

08107

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
Mülheim a.d. Ruhr

①

B E R I C H T

Über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiete des Forschungsauftrages
"Weiterentwicklung der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, insbesondere in Richtung einer direkten Synthese von Isoparaffinen (SS 6132 - 9798 / 42)."

im Dezember 1942.

G e h e i m !

Über die direkte Synthese von Isoparaffinen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Anlässlich von Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Oxyde als Katalysatoren der Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wurde gefunden, dass Katalysatoren auf Basis von Thorium eine Synthese von verzweigten Kohlenwasserstoffen in hervorragender Weise ermöglichen.

Das Verfahren erfordert ein Arbeiten bei erhöhten Drucken, wobei der optimale Druckbereich von der Art des Katalysators bestimmt wird. Die Thoriumkatalysatoren nehmen als Einstoffkatalysatoren eine Sonderstellung ein, weil mit ihrer Hilfe schon bei verhältnismässig niedrigen Drucken (beispielsweise bei 30 at) verzweigte Kohlenwasserstoffe in grösseren Mengen erhalten wurden. Deshalb, und weil auf Grund der bisherigen Arbeiten allein die Thoriumkatalysatoren eine einigermaßen abschliessende Beurteilung zulassen, beschränkt sich der vorliegende erste Bericht auf diese Katalysatoren.

Allgemeines.

Als Ausgangsgas der Synthese wurde i.a. Wassergas mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis 1 : 1 bis 1,2 : 1 verwendet. Ein derartiges Gasgemisch entsprach unter den optimalen Synthesebedingungen dem Verbrauch an den beiden Komponenten.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die als Ausgangsstoffe Dimethyläther und Wasserstoff verwendeten. Diese Versuche, die in der Hauptsache zur Klärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt wurden, sind in dem vorliegenden Bericht nicht enthalten.

Die Durchführung der Synthese erfolgte in kohlenoxydfesten Druckrohren, und zwar zum Teil in mit Kupfer ausgekleideten unlegierten Stahlrohren und zum Teil in nicht ausgekleideten legierten Stahlrohren, wie solchen aus V₂A - oder Sieromalstahl.

Die lichte Weite der Reaktionsrohre betrug i.a. 15 mm, es konnten aber auch Rohre mit einer lichten Weite von 25 mm ohne bemerkenswerte Schädigung des Umsatzes verwertet werden.

Der Gasdurchsatz wurde durch Messung des expandierten Endgases und der aus den Stickstoffwerten errechneten Kontraktion bestimmt. Im allgemeinen wurde (auf Grund von Untersuchungen über den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit) mit einer Endgasmenge von 10 Litern je 28 g Thoriumkatalysator und Stunde gearbeitet. Dies entspricht beispielsweise bei einer 50%-igen Kontraktion 20 Litern Ausgangsgas je 28 g

Katalysator und Stunde. Da das Kontaktvolumen von 28 g Thoriumkatalysator ungefähr 15 cm beträgt, ist die Raumzeitausbeute unter diesen Verhältnissen ungefähr 10 mal grösser als bei der Normaldrucksynthese.

Von den anfallenden Reaktionsprodukten, die aus dem Endgas durch Kühlung bzw. mit A-Kohle entfernt wurden, wurde die Zusammensetzung der Gasolkohlenwasserstoffe stets durch Tieftemperaturdestillation und die der flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Feindestillation (i. a. der hydrierten Produkte) untersucht. Von charakteristischen Versuchen wurden von den einzelnen Fraktionen der flüssigen Kohlenwasserstoffe Brechungsexponent, Dichte, Jod-Rhodanzahl, Anilinpunkt u. a. m. bestimmt. Die anfallenden Behzine wurden ausserdem nach geeigneter Destillation und Einstellung des Dampfdruckes in rohem und hydriertem Zustand mit und ohne Zusatz von Bleitetraäthyl in einem I.G.-Prüfmotor nach der Motor-Methode auf ihre Klopffestigkeit untersucht.

Der Thoriumkatalysator.

Die besten Thoriumkatalysatoren wurden durch Fällung aus Thôriumsalzlösungen, zumeist durch Fällung des basischen Carbonats mit Soda aus Nitratlösungen hergestellt. Der frischgefällte Kontakt wurde i. a. bis zur Alkalifreiheit gewaschen, da geringe Menge an Alkali die Aktivität des Thoriumkatalysators herabsetzen und damit eine Erhöhung der Reaktionstemperatur notwendig machen. Nach dem Waschen wurde der Kontakt zunächst bei 110° getrocknet, dann gekörnt und schliesslich bei 300 bis 400° im Luftstrom gesintert. Dann wurde der Kontakt in die teils schräg und teils senkrecht angeordneten Kontaktrohre gefüllt.

Die Lebensdauer der Thoriumkatalysatoren war unter den Bedingungen der Isosynthese eine sehr grosse. Es konnte monatelang ohne nennenswerte Veränderung der Aktivität der Kontakte gearbeitet werden. Katalysatoren, bei welchen nach langer Betriebsdauer, infolge einer Bildung von Kohlenstoff ein Steigen des inneren Widerstandes beobachtet wurde, konnten durch eine Luftbehandlung bei Synthesetemperatur wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden.

