

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren unter Druck.

II. Mitteilung.

Ergebnisse des Dauerversuches im Laboratorium.

Einleitung:

Die im Bericht vom 23.4.38 mitgeteilten Versuche über die Drucksynthese am Eisenkontakt führten zur Feststellung der optimalen Bedingungen, unter welchen eine Ausbeute von mindestens 100 g je cbm zu erhalten ist. Die Klärung der Frage, wie lange der Kontakt diese hohe Ausbeute liefert, wurde sofort in Angriff genommen, nachdem die experimentellen Voraussetzungen geschaffen waren. Die Ergebnisse des Dauerversuches über die ersten 1200 Betriebsstunden werden im folgenden kurz mitgeteilt. Bei 1230 Betriebsstunden mußte der Versuch abgebrochen werden, weil infolge eines nicht vor auszusehenden Materialschadens am Kompressor der Kontakt mit Luft in Berührung kam, wodurch dieser stark geschädigt wurde.

Versuchsteil.

Herstellung und Formgebung:

Der aus reinem Eisen (ohne Kupferzusatz) bestehende Katalysator wurde aus Drehspanen eines Schmiedeeisenrundstabes durch Auflösen und Füllen mit Soda hergestellt. Um ein möglichst hartes und abriebfestes Korn zu erhalten, mußte die Alkalisierung im Gegensatz zum Cu-haltigen Kontakt vor dem Trocknen vorgenommen werden. Für eine wirksame Alkalisierung ist eine möglichst homogene Verteilung des Alkali im Kontakt unerlässlich. Daher mußte beim Alkalisieren nach dem Trocknen der in harten Stücken anfallende trockne Kontakt vor dem Alkalisieren erst feingepulvert und danach zu Tabletten gepreßt werden. Dieser

umständliche Weg läßt sich auf Grund unserer Versuche dadurch umgehen, daß man die wässrige Lösung des Alkali sofort nach dem Auswaschen in den feuchten Kontakt einrührt. Man erhält so nach dem Trocknen das fertige, abriebfeste Korn.

2. Inbetriebnahme:

Die 80 g Eisen entsprechende Kontaktmenge mit 1-3 mm Korngröße wurde zunächst mit wasserstoffreichem, CO_2 -freiem Synthesegas etwa 100 Stunden angefahren (siehe Patentanmeldung St 57 312 vom 1.4.38) und der so formierte Kontakt im Druckrohr auf 60 ccm Schichtlänge verteilt. Da das Kontaktvolumen 90 ccm, der Reaktionsraum (17 mm $\varnothing$) jedoch 136 ccm beträgt, war der Kontaktraum absichtlich nur zu 66 % angefüllt, um ein Verstopfen des Rohres zu verhindern.

Allgemein wurde festgestellt, daß einer bestimmten Synthesebedingung eine bestimmte Formierung des Kontaktes entspricht. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um gewisse, labile Eisencarbide, die unter den gegebenen Bedingungen mit dem Synthesegas im Synthesegleichgewicht stehen. Mit steigendem Druck und insbesondere steigendem CC-Gehalt im Synthesegas nimmt der als Carbid gebundene Kohlenstoffgehalt des Kontaktes zu. Diese mit Aufkohlung bezeichnete Steigerung des Carbidgehaltes muß, wie unsere Versuche ergeben haben, möglichst langsam erfolgen, da sich sonst freier Kohlenstoff abscheiden kann, der den Kontakt schädigt bzw. die Synthese behindert. (siehe Patentanmeldung St 57 312 vom 1.4.38.).

Zu diesem Zwecke wurde der Kontakt zunächst mit wasserstoffreichem Synthesegas unter allmählicher Druck- und Temperatursteigerung in Betrieb genommen. Nach Erreichen des Synthesegleichgewichtes (223°C ; 10 atü, 33 % Kontraktion) wurde allmählich auf CO-reiches Gas ($3 \text{ CO} : 1,9 \text{ H}_2$) umgestellt; wobei der Druck vorübergehend auf 5 atü gesenkt und langsam wieder gesteigert wurde. Auf diese Weise

1199

konnte eine heftige Aufkohlung unterbunden werden. Zur Erreichung eines guten Gasumsatzes mußte, da CO-reiches Gas höhere Temperaturen erfordert, die Temperatur auf oberhalb 255° erhöht werden.

