

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren

V. Mitteilung

Ergebnisse der Mitteldrucksynthese im Dauerbetrieb der ersten vier Monate.

Im Anschluss an den in der 4. Mitteilung beschriebenen halbertechnischen Vorversuch wurde der folgende Dauerversuch in derselben halbertechnischen Apparatur mit dem Ziel der Feststellung der Lebensdauer des Katalysators in Angriff genommen. Zu diesem Zwecke erwiesen sich auf Grund der Ergebnisse des genannten Vorversuches besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Inbetriebnahme zur Vermeidung der Kohlenstoffabscheidung als erforderlich. Dank dieser Vorsichtsmaßnahmen gelang es, den Kontakt ohne Verstopfung durch Kohlenstoffabscheidung vier Monate lang zu betreiben. Erst gegen Ende dieser Betriebszeit bildete sich allmählich ein Widerstand im Ofen heraus, der aber eindeutig auf Ansammlung von Kontaktparaffin zurückzuführen war und daher durch Extraktion des im Ofen belassenen Kontaktes wieder restlos beseitigt werden konnte. Während der gesamten Betriebszeit wurden 5800 m³ Synthesegas mit einem mittleren Gehalt von 54,5 % CO + 34,5 % H₂ bei einer mittleren Temperatur von 257°C (47 atü Dampfdruck) mit einer mittleren Raumgeschwindigkeit von stündlich 130 Ltr. Gas je Liter Kontaktraum über den 11 kg Eisen enthaltenden Katalysator geleitet, wobei eine Durchschnittsausbeute von 108,4 g flüssige und feste und 37,1 g Gasolkohlenwasserstoffe, zusammen 145,5 g je Norm Reingas erhalten wurde.

Versuchsanordnung:

Als Katalysator wurde ein mit Soda aus Schmiedeeisen-III-nitrat in 20 Chargen gefällter, normal alkalisierter Kontakt

von der Korngrösse 1 - 3 mm verwendet (K 158/164). Der aus 19 Röhren (17 mm Durchmesser) bestehende Kontaktraum wurde in der ganzen Höhe (350 cm) mit Kontakt gefüllt. Zur Vermeidung der Verstopfung durch abgeschiedenen Kohlenstoff, die erfahrungsgemäss immer auf der Gaseintrittseite erfolgt, wurden die Kontaktröhre von oben 30 cm tief mit Kupferdrahtnetzröhrchen ausgekleidet. Das eingefüllte Katalysatorvolumen betrug 16 Ltr., entsprechend 17 kg Katalysator bzw. 11 kg Fe. Das Synthesegas wurde durch Mischen von feingereinigtem Synthesegas mit Kohlenoxyd aus Druckflaschen hergestellt. Um ein einwandfreies Arbeiten des Kompressors zu gewährleisten, wurde das Mischgas in Türmen mit Silicagelkörnern getrocknet. Hieran schloss sich vor und hinter dem Kompressor je eine Aktivkohlereinigung. Die Zufuhr der Heizwärme bzw. Ableitung der Reaktionswärme erfolgte wie im früheren Versuch durch Wasser, das die Kontaktröhre von aussen befüllte und durch Thermosyphonwirkung über einen Dampfsammler und ein Fallrohr dem Ofen im Kreislauf wieder zugeführt wurde.

Inbetriebnahme (Formierung) des Katalysators.

Um die gefährliche Kohlenstoffabscheidung auf jeden Fall zu verhindern, wurde der Katalysator unter äusserster Vorsicht in Betrieb genommen. Während im bereits mitgeteilten Vorversuch die Formierung unter Normaldruck mit CO-reichem Gas (bei 250°) nur 20 Stunden lang erfolgte und nach dem Umstellen auf den vollen Synthesedruck (10 atü) Temperatur und Gasdurchsatz innerhalb nur 12 weiteren Stunden auf volle Leistung (250°G, 2,5 m³/Std. Synthesegas) eingestellt wurden, liessen wir bei diesem Versuch die Formierung bei Normaldruck (245°G) über 90 Stunden laufen, begannen mit der Drucksynthese zunächst mit 2,5 atü bei 155° und nur 500 Ltr./Std. Synthesegas und steigerten die Bedingungen erst innerhalb weiterer 110 Stunden auf 9 atü, 240° und 2000 Ltr./Std. Gasdurchsatz. Nur dadurch wurde eine heftige Kohlungreaktion oder gar Abscheidung von freiem Kohlenstoff vermieden, was durch Gasanalysen laufend überwacht werden konnte.

