

Hochdruckversuche

Johann Hinrich Müller-Lurich

Herrn Dr. Wietzel  
Herrn Dr. Fritz Winkler

M  
2168 - 30/4.03 - 65

Op.

P/Lu 558

6.8.1941 Hg/Pr.

Besprechung über CO-H<sub>2</sub>-Synthesen in Berlin, 1.7.41.

In der Anlage senden wir Ihnen den Bericht unseres Herrn Dr. Peters über die Referate der Sachbearbeiter bei der Besprechung über Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthesen am 1.7.1941. Gleichzeitig fügen wir die gemeinsam aufgestellte Tabelle, in der die wichtigsten Daten der verschiedenen Arbeitsweisen verglichen werden, bei. Bei dem Verfahren von Herrn Dr. Michael haben wir noch einige Ergänzungen angebracht. Falls Sie Ergänzung oder Berichtigung Ihrer Angaben wünschen, bitten wir um Bescheid.

gez. Höring  
gez. Pier

Hochdruckversuche  
Lu 558

1/ 23. Juli 1941 Es/ky

Besprechung über

Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen.

Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941

190291

Teilnehmerliste:

Dir. Dr. Bütefisch

Dir. Dr. Müller-Guradi

Dir. Dr. Pier

Dr. Langheinrich,	A. W. F.
Dr. Heintzeler,	Rechtsabt. Lu
Dr. Jäckh,	Patentabteilung Lu
Dr. Rheinfelder,	Patentabteilung Lu
Dir. Dr. v. Staden,	Leuna Werke
Dr. Braus,	"
Dr. Henning,	"
Dr. Wenzel	"
Dr. v. Lom,	"
Dr. Wietzel,	Oppau
Dr. Scheuermann,	Oppau
Dr. Duftschmidt,	Oppau
Dr. R. Beckern	Hochdruckversuche Lu
Dr. Kühner,	"
Dr. W. Jäckh,	"
Dr. Michael,	"
Dr. Peters,	"

Besprechung  
über  
Kohlenoxyd- Wasserstoff - Synthesen.

Sachbearbeiterberichte.

Die Sachbearbeiter Dr. Michael, Dr. Duftschmidt, Dr. Scheuermann und Dr. Wenzel berichteten über den Stand ihrer Arbeiten:

I. Gaskreislauf- und Schaumfahrweise.

Dr. Michael, Ludwigshafen.

Ursprünglich hatten die Arbeiten das Ziel, Benzine mit Eisenkontakten herzustellen. Eisenkontakte, die Temperaturen über  $300^{\circ}\text{C}$  erfordern, können in Röhrenöfen nicht gefahren werden. Im Gebiet von  $300-350^{\circ}\text{C}$  besteht immer die Gefahr der Rufabscheidung.

Es wurde das Gasumwälzverfahren entwickelt, bei dem man mit viel kleinerer Kühlfläche als beim Röhrenofen auskommt, weil die Reaktionswärme durch einen Abhitzeessel ausserhalb des Reaktionsraumes abgeführt wird, bei dem mit einem Temperaturgefälle bis zu  $50^{\circ}$  gearbeitet werden kann, während im Röhrenofen nur wenige Grade zulässig sind. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb  $300^{\circ}\text{C}$  werden im flüssigen Anfall  $2/3$  bis  $3/4$  Benzin erhalten. Es hat nach der Sauerstoffentfernung mit Tenorio eine O.Z. Messzahl von 84 bis 85, enthält viel Ölefine und ist nach einer Bleicherde-Raffination und Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol als Stabilisator lagerbeständig und den Testen einwandfrei.  $1/5$  des Anfalls besteht aus Dieselöl. Es enthält etwa  $1/2\%$  Sauerstoff und hat die

Ceten-Zahl 50 - 55. Außerdem wird 1 % Paraffin erhalten. Das neben flüssigen Produkten beim Gasumwälzverfahren gebildete Gas (etwa 30 % des Gesamtanfalls) enthält viel Äthylen, Propylen und Butylen.