3. Dauerversuch, Versuchsverlauf.

Die Betriebsdaten des über 1200 Stunden laufenden Dauerversuches sind im K u r v e n b l a t t 1 graphisch wiedergegeben. Der Druck wurde zwischen 10 und 12 atü gehalten. Die Temperatur mußte anfangs schneller, nach 500 Stunden nur noch sehr langsam, nämlich von 270° auf 275° nach 1200 Stunden gesteigert werden. Demnach wurde die 2908-Grenze erst mit 3300 Stunden erreicht werden. Man kann daher mit einer Lebensdauer von bis zu 4000 Stde. rechnen, während der die mittlere Ausbeute mindestens 100 g je Ncbm betragen wird. Infolge der gegenüber dem Kobaltkontakt gut um die Hälfte längeren Laufzeit vermindern sich die Kontaktkosten je Gewichtseinheit Syntheseprodukt, die nur einen Bruchteil des Kobaltkontaktes ausmachen, noch wesentlich. Zudem ist eine Regenerisierung des Eisenkontaktes während der genannten Betriebszeit im Gegensatz zum Kobaltkontakt nicht erforderlich. Viel stärker als die Temperatur beeinflusst die G a s b e l a s t u n g den Umsatz. Als optimale Gasbelastung wurden 22 - 24 Ltr. je Stunde festgestellt, was einer Raumgeschwindigkeit (ccm Synthesegas je ccm Ofenraum je Stunde) von 162 - 177 entspricht. (Vergleichsweise ist die Raumgeschwindigkeit beim Kobaltkontakt bei Normaldruck und Normalbelastung 100 - 110). Der Kontaktofenraumbedarf beträgt somit nur etwa $\frac{2}{3}$ vom Raumbedarf des Kobaltkontaktes, wenn dieser normal belastet wird. Die G a s - K o n t r a k t i o n liegt bei normalem Umsatz zwischen 48 und 50 %, der CO_2 -Gehalt des Endgases bei 57 %. Die G e s a m t a u s b e u t e über 1200 Stunden an flüssigen Produkten beträgt durchschnittlich 102 g je Ncbm Synthesogas, das im Durchschnitt 12 % inerte Gasbestandteile enthält. Von dem zu Kohlenwasserstoffen umgesetzten

Kohlenoxyd werden 72 - 75 % in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt, wie z.B. aus der Umsatzbildung der Tafel 1 hervorgeht. Die Ausbeute an flüssigen Produkten blieb abgesehen von den durch verschiedene Strömungsgeschwindigkeit verursachten Schwankungen über die gesamte Versuchszeit praktisch konstant.

Eigenschaften der Produkte:

Das Verhältnis von Oel zu Benzin verschiebt sich, wie aus dem K u r v e n b l a t t 2 hervorgeht, mit dem Betriebsalter nach der Benzinseite. So beträgt der bis 190° siedende Benzinanteil an den Gesamtprodukten von der 100. - 300. Stunde 62,5 %, von der 300. - 450. Stunde 64,5 % und von der 800. - 1200. Stunde 69,5 %.

Das m o t o r i s c h e V e r h ä l t e n einer Benzinfraktion (100.-300. Betriebsstunde) und deren sonstigen Eigenschaften gehen aus folgender Tafel hervor:

Dichte bei 20°	= 0,6813
Brechungsindex bei 25°	= 1,3931
Olefingehalt	= 56 %
Oktanzahl	= 64

Siedeanalyse: (angewandt 100 ccm)

	°C	ccm
Siedebeginn	38	
	40	2
	50	5
	60	15
	70	26
	80	37
	90	45
	100	52
	120	64
	140	75
	160	87
	180	94
	190	96
	196	98

Erwartungsgemäß nimmt die Klopffestigkeit mit niedrigerem Siedeendpunkt zu. Eine bis 150° siedende Fraktion aus derselben Betriebszeit, die 58 % des Gesamtproduktes ausmacht, ergibt bereits 70 Oktanzahlen, gegenüber 60 bei der entsprechenden Kobalt-Synthesefraktion.