Die Thoriumkatalysatoren sind unempfindlich gegen Schwefelverbindungen. Mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff vorbehandelte Kontakte gaben ebenso wie mit Ammoniumsulfid gefällte normalen Umsatz.

Die Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von den Synthesbedingungen.

Die Art der bei der vorliegenden Synthese anfallenden Reaktionsprodukte kann ausser durch die Zusammensetzung und Herstellungswiese des Katalysators durch die Synthesetemperatur, den Druck, die Aufent-

4

haltesdauer der Gase im Kontaktraum, die Aufarbeitung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in mehreren Stufen, das Material der Reaktionsrohre u.a.m. in weiten Grenzen variiert werden.

Blatt - 1 - der als Anlage beigefügten Tafeln zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur bei einem Druck von 150 at und einer Strömungsgeschwindigkeit der Gase, entsprechend 10 Litern Endgas je 28 g Kontakt und Stunde.

Die Menge der anfallenden Alkohole und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, die bei niedrigen Temperaturen, insbesondere unterhalb 375° vorherrschen, nimmt mit steigender Temperatur schnell ab. Im Gebiet von 375 bis 425° entstehen vorwiegend flüssige, verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge der nebenher anfallenden Naphthene allmählich zu. Ihr Anteil an den flüssigen Produkten ist bei 375° noch nicht beträchtlich, er erreicht aber bei 450 bis 460° 50%. Bei Synthesetemperaturen von 450 bis 500° konnten in den höhersiedenden Fraktionen der anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe auch Aromaten nachgewiesen werden.

Die Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte steigt von weniger als 10% bei 375° auf 50% der Reaktionsprodukte bei 440°. Isobutan ist unter den einzelnen Kohlenwasserstoffen das in grössten Mengen anfallende Produkt. Bei 450 bis 460° bestehen ein Drittel der gesamten Reaktionsprodukte aus diesem Kohlenwasserstoff.

Unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehen nur in völlig untergeordneter Masse. Normalbutan fiel i.a. in Mengen von etwa 10% des Isobutans an (0,5 bis 3% der Gesamtprodukte). Die Menge des Normalpentans betrug nurmehr 1% der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Blatt - 2 - bringt Ausbeuten an Benzin und Gasol beim Arbeiten in einer Stufe unter verschiedenen Versuchsbedingungen, insbesondere bei verschiedenen Drucken und bei Verwendung von verschiedenem Material für die Reaktionsrohre. Mit Ausnahme des letzten Versuches wurden alle bei 450° ausgeführt.

Bei Atmosphärendruck war kein Umsatz festzustellen, bei 6 at ein sehr geringer. Bei 30 at wurden bei 22%-igem Umsatz des Kohlenoxyds 5,1 g C₃ + n-C₄ Kohlenwasserstoffe, 5,4 g iso-C₄ - Kohlenwasserstoffe und 16,1 g flüssige Kohlenwasserstoffe je Ncbm inertfreies Ausgangsgas gebildet. Mit steigendem Druck nahm die Menge der in einem Arbeitsgang anfallenden Produkte zu. Sie erreichte bei 500 at 46,5 g iso-C₄-Kohlenwasserstoffe und 40,5 g Benzin + Öl. Bei Verwendung von V₂A-Rohren waren die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen grösser als bei entsprechenden Drucken bei Verwendung von mit Kupfer ausgekleideten Reaktionsrohren.

Blatt - 3 - bringt den Einfluss des Druckes auf die bei einer Synthese von 450° in einer Stufe erzielten Ausbeuten graphisch. Die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen und an Gasol nehmen mit steigendem Druck und damit zusammenhängend mit dem mit steigender Aufenthaltsdauer der Gase am Kontakt steigenden Kohlenoxydumsatz zu. Dieser kann mit steigenden Drucken erhöht werden, weil die Gefahr einer Kohlenstoffbildung mit steigenden Drucken immer geringer wird.

Bei niedrigen Drucken, beispielsweise 50 bis 100 at, könnte beim Arbeiten in mehreren Stufen ein ähnlicher Umsatz erzielt werden, wie er bei hohen Drucken, beispielsweise bei 300 bis 500 at, in einer Stufe möglich ist. Hieraus ergibt sich, dass die notwendige Kontaktmenge um so geringer ist, je höher der Arbeitsdruck gewählt wird.

Blatt - 4 - bringt eine typische Gasoldestillation eines bei einem Druck von 150 at und einer Temperatur von 450° ausgeführten Versuches. (Th 101 a). Die Hauptfraktion ist das bei - 12° siedende Isobutan, Isobutan, auf dessen Vorhandensein die zwischen -10 und + 5° siedenden Anteile durch Behandlung mit 64%-iger Schwefelsäure stets untersucht wurden, war bei diesem Versuch nicht entstanden.

