

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-98 Mu

30/9.06

Aufgabe : 628

Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H₂

Bearbeiter: Breywisch, Reisinger, Geiseler

Stand am 1. Oktober 1942

Versuchsanlage Me 458 (Dr. Breywisch)

Die in der vorigen Berichtszeit erwähnten drei Synthesöfen waren weiterhin ohne nennenswerte Störungen in Betrieb. Die Öfen 1 und 2 haben ihre vorgesehene Laufzeit bereits überschritten. (Ofen 1 160 Tage in Betrieb, Ofen 2 140 Tage in Betrieb) wurden aber weitergefahren, damit die Druckwasserwätsche zwischen zwei Öfen mit schon altem Kontakt ausgeprüft werden kann.

An verschiedenen Stellen der Produktabscheidung und an Produkt- und Reaktionswasserleitungen wurden Korrosionserscheinungen beobachtet. Korrosion tritt nach bisher vorliegenden Beobachtungen zwischen 50 und 150° auf. Zu ihrer genauen Verfolgung laufen seit einiger Zeit in Me 776 einige Versuchsreihen. Diese Versuche werden im nächsten Bericht ausführlich behandelt werden können. Die bisher stärkste Korrosion betrug an gewöhnlichen Kesselblech (die Probe hing 73 Tage bei ~ 100° im Gasstrom, (V=40 cm/se.) wobei das Produkt kondensierte) 0,5 mm/Jahr

Der 2½ m³-Plattenofen ist nahezu vollständig montiert und wird in etwa einem Monat angefahren werden können.

Am Ofen 2 wurde ein Siemensregler eingebaut, der durch Steuerung der Kühlwassermenge die Ofentemperatur regelt. Mit diesem Regler wurde eine Temperaturkonstanz von ±1° erzielt.

In einen CO₂-Waschturm wurde anstelle des Schwimmreglers ein Membranregler eingebaut. Der Regler arbeitet bisher gut und ermöglicht ein befriedigendes Konstanthalten des Wasserspiegels. Außerdem wurde der im vorigen Bericht erwähnte Kreislaufwasserkühler eingebaut, der es ermöglicht bei einer Kühlwassertemperatur von 15° 19 - 20° im Kreislauf zu halten. Die Wätsche wurde bisher hinter 2 parallel geschaltete ½ m³-Öfen geschaltet. Beim Auswaschen von 10 auf 4 % CO₂ liegt bei zu großer Wassermenge der Gasverlust mit 5 % CO + H₂ bezogen auf das Eingangsgas noch zu hoch. Die Versuche werden weitergeführt.

Versuche mit der A-Kohleanlage, in der das Restgas vom Gasol befreit wird, ergaben, daß die adsorbierten Alkohole zu Beginn der Ausdampfperiode in verhältnismäßig konzentrierter wässriger Lösung anfallen. so daß sich ein 20 - 30 %iges Konzentrat erhalten läßt, das fast die gesamte Alkoholmenge enthält. Das später anfallende Wasser ist nahezu frei von organischen Bestandteilen.

Beim Ausdampfen der Kohle fallen etwa 40 - 50 m³ Gasol an, dessen Zusammensetzung und Menge sich nach der Zeit ändert. Da zur genauen Bilanz ein entsprechender Gasometer nicht aufgestellt werden kann, soll ein Gasprobennehmer eingebaut werden, der es gestattet eine jederzeit-proportionale Menge Gasol beim Ausdampfen zu entnehmen.

Die Destillationsanlage wurde (bisher ohne Vakuum) in Betrieb genommen und arbeitete ohne wesentliche Störungen. Es wurden Produktwasser und bis 200° siedende Produktanteile destilliert. Neben der Vorlage für die Rücklaufpumpe wurde ein zweiter Behälter kombiniert mit einer Florentinerflasche aufgestellt, der es ermöglicht bei den immer auftretenden azeotropen Gemischen von Öl und Wasser im Falle der Öl-

des Stillstandes das Wasser und im Falle der Wasserdestillation das Öl laufend abzuscheiden, so daß im ersten Fall nur Öl und im zweiten nur Wasser wieder als Rücklauf aufgegeben werden kann.

