

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 1.) Es ist möglich, auf rein destillativem Wege aus DHD-Benzin chemisch reines Toluol herzustellen.
- 2.) Hierzu sind folgende Operationen erforderlich:
 - a.) Herstellung eines Toluolschnittes durch scharfe Fraktionierung des Benzins.
 - b.) Azeotropische Destillation des Toluolschnittes mit Methanol als Hilfsflüssigkeit.
 - c.) Befreiung der bei Operation b) erhaltenen Fraktionen vom Methanol durch Extraktion mit Wasser.
 - d.) Redestillation des bei Operation c) erhaltenen Rehtoluols.
 - e.) Wiedergewinnung des Methanols aus den bei c) erhaltenen, wässrigen Extrakten durch Destillation.
- 3.) Die Ausbeute an Reintoluol betrug unter der Annahme, daß die unter 2) aufgeführten Operationen verlustlos arbeiten, 5,85 Gew.-% von DHD-Benzin.
- 4.) Eine Steigerung der Ausbeute an Reintoluol auf insgesamt 6,67 Gew.-% von DHD-Benzin ist möglich durch nochmalige azeotropische Destillation einer bei Operation 2b (s.o.) anfallenden toluolreichen Zwischenfraktion.
- 5.) Eine weitere Steigerung der Reintoluol-Ausbeute erscheint nicht ausgeschlossen, müßte aber erst noch durch weitere Versuche geprüft werden.

Dir. Dr. Schunk,
Dr. Leiters,
Dr. Remann,
Hy. ZB.,
Hy. NB.,
2 Reserve.

Unterlagen für den Vergleich der Anlagen zur Herstellung von Toluol nach dem Doppel-DHD- und dem Extraktionsverfahren. Produktion 30 000 Tonne Toluol durch Doppel-DHD. (Angaben von DI. Hänisch)

Diese Unterlagen wurden verwertet für die Tabelle der Aktennotiz vom 25.2.43.

Mehrkosten der Toluolherstellung gegenüber dem einfachen DHD-Verfahren (einschliesslich Material)

I. Provisorium: Die gesamte DHD-Produktion wird in 3 Kammern hergestellt, ohne zusätzlichen Kontaktraum.

	<u>Kosten:</u>	<u>Eisen:</u>
a. Vorheizhaarnadeln einsch. Umbauten am Vorheizer:	270 000 RM (bisher 180 000 RM)	130 to (bleibt wie in der 1. Schätzg.)
b. Ansaugleitung, Einspritz- u. Rücklaufleitung und 1 Zwischenbehälter	55 000 RM	80 to.
c. Gaskreislauf	10 000 RM	15 to.
d. 2 Abscheider mit Differenzdruckhaltung und sonstigen Änderungen für Sonderkreislauf	30 000 RM	35 to.
e. 1 Umlaufpumpe (20 000 RM) mit Motor (35 000 RM) und Fundament. Dazu 10 000 RM Sicherheitsaufschlag	75 000 RM (bisher 60 000 RM)	40 to (unverändert)
f. 2 Einspritzpumpen (20 000 RM) und Motor und Getriebe und Fundament provisorisch	28 000 RM (bisher 15 000 RM)	15 to (unverändert)
Fundament endgültig	40 000 RM	
(Es handelt sich um 3-Plunger-Pumpen für Wasser zu je 3 cbm	Summe:	
	480 000 RM	315 to.

<u>Energien:</u>	<u>Wasser m³/h</u>	<u>Strom KW</u>	<u>Kosten</u>	<u>Eisen</u>
Kühler	100 m ³			
U.P.-Motor		300		
Einspritzpumpe		35		
	100 m ³ /h	335 KW	50 000	50 t
			200 000	180 t
			250 000	230 to
				Davon 150 to Maschinen-Eisen u. 80 to Bau-Eis.

Nachtrag.
Heizgasbedarf zusätzlich ~ 7 000 m³/h je 1000 kcal/m³

II. Definitivum A.

Um wirtschaftlich zu fahren, wird auch in 3 Kammern dehydriert jedoch ein weiterer Ofen in die Kammer gestellt.
(Kosten und Eisen zusätzlich zu I, Energie bleibt dieselbe.)

