

A b s c h r i f t.

G

K a i s e r - W i l h e l m - I n s t i t u t f ü r K o h l e n f o r s c h u n g

Firma-

I.G. Farbenindustrie A.G.

Ludwigshafen

Geheim.

Einschreiben.

Dr.P

Mühlheim/Ruhr den 18.12.44.

Auswertung der Reichsamtversuche.

Als Unterlage für die in nächster Zeit stattfindende Besprechung über die Ergebnisse der Reichsamtversuche wurden vom Sonderbeauftragten des Herrn Generalbevollmächtigten für Sonderfragen der chemischen Erzeugung, Herrn Dir. Dr.H. K ö l b e l, eine schriftliche Stellungnahme der einzelnen Teilnehmer erbeten. Anbei überreichen wir Ihnen die Stellungnahme des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mühlheim-Ruhr.

Heil Hitler!

Kaiser-Wilhelm-Institut
für Kohlenforschung

Unterschrift

Anlage.

1 Bericht

5484

A b s c h r i f t.

Umstellung von Kobalt- auf Eisenkontakte. Stellungnahme zu den Ergebnissen der R.W.A. Versuche bei der Brabag.

A) Versuchsdurchführung und Auswertung.

Die Durchführung der Versuche konnte dank der gründlichen Vorbereitungen, für welche insbesondere den Herren der Braunkohlen-Benzin- A.G. der besondere Dank aller Teilnehmer an den Versuchen gebührt, in vorbildlicher Form erfolgen. Die Ergebnisse, die vom KWI anerkannt werden, bringen die gewünschte Klärung der Frage der Möglichkeit einer Ersetzung der Kobaltkatalysatoren der Mitteldrucksynthese durch Eisenkatalysatoren. Die Auswertung der Versuche geschah mit größtmöglicher Genauigkeit. Geringfügige noch etwa vorhandener Fehler haben auf die Beurteilung der einzelnen Katalysatoren keinen wesentlichen Einfluß.

Für die Durchführung der Versuche waren bestimmte Forderungen gestellt worden, an die sich alle Teilnehmer zu halten hatten:

- 1) Als Synthesegas sollte Wassergas Verwendung finden.
- 2) Die Synthesetemperatur durfte 225°C nicht übersteigen (um die bisherigen Apparate der Kobalt-Mitteldrucksynthese verwenden zu können).
- 3) Der Synthesegasdruck sollte 10 at betragen.
- 4) Die vorgesehene Versuchsdauer betrug 3 Monate.
- 5) Die Syntheseprodukte sollten aus Gründen der Marktlage jenen der Synthesen an Kobaltkatalysatoren weitgehend entsprechen, wobei die Kohlenwasserstoffe C_2 - und höher einheitlich bewertet werden sollten. (Die bevorzugte Gewinnung bestimmter Fraktionen sollte evtl. späteren Versuchen vorbehalten bleiben).

B) Versuchsergebnisse und vergleichende Betrachtungen.

1. Fahrweise.

Die unter A) genannten Forderungen 1, 2, 3 und 4 wurden von allen Kontakten erfüllt, wenn auch in einigen Fällen erst nach mehrfachem Einsatz. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen Kontakten die aus freien Stücken gegen andere ersetzt worden sind und solchen, die wegen ihrer Neigung zur Kohlenstoffverstopfung noch einmal eingesetzt werden mußten. So wurde die Füllung 1 des Ofens 1 (KWI) durch eine Füllung 2 ersetzt, weil der erste Kontakt unter den Betriebsverhältnissen des bei den RWA-Versuchen verwendeten Kontaktofens im Gegensatz zu den Ergebnissen des beim KWI verwendeten Kontaktofens zu große Ausbeuten an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen lieferte. Die Füllung 2 war während der vorgeschriebenen dreimonat-

lichen Versuchsdauer in Betrieb. Eine, drei Tage vor Beendigung des Versuches eingetretene Betriebsstörung (Absinken des Kohlenwasserspiegels, verbunden mit plötzlich auftretender Methanbildung - 35 % Methan im Restgas gegen unter 10 % vorher und nach Auffüllung des Kühlwassers verursachte eine Schädigung des Kontaktes. Von einer Wiederholung des Versuches wurde aber abgesehen, weil während der drei letzten Tage der vorgeschriebenen und auch eingehaltenen Versuchszeit nach der Störung noch Ausbeuten erzielt wurden, die höher lagen als diejenigen eines anderen, nicht durch eine Betriebsstörung geschädigten Kontaktes.

2) Kontakteigenarten.