Kleintechnische Versuche in 776

Es wurde der Einfluß der Kontakt-Korngröße auf die Synthese verfolgt. Zu diesem Zweck wurden zwei 3 ltr.-Öfen bei gleicher Temperatur und gleicher Belastung mit gewichtsmäßig gleichen Kontaktmengen gefahren, die in verschiedene Korngrößen aufgeteilt waren. Der Kontakt in Ofen 7/13 hatte 1 - 2 mm-Korn im Ofen 10/13 5 - 6 mm-Korn. Um die Kontakte in beiden Fällen ausreichend zu reduzieren wurde die doppelte Reduktionszeit angewandt. Der Versuch sollte ungefähren Aufschluß darüber geben, bis zu welcher Tiefe sich die Reaktion im Innern des Kontaktkorns abspielt. In dem einen Extremfall, wo das ganze Korn arbeitet, müßte der Umsatz in beiden Fällen gleich sein. Im anderen Extremfall, wo nur die Oberfläche wirksam ist, müßte das Verhältnis der Umsätze gleich dem Verhältnis der wirksamen Oberflächenschichten sein, in diesem Falle, wenn für das Korn Kugelform angenommen wird, umgekehrt proportional den Radien. Das Umsatzverhältnis wurde zu 1 : 2,3 bestimmt; es müßte bei 1 : 3,5 liegen wenn nur die Oberflächen arbeiten würden. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß man im Falle der 1 - 2 mm Körnung in den unteren Kontaktteilen verdünnteres Gas vorliegen hat. Aus dem Versuch geht qualitativ deutlich hervor, daß nur eine verhältnismäßig dünne Schicht des Kontaktes wirksam ist. Aus diesem Grunde wurde in einer Reihe weiterer Versuche die Körnung weiter herabgesetzt. Im Einzelnen wurden ausgeprüft: 0,5 - 2 mm, 0,5 - 1 mm, 0,3 - 1 mm und 0,3 - 0,5 mm. Eine untere Grenze war da zu erwarten, wo die Paraffinschicht, die die Körner bedeckt, mehrere Körner zusammenhängend umschließt oder verbackt, so daß die Oberfläche wiederum teilweise ausfällt. Es hat sich bisher gezeigt, daß das Optimum bei 0,5 - 1 mm liegt. Mit einem Kontakt dieser Körnung läßt sich bei 5° tieferer Temperatur der gleiche Umsatz erzielen wie mit der bisher üblichen 1 - 2 mm-Körnung. Im Augenblick laufen einige Dauerversuche.

Versuche betreffend Änderung der Gasführung

Es wurde versucht das Gas von unten her dem Kontakt zuzuführen. Dabei können folgende Vorteile erwartet werden: Das frische, unverdünnte Gas kommt zunächst mit Kontaktschichten in Berührung, die am meisten mit Paraffin getränkt sind, während mit den Reaktionsprodukten, CO und H₂O verdünntes Gas an dem oberen, trockenen Kontakt reagiert. Bisher hatte sich gezeigt, daß die oberen Kontaktschichten, wenn auch nicht mehr verrostet so doch stärker angegriffen waren. Dies könnte vielleicht durch die erwähnte Maßnahme verhindert werden. Zweitens tropft jetzt von dem Kontakt das hochsiedende Paraffin entgegen dem Gasstrom ab. Dadurch kann unter Umständen eine Vorzerlegung des sonst bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren, unhandlichen Primärproduktes erzielt werden. Stauungen im Kontakt waren nicht zu erwarten, da der Gasstrom eine Geschwindigkeit von nur 3 mm/sec. hat. Über den ersten Punkt läßt sich bisher noch nichts sagen, da der Versuch erst 20 Tage läuft. Zu dem zweiten Punkt kann gesagt werden, daß sich eine befriedigende Abtrennung des Paraffins wahrscheinlich erzielen läßt, wenn man das vorerhitzte Gas noch über eine eventuell mit Raschigringen gefüllte Strecke dem heißen Gasstrom entgegenführt. Ohne die letztere Maßnahme wurde ein Paraffin erhalten, das nur noch 6 % unter 350° siedende Anteile enthält (C₁₈-Alkohol siedet bei 355°).