Zu den unter a) angegebenen Mehrkosten kommen noch folgende.

1.) 3 komplette Öfen	345 000 RM	100 to Eisen
2.) Änderungen in Kammer (Ofengerüst, Leitungsänderung usw.)	30 000 RM	30 to
3.) Änderungen am Vorheizler	15 000 RM	10 to
	<u>390 000 RM</u>	<u>140 to</u>

III. Definitivum B.

Für die Toluolherstellung wird eine 5. Kammer erstellt.
(Unabhängig von I und II.)

1.) 1 Kammer mit kompletter Ausrüstung	~ 1 350 000 RM	300 to
2.) 1 Vorheizler	~ 1 600 000 RM	~ 500 to
3.) Ansaugleit. Einspritzl. Rücklaufleit. und 1 Zwischenbehälter	55 000 RM	80 to
4.) 2 Abscheider usw.	30 000 RM	35 to
5.) 1 U.F.+Motor	75 000 RM (bisher 60 000 RM)	40 to
6.) 2 Einspritzpumpen (je 5 m ³ /h)+ Motor	28 000 RM (bisher 15 000 RM)	15 to
	<u>3 110 000.- RM</u>	<u>970 to</u>

Geheim!

900000169

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88
des Bundesgesetzes vom 24. 4. 1934
(RGBl. I. S. 341 ff.).

Leuna Werke, den 16. 1. 43. Ka.

2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als
Einschreiben.

3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

H 124/43g/a

A k t e n n o t i z.

3045-9
30/4.02

Betr.: Kalkulation der beiden Verfahren zur Herstellung von Toluol durch
Extraktion (Leuna) und durch doppelte Dehydrierung. [Ludwigshafen]

Anwesend: Frl. Dr. Höring und die Herren Dr. Simon, Dr. Donath, Dr. Nonnen-
macher, Dr. Pichler, Dr. Deiters.

Ort: Ludwigshafen.

Da das Ludwigshafener DHD-Verfahren von rumänischem Erdöl-Benzin ausgeht,
beträgt seine Ausbeute nur 77 %. Es musste daher, um für Dr. Kranepuhl,
Berlin, Vergleichskosten der beiden Verfahren zu erhalten, von gleicher Basis
d.h. vom fertigen DHD-Benzin ausgegangen werden.

Bezogen auf eingesetztes Hydrierungsbenzin (einschliesslich Leichtbenzin),
Siedeende 170° erhält Ludwigshafen 77 % DHD-Benzin (50 Vol.-% Aromaten) und
3,1 % Rückstand.

Bei gleichzeitiger Herstellung von Toluol tritt eine zusätzliche Vergasung
von 2,8 % auf, d.h. bei ebenfalls 3,1 % Rückstand werden 74,2 % DHD-Benzin
erhalten. Aus diesem werden 7,7 % Toluol gewonnen. Da Leuna bezogen auf
Hydrierungsbenzin 10,2 % Toluol erhält, liegt die gesamte Vergasung, bezogen
auf Toluol, bei dem Ludwigshafener Verfahren entsprechend höher.

In der Ludwigshafener Mehr-Vergasung wurde kein Grund gesehen, die Zahlen
der für beide Verfahren vorbereiteten Bilanzen zu ändern.

Beim Ludwigshafener Prozess werden die stillen Reserven der DHD-Anlage
nicht in Anspruch genommen. Leuna dagegen hat die zur zusätzlichen Aromaten-
bildung notwendige Durchsatzserhöhung mit in die vorhandene Anlage eingesetzt
ist also kostenmässig im Vorteil. Dr. Donath heisst diese Ausführung nicht
gut und betont, dass für einen korrekten Vergleich die Mehrbelastung der
Kammer zu berücksichtigen ist.

Aus den Betrachtungen ergibt sich, dass die Ludwigshafener Anlage gegenüber
der Extraktion etwas teurer ist, da sich jedoch die Gestehskosten des Extrak-
tionsverfahrens höher stellen, liegt hier eine Ausgleichsmöglichkeit.