Bei Versuchen in einem 800 bis 1000 Jato Umwälzofen, der sonst zufriedenstellend lief, stellte sich heraus, daß beim Übergang von den relativ engen Umwälzleitungen in den weiten Kontaktraum leicht störende Gaswirbelbildung auftritt, wenn dieser Übergang mit einer Richtungsänderung des Gasweges zusammenfällt. Bei Neukonstruktionen wäre diesem Umstand Rechnung zu tragen.

Für das Gasumwälzverfahren werden sehr feste Eisensinterkontakte verwendet. Fällungskontakte haben sich wegen ihrer Zerreiblichkeit nicht bewährt.

Als das Problem der Mittelölherstellung auftrat, wurde zur Schaumfahrweise übergegangen. Mit einem Eisenrot aus Carbonyl-Eisen als Kontakt, der in Öl nachvermahlen wird, wird bei 240 - 250° mit guter Leistung ein besseres Mittelöl erhalten als beim Gasumwälzverfahren. Es wird auf möglichst olefinreiches Produkt gearbeitet. Das Dieselöl hat Cetenzahl 60 - 70.

Die Schaumfahrweise hat den Vorteil, nur sehr wenig Vergasung zu geben. Sie beträgt 3 - 8 % je nach Fahrtemperatur gegenüber 18 - 20 % beim Gasumwälzverfahren.

Das Verfahren kann im Rührföfen ausgeführt werden, wobei man Stopfbüchenschwierigkeiten in Kauf nehmen muß. Technisch einfacher ist es, mit einer Schaumplatte zu arbeiten, wobei durch einen zusätzlichen Ölkreislauf ein Absinken des Kontaktes sicher verhindert wird. Der außerhalb des Reaktionsraumes liegende Teil des Ölkreislaufes kann zur Wärmeabfuhr und beim Anfahren zum Aufheizen benutzt werden.

Bei der Schaumfahrweise wurden z.B. erhalten:

30 Teile Benzin, 30 Teile Mittelöl und 40 Teile Paraffin, das zu 70 % zu Mittelöl aufgespalten werden kann. Oder man erhält bei etwas veränderten Bedingungen: 60 % Benzin, 30 % bis 350° und 10 % höhersiedende. Das bei 310° gewonnene Benzin hat O.Z. Research 90.

Für das Gasumwälzverfahren sind folgende Zahlen kennzeichnend:

Reaktionstemperatur	325°
Leistung	0,8 kg Prod./Liter Kat./Tag
Umsatz	91,5 % in zwei Stufen
Ausbeute Gesamtprodukt je Nm <sup>3</sup> Idealgas	160 g
davon sind 70 % = 112 g flüssig	davon 7 % Alkohole + Säuren
	15 % Dieselöl 200-350°
	48 % Benzin bis 200
30 % = 48 g gasförmig	davon 8 % Äthylen
	9 % Propylen
	3 % Propan
	8 % Butylen
	2 % Butan
	<hr/>
	= 100 % .

Vom C<sub>4</sub> sind 60 - 65 % Iso. Einschließlich Polymerisation beträgt die Ausbeute 142 g statt 112 g. Die 48 % Benzin können durch Tonerde-Raffination säurefrei und geruchlos gemacht werden. Die Ausbeute geht dabei von 48 auf 45 zurück.

Für die Schaumfahrweise auf Mittelöl wurden folgenden Zahlen genannt:

Reaktionstemperatur	240 - 250°
Leistung	0,2 kg/Liter Schaumvol/Tag
Umsatz	90 % (in 3 Stufen)
Ausbeute kg/Nm <sup>3</sup> Idealgas	170 g flüssige und feste Produkte.
Davon sind	4-5 % Alkohole im Produktwasser.

Der Ölanfall besteht zu

- 30 % aus Benzin
- 30 % Mittelöl
- 40 % Paraffin .

Hierzu kommen noch:

- 4-5 % Gasol
- 3 % Vergasung.