Blatt - 5 - zeigt das Ergebnis einer zu demselben Versuch (Th 101 a, 150 at, 450°) gehörenden Destillation der flüssigen hydrierten Kohlenwasserstoffe. In Blatt - 6 - sind Brechungsindex, Dichte, Anilinpunkt und spez. Dispersion der bei dieser Destillation angefallenen einzelnen Fraktionen zusammengestellt. Blatt - 7 - bringt das Ergebnis der Untersuchung der bei diesem Versuch entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffe. Der Versuch entspricht dem nach Blatt - 1 - bei 450° erzielten Ergebnis. Er liegt im Gebiet einer stark hervortretenden Naphthenbildung (ca. 43% der flüssigen Kohlenwasserstoffe). Normalparaffine waren nur in ~~einer~~ sehr geringen Menge entstanden. Etwa 1% der flüssigen Kohlenwasserstoffe bestand aus n-Pentan. Dagegen bestanden fast 12% aus dem bei 28° siedenden iso-Pentan. Verhältnismässig grosse Mengen bestanden aus 2 - Methylpentan (13,6%) und wahrscheinlich aus 2,4 - und 2,2-Dimethylpentan. Bei den höheren Fraktionen ergibt sich aus den in Blatt 6 - zusammengestellten Zahlen ein ungefähres Bild der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe.

Blatt - 8 - , - 9 - und - 10 - zeigen analoge Ergebnisse für den bei 150 at und 375° durchgeführten Versuch Th 101 b. Die Produkte dieses Versuches unterscheiden sich von den bei 450° durchgeführten vor allem durch einen wesentlich geringeren Naphthengehalt, und durch einen erhöhten Gehalt an verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. (Vgl. Blatt -1).

Blatt 11 - bringt eine Zusammenstellung einer Reihe von Klopf- festigkeitsmessungen nach der Motor-Methode.

Die starren starrten Bedingungen sind vor dem Gebrauch mit 30% iger Chlorcalciumlösung gewaschen worden. Die Oktanzahlen liegen bei 78 bis 80 und zwar ziemlich unabhängig von den Siedegrenzen (vgl. Versuchs-Nr. 3, 4 und 5). Ein nicht gewaschenes Rehrprodukt ergab eine Oktanzahl von 84,5 (Versuch 13).

Die Proben 8, 9 und 10 wurden vor Bestimmung der Oktanzahlen an einem Nickelkontakt hydriert. Die Oktanzahlen dieser Produkte liegen zwischen 83 und 85,7.

Das bei 150 at und 450° erhaltene und vor der Klopfestigkeitsbestimmung hydrierte Benzin (11) hatte nach Zusatz von 0,08 Vol.-% Bleitetraäthyl die Oktanzahl 95, das bei 150 at und 370° entstandene Benzin (12) 89,6.

Schluss.

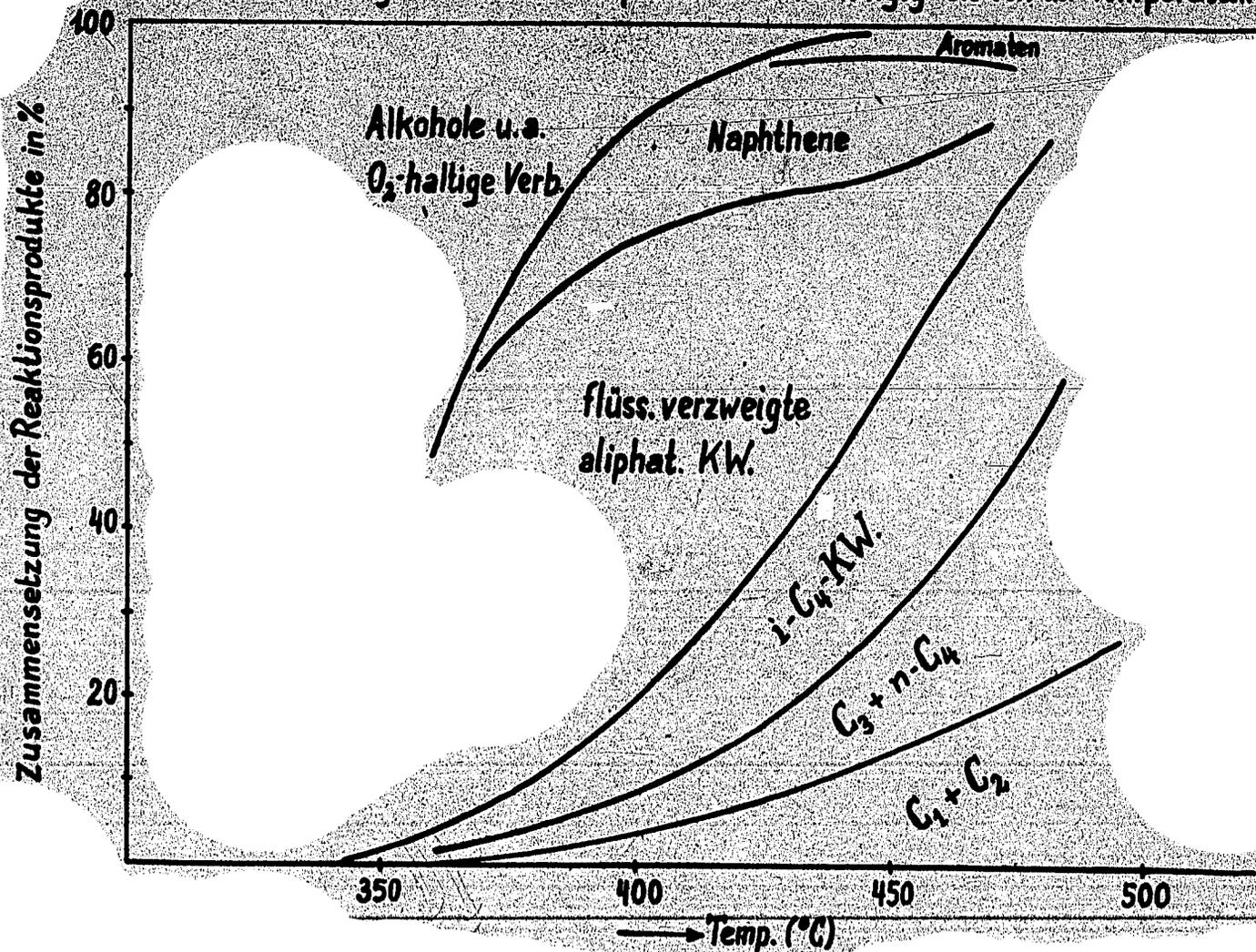
Bei der Isosynthese an Thoriumkatalysatoren konnten beim Arbeiten in einer Stufe an Gasöl, Benzin und Öl bis zu 110 g je Ncbm inertfreies Ausgangsgas erhalten werden. Beim Arbeiten in zwei oder mehreren Stufen dürfte es möglich sein, die Ausbeuten weiter zu erhöhen.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte konnte durch die Wahl der Synthesebedingungen in weiten Grenzen variiert werden. So konnten beispielsweise die Ausbeuten an Isobutan von etwa 5 g je Ncbm, beim Arbeiten auf Höchstaubeuten an flüssigen Produkten, bis auf 50 g je Ncbm, bei Inkaufnahme entsprechend geringerer Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen, gesteigert werden. Bei genauerer Kenntnis des Einflusses der Zusammensetzung des Katalysators wird es möglich sein, in noch erhöhterem Masse die Bildung bestimmter erwünschter Kohlenwasserstoffe zu begünstigen.