Syntheseverlauf:

Während der ganzen Versuchsdauer wurden die Bedingungen für eine optimale Leistung eingehalten, d.h. die Bedingungen wurden so eingestellt, dass bei einem wirtschaftlich erscheinenden Gasdurchsatz (Raumgeschwindigkeit 130 gegenüber 70 - 80 beim Kobaltkatalysator im 2-stufigen Grossbetrieb) sowie einer guten Kohlenoxydausnutzung von 91 % ein möglichst hoher Verflüssigungsgrad erzielt und die Methanbildung niedriggehalten wurde. Bekanntlich besteht eine gesetzmässige Beziehung zwischen Gasbelastung und Synthesetemperatur. Danach muss z.B. zur Aufrechterhaltung eines bestimmten CO-Umsatzes die Synthesetemperatur um 15° erhöht werden, wenn die Gasbelastung verdoppelt werden soll. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so steigt zwar der CO-Umsatz bis annähernd 100%, in der Hauptsache jedoch nur zugunsten der Methanbildung. Umgekehrt sinkt beim Unterschreiten der zu einem bestimmten Gasdurchsatz gehörigen Synthesetemperatur die CO-Ausnutzung wesentlich unter 90 % und wird damit unwirtschaftlich.

Aus dieser bereits im Kleinversuch erworbenen Erkenntnis wurde während der ganzen Versuchsdauer vom 90 %-igen CO-Umsatz nicht wesentlich abgewichen. Die wichtigsten Betriebsdaten sind im Kurvenblatt 1 wiedergegeben. Der enge Zusammenhang zwischen Temperatur und Gasdurchsatz geht aus deren Kurvenverlauf deutlich hervor.

Die Synthesetemperatur lag anfangs bei verhältnismässig geringem Durchsatz (Raumgeschwindigkeit 116) und Umsatz bei 240° und wurde nach 13 Betriebstagen unter gleichzeitiger Erhöhung des Durchsatzes (Raumgeschwindigkeit 158) auf 254° heraufgesetzt. Diese Temperatur wurde dann in einer längeren Betriebsperiode bis zum 72. Betriebstag eingehalten, lediglich unterbrochen vom 44. bis 47. Betriebstag durch einen kurzen Belastungsversuch mit der Raumgeschwindigkeit 192 und der entsprechenden Temperatur von 262,8°. Vom 73. Betriebstag an musste die Temperatur infolge einer leichten allmählichen Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (von 128 auf 160) und infolge geringer Ermüdung des Katalysators allmählich bis 267° bei 106 Betriebstagen gesteigert werden. Während dieser Zeit war der Synthesedruck durch-

schnittlich auf 11 atü eingestellt gewesen. Durch Erhöhung des Druckes auf 13 bis 14 atü vom 106. Betriebstag an wurde dann eine Temperatursenkung auf 257° ermöglicht.

Da die genaue Erfassung der Ausbeute an flüssigen Produkten und Gasol infolge der bereits in der 4. Mitteilung erwähnten Schwierigkeiten einigen Schwankungen unterlag, geben wir in der Tafel 1 die Mittelwerte einzelner kürzerer Betriebsperioden wieder. Danach liegen die Ausbeuten an Gesamtprodukten (flüssige und Gasol) zwischen 135 und 156,8 g je Norm Reingas ($\text{CO} + \text{H}_2$), wobei die flüssigen Produkte 102 bis 111, die Gasolkohlenwasserstoffe 31 bis 47 g ausmachen. Erwartungsgemäss wurden bei dem hohen CO-Umsatz (14. - 43. Betriebstag) von 93,6 bis 94 % nicht mehr flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet als beim normalen CO-Umsatz von 90 - 90,9 % (44. - 64. Betriebstag).

Die vom 44. bis zum 47. Betriebstag durchgeführte Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf 192 hatte, wie erwartet, eine besonders hohe Ausbeute an Gasol von 47 g zur Folge, ohne dass dabei die flüssigen Produkte zurückgingen. Demnach erscheint besonders im Hinblick auf die Erzeugung von leichtsiedenden und Gasolkohlenwasserstoffen die Anwendung derartig hoher Raumgeschwindigkeiten günstig. Inwieweit man unter diesen Bedingungen mit einer schnelleren Alterung des Katalysators rechnen muss, konnten wir bei dem vorliegenden Versuch nicht untersuchen, da das von auswärts bezogene Kohlenoxyd für die Mischgasherstellung nicht in dem für den Belastungsversuch erforderlichen Masse nachgeliefert werden konnte.