Die Nebenausbeuten des Leunaer Verfahrens sind mengenmässig besser, bieten
jedoch wertmässig keinen Vorteil.

Ein wesentlicher Kostenunterschied der beiden Verfahren liegt im Energie-
verbrauch (Heizgas).

Der Preis des Toluols wird im wesentlichen durch die Bewertung des DHD-Ben-
zins und somit durch die des Autobenzins bestimmt;

Auf gleiche Toluolmenge bezogen gehen am DHD-Benzin in Ludwigshafen 145 %
und in Leuna 173 % verloren. In Leuna entstehen dafür als Gegenwert 44 %
Autobenzin.

9000000000

- 2 -

900000170

Dr. Pichler stellte eine Faustformel auf: Der Toluolpreis ist
= dem doppelten Autobenzinerlös + 250.

Handwritten signature

Geheim!

100000171

1. Das ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88
RStGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934
(RGBl. I. S. 341 ff.).

2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als
"Einschreiben".

3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

H 120/43 g/d

Leuna Werke, den 11.1.1945. K6.

3045-10
30/4.02

Besprechungsbericht.

Datum: 7. Januar 1945.

Ort: Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin.

Teilnehmer: Dr. Kranepuhl, Dr. Reiters.

Betr.: Leutol.

Dr. Kranepuhl machte einige Mitteilungen über die Toluol-Situation, wie sie sich aus der am gleichen Tage stattgefundenen Besprechung der Toluol-Interessenten im Reichsamt ergab.

Demnach ist der Bedarf an zusätzlichem Toluol nicht so dringend, wie nach den bisherigen Angaben von Herrn Dr. Kranepuhl angenommen werden musste.

Aus diesem Grunde soll die weitere Bearbeitung dieses Projektes in Leuna nicht in dem bisherigen Tempo fortgesetzt werden. Es sollen lediglich die bisher gesammelten Unterlagen abgerundet und bereit gelegt werden.

Diese Behandlung der Leutol-Frage erscheint ausserdem dadurch berechtigt, dass die Ruhr-Chemie durch geschickte Argumentation das Hauptinteresse für ihr Heptan-Verfahren gewonnen hat. Bei der Reichsamt-Besprechung wurden folgende Gründe hervorgehoben, nach denen es ratsam erscheinen soll, das Verfahren der Ruhr-Chemie dem der I.G. vorzuziehen:

- 1.) Die Herstellung von Toluol aus Heptan ist nur mit einem Verlust an Auto-Benzin verbunden, während das I.G.-Verfahren einen wertvollen Hochleistungskraftstoff verbraucht.
- 2.) Aus Gründen der Luftsicherheit erscheint es nicht ratsam, derart grosse Anlagen wie das Leunawerk noch zu erweitern.

Die Ruhr-Chemie legte 3 Projekte vor:

- 1.) 15 000 Tons Toluol aus dem Heptan des Fischer-Benzins, Ort ?
- 2.) 9 000 Tons Toluol in Schwarzheide.
- 3.) Bei der Verarbeitung von 500 000 to rumänischem Benzin könnten aus dem hieraus isolierten 40 000 to Heptan 25 000 to Toluol gewonnen werden. Als Standort für diese Anlage wurde Mährisch-Osterau genannt.

Die Toluol-Ausbeute bei diesem Verfahren beläuft sich auf 60 % bezogen auf Heptan. Der Eisenbedarf wurde für das rumänische Projekt mit 9 000 to und für die Herstellung aus synthetischem Benzin mit 7 000 to (?) beziffert. Der Preis für das so gewonnene Toluol wurden 50 Rpf. angegeben.