Wird mit der Schaumfahrweise auf Benzin gefahren, so ist, um eine hohe O.Z. zu erreichen, eine Reaktionstemperatur von 310° oder etwas tiefer erforderlich. Die Ausbeute ist dann 160 g.

Über die Untersuchung von Produkten, die Dr. Michael mit eigenen und Leuna-Kontakten hergestellt hat und die in Merseburg auf Alkoholgehalt untersucht wurden, gibt Dr. Wenzel folgende Zahlen:

	Schaumfahrweise Sumpphase	Gasumwälzverfahren Gasphase
Reakt.-Temp.	250°	195°
Kontakt	Michael Eisen-Sinterkontakt	Merseburg Eisenschmelzkontakt in Me reduziert
Alkohole	maximum bei 160°	max. 36 % in einer Fraktion
in der Waschmittel-Fraktion	nicht über 12 %	26 bis 28 %
C <sub>8</sub> bis C <sub>18</sub>		
Olefine in	60 - 65 %	40 - 50 %
C <sub>8</sub> bis C <sub>18</sub>		

Es gilt als Regel, daß die Summe von Alkoholen plus Olefinen etwa konstant ist.

Dr. Wenzel teilt mit, daß Leuna neuerdings von der Ruhr-Chemie ein Produkt erhalten hat, das 80 % Olefine in der C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub> - Fraktion aufweist.

Dr. Michael berichtet noch kurz über Versuche mit dem Merseburg Synol-Kontakt nach der Schaumfahrweise bei 20 at und 210°C. Es wurden mit Leistung 0,15 ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

in Fraktion	220 - 250°	250 - 300°	300 - 350°
Alkohole	23 %	24 %	15 %
Olefine	36 %	30 %	27 %

## II. Ölkreislaufverfahren

Dr. Duftschmidt, Oppau.

In den Jahren 1927 bis 1928 hat Dr. Linck Eisenschmelzkontakte entwickelt. Beim Arbeiten in der Gasphase unter hohem Druck ergaben sich damals Schwierigkeiten durch C-Abscheidung.

1934 wurden Versuche in flüssiger Phase aufgenommen und das Ölkreislaufverfahren entwickelt, bei dem Öl und Gas im Gleichstrom über fest angeordnetem Kontakt geleitet wurde. Wesentlich ist das Arbeiten in kochender Phase, die durch Rückführung relativ leichtsiedender Ölanteile gewährleistet wird. Es wurde zunächst bei 100 at später bei Mitteldruck in 2 Stufen gearbeitet.

Bei 240° am Ofeneingang und 290°C am Ofenausgang werden bei 50 % Umsatz in einer Stufe über beide Stufen je Normal m<sup>3</sup> Idealgas 150 g Primärprodukt (flüssig + Gasol) folgender Zusammensetzung erhalten:

40 % Primärbenzin O.Z. 62 - 68, O.Z. + 0,1 Blei 85  
2 % Sauerstoffgehalt, entferntbar durch  
Wasserwäsche

20 % Mittelöl Cetenzahl 78

20 % Hartparaffin Schmelzpunkt 95°

15 % Gasol (ohne C<sub>2</sub>) mit 85 % Olefinen

5 % Alkohole mit 25 % Methanol  
50 % Äthanol  
25 % höheren Alkoholen, Acetaldehyd, Aceton etc.)

Die Leistung ist 30 g/Ltr. Kat./Std. = 0,76 /Ltr. Kat./Tag.

Mit steigendem Druck - es wurden Versuche bei 25, 100, 150 und 180 at ausgeführt - nimmt der Sauerstoffgehalt der Produkte zu, bei 180 at erhält man aber sehr viel Leichtsiedende<sup>6</sup> und nur sehr wenig höhere Alkohole.

Um das Verfahren auf Alkoholproduktion umzustellen, ist es erforderlich, mit kleinem Umsatz und mit wasserstoffreichem Synthesegas zu arbeiten.