Es ist bekannt, daß die Siedelagen der an Eisenkatalysatoren anfallenden Reaktionsprodukte durch geringfügige Änderungen der Zusammensetzung des Katalysators (beispielsweise des Alkaligehaltes) in weiten Grenzen variiert werden kann. Der Kontakt des Ofens 1 lieferte Produkte, die jenen am Kobaltkontakt erhältlichen weitgehendst entsprechen. Dies gilt nicht nur für die Siedeanlage der Produkte, sondern auch für die Farbe, Reinheit und Gehalt des Paraffinfraktionen an angesättigten und sauerstoffhaltigen Verbindungen usw. Diese Punkte können u.U. von wesentlicher Bedeutung sein, da die Herausnahme unerwünschter Produkte, z.B. die Reinigung des Paraffins oder eine für manche Zwecke notwendige nachträgliche Hydrierung desselben mit bedeutenden Unkosten verbunden wäre.

Dem Aufarbeitungsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff kommt im Rahmen der durchgeführten Versuche dann Bedeutung zu, wenn die gewünschte Aufarbeitung auch zu gewünschten Produkten, nicht aber wenn sie z.B. zu einer vermehrten Bildung von Methan führt.

Eine rechnerische Verwertung der im einstufigen Betrieb erhaltenen Ergebnisse auf einen mehrstufigen Betrieb ist nur in sehr begrenztem Maße, wenn überhaupt zugänglich, da beim Mehrstufenverfahren in der ersten Stufe eine andere Fahrweise gewählt werden muß als beim Arbeiten im Einstufenverfahren.

3) Kontakteleistungen.

Hierzu wurde zur Ergänzung der bereits vorhandenen Versuchsauswertungen die in Anlage beigelegte graphische Darstellung angefertigt. Dieser Darstellung lag der Wunsch zu Grunde, eine möglichst klare Trennung der bei der Synthese anfallenden Reaktionsprodukte nach Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen vorzunehmen, da die Anwesenheit der letzteren in vielen Fällen unerwünscht und ihre Abtrennung und Weiterverarbeitung kaum wirtschaft-

lich ist. (Aldehyde sind, wie Versuche im KWI gezeigt haben, im allgemeinen nur in Spuren, Ketone in untergeordneten Mengen vorhanden).

4) Kontaktzusammensetzung.

Der vom KWI bei den RAV eingesetzte trägerlose Eisenkontakt enthält weniger als ein Prozent Kupfer und eine geringfügige Alkalimenge, ansonsten außer Kohlenstoff keine anderen Bestandteile. Zur gefahrlosen Verschickung wurde er mit Paraffin getränkt.

5) Verwendung von wasserstoffreichem Synthesegas.

Hierzu wurde bereits Stellung genommen. Wasserstoffreiches Gas wirkt sich günstig auf die Betriebstemperatur, Lebensdauer der Kontakte und die Qualität des Paraffins aus. Genügt Wassergas jedoch in dieser Beziehung den gestellten Forderungen, dann dürfte seine Verwendung sicher vorteilhafter sein.

c) Schlußfolgerung und Nutzenanwendung der vergleichenden Kontakt-Kritik.

Da bei den sechs Vergleichsversuchen dasselbe Verfahren unter wesentlichen gleichen Bedingungen durchgeführt wurden und nur die Wirkung z.T. geringfügiger Unterschiede bei der Herstellung der Kontakte geprüft werden sollte, ist es für eine vergleichende Kritik notwendig, die an die Kontakte zu stellenden Forderungen zunächst genau zu formulieren und dann wichtig, weniger wichtige und unwichtige Forderungen, bzw. Ergebnisse voneinander zu trennen.

Nur wenn diese Trennung erfolgt ist und Klarheit darüber herrscht, was für Forderungen in jeder einzelnen Beziehung zu Beginn der Vergleichsversuche an diese gestellt worden sind, dürfte es möglich sein, zu einer objektiven Wertung der einzelnen Kontakte zu gelangen.

Die Einteilung der an die Kontakte zu stellenden Forderungen könnte z.B. folgendermaßen erfolgen:

a) Forderungen, deren Nichterfüllung zu einer Ablehnung des betreffenden Kontaktes führt.

Hierher gehören die Forderungen bezgl. der Höchsttemperatur, Lebensdauer von drei Monaten, des Nichteintretens einer Kohlenstoffverstopfung, einer Verwendbarkeit des Produktes im Sinne der Mitteldrucksynthese und u.U. des Erreichens gewisser Mindestausbeuten. Auch andere Punkte können hierher fallen, wenn sie der geforderten Verwendung der bisherigen Kontaktöfen im Wege stehen.

- b) Vordringliche Forderungen, die für die Bewertung des Kontaktes von besonderer Wichtigkeit sind.

Hierher gehören:

- 1) Die Kohlenwasserstoffausbeute (C_2 - oder C_3 - und höhere) je Neben Synthesegas,
 - 2) die O_2 -Leistung in tato,
 - 3) die weitgehende Abwesenheit von Sparmetallen im Kontakt, (eine Angabe von Ausbeuten je kg Kontakt ist irreführend, solange der Wert des Kontaktes nicht angegeben ist, da z.B. 1 kg Kupfer nicht 1 kg Eisen oder Kieselgur gleichgesetzt werden kann),
 - 4) Aufarbeitungsverhältnis, soweit nicht durch seine Verbesserung unerwünschte Produkte, wie z.B. Methan gebildet werden.
- c) Forderungen, deren unvollständige Erfüllung u.U. durch einen weiteren Verfahrensgang wettgemacht werden können, oder deren Erfüllung erst in zweiter Linie von Wichtigkeit ist.