Die F a r b e des hochsiedenden Anteils der Gesamtprodukte ist zunächst gelb, schwach blau fluoreszierend. Sie verändert sich beim stehen am Licht bald nach braun. Die bis 150° siedende Fraktion ist farblos, von 160° an gehen blaugrüngelb gefärbte Anteile mit über, die sich auch beim Lagern nicht verändern. Über die Lagerbeständigkeit des Benzins können quantitative Angaben infolge zu kurzer Beobachtungszeit noch nicht gemacht werden. Sie scheint nach den bisherigen Beobachtungen genügend hoch zu sein. Der Harzbildnertest einer bis 150° siedenden Fraktion ergab 4,9 mg. auf 100 ccm.

5. Folgerungen:

Nach den bisherigen Ergebnissen des Dauerversuches muß angenommen werden, daß die Ausbeute an flüssigen Produkten bis zu etwa 2000 Betriebsstunden und darüber die 100 g-Grenze nicht unterschreitet. Der Benzinsanteil von rund 65 Vol. % ist höher als beim Kobaltkontakt unter Normaldruck. Die bedeutend höhere Klopffestigkeit beim Eisenprodukt läßt wesentliche Ersparnisse an Benzol und Alkohol für die Herstellung des fertigen Treibstoffes erwarten. Nach überschlagsmäßiger Berechnung ist ein Kilogramm Synthesegesamtprodukt bei der Drucksynthese am Eisenkontakt mit etwa einem Drittel der Katalysatorkosten gegenüber dem Kobaltkontakt zu belasten. Inwieweit die Vorteile der Eisen-Drucksynthese (billiger Kontakt, mehr Benzin, höhere Oktanzahl, mehr Gasol) die höheren Kosten für die Druckerzeugung und Kontaktofenanlage überwiegen, bedarf einer genauen Berechnung, für welche ein Teil der Unterlagen erst durch Betriebserfahrungen im halbtechnischen Maßstab gewonnen werden kann.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Ergebnisse der Drucksynthese am reinen Eisen-

katalysator im Dauerbetrieb werden kurz mitgeteilt:

1. Die A l k a l i s i e r u n g und F o r m u n g des reinen (kupferfreien) Eisenkatalysators wurde vereinfacht.
2. Die für die I n b e t r i e b n a h m e unter Druck mit kohlenoxydreichem Gas erforderlichen Bedingungen wurden festgelegt.
3. Der V e r s u c h s v e r l a u f im Dauerbetrieb wurde beschrieben.
4. Für das kohlenoxydreiche Gas ($300 : 2H_2$) liegt die Syn-thesetemperatur zwischen 255 und etwa 300° . Die für die Aufrechterhaltung des vollen Umsatzes erforderliche Temperatursteigerung beträgt weniger als $1^\circ C$ je 100 Stdn., woraus auf eine lange Laufzeit geschlossen werden kann.
5. Die G a s b e l a s t u n g ist von großem Einfluß auf den Umsatz. Die optimale Raumgeschwindigkeit liegt bei 170 (ccm Gas je ccm Kontaktraum je Stunde).
6. Die A u s b e u t e an flüssigen Produkten lag von der 700. bis 1200. Betriebsstunde oberhalb 100 g je Ncbm. Die Durchschnittsausbeute über die ersten 1200 Stunden beträgt 102 g je Ncbm.
7. Der B e n z i n a n t e i l am Gesamtprodukt steigt mit der Betriebsdauer von 62,5 auf 69,5 Volumprozent bei 1000 g je Ncbm.
8. Die K l o p f f e s t i g k e i t einer bis 190° siedenden Benzinfraktion liegt bei 64 Oktanzahlen, sie erhöht sich bei einer Fraktion mit 150° Siedepunkt auf 70 Oktanzahlen.

1203

T a f e l 1 zu Seite 4.

Umsatzbilanz: (Bei 500 Betriebsstunden, 20 Ltr./Stde.,
Raumgeschwindigkeit 148).

	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C ₂	N ₂
Synthesegas %	4,0	0,0	0,0	54,4	33,2	4,1	---	4,0
Endgas %	58,5	3,6	0,0	7,9	5,8	16,9	1,37	8,2
Bezogen auf das Synthesegas bei 50 % Kontraktion	29,3	1,8	0,0	4,0	2,9	8,5		4,1

Neu gebildet

25,3 1,8

4,4

Verbraucht

50,4 30,6

Der CO-Verbrauch von 50,4 % verteilt sich auf:

CH₂ 25,1 % entsprechend 156 g / Ncbm
CO₂ 25,3 %
H₂O 0,0 %

Gefunden:

g je Ncbm

Paraffin rd.