Verteiler:

Dir. Dr. Schneck / Dr. Becker

Dr. Pichler

Akten DHD

" Leutol

2 Reserve

Leutol
giz. Dr. Pichler

Hochdruckversuche La

30-45 1943
30/4

H 116/42g

110000172
Geheim

- Schundt
- Kuppinger
- Schick
- Dollin
- Höhner
- Deiters
- Nottes

Toluol aus DHD-Benzin durch

Extraktion über 2. DHD-Stufe

Auf Grund der bis jetzt vorhandenen Versuchs- und Projektierungsergebnisse wurden Anlagen zur Toluolherzeugung aus DHD-Benzin über Extraktion bzw. eine zweite DHD-Stufe projektiert. Dabei mussten wegen mangelnder Erfahrungsunterlagen teilweise Annahmen (insbesondere beim Energieverbrauch der Extraktion und Hilfsstoffdestillation) gemacht werden. Mit diesen Unterlagen wurden die Kosten der Toluolherstellung geschätzt. Das Ergebnis dieser Schätzung war, dass innerhalb der Fehlergrenzen der Kalkulation für beide Verfahren sich annähernd gleiche Toluolpreise etwa zu folgenden Prozentsätzen abhängig vom Preis des verwendeten DHD-Benzins ergaben:

DHD-Benzinpreis	RM/t	350.-	400.-	450.-	500.-
Toluol-Preis	RM/t	650.-	720.-	790.-	860.-

Leuna dürfte nach Fertigstellung seiner DHD-Anlage einen Erlös von etwa 500.- RM/t DHD-Benzin erzielen, entspr. einen Autobenzin-Erlös von 310.- Mk/t.

Toluol durch Extraktion

1 000 kg MHD-Benzin (50 Vol.-% Aromaten, aus Braunkohle)

38 kg Gas
8 11800 Wt/kg
982 kg Aromatenbenzin für Extraktion (53 Vol.-% Aromaten)
20 kg Benzolverlust + Kylan-Rückstand

Vor- u. Nachdestillation

206 kg Teilmfraktion (100-115°)
+ 60 kg Destillat von Hilfsstoff-
destillation

776 kg MHD-Benzin
(50 Vol.-% Aromaten)

Extraktion

209 kg Extrakt

57 kg Antobenzin
(5 % Aromaten)

Hilfsstoffdestillation

149 kg Rohtoluol (60 kg)

Reindestillationen

(20 kg)

129 kg Reintoluol

Feindestillierung 2. DHD-Stufe

1 000 kg DHD-Benzin (50 Vol.-% Aromaten)
aus rumänischem Benzin

Vor- u. Nachdestillation

208 kg Toluolfraktion (100-115°) 792 kg Vor- u. Nachdestillat

2. DHD-Stufe

2 kg Gas
15 800 WE/kg

166 kg stab. Abstreifer

Feindestillationen

100 kg Reintoluol

56 kg Vor- u. Nachdestillat

838 kg DHD-Benzin

(50 Vol.-% Aromaten)

110000176

Spesen für 30 000 t/Jahr
 = 3,5 stunde für Lohnberechnung
 bzw. 3,75 " " Energieberechnung

pro t geluol

Löhne à 1.10

Gehälter 30% v. Lohn

Lohnzuschläge 119%¹⁾

Energie:
 Hochdruckdampf à 2.95 RM/t
 Niederdruckdampf à 2.20 RM/t
 Heizgas à 8.35 RM/1000 ehm
 Wasser 15.30 RM/1000 ehm
 Strom 17.70 RM/1000 KW

Reparaturen 10% von 7.08 Mill RM

Kapitaldienst 2) 14% von 7.08 Mill RM

einschl. Unvorhergesehenes

- 1) 9 % Sozialversicherung
 10 % Betriebsmaterial
 45 % Werkzeugeneinkosten
 10 % Bürokostenanteil
 35 % Steuern
 30 % Labor etc.
 119 %

durch Extraktion

Menge

6.28 Arb. Std.

2.19 t =
 3.0 " =
 4.68 Mill. WB =
 345 ehm =
 500 KW =

6.45
 6.60
 39.20
 5.26
 8.85

RM

6.92

2.08

8.23

66.36

23.60

53.10

140.29

145.77

mit 2. DWD-Staffe

Menge

5.25 Arb. Std.

2.0 t =
 1.0 " =
 1.2 Mill. WB =
 112 ehm =
 500 KW =

5.90
 1.20
 10.00
 1.71
 8.85

10% von 7.7 Mill RM

14% " " "