Hierher gehören der Olefingehalt der flüssigen Produkte, die weitgehende Abwesenheit von Olefinen im festen Paraffin und die weitgehende Abwesenheit unerwünschter sauerstoffhaltiger Verbindungen.

- d) Forderungen, die nicht gestellt werden dürfen, weil sie zu Beginn der Versuche ausdrücklich nicht gestellt worden sind und bzgl. deren Wert die Ansichten auseinander gehen.

Hierher gehören z.B. die Bewertung der verschiedenen Siedeanlagen. Vor Beginn der Versuche wurde angegeben, daß C_2 - und höhere Kohlenwasserstoffe gleich bewertet werden sollen. Das KWI wählte z.B. einen Kontakt, der wünschgemäß Produkte lieferte, die den an Kobaltkatalysatoren erhältlichen möglichst ähnlich sind, andere Teilnehmer waren der Meinung, auf Paraffin hinarbeiten zu müssen, usw. Wir bereits darauf hingewiesen, kann die Siedeanlage der Produkte durch eine geringfügige Veränderung der Zusammensetzung des Kontaktes in weiten Grenzen verändert werden.

- D) Normaldrucksynthese an Eisenkontakten.

Hierzu hat das KWI bereits Stellung genommen.

R.A.V. - Synthese mit Eisenkontakten.

Gerader Durchgang.

a) Kohlenwasserstoffe ^{x)}

0/4 - JG

Of.3-BBS

0,39

höhere AlKoh.

Ester

nied. AlKoh.

Of.4-JG

0,41

höhere AlKoh.

Ester

nied. AlKoh.

Of.5-RCH

0,52

höhere AlKoh.

Ester

nied. AlKoh.

Of.6-RHPR

0,21

höhere AlKoh.

Ester

nied. AlKoh.

Of 1-^{2.59}KWJ

C₁

C₁

C₃

Of 2-Largi
^{2.48}

C₁

C₂

C₃

Of 3-BBC
^{2.50}

C₁

C₂

C₃

C₄

Of 4-JG
^{1.92}

C₁

C₂

C₃

Of

Of.2-Lurgi

0,71

höhere Alkoh.

Ester

Of.1-KWJ

0,13

höhere Alkohole

Ester

nied. Alkoh.

nied. Alkoh.

Of.3-BBS

0,38

höhere Alkoh.

Ester

nied. Alkoh.

Of.4-JG

0,41

höhere Alkoh.

Ester

nied. Alkoh.

R.A.V. - Synthese mit Eisenkontakten.

Gerader

Durchgang.

b) Alkohole und Ester

0.15

2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_{10}

C_3

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_{10}

$C_{11/12}$

$C_{13/14}$

$C_{15/16}$

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_{10}

$C_{12/12}$

$C_{13/14}$

$C_{15/16}$

$C_{17/18}$

C_3

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

x/ far-blo

Of, 4 - JG

C₁

gi Of, 3 - B B C

2.50

C₁

C₂

C₃

C₄

C₅

C₆

C₁

C₂

C₃

Of, 6 - RHPR

2.37

C₁

Of, 5 - RCH

2.05

C₁

C₂

C_2

C_3

C_4

C_{10}

$C_{12/12}$

$C_{13/14}$

$C_{15/16}$

$C_{17/18}$

Galsch

C_1

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_{10}

$C_{11/12}$

$C_{13/14}$

$C_{15/16}$

C_2

C_3

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_{10}

$C_{11/12}$

$C_{13/14}$

C_1

C_4

C_5

C_6

C_7

C_8

C_9

C_1 1 C_4

C_2 C_3

C_6

C_7 C_5

C_{10}

$C_{12/12}$

$C_{11/11}$ C_8

$C_{14/14}$ C_9

$C_{15/15}$

$C_{16/16}$

$C_{17/17}$

$C_{18/18}$

$C_{19/19}$

$C_{20/20}$

$C_{21/21}$

$C_{22/22}$

$C_{23/23}$

C₁₀

C_{15/16}

C_{17/18}

C_{11/12}

C_{13/14}

C_{15/16}

C_{17/18}

C₁

C₁₀

C_{11/12}

C_{13/14}

C_{15/16}

C_{17/18}

Gratsch

Gratsch

Hartparaf.

Hartparaf.

Hartparaf.

Gratsch

Hartparaf.

x) farblose Felder: ungesättigte Kohlenwasserstoffe
farbige Felder: gesättigte Kohlenwasserstoffe