5,0

Cel

53,0

Benzin

62,0

Gasol

16,0

136,0

156,0

Berechnet (CH₂):

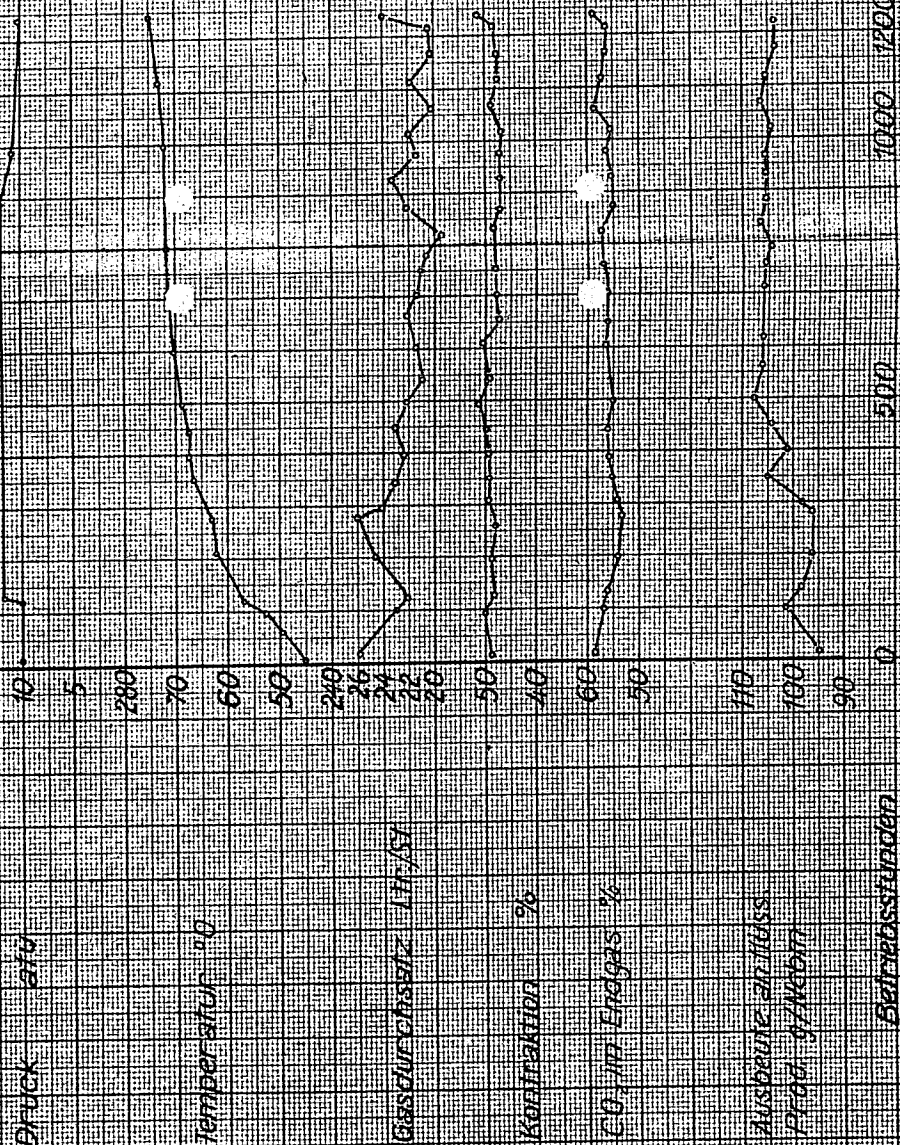
Methan

20,0 g

Verflüssigungsgrad $\frac{115}{156} = 73,8 \%$

Kurvenblatt I Bericht Dr. Ko. Nr. 19

Drucksynthese am Eisenkonkret



Kurvenblatt 2, Bericht Dr. K. Nr. 79

Einfluß der Betriebsdauer auf das
Siedeverhalten der Gesamtprodukte

von 100 bis 300 Betriebsstunden

300 l 450 l
5 l 800 l 1200 l

Volumen % überdestilliert

Temperatur °C

20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300