106.00

110.00

RM

5.77

1.73

8.23

28.66

25.70

36.00

106.00

110.00

110000177

Toluol durch ExtraktionAnlagekosten für 30 000 t/Jahr Toluol

Vor- & Nachdestillation	1,72	Mill.	RM
Extraktion	1,7	"	"
Hilfestoffdestillation einschl. Methanolentwäss.	2,46	"	"
Feindestillation	1,2	"	"
	<hr/>		
Gesamt, einschl. Leitungen	7,08	Mill.	RM

Toluol mit 2. DAD-StufeAnlagekosten für 30 000 t/Jahr Toluol

Vor- & Nachdestillation	2,0	Mill.	RM
2. DAD-Stufe: Kammer, Maschinen- haus, Stabilisierung	4,4	"	"
Feindestillation	1,3	"	"
	<hr/>		
	7,7	Mill.	RM

G e h e i m.

Hochdruckversuche Lu.

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 ZG/O3. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGSL. I. S. 841 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als 6. 1. 43. Wch. 5 „Einschreiben“.
3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

H 125/43 g/2

Zu dem Schreiben von Dr. Kranepuhl vom 30. 12. 42 betreff Toluol.

Herstellung von Toluol aus DHD-Benzin durch eine 2. DHD-Stufe.

- Fall I: 10 000 t Toluol aus DHD-Benzin in Ludwigshafen/Oppau lt. Baureiferklärung vom 15. Okt. 1942.
- Fall II: 30 000 t Toluol aus DHD-Benzin in einer Neuanlage, die im Anschluss an eine DHD-Anlage gebaut wird.

	<u>Fall I</u>	<u>Fall II</u>
<u>Anlagekosten:</u>		
Vor- u. Nachdestillation		2,0 Mill. RM
2. DHD-Stufe		4,4 " "
Feindestillation		1,3 " "
Summe:	rd. 1 Mill. RM	7,7 Mill. RM
<u>Eisenbedarf:</u>		
	rd. 800 t	6 200 t
<u>Fertigstellung:</u>		
	etwa 1 Jahr nach Eisenzuteilung	
<u>Energiebedarf pro Std.</u>		
Hochdruckdampf t	2,5	7,5
Niederdruckdampf t	1,25	3,75
Kraftgas cbm à 1000 WE	1 500	4 500
Wasser cbm	140	420
Strom kWh	625	1875
<u>Arbeitseinsatz an Betriebsarbeitern:</u>		
Vor- u. Nachdestillation		18
2. DHD-Stufe		27
Feindestillation		10
		55

Produktqualität:

- s. Gutachten der Chemisch-Technischen Reichsanstalt v. 11. 3. 42
 der Wifo vom 5. 9. 42
 der DAG Krümmel, s. Schreiben Verm'sstelle W v. 18. 9. 42.

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 21 RGCS, in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGSL I. S. 841 ff.). Leuna Werke, den 4. 1. 1943. Kö.
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

3045-12
30/4.02

H 121/43g/f

Unterlagen für die Baureiferklärung "Leutol".

Die Durchführung des Bauvorhabens erfolgt in 2 Stufen:

- A. Provisorium.
- B. Definitivum.

Dabei werden statt der geplanten 345 000 Jato DHD-Benzin folgende Produktmengen anfallen: (Angaben in Jato)

	DHD-Anlage		Leutol-Anlage			
	DHD-Benzin I unbehandelt	DHD-Benzin II behandelt	Gesamt-Anfall fall DHD-Benzin	Leutol	Aubi	Gasförmige Kohlenwasserstoffe zusätzlich
A.	168 000	135 830	303 830	24 000	10 450	6 720
B.	123 000	170 500	293 500	30 000	13 100	8 400

- 1.) Diese Mengen sind erst bei vollem Betrieb der DHD-Anlage Leuna erreichbar.
- 2.) Unter vorübergehendem zusätzlichem Einsatz des DHD-Benzins I von Hydro-Pölitz.