Mit fortschreitender Betriebsdauer machte sich vom 65. Betriebstag an eine allmähliche Abnahme der Ausbeuten besonders an Flüssigprodukten bemerkbar, verbunden mit einer Zunahme der aus den Gasanalysen berechneten Methan-Äthanbildung. Immerhin wurden zwischen 106 und 115 Tagen durchschnittlich noch 102 g je Norm Reingas an flüssigen Produkten erhalten, die nach Anwendung von höherem Synthesedruck (14 atü) sogar auf 105,5 g gesteigert werden konnten. Da sich aber bereits vom 88. Betriebstag an der Kontaktraum zusehends mit Paraffin verstopfte, so dass der Druckabfall im Ofen zuletzt 3 at erreichte, wurde der Versuch auch zum Zwecke der Extraktion des Paraffins am 115. Betriebstag abgestellt.

Extraktion des Katalysators.

Die Extraktion des Katalysators wurde versuchsweise im Ofen vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 40 Ltr. Kogasin (Sp. 190 - 270°) bei 180° und anschliessend 35 Ltr. Schwerbenzin (Sp. 160 - 190°) bei 135° in kleinen Mengen zu je 5 Ltr. von oben durch den Kontaktraum gepresst. Auf diese Weise konnte der Katalysator, ohne dass er aus dem Ofen entfernt zu werden brauchte, praktisch paraffinfrei extrahiert werden. Insgesamt wurden dem Kontakt 7,5 kg Paraffin entzogen, entsprechend 1,4 g je Norm Synthesegas. Nach dem Entfernen des Katalysator noch benetzenden Schwerbenzins durch Spülen mit Gas in der Wärme zeigte der Ofen auch gegen höchsten Gasdurchsatz keinen Widerstand mehr.

Die Verstopfung des Ofens war danach in der Hauptsache durch Paraffin verursacht gewesen. Trotzdem deutet die gesondert vorgenommene Extraktion der obersten Kontaktschicht auch auf eine, wenn auch geringe Kohlenstoffabscheidung hin. Diese oberste, ca. 30 cm lange Kontaktschicht konnte, da sie im Drahtnetzröhrchen eingebettet war, aus dem Ofen durch Herausziehen entfernt werden. Stellenweise waren die Kontaktkörner besonders nach der Achse zu einer kompakten, bohrkernartigen Säule verbacken. Durch erschöpfende Extraktion zerfielen diese Säulen von selbst in unveränderte Körner (86 %) und tief-schwarzen Staub (14 %), der mit 27 % einen grösseren Glühverlust aufwies als die Körner mit 8 % Glühverlust. Betrachtet man diese 8 % Glühverlust als ausschliesslich vom carbidartig gebundenen Kohlenstoff herrührend, so müsste der Staub 19 % freien Kohlenstoff enthalten haben. Auf die gesamte Kontaktmasse der oberen 30 cm Schicht bezogen, beträgt der freie Kohlenstoff somit 2,6 %. Eine gewisse Kohlenstoffabscheidung scheint auch an den inneren Flächen des Ofens selbst stattzufinden, denn diese waren mit einer festen, hauchdünnen graphitartigen Haut überzogen.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Syntheseprodukte.

Die flüssige Fraktion der Gesamtprodukte zeichnet sich durch den hohen Gehalt an leichtsiedenden Anteilen und an ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus. 70 - 75 % der flüssigen Anteile

gehen zwischen 18° und 200° über, 15 - 17 % sieden zwischen 200 und 300° und 8 - 10 % über 300°. Neben den Kohlenwasserstoffen liegen besonders im Bereich von 50 - 150° auch einige Prozent sauerstoffhaltige Produkte vor, nach dem Geruch zu urteilen, handelt es sich hierbei hauptsächlich um Alkohole. Bis 160° sind die Destillate farblos, oberhalb 160° gehen Spuren gelbgefärbter Produkte mit über, die sich aber weder an der Luft noch durch Belichtung verändern, so dass ein nachteiliger Einfluss auf die Lagerbeständigkeit nicht besteht.