Bei einem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis 1 : 1, 180 at und 280 - 290° wurden bei 28 - 30 % Umsatz im Gesamtflüssiganfall 48,5 % Alkohole erhalten und zwar

8,5 % Methanol  
21 % Äthanol  
10 % Propanol  
6,5 %  $\text{C}_4$  bis  $\text{C}_{11}$  - Alkohole  
2,5 %  $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{20}$  - Alkohole.

Die 33,5 % Kohlenwasserstoffe enthielten

26,5 % Benzin  
3,5 % Mittelöl  
3,5 % über 300°.

Von den 18 % Fettsäuren waren

11 % wasserlöslich  
5 %  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_{11}$   
2 %  $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{20}$ .

Die Alkohole im Anfall verschwinden

- a) bei hohem Umsatz
- b) bei C-Abscheidung am Kontakt.

### III. Paraffinsynthese

Dr. Scheuermann, Ammoniaklaboratorium, Oppau.

Es wurde mit der Ruhr-Chemie-Apparatur gearbeitet und Kobalt-Kontakte entwickelt, die hohe Paraffinausbauten geben, worüber schon früher berichtet worden ist.

Das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis war dabei 1:2, der Druck 12 atü.

Später wurden Eisenfällungskontakte entwickelt, die schon unter 230°C arbeiten. Z.Zt. sind schon Eisenkontakte vorhanden, die bereits bei 195° arbeiten.

Bei einer Stufe werden 70 - 75 g Produkt je  $\text{Nm}^3$  Idealgas erhalten bestehend aus:

10 % Paraffin  
15 % Mittelöl  
15 % Benzin mit 3-5 % Alkoholen und 8-10% Ungesättigten.

Die berechnete Ausbeute (auf 100 % Umsatz) beträgt 130 bis 140 g je Nm<sup>3</sup>.

Bei 260° werden mit einem Eisenschmelzkontakt 75 - 80 % Olefine erhalten, von denen 15 - 20 % für die Oxoreaktion geeignet sind. Sie enthalten 90 - 95 % gerade Ketten. Aus den höheren Paraffinen können durch Kracken 70 % Mittelöl erhalten werden.

#### IV. Paraffin- und Synol-Synthese

Dr. Wenzel, Merseburg.

Im Jahre 1938 wurde angestrebt, das Ruhrchemie-Verfahren zu verbessern. Die Kalkulationen zeigten aber, daß das Verfahren immer teuer sein wird.

Man ging deshalb dazu über, auf Spezialprodukte hinzuarbeiten.

##### 1.) Hartparaffin.

Es wurde ein Kobalt-, Aluminiumoxyd-, Zinkoxyd-Kontakt entwickelt, der bei 180 - 185° und 10 atü im Röhrenofen in einer Stufe 140 g Produkt je Nm<sup>3</sup>-Synthesegas lieferte, das 70 % Hartparaffin vom Schmelzpunkt 95°C enthielt.

##### 3.) Alkohole.

Mit Eisenschmelzkontakten (Ammoniakkontakt) wurden im Röhrenofen Produkte erhalten, die in den einzelnen Fraktionen im Durchschnitt enthielten:

	% Alkohole	% Olefine
100 - 200°	60	38 - 20
- 380°	65	30 - 20
- 440°	32	35 - 40

Der Anfall muß entsäuert werden, um in der Destillation Esterbildung zu vermeiden.

Die Geradkettigkeit der Alkohole und Olefine beträgt 80-85 %.

Für die Anlage in Auschwitz bietet das Verfahren den Vorteil leichter Umstellbarkeit von der Benzin + Dieselölfahrweise im Krieg, auf die Alkohol (Synol) - Fahrweise in Friedenszeiten.