Begründung:

Zur Erweiterung der Trinitrotoluol-Basis soll das im Aromatenbenzin der DHD-Anlage Leuna enthaltene Toluol gewonnen werden. Wegen der Dringlichkeit dieses Projektes erschien seine Ausführung gerade in Leuna vorteilhaft, da hier eine Extraktionsanlage angemessener Kapazität zur Verfügung steht.

Die Produktion der DHD-Anlage, die im 3. Quartal 1943 in Betrieb genommen wird, erreicht ihre volle Höhe voraussichtlich erst im 1. Quartal 1944. Es ist daher vorgesehen, für die Zwischenzeit das fehlende Ausgangsbenzin aus der DHD-Produktion des Werkes Hydro Pölitz zu ergänzen.

Die Ausführung dieses Sofortprojektes ist nur unter äusserster Anspannung aller Kräfte und unter Einsatz sämtlicher Reserve-Anlagen der Hydrierungs-Destillation Leuna und einiger Hilfsbetriebe möglich, und zwar vorläufig für die Gewinnung von 2 000 Moto Leutol. Da die Sicherheit der betroffenen Betriebe durch diese Massnahmen ausserordentlich gefährdet ist, muss sofort der Bau der endgültigen Leutol-Anlage in

die Wege geleitet werden.

Ebenfalls ist eine Erzeugungs-Anlage für die erforderliche Energie zu erstellen, die für die Dauer des Provisoriums aus der Reserve-Kapazität anderer neu errichteter Produktionszweige entnommen wird.

Auch produktionsseitig erleidet die Hydrierung gewisse Einschränkungen. Insbesondere wird der Anfall an Hochleistungsbenzin durch die Eingliederung der Leutol-Gewinnung wesentlich vermindert.

Verfahrensbeschreibung.

(Die ersten Zahlenangaben beziehen sich auf eine Produktion von 2000 Moto Leutol, die zweiten auf 2500 Moto.)

Das auszuführende Verfahren soll dazu dienen, aus Aromatenbenzinen ein reines für die Sprengstoffherstellung geeignetes Toluol zu gewinnen. Zu diesem Zweck wird aus Dehydrierbenzinen (20,87 t/h, 26,03 t/h) der Werke Pölitz und Moosbierbaum mit Hilfe von zwei Destillier-Anlagen eine toluolreiche Fraktion vom Siedebereich 100 - 115° (4,47 t/h, 5,58 t/h) herausgeschnitten. Der Vor- und Nachlauf (9,90 t/h, 12,35 t/h und 6,93 t/h, 8,64 t/h) werden zusammen mit den im weiteren Verlauf des Prozesses anfallenden Bestandteilen des Aromatenbenzins in einem Tank gesammelt.

Die Toluolfraktion wird zusammen mit dem zurückgeführten Destillat der Hilfsstoffdestillation (1,30 t/h, 1,62 t/h) bei -35° in einer Extraktionsanlage mit flüssigem Schwefeldioxyd (32,93 t/h, 41,10 t/h) behandelt. Dabei fallen ein aromatenreicher Extrakt und ein paraffinisches Raffinat an. Das von beiden Anteilen abgetriebene Schwefeldioxyd wird durch Kompression verflüssigt und in den Prozess zurückgeführt. Die Produkte werden durch Lauge- und Wasserwäsche von der restlichen Säure befreit. Das Raffinat (1,24 t/h, 1,55 t/h) gelangt in das Autobenzin.

Der etwa 90 %ige Aromaten-Extrakt (4,53 t/h, 5,66 t/h) wird zur Abtreibung der restlichen nichtaromatischen Anteile einer Hilfsstoffdestillation mit Methanol (1,16 t/h, 1,45 t/h) unterworfen, wobei als Rückstand ein etwa 99 %iges Aromatengemisch (3,24 t/h, 4,04 t/h) verbleibt. Das aus Methanol, Restbenzin und zwangsläufig mitgeführten Aromaten bestehende Destillat wird im Gegenstrom mit Wasser (3,18 t/h, 3,96 t/h) gewaschen. Die dabei an-

fallenden 2 Schichten: Benzin (1.30 t/h, 1.62 t/h) und wässriges Methanol (4.33 t/h, 5.41 t/h) werden getrennt. Das Benzin wird wegen seines Aromatengehaltes in die Extraktion zurückgeführt. Das Methanol wird in einer Destillation vom Wasser befreit und gelangt in den Prozess zurück.