Nach dem Gesichtspunkt der Molekülgrösse steht die C_5 -Fraktion mengenmässig an erster Stelle. Sie macht etwa 20 % der gesamten Flüssigprodukte und besteht zu 70 % aus Ungesättigten. Für die auffallend hohe Klopffestigkeit des Eisenbenzins ist jedoch nicht allein der hohe Gehalt an Ungesättigten, sondern - neben den Alkoholen - auch der gegenüber dem Kobaltkontakt-Produkt höhere Gehalt an verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen verantwortlich zu machen. So weist in der C_5 -Fraktion die niedrige Siedelage auf einen wesentlichen Gehalt an 2-Methylbutan-3 (Siedepunkt 20°) hin.

Die C_6 -Fraktion macht etwa 12 - 14 % der Flüssigprodukte aus, die C_7 -Fraktion 10 - 12 %. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl nimmt der Anteil der Fraktionen an den Flüssigprodukten stark ab.

Die im Durchschnitt 38 kg je Norm Reingas ausmachende Gasolfraktion enthält 65 % Ungesättigte und besteht zu 60 % aus C_4 - und zu 40 % aus C_5 -Kohlenwasserstoffen.

Motorisches Verhalten.

Zur Untersuchung der Verwendungsmöglichkeiten wurden die Flüssig-Produkte in verschiedene Fraktionen zerlegt. Die Ergebnisse sind in der Tafel 2 zusammengestellt. Sie lassen je nach Wahl des Destillationsschnittes folgende Möglichkeiten erkennen:

1. Schneidet man bei 195° und bei 300° ab, so erhält man 65 Gewichts-% (70 g je Norm Reingas) eines Benzins mit der Oktanzahl 65 bis 66 und eine Dieseldkraftstoff-Fraktion mit der Cetanzahl 72 (Cetanzahl über 100), die 18 Gewichtsprozent des

- Gesamtproduktes ausmacht und folgende Eigenschaften aufweist: Ausflockungspunkt -12° , Stockpunkt -23° , Olefine 32 %.
2. Bereits mit 165° Siedeendpunkt fällt ein Benzin mit der Oktanzahl 73 an.
 3. Zerlegt man das Gesamtprodukt in Fraktionen bis 150° und von 150° bis 300° , so erreicht die Benzinfraktion bereits die Oktanzahl 75,3 bei einer Ausbeute von 59 Gewichtsprozent. Auf die Fraktion von $150 - 300^{\circ}$ entfallen 28 Gewichtsprozent mit der Cetanzahl 61 (Cetanzahl 83), Ausflockungspunkt $-15,2^{\circ}$, Stockpunkt $-24,8^{\circ}\text{C}$.
 4. Ein Benzin von besonders hoher Klopfestigkeit stellt die Fraktion bis 120° dar. Sie macht 50 Gewichtsprozent des Gesamtproduktes aus und hat die Oktanzahl 85 bis 86. Die Restfraktion von $150 - 300^{\circ}$ macht 35 Gewichtsprozent des Gesamtproduktes. Sie ist mit 53,5 Cetanzahlen (Cetanzahl 71) noch sehr zündwillig und hat mit -25° Ausflockungspunkt bzw. -35° Stockpunkt hervorragende Kälteeigenschaften.

Vergleich der Benzinsynthesergebnisse am Eisen- und Kobalt-Katalysator.

Laufzeit und Ausbeuten.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Synthesergebnisse des Eisenkatalysators den am Kobaltkatalysator im Grossbetrieb mit 96 Öfen im September und Oktober 1939 im Mittel erzielten Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle

1253

Vergleich der Benzinsynthesergebnisse des Eisenkontaktes mit dem Kobaltkontakt

(Kobaltkatalysator im Grossbetrieb 2-stufig, Normaldruck H_2 -reiches Synthesegas, Mittelwerte der Monate September und Oktober 1939 aus 96 Öfen)

	Eisen- katalysator	Kobaltkatalysator	
		Sept.	Okt.
Laufzeit Stunden	9 000	3 300	
Raumgeschwindigkeit Ltr. Gas 1 Katorraum + Stde.	130	65	
Ausbeuten 1/g je Ncbm Reingas:			
Gesamtprodukte g/Ncbm	143	140	136
davon Flüssigprodukte g/Ncbm	106	128	124
Gasol g/Ncbm	37	12	12
Verflüssigungsgrad % (=Flüssigprodukte in % des umgesetzten CO)	60	69	66,5

Die Laufzeit des Eisenkatalysators kann nach dem bisherigen Verhalten eines 7 700 Stunden alten Katalysators im Laboratoriumsversuch und den bisherigen Ergebnissen des halbtechnischen Versuches mit etwa 9000 Stunden angenommen werden. Demgegenüber hat der im Grossbetrieb verwendete Kobaltkatalysator zur Zeit eine mittlere Lebensdauer von 3 300 Stunden.