Die Oktanzahlen der bei der Synthese anfallenden Benzine betragen nach einer Hydrierung und Zusatz von 0,08 Vol.-% Bleitetraäthyl bis zu 95. Wird das nebenher anfallende Isobutan für die Herstellung von Alkylierungsbenzin verwendet, dann dürfte das Gemisch der beiden Benzine ohne weiteres auf Oktanzahlen von 100 und darüber gebracht werden können.

Isosynthese (150 at)

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur

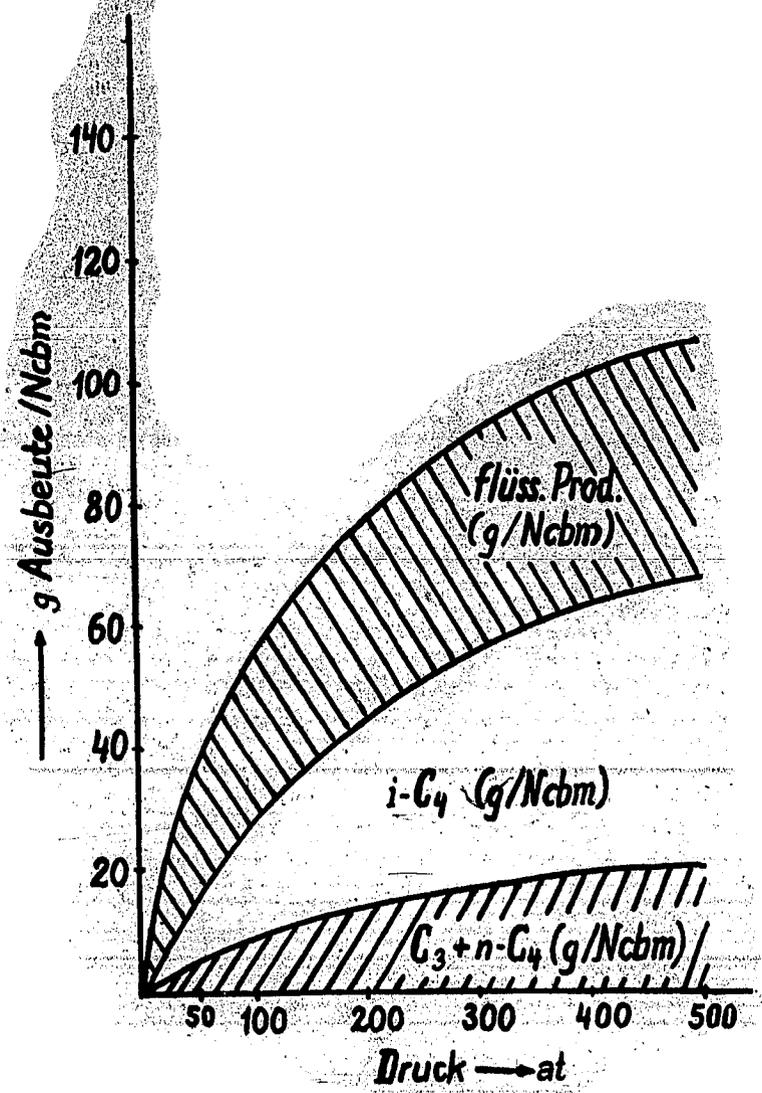


08113
11/12

Ausbeuten an Benzin und Gasol unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

