

28. April 1941

zu Synol v. 32

Abteilung für
Wirtschaftswissenschaften
Dr. Wb./Dr./
1822M

Artennotiz

Besprechung im Ludwigshafen am 7. April 1941.

<u>Teilnehmer:</u> Ln: Dr. Pler	Op: Dr. Wietzel	Me: Dr. Langhans
Dr. Michael	Dr. Schumann	Dr. Herold
Dr. Ehrmann	Dr. Kottschner	Dr. Breus
Dr. Schmidt	Dr. Dittschmidt	Dr. Wenzel
Dr. Becker		Dr. Grogan
Dr. Flath		Dr. Winter
Dr. Peters etc.		Dr. Weber

Betr.: Kohlenwasserstoffsynthese und Synthese für Alkohole aus CO₂

Als Zweck der Besprechung führte Dr. Langhans aus:

Es soll ein Erfahrungsaustausch stattfinden, um festzustellen, welches der in Ln, Op und Me vorhandenen Verfahren der Kohlenoxyd-Wasserstoffsynthese auf Basis Eisenkontakt am geeignetsten ist, für die Planung vom Anschwitz (75 000 tato Primärprodukt JI.) zugrundegelegt zu werden. Gefordert wird eine leichte Umstellbarkeit der Anlage von der Erzeugung von Kohlenwasserstoffen auf Alkoholproduktion (Synol).

I. Leuna-Versuche (Dr. Wenzel)

Dr. Wenzel schilderte dann den Stand der in Leuna durchgeführten Versuche:

1) Alkoholfahrweise (Synol)

Festengeordneter Kontakt in Rührrohren (3-100 v), Kontaktlänge untersucht von 1 m bis 5 m, bei 1 m Operation, da bei längerer Kontaktzeit bereits wieder eine Zersetzung der gebildeten Alkohole stattfindet. Deshalb Übergang von Rührrohren auf Platten, die in einen Druckkessel eingesetzt sind (mit eingehender Druckverschleisslange zur Vermeidung, als Fischerofen).

Arbeitsbedingungen:

Temp.: 195 - 225°

Druck: 20 - 25 atm

Gas: $\text{CO:H}_2 = 1:0,7$, 1-3 mg S/m³

Kontakt: Eisenschmelzkontakt mit grossem Überschuss von H_2 (1:3 000) reduziert,
 Lebensdauer: ca. 1/2 Jahr,

Schaltung der Öfen: 3-4 Stufen hintereinander, mit Zwischentfernung von CO_2 (Druckwasserwäsche),

Wärmeabfuhrung: Druckwasser,

Leistung: Primärprodukt fl. 0,64 t/m³ Kontakt/Tag,

Spez. Ausbeute: Aus 1 m³ Idealgas erhält man 159 g Primärprodukt fl. + 16 g Gasöl,

Ideal Ausbeute: 190 g (aus gebildetem Methan errechnet)

Zusammensetzung Primärprodukt fl.:

bis 200°	44 %	mit 38 %	Alkoholen (primär, geringe Verzweigung)
200-300°	18 %	" 56 %	" Kohlenwasserstoffe; überwiegend olefinisch (nicht erwähnt)
300-400°	15 %	" 50-60%	"
über 400°	23 %	" 37 %	"

Besonders charakteristisch für Alkoholfahrweise:

Niedrige Arbeitstemperatur (durch besondere Reduktion des Kontaktes erreicht), Berührungszeit des gebildeten Primärproduktes mit dem Katalysator kurz, hoher CO-Gehalt im Gas, Zwischentfernung der gebildeten Kohlensäure.

2) Fahrweise auf Treibstoffe (Benzin, Dieselöl usw.)