Arbeiten im Labor No 245 (Dr. Reisinger)I. Produktstudien: Beiträge zur Zersetzlichkeit von Synolalkoholen

In Ergänzung der im letzten Bericht - Stand vom 1. August 1942 beschriebenen Dehydratisierungsversuche kamen noch zwei Parallelversuche zum Abschluß, die den Zweck hatten die Dehydratisierungsgeschwindigkeit eines weitmöglichst reinen Synolalkohols mit 12 G-Litonen bei einer Temperatur von 180°C, d.h. jener tiefsten Temperatursschwelle, bei der nach früheren Erfahrungen Dehydratisierung gerade merklich wird, an α 17-Kontakt- und Glasoberflächen festzustellen. Es ergab sich im Laufe eines 10 tägigen Dauerversuchs bei 180°C folgendes Bild:

Dehydratisierung an Glasoberflächen

Hydroxylzahl:	Nach	0 Tagen:	310,3	Nach 10 Tagen:	290,8
Jodzahl	"	0 "	4,8	" 10 "	6,3

Man kann demnach den Dehydratisierungsgrad bei 180°C an Glas nach 10 Tagen mit 6,3 % angeben.

Dehydratisierung an red. α 17-Kontakt-Oberflächen

Hydroxylzahl:	Nach	0 Tagen:	310,3	Nach 10 Tagen:	272,0
Jodzahl	"	0 "	4,8	" 10 "	9,4

Man kann demnach den Dehydratisierungsgrad bei 180°C an red. α 17-Kontakt-Oberflächen nach 10 Tagen mit 12,3 % angeben.

Die Versuche zeigten im wesentlichen, daß die Dehydratisierungsgeschwindigkeit bei 180°C nicht mehr nennenswert ist, obschon sie an red. α 17-Kontakt-Oberflächen noch etwa den doppelten Wert im Vergleich zu Glasoberflächen erreicht.

II. Synolverwertungsversuche1.) Studien zur Verwertung und über die Eigenschaften von Synolprimärprodukt-Destillationsrückständen. (H.R.)Versuche zur Aufhellung der "H.R."

Um die hochsiedenden Synol-Primärprodukt-Destillationsrückstände aufzuhellen, wurde die Behandlung der Produkte mit adsorptionsaktiven Materialien weiterbearbeitet.

Als Ausgangsmaterial standen 2 Standardrückstände,

HRI: Rückstand 400°C aus Dest. 712, Laboreisenkol. No 245, 11.11.42
Prod. versch. Vers. und

HRII: Rückstand 400°C aus einer Dest. in No 776, Anfall verschiedener Versuche, zur Verfügung.

Zunächst ergaben die Vorversuche, daß es zweckmäßiger ist, die Behandlung H.R. mit adsorpt. akt. Materialien in Lösung, beispielsweise in Dekalin vorzunehmen, als deren Lösungsmittelkreis Schmelzen mit adsorptionsaktiven Materialien zu behandeln, da sich das Adsorptionsmaterial in den dünnflüssigen Lösungen besser bewegen und abfiltrieren läßt, als in den viskoserem Schmelzen. Es kamen daher bei sämtlichen Versuchen Standardlösungen zur Anwendung, die aus jeweils 50 g HRI oder HRII und 100 g Dekalin (später auch Triisobuten) in der Hitze hergestellt wurden und nach Erkalten gelartig erstarrten.

Prüfung der Aktivitäten verschiedener Adsorbentien

Zur Prüfung auf ihre spezifische Bleichwirkung auf die Standardlösung gelangten zunächst 16 Agenzien, die teils von der Kontakt-

fabrik, teils von der anorgan. Gruppe des Versuchslabors zur Verfügung gestellt wurden. Es handelte sich im Wesentlichen um bekannte Bleicherdesorten, beispielsweise: Frankonit, Bentonit, Tonsil usw., sowie um Aktivkohlesorten, Silicagel, Aluminiumoxyd, Wofatit P usw.

Die Bleichversuche mit den Standardlösungen I und II (H.R.I und H.R.II) wurden unter vergleichbaren Bedingungen in Dekalin (165°C) mit 17 Gew.% Adsorbens in Pulverform bezogen auf das Gewicht des angew. Adsorbens + Menge an H.R. bei einstündiger Erhitzungsdauer ausgeführt. Hierbei konnten als wirksamste Agensien Tierkohle, Tonsil und eine Bleicherde "AT Ludwigshafen", festgestellt werden.