Im einzelnen ergeben sich für die beiden Fahrweisen folgende Zahlen:

	Bi + Dieselöl		Alkohol (Synol)	
	3 Stufen		4 Stufen	
CO <sub>2</sub> -Absorption	2 mal		3 mal	
Gas-Belastung	1 : 250		1 : 150	
Leistung t/fl. Prod./m <sup>3</sup> /Tg.	0,92		0,64	
Temperatur °C	220 - 245		190 - 220	
g fl. Prod. je m <sup>3</sup> Idealgas	140		160	
g Gasöl je m <sup>3</sup> Idealgas	14		15	
g Gesamt/m <sup>3</sup> Idealgas	154		176	
g Idealausbeute über Methanbilanz errechnet	181		190	
% Vergasung vom ang. Gas	8		5	
Produktzusammensetzung	%	Alkohole	%	Alkohole
bis 200	64 - 40	5 - 10	44	38
200 bis 300	18 - 30	3 - 8	18	56
300 bis 400	6 - 15	2 - 5	15	50 - 60
über 400	12 - 15	2 - 5	23	37

Das Verfahren kann im Ruhrchemie-Mannesmann-Plattenofen, der großtechnisch erprobt und gut bewährt ist, ausgeführt werden. Man hat den Vorteil des ruhenden Kontaktes und keiner heißen bewegten Teile an der Apparatur.

Der Schmelzkontakt ist leicht herzustellen, sehr hart und unveränderlich und kann durch Umschmelzen leicht regeneriert werden.

Die Plattenöfen erlauben jederzeit auch eine Umstellung auf andere Kontakte z.B. die Oppauer oder Merseburger Kontakte zur Paraffin- bzw. Hartparaffinherstellung.

-----

Um hohe Alkoholausbeuten zu erzielen, ist wesentlich,

- 1) niedrige Temperatur und vorheriges Überschwemmen des Kontaktes mit Wasserstoff,
- 2) kleiner Umsatz (die Alkohole werden bei höherer Temperatur wieder zerstört),
- 3) kurze Kontaktberührungszeit. (Die Alkohole werden über Eisenkontakt zersetzt. Man wird daher technisch nicht über 2 m Kontaktschicht gehen.)

Die CO<sub>2</sub>-Wäsche zwischen den einzelnen Stufen wird mit Druckwasser ausgeführt, wobei der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Gases von 15 auf 3 % zurückgeht. Aus der ausgewaschenen Kohlensäure werden nachträglich mit A-Kohle noch leichtsiedende Produktanteile zurückgewonnen.

-----

Abschließend wies Dr. Michael noch auf Differenzen hin, die sich aus den verschiedenen Alkoholbestimmungen ergeben und einen direkten Vergleich der verschiedenen Verfahren erschweren.

Die Alkoholgehalte der Ludwigshafener Produkte mit Synolkontakt nach der Schaumfahrweise erreichen 75 - 80 % der Alkoholgehalte der in Leuna im Röhrenofen hergestellten Produkte, wenn die Analyse nach der gleichen Methode erfolgt.

-----

Dr. Wenzel wies darauf hin, daß die Alkohole sich bei der Destillation zersetzen und darauf die Differenzen zurückgeführt werden können.

Dr. Michael hält eine Zersetzung der Alkohole bei der Destillation seiner Produkte für unwahrscheinlich, weil die Destillation bei 2 mm Vakuum erfolgt ist. Die Ursachen der unterschiedlichen Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit geklärt werden.

Abschließend wurde noch die Patentlage eingehend besprochen.

-----

Nach Beendigung der Besprechungen wurden auf Anregung von Herrn Dr. Pier gemeinsam mit den Sachbearbeitern in einer Tabelle (siehe Anlage) die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zum Vergleich nebeneinandergestellt.

Um einen richtigen Vergleich zu ermöglichen, erfordert dieses Zahlenmaterial aber noch verschiedener Ergänzungen und Korrekturen.

Die Tabelle wird deshalb den Sachbearbeitern zur Berichtigung zugeleitet.