Ofen- und Kontaktanordnung wie bei 1)

Arbeitsbedingungen:

Temp.: 230-250°

Druck: 20-25 atm

Gas: $\text{CO} + \text{H}_2 = 1:0,7$ 1-3 mg S/m³

Kontakt: Eisenschmelz-Kontakt . Die Art der Reduktion wurde nicht erwähnt. Sie ist die gleiche wie bei Synolfahrweise

Schaltung der Öfen: 3-4 Stufen hintereinander mit Zwischenentfernung von CO_2 (Druckwasserwäsche)

Wärmeabführung: Druckwasser

Leistung: Primärprodukt fl. 0,92 t/m² Kontakt/Tag

Spez. Ausbeute: Aus 1 Nm³ Idealgas 132 g Primärprodukt fl. + 2 g Gasöl

Ideal Ausbeute: 181 g (aus gebildetem Methan errechnet)

Zusammensetzung Primärprodukt fl.:

bis 200°	40-64 %	mit 5-10 % Alkoholen	
200-300°	18-30 %	" 3-8 %	"
300-400°		2-5 %	"
300-400°)	18-30 %		
über 400°)			

ca. 50 % Olefine im Gesamtprodukt

Diskussion:

Schwefelgehalt im Gas: Dr. Peters berichtet, dass bei der Fischer'schen Fahrweise mit Kobalt-Kontakt praktisch der gesamte Schwefel in den oberen 10 cm Kontaktschicht zu finden ist. Es wird festgestellt, dass die Lebensdauer des Kontaktes in erster Linie durch den Schwefelgehalt des Synthesegases bedingt ist. Dr. Wenzel berichtet von einem Versuch der Ruhrechemie, bei dem mit ultra gereinigtem Gas ein Jahr ohne Leistungsabfall gefahren werden konnte.

Kontakte und Kontaktreduktion: Dr. Wenzel erwähnt, dass neben dem Schmelzkontakt eine Reihe anderer Kontakte untersucht wurde. Ein Fällungskontakt z.B. lieferte mehr höhere Alkohole, besitzt aber mangelnde Festigkeit. Variationen des Schmelzkontaktes haben bisher in Leuna zu keinem besseren Ergebnis geführt; speziell Mangan-Kontakte zeigten keine Verbesserungen, Kupferersatz erniedrigt lediglich die Reduktionstemperatur. In Lu und Op wurde bisher der Art der Reduktion des Kontaktes keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die in Leuna durchgeführte Methode der Übersättigung des Kontaktes mit H_2 und der dabei erzielte niedrige Wasserdampf-Partialdruck wurde mit grossem Interesse zur Kenntnis genommen.

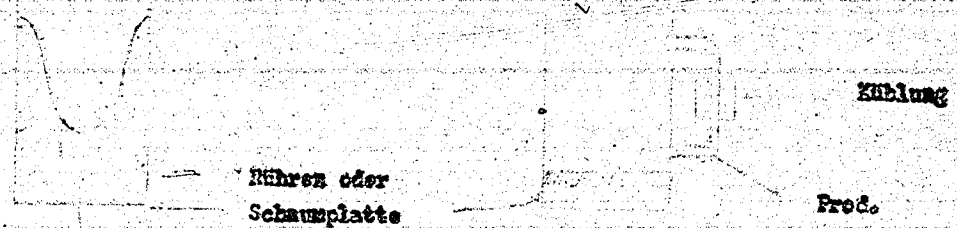
Ofenkonstruktion: Der von Leuna vorgesehene Plattenofen wird an Hand einer einfachen Skizze erläutert. Zur Erhaltung der erwünschten niedrigen Kontaktschicht wird eine Plattengrösse von 1 m, höchstens 1,5 m Seitenlänge vorgesehen. Bei einer Länge von ca. 5 m ergibt sich ein Kontaktvolumen von etwa 5 m³. Dr. Schmidt äussert Zweifel über eine richtige Gasverteilung. Dr. Wietzel glaubt an einen Vorteil des Plattenofens gegenüber dem Röhrenofen, da bei dem Röhrenofen die absolute Gasgeschwindigkeit zu gross wird, sodass besonders am Eingang der Röhren bei Beginn der Reaktion leicht Überhitzungen eintreten können, was dann meist zu einer Verrückung des Kontaktes führt.