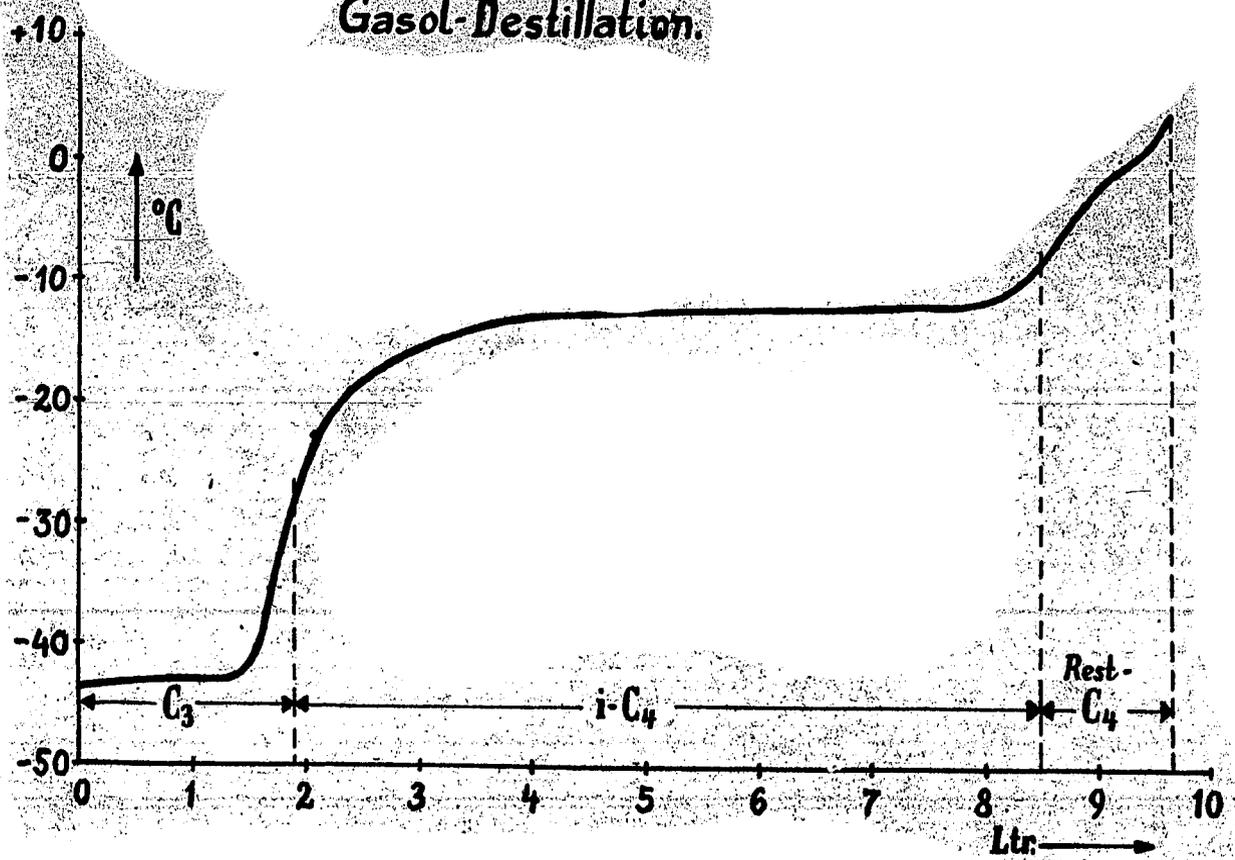
Versuchs- Nr.	Druck at	Temperatur °C	Material des Reaktionsrohres	Ausbeuten in g/Ncbm inertfr. Gas		
				C_3+n-C_4	$i-C_4$	Benzin + Öl
Th 51	0	450	Cu	-	-	-
Th 134	6	450	Cu	-	-	Spuren
Th 151	30	450	Cu	5,1	5,4	16,1
Th 101	150	450	Cu	9,1	30,0	29,7
Th 153	150	450	Cu	11,4	21,7	31,5
Th 143	300	450	Cu	20,4	41,6	37,4
Th 147	500	450	Cu	16,0	46,5	40,5
Th 139	30	450	V ₂ A	10,7	10,7	22,6
Th 154	150	430	V ₂ A	7,2	13,7	56,6

Isosynthese (450°) Einfluss des Druckes auf die Ausbeute in einer Stufe.