Die stündliche Raumgeschwindigkeit (Ltr. Gas je Ltr. Kontakt-
raum) ist beim Eisenkatalysator doppelt so gross als beim
Kobaltkatalysator im 2-stufigen Grossbetrieb.

Die Gesamtprodukte in g je Ncbm CO + H_2 (Reingas) betragen
beim Eisen 143 g, beim Kobalt im Mittel 136 g. Die Mehrausbeu-
te am Eisenkatalysator ist durch die hohe Ausbeute an Gasol-
kohlenwasserstoffen von 37 g bedingt.

Flüssige Produkte wurden am Eisenkatalysator weniger gebildet
als am Kobaltkatalysator, was auch in dem aus dem Gasumsatz
berechneten Verflüssigungsgrad zum Ausdruck kommt. Dieser

beträgt am Eisenkatalysator 60 %, am Kobaltkatalysator 68 % des umgesetzten Kohlenoxyds. Wie im folgenden Abschnitt über das weitere Arbeitsprogramm noch dargelegt wird, nehmen wir an, dass der verhältnismässig geringe Verflüssigungsgrad auf die einstufige Fahrweise zurückzuführen ist und daher durch eine zweistufige Synthese erhöht werden kann.

Eine Übersicht über das Siedeverhalten und die motorischen Eigenschaften gibt die folgende Aufstellung:

Zusammensetzung und Eigenschaften der Flüssigprodukte.

Es sieden:	Eisenkatalysator		Kobaltkatalysator	
	Vol. %	Oktanz.	Vol. %	Oktanz.
bis 120°	53	85	44	65
bis 150°	62	75	48	59
bis 180°	68	70	58	50
bis 200°	75	66	65	42-45
von 195 - 300°	16	Oetanz.		Oetanz.
Rückstand oberhalb 300°	8	72	25	81
			8	

Die bei 120°, 150°, 180° und 200° abgeschnittenen Benzinfraktionen des Eisenproduktes sind durchschnittlich um 10 %, bezogen auf die gesamten Flüssigprodukte, grösser als diejenigen des Kobaltproduktes und haben durchschnittlich um 20 Einheiten höhere Oktanzahlen als die Kobaltbenzine. Erst die oberhalb 195° (bis 300°) siedenden Anteile überwiegen beim Kobaltprodukt mit 25 % gegenüber dem Eisenprodukt mit 16 %. Auch die Zündwilligkeit der 195 - 300° Fraktion ist beim Kobaltprodukt mit 81 Cetanzahlen grösser als beim Eisenprodukt mit 72 Cetanzahlen. Der Destillationsrückstand oberhalb 300° fällt in beiden Fällen in gleicher Menge mit rund 8 % an.

Aufschlussreich für die praktische Verwertbarkeit sind die nachfolgend aufgeführten Olefingehalte:

Olefingehalte der Eisen- und Kobaltsyntheseprodukte.

1255

Fraktion	Eisenprodukt % Olefine	Kobaltprodukt % Olefine
Gasol	65	37
Benzin 25 - 160°	62	31
Frakt. 160 - 220°	46	19
Frakt. 220 - 320°	28	13

Das Gasol des Eisenkatalysators enthält 65 %, des Kobaltkatalysators dagegen nur 37 % Ungesättigte. Da einerseits am Eisenkatalysator 37 g/Nobm, am Kobaltkatalysator jedoch nur 12 g je Nobm Gasol-Kohlenwasserstoffe gebildet werden und andererseits nur deren ungesättigte Bestandteile in einfacher Weise in Alkohole, Polymerbenzin, Schmieröl oder sonstige wertvolle Produkte überführt werden können, so würden nach den vorstehenden Zahlen aus der Eisensynthese 24 g je Nobm, aus der Kobaltsynthese dagegen nur 4 - 5 g je Nobm Gasolefine für eine derartige Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen.

Die Benzinfraktion von 25 bis 160° enthält beim Eisenprodukt mit 62 % doppelt so viel Olefine wie die entsprechende Fraktion des Kobaltproduktes mit 31 %. Die Schwerbenzinfraktion von 160 - 220° des Eisenproduktes enthält 46 % Olefine, die des Kobaltproduktes nur noch 19 %. Die entsprechenden Olefingehalte der Kogasinfraktion von 220 - 320° betragen 28 bzw. 13 %.

Weiterer Forschungsplan.