Der Aromaten-Rückstand der Hilfsstoffdestillation wird zur Feinreinigung des Toluols zwei weiteren Destillationen unterworfen, wobei ein benzolreicher Vorlauf (0.29 t/h, 0.36 t/h) und ein xylolreicher Rückstand (0.15 t/h, 0.19 t/h) abgetrennt werden. Diese beiden Restanteile werden in das Ausgangsbenzin vor der Vordestillation zurückgeführt. Das so gewonnene Reintoluol (2.80 t/h, 3.50 t/h) eignet sich für die Trinitrierung. Die in dem Sammel-tank ver-mischten Restanteile des Aromatenbenzins (16.83, t/h, 20.99 t/h) finden als Hochleistungskraftstoff Verwendung.

Betriebstechnische Angaben.

1.) Rohstoff:

Art und Beschaffenheit:

Benzindestillat.

Spezifisches Gewicht $15^{\circ} = 0.781$

Siedebeginn 49°

Bis 100° 52 %

10 % bis 67°

90 % bis 144°

Siedeendpunkt $165^{\circ} = 98 \%$.

Menge:

I. 170 300 Jato

II. 213 600 Jato

Herkunft:

Aus Kohle, Teeren und Erdölrückständen

I. Hydro Pölitz

II. Leuna.

Hilfsstoffe

	I	II
SO ₂ aus I.G. Bitterfeld	400 kg/h Tag	600 kg/h Tag
NaOH " " "	1200 kg/h Tag	1500 kg/h Tag
Methanol aus Leuna	100 kg/h Tag	125 kg/h Tag

2.) Fertigprodukte:a. DHD-Benzin II

Spezifisches Gewicht = 0.770
 Siedebeginn = 49°
 Bis 100° = 65 %
 10 % bis 65°
 90 % bis 140°
 Siedeendpunkt 165° = 98 %
 Aromatengehalt = 55 Gew. %
 O.Z. M.M. = 78
 Dampfdruck (37.8°C) = 0.4 at.

b. Autobenzin-Anteil

Spezifisches Gewicht = 710°
 Aromatengehalt = 5 Vol. %

c. Leutol

Spezifisches Gewicht bei 15° = 0.869
 90 % gehen innerhalb 0.5° über,
 Br-Z. = 0.25

Das Produkt eignet sich für die Trinitrierung.

- d. Neben diesen aus dem DHD-Benzin entstandenen Produkten tritt eine zusätzliche Einbusse an Hochleistungsbenzin durch erhöhte Vergasung beim Dehydrierprozess ein. Diese wird dadurch verursacht, dass die Leutolgewinnung eine verschärfte Fahrweise bei der Aromatisierung bedingt. Der Verlust beträgt im Fall I = 6 720 Jato, im Fall II = 8 400 Jato.

Arbeitseinsatz.

An Betriebsarbeitern sind zusätzlich erforderlich:

99 ungelernete Arbeiter
 4 Facharbeiter.

Energiebedarf.

(Tabelle !)

Verkehrs- und Transportfragen.

Die Höchstzahl der vorübergehend zusätzlich täglich ein- und ausgehenden Wagen beläuft sich voraussichtlich (einschliesslich 100 % Sicherheitszuschlag) auf 200.

Der zusätzliche Bedarf an Wagen wird vorübergehend 180 betragen.

Dr. Pfeiffer
 Dipl. Ing. Benzler / Dipl. Ing. Gumbach
 Dr. Döberl / Dr. Gumbach
 Oskar Lenzel O x

[Handwritten signature]

Geheim!

130000183

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RGGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGBl. I. S. 341 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Empfänger haften für sichere Aufbewahrung.

Leuna Werke, den 4. 12. 1942.

3045-13
30/11/42
11/426/f

Report über zwei Besprechungen.