Die folgenden Versuche beschränkten sich auf die Verwendung von Tonsil und Tierkohle. Beide stets in 16,7 Gew.%ig. Suspension.

Einfluß der Konzentration an suspendiertem Adsorbens auf den Bleicheffekt.

Es wurde gefunden, daß mit linear zunehmender Adsorbenskonzentration der Bleicheffekt einer exponentiellen Funktion in dem Sinne gehorcht, daß mit steigender Adsorbenskonzentration der Bleicheffekt zuerst schnell, dann immer langsamer sich einem Grenzwert nähert, der bei Anwendung noch so hoher Adsorbenskonzentrationen nicht mehr übertroffen werden kann. Dieser Grenzwert beträgt z.B.

47,3 ccm Tonsil (gemahlen)	auf 100 ccm HRI oder
20 g " " " "	100 g HRI bei Tonsil
47,7 ccm Tierkohle (gemahlen)	auf 100 ccm HRI oder
15 g " " " "	100 g HRI bei Tierkohle

Da der Tonsilpreis erheblich unter denjenigen der Tierkohle liegt, stellt ersterer das billigste Material dar.

Einfluß der Temperatur auf den Bleicheffekt

An dem Beispiel: Standardlösung I und Tonsil (16,7 Gew.%ige Suspension) konnte eine ganz minimale Steigerung des Bleicheffektes mit von 100 auf 165°C beobachtet werden. Doch ist der Effekt so gering, daß man technisch am zweckmäßigsten bei 100 - 120°C unter Verwendung von Niederdruckdampf arbeitet.

Einfluß der Einwirkungszeitdauer von Bleicherde Tonsil in 16,7 Gew.%iger Suspension auf die Standardlösung I

Es konnte festgestellt werden, daß das Maximum des Bleicheffektes bei 165°C nach 1 Stunde Einwirkungszeit erreicht wird. Längere Einwirkungszeiten bringen keine weitere Helligkeitsteigerung. Dasselbe gilt für Temperaturen von 100 - 120°C.

Die Frage, ob die Einwirkung eines Adsorbens durch Rühren begünstigt wird, konnte in bejahendem Sinne beantwortet werden. Überraschenderweise ist jedoch die Steigerung des Bleicheffektes nur sehr gering.

Einfluß des Lösungsmittels auf den Bleicheffekt

In den Standardlösungen I und II wurde das Dekalin durch Triisobutan (hydriertes Triisobutyl) ersetzt. Sämtliche entsprechenden Versuche mit diesen neuen Standardlösungen III und IV. zeigten überraschenderweise eine wesentliche Steigerung des Bleicheffektes im Vergleich zu denjenigen mit Dekalin.

Einfluß der Entstehungsgeschichte höherer Rückstände

Die bei den Bleichversuchen verwendeten hochsiedenden Rückstände HRI und HRII sind Anfälle verschiedener Versuche, deren Bedingungen nicht mehr ganz einwandfrei festgestellt werden können. Auch die Aufarbeitung war verschieden, insbesondere wurde HRII bei höheren Blasentemperaturen erhalten. Es ließ sich auch mit größeren Adsorbens-

mengen nicht soweit aufhellen wie HRI. Ein Vergleich der bei den unter gleichen Bedingungen mittels Tonsil erreichbaren Bleichgrade ergibt bedeutende Unterschiede, die nur auf die verschiedenen Vorgeschichten der Produkte zurückgeführt werden können.

Zusammenfassung

Die Versuche zur Aufhellung von hochsiedenden Synolrückständen durch Behandlung mit adsorptionsaktiven Agenzien unter verschiedenen Bedingungen führten zur Erkenntnis folgender optimaler Arbeitsweise:

1 Gewichtsteil H.R. wird zusammen mit 0,2 Gew. Teilen Tonsil und 2 Gew. Teilen Triisobutan 1 Stunde lang unter Rühren auf 110°C. erhitzt. Die Suspension läßt sich sehr gut heiß filtrieren oder abschleudern. Das klare Filtrat weist einen beachtlichen Helligkeitsgrad auf. (weißlich-gelb)

Einige Angaben zur Beurteilung der Helligkeitsgrade

Es wurde eine Skala von Helligkeitsgraden aufgestellt, die in folgender Zahlenreihe zum Ausdruck kommt:

Helligkeitsgrad	0	=	tiefschwarze Färbung
"	5	=	Schokoladebraun
"	14	=	hellbeige
"	16	=	elfenbeinweiß

Anwendung: 1 Gew.T. HR mit 0,2 Gew.T. Bleicherde + 2 Gew.T. Lösungsmittel.