Analytisches: Die Olefine werden in Leuna nach der Hanus'schen Methode bestimmt. Sie wird gelegentlich durch die noch etwas zuverlässigere Rhodanid-Methode kontrolliert. In Op und Ia wurde bisher nicht der Alkoholgehalt in den einzelnen Fraktionen bestimmt, sondern man beschränkte sich - da man ja nicht bewusst auf Alkoholherstellung arbeitete - auf die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes. Es wird ein Analysenaustausch der Arbeitsmethoden zwischen Leuna und Ia verabredet.

II. Ludwigshafener-Versuche (Dr. Michael).

Dr. Michael berichtet über seine neueren Versuche, die in einer Art Sumpfhase durchgeführt werden. Seine alte Fahrweise der Gasumwälzung hält er für eine Synthese, die auf Benzine hinauszielt, noch für durchaus angebracht. Der Übergang zur Sumpfhase war dadurch gegeben, dass man annehmen musste, dass bei dem bisherigen "Gasphase"-Verfahren der Kontakt wohl auch von flüssigem Produkt benetzt ist. Um eine grosse Austauschoberfläche zu erhalten, ist es bei dem Übergang auf die Sumpfhase notwendig, durch eine Intensiv-Rührung oder durch Einbau von Schaumplatten eine möglichst feine Verteilung von Flüssigkeit, Kontakt und Gas aufrecht zu erhalten. So lassen sich Umsätze erreichen, die nicht viel geringer sind als beim Fahren in der

Gasphase. Als Vorteil lässt sich neben der einfachen Ofenkonstruktion die Möglichkeit einer genauen Temperaturführung erkennen, sodass besonders die so schädlichen Überhitzungen vermieden werden können. Die Anordnung ist derart, dass an einem Überlauf die hochsiedenden Produkte flüssig und die niedrigen gasförmig abgezogen werden können. Eine indirekte Kühlung gestattet, die Wärme abzuführen oder einen gewissen Produktkreislauf durchzuführen.



Dermit dem Prod. kt abgezogene Kontakt kann wieder in den Ofenraum zurückgeführt werden. Grösse der Aggregate bisher 8 l. bis 300 l. (300l z.Zt. im Anfahren).

Arbeitsbedingungen:

- Temp.: 250 - 310°
Druck: ca. 20 atm
Gas: $CO:H_2 = \frac{5}{4}$. ~~Ausseres=27-18-5-Inerte=~~
Kontakt: Eisenrot durch Verbrennen von Eisencarbonyl.
Auf 4 l Flüssigkeit 700 g Fe.
Schaltung der Ofen: Bisher nur gerader Durchgang, Stufenschaltung mit CO_2 -Entfernung vorgesehen, evtl. auch Kreislaufführung des Gases (siehe "Diskussion" Seite 6)
Wärmeabführung: Druckwasser oder Kühlwasser.

Leistung Primärprodukt fl.:

bei 250°	0,4 t/m ³	Kontaktraum/Tag
280°	0,8 t/m ³	" "
310°	0,9 t/m ³	" "

- Spez. Ausbeute: Nicht angegeben. Methanbildung sehr gering.
Ideal-Ausbeute: 190 g

a) Zusammensetzung Primärprodukt fl. bei 250° gewonnen:

bis 200°	30 %	7-8% Sauerstoff
200-350°	30 %	3-4% 7 Sauerstoff
über 350°	40 %	3-4 % "

Der Benzinrohanteil hat eine Oktanzahl von 60, nach Raffination über Tonerde 70-⁷⁵. Das Dieselöl hat eine Cetanzahl von 60 und einen Stockpunkt von -10°. Die Produkte enthalten nach der Raffination weniger als 1/2 % Sauerstoff. Die Raffination selbst findet bei 380° statt (aktive Tonerde, drucklos, in einem 200er Rohr; die Tonerde wird nach etwa 10 Tagen bei 550° mit Luft regeneriert); 1 l Tonerde wird etwa mit 1/4 l Benzin belastet. Zur Erzielung eines guten Bombentests wird das Benzin nochmals über Terrana bei 200° nachbehandelt (Gasphase); die Terranaerde wird durch Ausdämpfen regeneriert.