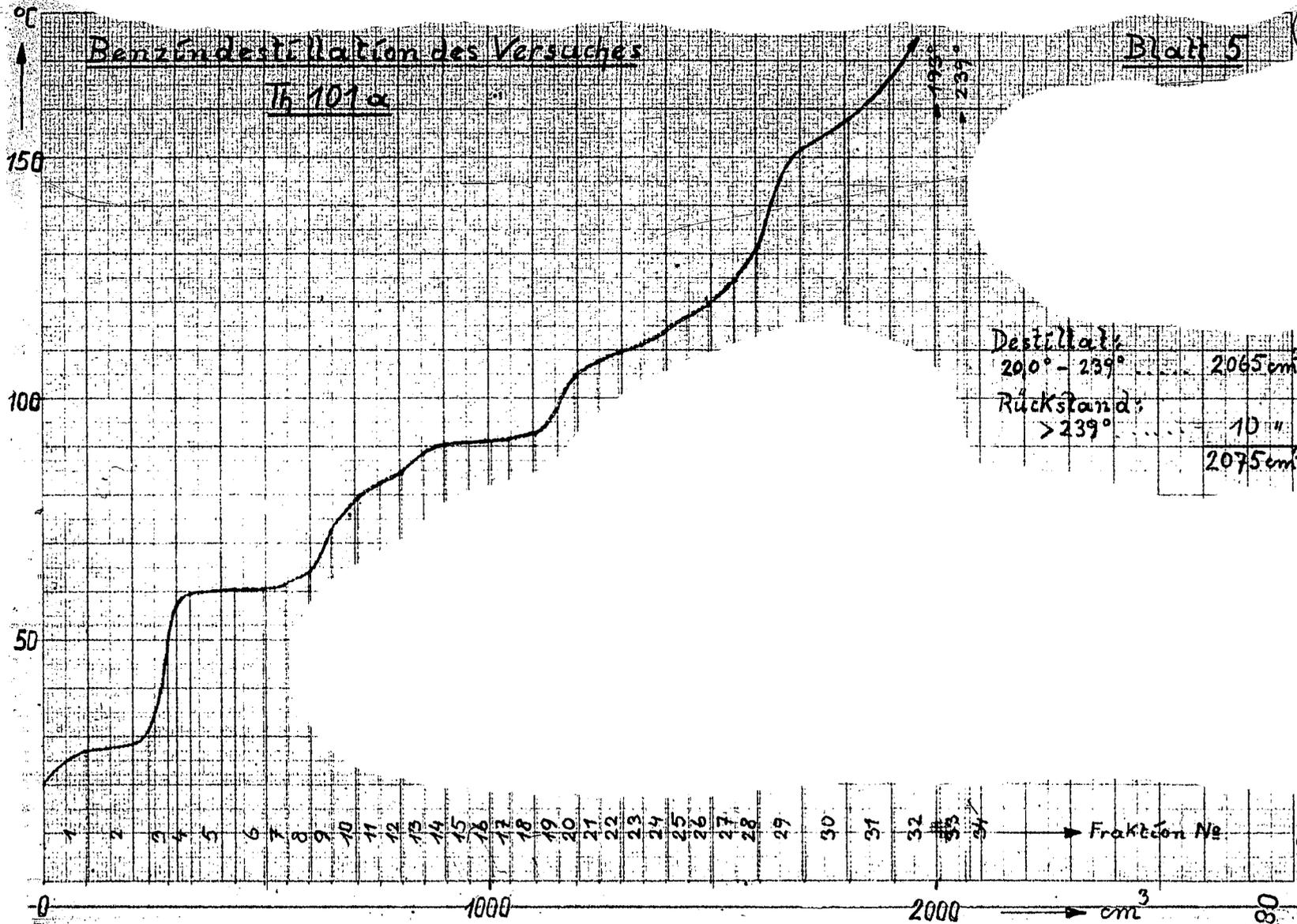
Gasol-Destillation.