Ausgangsmaterial	Helligkeitsgrade		Behandlung
	vor der Behdlg.	nach der Behdlg.	
HRI	5	14,0	Stand.Lös.I 1 Std. bei 165°C in Dekalin
HRI	5	14,0	Stand.Lös.I 1 Std. bei 120°C in Dekalin
HRI	5	14,0	Stand.Lös.III 1 Std. bei 120°C in Triisobutan
HRI	5	14,5	Stand.Lös.II 1 Std. bei 165°C in Dekalin
HRII	3,5	11,3	Stand.Lös.II 1 Std. bei 120°C in Dekalin
HRII	3,5	9,5	Stand.Lös.IV 1 Std. bei 120°C in Triisobutan
sämtliche Versuche unter Rühren. Zu Stand. Lösungen, vgl. Seite 3 u. 4			

2.) Extraktion niedrigsiedender Alkohole

Während der Berichtszeit liefen schließlich noch Versuche zur Herstellung von Konzentraten an unter 200°C siedenden Alkoholen aus entsprechenden Synolfractionen durch Methanolextraktion, die zur Verarbeitung zu Lacklösungsmitteln und dgl. gelangen sollen. Über diese Versuche, die einen recht günstigen Verlauf nehmen, wird im nächsten Bericht referiert werden.

Kontaktuntersuchungen in Me 245 (Dr. Geiseler)

Eisenschmelzkontakte mit variiertem Kaliumgehalt

Die jüngsten Kontaktuntersuchungen (Dr. Breywisch: Berichte vom 1. April und 1. Juni 1942) haben gezeigt, daß für die Synolsynthese der Kaliumgehalt eine wesentliche Rolle spielt und daß er die Kontaktwirksamkeit maßgeblich beeinflusst. Als besonders günstig haben sich solche Kontakte erwiesen (es handelt sich ausschließlich um Fällungskontakte), deren K-Gehalt sich in den Grenzen von 0,1 bis etwa 1 % bewegt, von denen allerdings diejenigen um 0,5 % Kalium die weitaus besten sind.

Entsprechend ist zu erwarten, daß Schmelzkontakte in dieser Hinsicht ganz ähnliche Ergebnisse aufweisen. Es hat sich auch hier ergeben, daß die Kontaktwirksamkeit deutlich durch den Kaliumgehalt beeinflusst wird.

1. Kontakt 4271: (96,4 % Fe, 3,5 % Al_2O_3 , 0,1 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,0% K_2O (spektralanalytisch)

Ofen III/65 17. Sept. - 9. Okt. 42 Synthese-Temp. = 214 - 222°

Zusammensetzung d. Produktes	Olefine	Alkohole
< 200°	51,4%	52,8%
- 230°	4,0%	41,9%
- 350°	18,8%	36,3%
- 400°	5,5%	25,3%
> 400°	18,6%	15,7%

2. Kontakt 4272: (96,0% Fe, 3,5% Al_2O_3 , 0,5 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,16% K_2O (spektralanalytisch)

Ofen II/68 17. Sept. - 7. Okt. 42 Synthese-Temp. = 158 - 198°

Zusammensetzung d. Produktes	Olefine	Alkohole
< 200°	41,3%	38,3%
- 230°	2,3%	35,4%
- 350°	20,8%	33,0%
- 400°	8,0%	29,5%
> 400°	25,3%	54,5%

3. Kontakt 4273: 96,6 % Fe, 3,5 % Al_2O_3 , 0,9 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,38 % K_2O (spektralanalytisch)

Ofen IV/67 25. Sept. - 12. Okt. 42 Synthese-Temp. = 198 - 204°

Zusammensetzung d. Produktes	Olefine	Alkohole
< 200°	35,9%	44,3%
- 230°	3,0%	43,4%
- 350°	18,6%	40,8%
- 400°	8,5%	33,3%
> 400°	33,6%	38,9%