b) Zusammensetzung Primärprodukt fl. bei ^{310°}~~320°~~ gewonnen:

bis	200°	60 %	
200-	350°	25 %	mit 60 % Olefinen
über	350°	15 %	

Oktanzahl des Benzines nach Raffination: ⁹⁰~~88~~.
(Research-Methode)

Diskussion:

Dr. Pier erinnert daran, dass auch bei Methanol die Möglichkeit besteht, durch Verwendung von Anthracenöl in Sumpphase zu fahren. Zur besseren Wärmeabführung könnte man auch beim Michael-Verfahren daran denken, evtl. ein leicht siedendes Benzin als Wärmeträger im Kreislauf zu fahren. Dr. Langheinrich weist darauf hin, dass es infolge der geringen Methanbildung bei einem Ausgangsgas mit sehr geringem Inertgas möglich sein müsste, zu einer Kreislauf-Fahrweise zu gelangen, wobei die Inerten dann durch Einstellen eines Spiegels entfernt werden können.

Eine Besichtigung der Versuchsanlage ergab keine neuen Gesichtspunkte.

III. Versuche (Dr. Duftschmidt).

Festangeordneter Kontakt mit Flüssigkeits-Kreislauf. Es können praktisch sauerstofffreie Produkte bei niedrigem Druck und sauerstoffhaltige bei einem Druck von 200 atm hergestellt werden.

Temperatur: 250-300°

Temp.: 250-300°

Niedriger Druck: 20 atm

Druck: 200 atm

Anfall:

40 % Benzin

40 % Dieselöl

20 % Paraffin

Anfall: 50 % Alkohole

30 % Methan + Äthan

12 % C₄-C₁₂

6-10% > C₁₂

15 % Fettsäuren

35 % Kohlenwasserstoffe

17,5 % Olefine

17,5 % Paraffine

Ideal Ausbeute: 185-200 g je Nm³ Gas.

Die Karbonylbildung ist bei 200 atm zunächst stark, fällt dann aber rasch ab, sodass keine Schädigung des Kontaktes eintritt.

Diskussion:

Es wird festgestellt, dass das Verfahren nach Dr. Duftschmidt für die Planung von Auschwitz nicht in Frage kommt, da eine Umstellung von Benzin-Fahrweise auf Alkohol-Fahrweise nicht ohne weiteres möglich ist.

Ergebnis:

Es lässt sich bei dem derzeitigen Stand der Versuche noch nicht entscheiden, ob für die Planung in Auschwitz evtl. das Verfahren nach Michael bereits mit einbezogen werden kann. Dr. Pier schlägt vor, dass die Ludwigshafener und Oppauer Stellen fertig reduzierten Leunaer Kontakt erhalten sollen, um ihre Versuche nunmehr auf die Alkoholherstellung ausrichten zu können. Die anfallenden Produkte sollen dann auch eingehender als bisher auf ihren

chemischen Charakter untersucht werden. Wichtig wird auch die Frage der Leistung sein, da nach den bisherigen Ergebnissen die Leistung des Sumpfigasofens bei niedriger Temperatur hinter dem in Leuna erzielten Wert zurückbleibt.

Ein sofort unternommener Versuch, einen in Betrieb befindlichen Michael-Versuchssofen auf die Fahrbedingung in Leuna zurück zu nehmen (niedrigere Temperatur) brachte einen Abfall der Leistung auf $\frac{1}{4}$ ihres vorhergehenden Wertes.

0. Herrn Dir. Dr. Pier, Lu
 " Dr. F. Winkler, Lu
 " Dr. Vietzel, Lu
 " Dr. Michael, Lu
 " Dr. Dartschmidt, Lu
 " Dr. Schenckmann, Lu
 " Dr. Dr. Büchel, Me
 " Dir. Dr. v. Staden, Me
 " Dr. Herzog, Me
 " Dr. Brück, Me
 " Dr. Engel, Me ✓
 " Dr. Winter, Me
 WWP Me, 3x
 " Ein., 3x.

Vermerk: Die auf den Seiten 5 u. 6 vorgenommenen Änderungen erfolgten auf Grund der Berichtigung vom 23. Mai 1941 MI/R