Der in diesem Bericht beschriebene halbtechnische Versuch soll nach der Extraktion fortgesetzt werden, einerseits um die geeignete Betriebsweise nach der Extraktion zu untersuchen, andererseits um die Lebensdauer des Katalysators festzustellen. Im allgemeinen ist hierbei die Einhaltung optimaler Synthesebedingungen beabsichtigt, d.h. Erzielung einer Maximalausbeute an Flüssigprodukten bei normalem Gasdurchsatz und Umsatz. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass mit dem angewandten, einstufigen Verfahren eine wesentliche Erhöhung des Verflüssigungsgrades nicht erwartet werden kann aus folgenden Gründen:

Das einstufige Verfahren ist gekennzeichnet durch die Notwendigkeit, das Synthesegas in einem Durchgang weitgehend aufzuarbeiten. Versucht man dieses Ziel bei niedriger Temperatur zu erreichen, so muss der Gasdurchsatz derart gering gehalten werden, dass infolge der langen Verweilzeit zu viel hochsiedende Produkte, besonders Paraffin, entstehen. Zudem bewirkt die lange Verweilzeit unerwünschte Sekundärreaktionen, wie Cracking höhersiedender Anteile unter Bildung verhältnismässig grosser Methanmengen. Erst bei hoher Temperatur können grössere in der Zeiteinheit durchgesetzte Gasmengen zu dem erwünschten Prozentsatz umgesetzt werden. Dabei werden zwar vorwiegend leichtsiedende Produkte gebildet, aber die Nachteile der hohen Temperatur machen sich bereits bemerkbar in Form erhöhter Methanbildung, Kohlenstoffabscheidung durch CO-Zerfall und verringerter Lebensdauer des Katalysators. Mit dem 2-stufigen Verfahren, dessen Untersuchung im Kleinversuch bereits in Angriff genommen wurde, lassen sich voraussichtlich die genannten Nachteile des Einstufenverfahrens beseitigen. Hierbei wird man zunächst in der 1. Stufe am älteren Kontakt das Synthesegas bei niedrigerer Temperatur und hohem Gasdurchsatz zu etwa 50 - 60 % aufarbeiten. Dabei sind infolge der kurzen Berührungszeit hauptsächlich leichtsiedende, stark ungesättigte Produkte zu erwarten, während die Methan- und Paraffinbildung kaum in Erscheinung treten dürfte. In der 2. Stufe wird die restliche Aufarbeitung des Gases bei derselben oder nur wenig höheren Temperatur am jungen Katalysator unter hohem Gasdurchsatz erfolgen. Infolge der kurzen Berührungszeit werden vermutlich ebenfalls hauptsächlich leichtsiedende Produkte entstehen. Die niedrige Temperatur lässt dabei erwarten, dass die Methanbildung kaum in Erscheinung treten wird.

Zusammengenommen wird in beiden Stufen somit eine hohe Ausbeute an Flüssigprodukten mit niedriger Siedelage zu erhalten sein. Inwieweit es vorteilhaft sein wird, das Gasol und eventuell das Kohlendioxyd hinter der 1. Stufe herauszunehmen oder nicht, muss der Versuch ergeben.

Zusammenfassung.

Die Mitteldrucksynthese am Eisenkatalysator mit CO-reichem Gas im halbtechnischen Dauerversuch brachte für die ersten 4 Betriebsmonate folgende Ergebnisse:

1. Die zur Verstopfung des Kontaktraumes führende Kohlenstoffabscheidung konnte durch ausserst vorsichtiges Anfahren des Katalysators verhindert werden.
2. Die mittlere Synthesetemperatur der 4-monatigen Betriebszeit betrug 257°C , entsprechend einem Wasserdampfdruck von 47 atü.
3. Der Gasdurchsatz wurde im Mittel auf eine stündliche Raumschwindigkeit von 130 Ltr. Gas je Ltr. Kontaktraum, entsprechend 1,9 Ltr. Gas je 10 g Fe eingestellt.
4. Zwischen dem Gasdurchsatz und der Temperatur besteht ein enger Zusammenhang; die Verdoppelung des Gasdurchsatzes erfordert demnach eine Temperaturerhöhung von 15°C .
5. Hält man den Gasdurchsatz auf der verhältnismässig niedrigen, beim Kobaltkatalysator üblichen Stufe (Raumgeschwindigkeit 100), so kann die Synthese am Eisenkatalysator über längere Zeit bei der niedrigen Temperatur von $240 - 245^{\circ}$ (Wasserdampfdruck 36 - 40 atü) durchgeführt werden.
6. Der Kohlenoxydumsatz wird vorteilhaft auf 90 - 92 % eingestellt. Ein höherer Kohlenoxydumsatz erfordert höhere Synthesetemperaturen und bringt keine Ausbeutesteigerung an wertvollen Produkten.
7. Als Synthesegasdruck wurden 9 - 14 atü angewandt. Durch Erhöhung des Synthesedruckes lässt sich der CO-Umsatz etwas steigern.
8. Die Ausbeute an Flüssigprodukten und Gasol betrug im Mittel 145,5 g je Nbm Reingas. Von der flüssigen Fraktion sieden 99 g bis 300° , die hauptsächlich aus Paraffingatsch bestehenden Anteile über 300° betragen 9,4 g. An Gasol wurden durchschnittlich 37,1 g je Nbm Reingas erhalten.
9. Nach 4 Monaten Betriebsdauer wurde der Katalysator durch Extraktion regeneriert. Die Extraktion wurde ohne Herausnahme des Katalysators im Ofen durchgeführt. Es wurden dabei 1,5 g je Nbm Reingas Paraffin gewonnen.