Aufgabe 628

4. Kontakt 4274: (94,5 % Fe, 3,5 Al₂O₃, 2,0 % K₂O)
fertiger Kontakt: 0,87 % K₂O (spektralanalytisch)
Ofen V/76 28.Sept.-12.Okt.42 Synthese-Temp. 208 - 224°
Versuch wegen zu hoher Synthese-Temp. abgebrochen
5. WK 17(als Vergleich): 0,18 % K₂O (spektralanalytisch)
Synthese-Temp. 195°

Zusammensetzung d. Produktes	Olefine	Alkohole	
<200°	54,3%	35,3%	44,7%
-230°	3,5%	32,5%	40,6%
-350°	20,0%	27,0%	56,3%
-400°	5,6%	22,7%	41,3%
>400°	16,7%		

Die Versuchsbedingungen wurden in allen Fällen konstant gehalten;
Belastung 1 : 350 bei 15 % CO₂ (Umsatz 1 : 150).

Der Ausbau des Kontaktes verlief stets normal.

Wie aus den Daten und den Kurven zu ersehen ist, liegt das Optimum hinsichtlich der Alkoholausbeute und der zugehörigen Siedebreite bei etwa 0,2 % Kalium. Während die Alkoholausbeute von 0,0 - 0,4 % Kalium bei etwa 0,2 % ein Maximum durchläuft, gehen die der Olefine und Paraffine offenbar durch ein Minimum. Auch die spez. Ausbeute scheint von dem Alkaligehalt abhängig zu sein, wie die Abb. 3 zeigt.

Abbildungen 1 - 3

Synolauferarbeitungsfragen (Ms 776)

Bisher wurde die Aufarbeitung der Synolprodukte, d.h. die Isolierung der Alkohole allein nur durch die Borsäureveresterung vorgenommen. Dieser Methode haften aber beträchtliche Mängel an die den Arbeitsgang recht umständlich und mühevoll gestalten, und technisch einen umfangreichen apparativen Aufwand erfordern. Aus diesem Grunde wurde von Dr. Wintzer der Versuch gemacht, die Trennung auf physikalischen Wege durchzuführen. Es wurde deshalb vor einigen Wochen eine Apparatur für solche Versuche aufgestellt und unlängst angefahren. Der Arbeitsgang geht aus der beigefügten Abb. 4 hervor.

Abbildung 4

In das Gefäß S, in dem sich 50 ltr. Silicagel befinden, wird durch den Trichter T die Synolfraction in geeigneter Verdünnung mit Petroläther eingefüllt und darauf eine gewisse Zeit umgepumpt; alsdann wird die Kolonne angefahren und durch Extraktion das Neutralöl aus dem Silicagel herausgewaschen. Nach einer bestimmten Extraktionsdauer wird die Petroläther-Neutralöllösung aus der Blase 3 abgelassen und der abgetriebene Petroläther in A aufgefangen; darauf wird durch T Methanol eingefüllt und anschließend die Alkohole vom Silicagel abgelöst und entsprechend so verfahren wie eben zuvor.

Die ersten Versuche haben ergeben, daß die gewonnenen Alkohol-Extrakte praktisch 100 % rein erhalten werden konnten und völlig frei von Neutralölen waren; allerdings erhielten die Neutralöl-Extrakte noch etwa 30 % Alkohole. Da die Apparatur erst kurze Zeit in Betrieb ist und die Versuchszahlen noch zu gering sind, berechtigen die Ergebnisse zu keiner zusammenfassenden Übersicht. Die Versuche werden fortgesetzt.