-----

In Merseburg ist jetzt eine Synthese-Anlage für 1 Tonne/Tag vorhanden. Eine größere Versuchsanlage für 10 000 Jato ist dort geplant. Herr Dr. Bütefisch regt an, in Merseburg auch einen Gasumwälzofen bzw. Schaumplattenofen (Michael) aufzustellen, um unter Mitarbeit von Dr. Michael dort Parallelversuche mit dem Merseburger Verfahren anstellen zu können.

Herr Fr. Pier wendet dagegen ein, daß er eine Konzentration der wenigen Arbeitskräfte, die in Lu für die Synthese-Versuchsanlage zur Verfügung stehen, auf diese Anlage für richtig hält und regt eine Aussprache in Leuna über die geplante Versuchsanlage an, an der auch die Ingenieure teilnehmen sollen.

gez. Peters

1 Tabelle.

1) Herr Dr. Michael hat schon einige Korrekturen angebracht.

Hochdruckversuche Ludwigshafen										
Michael					Oppau		Merseburg		Ammonlabor Op.	
Fahrweise	Benzin	Synol	Dieselöl	Benzin	Synol	KW-Synthese Alkohol Sy	Bi-Dieselöl	Synol	Wenzel	Scheuermann
Druck	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	25 atü	19-25 atü	19-25 atü	12 atü	12 atü
CO : H <sub>2</sub>	1 : 1,2	1 : 0,7	1 : 0,8	1 : 0,8	1 : 0,7	1 : 0,82	1 : 0,72	1 : 0,72	1 : 2	1 : 2
Temperatur °C	325	195	240-250	300-310	210	240-290	220-245	190-220	195-215	260
Verfahren	Gasumwälzung		Schaumfahrweise		Ölkreislauf		Gasphase		Gasphase	
Kontakt	Eisensinter	Synol-	Eisenoxydkontakt re-	Synolikon-	Eisen-	Eisen-	Eisenschmelzkontakt	akt. FeCuK	Eisen-	
	kontakt	kontakt	duziert und gemahlen	takt; fein	schmelz-	schmelz-		Fällungs-	schmelz-	
	3-5 mm	3-5 mm			kontakt	kontakt		kontakt	kontakt	
Zahl der Stufen	2	4	3	3	4	2	3-4	3	4	1 (Labor- maßstab)
CO <sub>2</sub> -Wäsche	1 x	3 x	2 x	2 x	3 x	keine	2 bis 3 x	2 x	3 x	techn. ja
% Umsatz	91-92	90	ca. 90	ca. 90	90	87	ca. 90	90 bis 95	90 bis 95	48 (1 Stufe) 60 (1 Stufe)
Primärprodukt je Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub> g flüssig	112	160	170	170	165	128	ca. 140	140	160	75
g C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> (% Olefine)	35 (80%)	15	5	5	12	22	ca. 50 (65%)	14 (75%)	16 (75%)	-
g C <sub>2</sub> (% Olefine)	13								ca. 4 (100%)	-
g Cl	35	10	6	10	6				ca. 10	ca. 15
Gasol + flüssig bez.								161 g	190 g	ca. 170 g
Flüssig-Produkt % bis 200 (% Alkohole) 78 (30 %)			34	63	52	59 (8%)	? = (ca. 45%)	64-40 (5-10%) 44 (36%)	15 (-)	50 (% Olef.)
% 200-300 °C					17	12	? = (ca. 2-3%)	18-20 (3-8%)	18 (56%)	15
% 300-350 °C			28	28	10					15 (75% Olef. + 15% Alk.)
% 350-400 °C			30	9				6-15 (2-5%)	15 (50-60%)	70 davon
% über 400 °C								12-15 (2-5%)	23 (37 %)	47 ü. 450 °C
Leistung kg/Liter-Raum/Tas	0,8	0,5	0,2	0,4	0,15	0,72	ca. 0,9	0,92	0,64	0,35-0,45
Gas-Durchsatz m <sup>3</sup> Gas/m <sup>3</sup> Kat./Std.	1 : 250	1 : 120	1 : 100	1 : 200	1 : 40			1 : 250	1 : 250	1 : 130 bis 240