10. Durch die Extraktion erfolgte eine derartige Wiederbelebung des Katalysators, dass die Synthesetemperatur, die während der ersten 4 Betriebsmonate um rund 15° gesteigert worden war, bei gleichem Durchsatz wieder um 12° gesenkt werden konnte.

Über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Syntheseproduktes wurde folgendes festgestellt:

1. Die flüssigen Gesamtprodukte enthalten 55 bis 65 % Ungesättigte. Mit zunehmendem Siedebereich nimmt der Gehalt an Ungesättigten langsam ab von 70 % bei der zwischen 20 und 38°C siedenden Penten-Pentan-Fraktion auf 24 % bei der 290 - 300°C-Fraktion.
2. Aus dem Siedeverhalten und anderen Eigenschaften kann angenommen werden, dass das Eisenkontakt-Produkt einen höheren Gehalt an verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen enthält als das Kobaltsyntheseprodukt.
3. Neben den Kohlenwasserstoffen liegen, besonders im Siedebereich von 50 bis 150°, bis zu einigen Prozent an sauerstoffhaltigen Produkten hauptsächlich Alkohole vor.
4. Das Gasol besteht zu 40 % aus C₃- und zu 60 % aus C₄-Kohlenwasserstoffen; es ist zu 65 % ungesättigt.
5. Die motorischen Eigenschaften des bis 300° abdestillierten, in Benzin- und Dieselmotorkraftstoff-Fractionen zerlegten Flüssigprodukte müssen als sehr gut bezeichnet werden.

55 Gew.%,	sieden bis	120°	mit der Oktanzahl	85
64 "	"	"	150°	"
68 "	"	"	165°	"
78 "	"	"	195°	"
				76
				73
				66

Die dazugehörigen Dieselmotorkraftstoff-Fractionen fallen in Ausbeuten von 19 - 39 % an. Ihre Cetanwerte liegen zwischen 72 und 53,5 (105 bis 71 Cetan); die Stockpunkte zwischen -23° und -35°.

Treibstoffwerk "Rheinpreussen"
Abt. Versuchsanlage

Tafel 1

1259

Mittelwerte aus einzelnen Betriebsperioden

Betriebs- tage	Temp. °C	Synthese- druck atü	Stündl. Raumge- schwind. Ltr./	Stündl. Belastung Ltr./g Fe	% des an- gewandten CO umge- setzt	Produkte in Norm		Reingas Flüss. + Gasol	Verflüssigungs- grad % des um- gesetzten CO
						Flüssig	Gasol		
9 - 13	240	9,1	116	1,75	89,5	104	31	135	61,0
14 - 20	253,6	9,8	158	2,30	93,6	108,5	41	149,5	62,7
21 - 49	254	10,5	113	1,65	94,0	109,4	35	144,4	60,2
44 - 47	262,8	12,0	192	2,80	90,0	109,5	47	156,5	61,0
48 - 64	254,5	11,8	124	1,8	90,9	111,0	37,6	148,6	62,6
65 - 88	256,5	11,4	131	1,9	90,7	103,0	38,6	141,6	58,7
89 - 105	261,0	10,6	137	2,0	90,8	102,6	36,4	139,0	58,0
106 - 115	261,5	13,6	132	1,92	91,8	102,0	34,0	136,0	58,0

Motorisches Verhalten einzelner Fraktionen.Benzinfraktionen.

