturgebiet um 300°C, um gute Oktanzahlen zu erreichen.

Vom Reaktionsgas wird mehr CO als H<sub>2</sub> verbraucht. Es empfiehlt sich ein CO : H<sub>2</sub>-Verhaltis von 55 : 45 bis 60 : 40.

#### Mittelolfahrweise.

Das Ziel der Mittelolfahrweise 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 Röhrenofen wurde die Leistung 0,4, im Schaumplattenofen die Leistung 0,2, auf Stumpf 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 Gasel (O <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> )	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-H<sub>2</sub>-Gemisches umzusetzen und dazwischen die CO<sub>2</sub> 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 250-350°C 60 % des Mittelöls sulfuriert.



fiert.

Die Gerackettigkeit 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 Mittelölfraktionen.

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

Benzin bis 200°C		Olefin- gehalt
Mittelöl 200-250°C	15 %	
" 250-350°C	15 %	69 %
Rückstand 350°C	55 %	51 %
Koks	8 %	
Gas	5 %	
	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 250-350°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 Sulfenchlorierung in Mersol 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 Emulgieren der gesättigten Anteile erzeugt werden (Hauptlaboratorium).

Außerdem <sup>können</sup> Lederöle durch Oxydation der Mittelölfraktionen

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 (230-350°) hergestellt werden (Reppes-Verfahren).

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

8.) Für Schmieröle und Treibstoffe.

Durch Polymerisation mit Aluminiumchlorid kann nach Reinigung mit schwefliger Säure schon aus dem stärker verzweigten Mittelöl der Benzinfraktion ein allen Testen genügendes Schmieröl vom Viskositäts-Index 105 hergestellt werden. Infolge seiner größeren Geradkettigkeit eignet sich das Mittelöl der Mittelölfraktion 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 = 2.0°E bei 100°.

Es genügt allen Testen.

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

Benzinfraktion.

Durch Höhernehmen der Temperatur auf 310° läßt sich unter Zurückführung des überdestillierten Sumpfs folgendes Produkt erhalten:

Benzin $-200^{\circ}\text{C}$	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.

Die Benzinfahrweise ist in einem länger laufenden Versuch noch nicht ausprobiert.

#### Ausbeute.

Infolge der geringen Vergasung kann man hohe Ausbeuten im 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-Gasumwälzröhen 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 50 % hergestellt war, ergab nur etwa die Hälfte des Alkoholgehalts gegenüber Leunser 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 staubförmigem 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 Leunser Produkte. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Michael