Benzindestillation des Versuches

Blatt 5

1b 101 a



Destillat:	200° - 239°	2065 cm³
Rückstand:	> 239°	10 "
		2075 cm³

Blatt 5

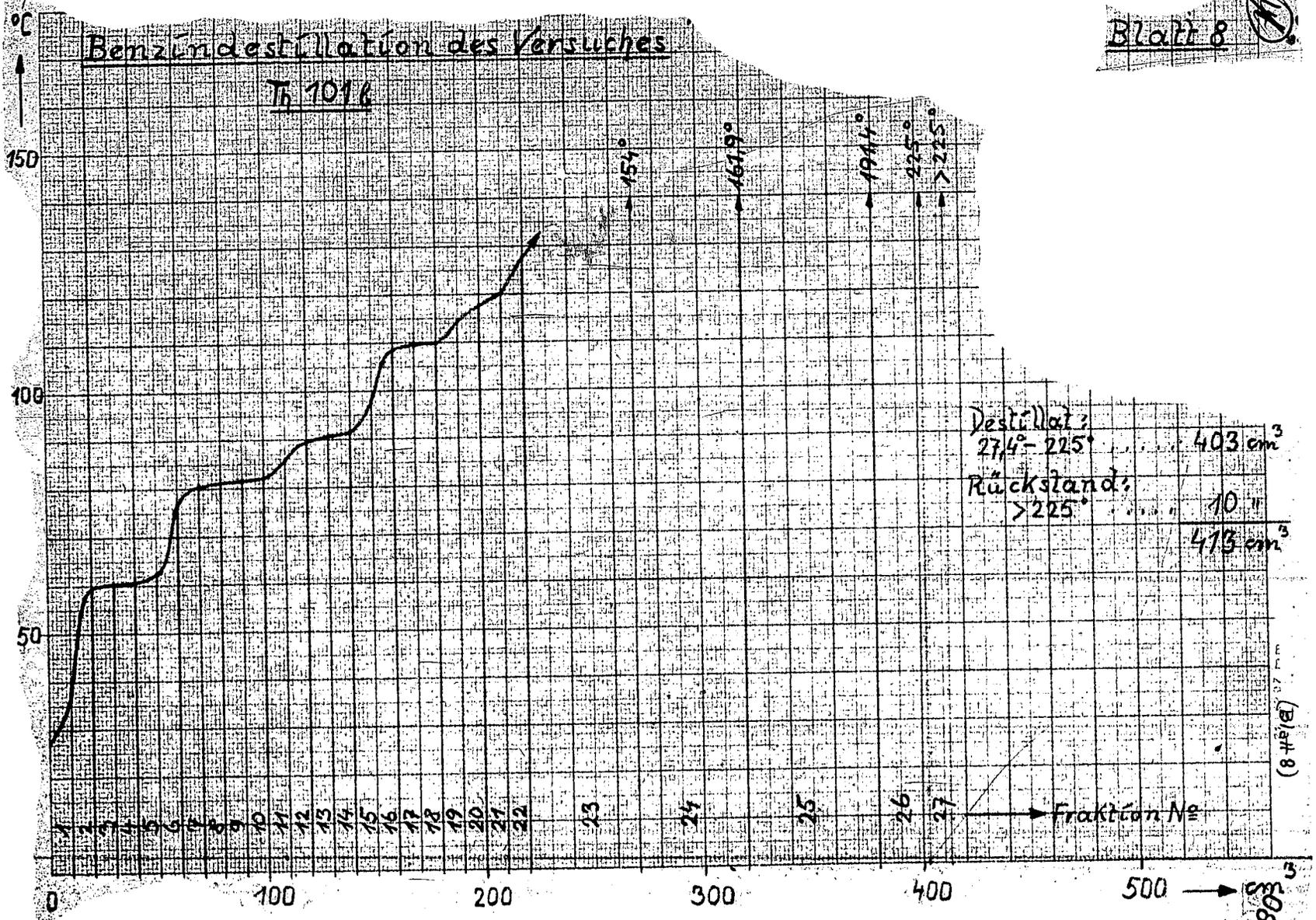
08111

Untersuchung der einzelnen Fraktionen des flüssigen Reaktions-
produktes von Versuch Th 101 a.

Nr.	Sp.	n_D^{20}	d_4^{20}	A.P.	spez. Disp.	ccm
1	20,0-26,9	-	-	-	-	95
2	26,9-30,9	1,3543	-	-	-	140
3	30,9-47,8	1,3580	0,6255	-	-	45
4	50,5-59,4	1,3720	0,6530	-	-	50
5	59,4-60,3	1,3730	0,6556	-	-	100
6	60,3-60,8	1,3730	0,6556	-	-	65
7	60,8-61,4	1,3738	0,6556	-	-	50
8	61,5-65,9	1,3757	0,6600	-	-	50
9	64,2-72,6	1,3849	0,6802	-	-	50
10	72,6-79,0	1,3920	0,6951	58,4	99,6	60
11	77,7-82,2	1,3877	0,6850	68,1	99,7	50
12	82,3-84,5	1,3869	0,6830	71,0	100,0	50
13	84,3-88,4	1,3917	0,6948	65,9	-	50
14	88,6-90,3	1,3979	0,7124	59,8	-	50
15	90,3-90,8	1,4008	0,7210	56,9	-	50
16	90,8-91,0	1,4017	0,7235	56,2	95,4	50
17	91,0-91,4	1,4022	0,7250	55,4	93,1	40
18	91,4-92,7	1,4041	0,7266	53,6	-	60
19	92,7-97,9	1,4078	0,7367	50,4	-	50
20	98,0-104,4	1,4150	0,7500	44,6	-	40
21	104,4-107,6	1,4190	0,7560	44,5	102,0	50
22	107,7-109,5	1,4150	0,7500	50,5	103,7	50
23	109,5-110,9	1,4120	0,7458	55,1	100,2	50
24	110,9-113,2	1,4118	0,7458	56,6	96,9	50
25	113,2-117,0	1,4142	0,7507	55,8	95,9	52
26	117,0-119,5	1,4182	0,7585	52,8	97,8	48
27	119,5-124,3	1,4220	0,7649	50,2	98,3	60
28	124,3-131,3	1,4269	0,7720	47,3	103,1	50
29	142 -152	1,4420	0,7940	36,6	119,1	100
30	152 -158	1,4449	0,7985	34,6	117,2	100
31	158 -167	1,4496	0,8038	30,9	119,7	100
32	167 -193	1,4620	0,8235	20,5	128,5	100
33	193 -239	1,4929	0,8740	1,0	151,8	60
34	239	-	-	-	-	40