Dr. Wintzer

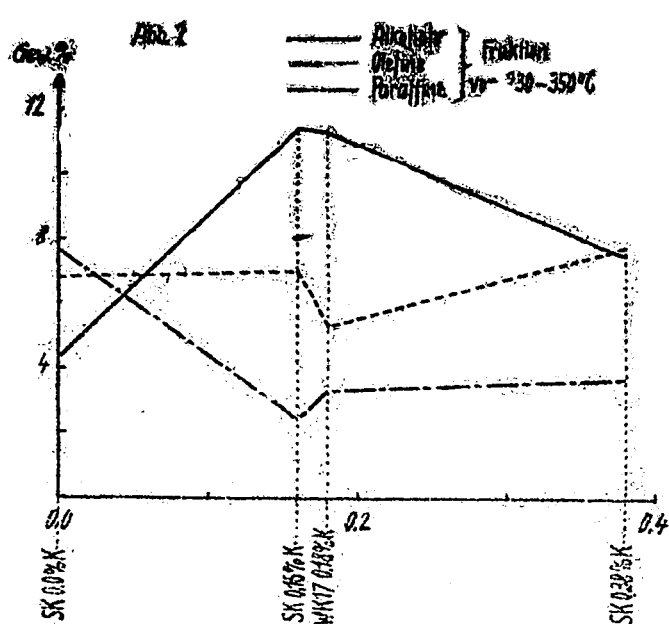
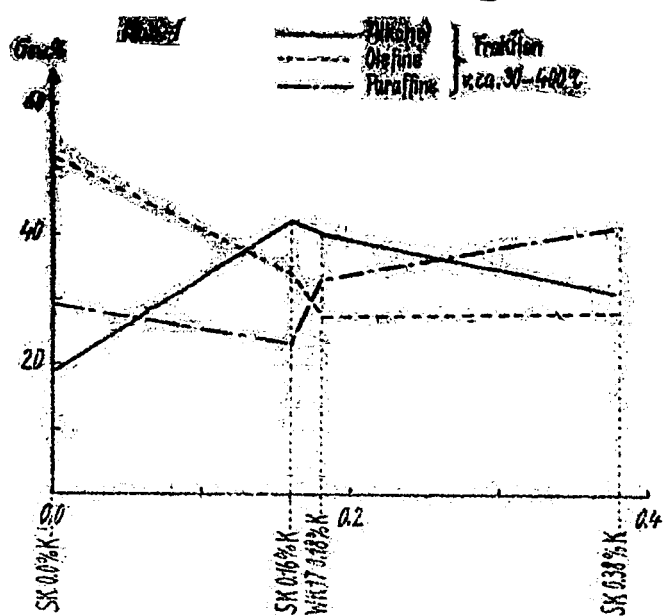
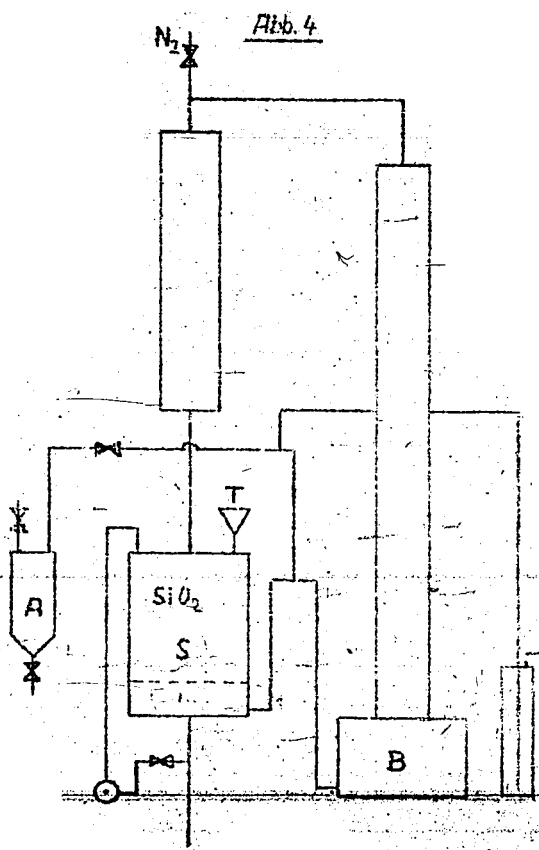
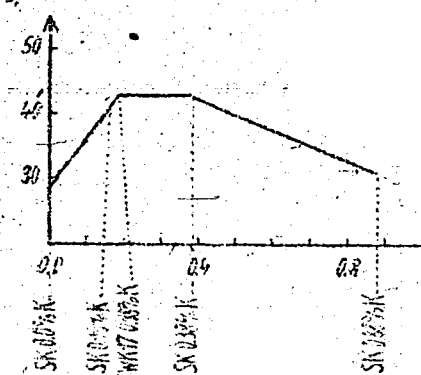


Abb. 3 Spez. Prod.-Ausbeute



20.12.62.
42012. March