Betriebsdauer Tage	Siedebereich °C	Gew.% des Gesamtpro- duktes	Olefin- gehalt %	Dampfdruck n/Reid b/40°	Oktanzahl
7 - 9	18 - 195	64,5			
17 - 19	18 - 195	65		0,85	64,4
17 - 54	18 - 165	50		0,88	65,8
54 - 100	18 - 165	58	60	0,70	73,3
44 - 47	18 - 150	58,5	61	0,80	72,8
17 - 29	25 - 120	39,5		0,89	75,3
29 - 58	22 - 120	49,5	62		83,4
44 - 47	25 - 120	45	62		85,4
44 - 47	18 - 120	50	66		85,0
58 - 87	24 - 120	44		1,06	83,0
			64		85,6

Dieselmkraftstoff-Fraktionen.

Betriebs- dauer Tage	Siede- bereich °C	Gew.% des Gesamt- prod.	Olefin- gehalt %	Ausfl. Punkt °C	Stock- Punkt °C	Cetan- zahl motor.	Cetan- zahl
14 - 88	194-300	17,6		-10,0	-20,8	72	100
34 - 100	195-300	16,0	ca. 32	-14,5	-25		
34 - 100	195-280	14,4	" 34	-25	-28		
44 - 47	150-300	28		-15,2	-24,8	61	83
44 - 47	120-300	35		-25°	-35°	53,5	71

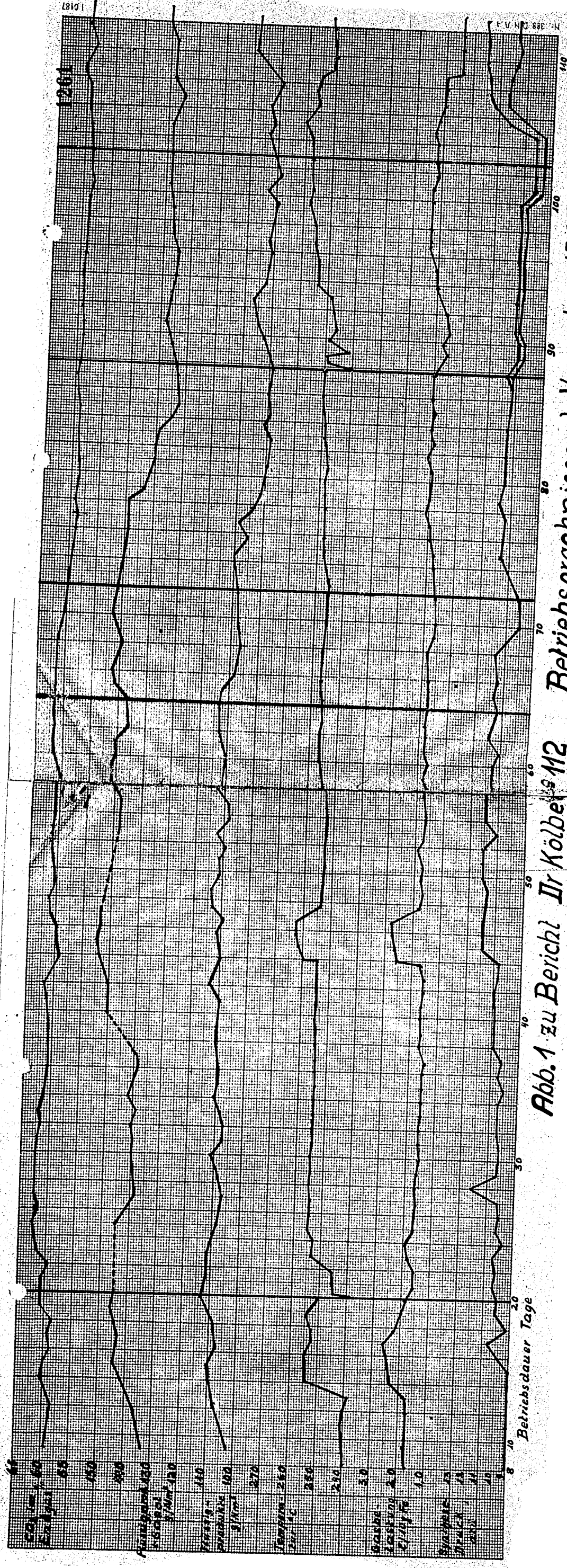


Abb. 1 zu Bericht Dr. Kolbe Nr. 112 Betriebsergebnisse d. Versuchs 1503