Benzindestillation des Versuches

Tb 1016



Destillat:
27.4° - 225° 403 cm³
Rückstand:
>225° 10 "

Fraktion Nr

508120
(Blatt 8)

Untersuchung der einzelnen Fraktionen des flüssigen Reaktions-
produktes von Versuch Th 101 b

Nr.	Sp.	n_d^{20}	d_4^{20}	A.D.	spez. Disp.	com
1	27,4 - 37,7	1,3641	0,6520	-	115,6	10
2	40,0 - 59,3	1,3752	0,6558	-	106,0	10
3	59,3 - 60,5	1,3730	0,6539	-	95,3	10
4	60,5 - 60,7	1,3729	0,6535	-	95,3	10
5	60,7 - 62,1	1,3730	0,6548	-	97,3	10
6	62,1 - 76,7	1,3851	0,6746	55,4	106,9	10
7	76,7 - 80,2	1,3893	0,6819	61,7	104,6	10
8	80,2 - 81,2	1,3849	0,6733	72,1	96,8	10
9	81,2 - 81,3	1,3849	0,6734	72,9	98,9	10
10	81,1 - 82,0	1,3859	0,6738	71,2	98,8	10
11	82,0 - 85,4	1,3900	0,6790	64,5	107,2	10
12	85,4 - 89,8	1,3962	0,6993	58,4	105,4	10
13	89,8 - 90,9	1,3981	0,7119	59,0	101,8	20
14	90,9 - 91,4	1,3992	0,7161	57,9	97,6	10
15	91,4 - 97,3	1,4032	0,7237	52,4	95,6	10
16	97,3 - 108,6	1,4096	0,7345	52,4	98,8	10
17	108,6 - 109,8	1,4046	0,7248	63,7	99,5	10
18	109,8 - 109,9	1,4040	0,7232	65,0	99,6	10,2
19	109,9 - 114,6	1,4067	0,7283	62,0	97,6	10,3
20	114,6 - 117,7	1,4147	0,7446	53,5	99,0	10,0
21	117,7 - 120,0	1,4182	0,7530	51,1	96,8	10
22	120,0 - 128,0	1,4216	0,7617	49,8	96,6	10
23	145,4 - 154,4	1,4290	0,7710	55,2	102,2	50
24	154,4 - 161,9	1,4320	0,7758	52,5	105,7	50
25	161,9 - 191,4	1,4403	0,7906	51,1	108,9	60
26	191,4 - 225,0	1,4620	0,8269	39,6	120,0	23
Rückst. >225		-	-	-	-	10

Unter den flüssigen Reaktionsprodukten des Versuches TM 101 b
identifizierte Kohlenwasserstoffe.

Siedebereich °C	Verbindung	Vol% vom flüssiger Reaktionsprodukt
27,4 - 47,5	unbestimmt ^{+))}	2,8
47,5 - 73,5	2-Methylpentan	10,9
73,5 - 85,3	2,4-Dimethylpentan	12,3
85,3 - 102,5	2-Methylhexan	6,1
	1,3-Dimethylcyclo- pentan	6,1
102,5 - 112	2-, oder 3-fach ver- zweigte Oktane	8,1
112 - 225	unbestimmt	51,3
>225	Rückstand	2,4

+) Die Isopentanfraktion wurde bei dieser Destillation nicht unter den flüssigen Produkten erfasst.

Klopffestigkeit verschiedener bei der Iso-Synthese angefallener Benzine.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	Druck at	Temp. °C	Siedebereich °C	gewaschen m. 30%iger CaCl_2 -Lsg.	Dampfdr.n. Reid	hydriert	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	M.-O.-Z.
1	Th 64	30	500	bis 150	+	0,79	-	-	79,5
2	Th 101 a	150	450	" 150	+	0,54	-	-	78,0
3	Th 101 a	150	450-75	30-150	+	0,45	-	-	80,0
4	Th 101 a	150	450-75	30-165 (Gesamt-Produkt)	+	0,42	-	-	79,5
5	Th 101 a	150	450-75	70-150	+	0,16	-	-	78,8
6	Th 101 b	150	375	bis 150	+	0,75	-	-	79,0
7	Th 159	150	370	bis 150	+	0,71	-	-	80,5
8	Th 64	30	500	" 150	+	0,40	+	-	84,0
9	Th 101 a	150	450	" 150	+	0,53	+	-	85,7
10	Th 159	150	370	" 150	+	0,41	+	-	83,0
11	Th 101 a	150	450	" 150	+	0,53	+	0,08 V.%	95,0
12	Th 159	150	370	" 150	+	0,41	+	0,08 V.%	89,6
13	Th 159	150	370	" 150	-	0,75	-	-	84,5