Betr.: Eingliederung der Leutol-Fabrikation in die in Leuna vorhandenen Anlagen.

Tag: 21.11. und 30.11.1942.

Teilnehmer: Dir. Dr. Schunck, Dir. Dr. Herold, Obering. Dr. Sackmann und Herren der Org. Abteilung, Versuchsabteilung und des Konstruktionsbüros.

1. Extraktion.

Unterlage: Schema der Extraktionsanlage MEZ 2488 b/4.

Um einen 90 %igen Extrakt gewinnen zu können, ist die Extraktionstemperatur bis -45° zu senken. Diese Temperatur lässt sich durch Vereinigung von Wärmeaustausch und Eigenverdampfung in Chillern erreichen.

Bei Ausführung des Leutol-Verfahrens in der vorhandenen Anlage ist in der 1. Verdampfungsstufe des Extraktes eine Rektifizierung durch Einbau von Trennungsböden in den Verdampfer nötig, da sonst Toluol mitgerissen wird. Für die übrigen Verdampfer gilt dasselbe.

Nach Rücksprache mit der Edeleanu-Gesellschaft und nach nochmaliger Durchrechnung der thermodynamischen Verhältnisse kann über die Leistungsfähigkeit der Extraktionsanlage folgendes gesagt werden. (Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Destillat der acetropen Destillation wegen seines Aromatengehaltes in die Extraktion zurückzuführen ist.) Das aus den bisherigen Versuchsergebnissen hergeleitete SO_2 -Verhältnis = 400 % kann bei der Herstellung von 2 000 Moto Leutol nur knapp (350 %) erreicht werden, da die Anlage statt der erforderlichen $35 \text{ m}^3/\text{h}$ SO_2 nur 30 durchsetzt. Die Produktion von 2 500 Moto wäre unter den geforderten Bedingungen nicht mehr möglich, da sie eine Verarbeitung von $56 \text{ m}^3 \text{ SO}_2$ erfordern würde. Unter diesen Verhältnissen könnte nur ein SO_2 -Volumen von etwa 220 % angewandt werden. Dabei sind die letzten Versuchsergebnisse von der acetropen Destillation bereits berücksichtigt, die unter erhöhtem Methanol-Einsatz gewonnen wurden.

Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass die Anlage für den geringen Durchsatz noch durch Änderungen eingerichtet werden kann, dass jedoch die Erfüllung der grossen Leistung fraglich erscheint. Für die Leistungssteigerung der Edeleanu-Anlage ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das acetropen Destillat möglichst paraffinreich ist.

Es ist folgende Entwicklung der Leutol-Fabrikation vorgesehen. Die Anlage wird nach der Beendigung der notwendigen Änderungen für eine Herstellung von 2 000 Moto Toluol in Betrieb genommen. Dabei kann ihre Eignung für höheren Durchsatz geprüft werden. Eine spätere Erweiterung ist auf alle Fälle möglich, da nur

Apparate und keine Maschinen hinzuzufügen sind. Bis zum Anfahren der 2 000 Moto Produktion ist mit einem Termin von etwa 4 Monaten zu rechnen.

Für die 100 %ige SO_2 -Entfernung sind Waschorrichtungen neu zu erstellen.

2. Hilfsstoffdestillation.

Die Versuche über die Hilfsstoffdestillation sind noch nicht abgeschlossen, es liegen vor allem noch Unklarheiten in der Wahl des Rücklaufs. Dr. Orlicek schließt aus dem Verlauf der Kurven darauf, dass das bisher angegebene Rücklaufverhältnis 1:10 noch wesentlich gesenkt werden kann. Die Länge der in der Hydrierung zur Verfügung stehenden Säule = 20 m erscheint ausreichend.

3. Feindestillation:

Herr Dr. Herold stellte durch Rückfrage in Waldenburg fest, dass mit einer Verarbeitung des Leutols in der dortigen Anlage nicht zu rechnen ist. Es ist zwar noch nicht vorzusehen, ob Waldenburg seine endgültige Leistung = 50 000 Tons bereits vor dem August 1945 erreicht (zur Zeit etwa 16 000 Tons), doch können lediglich für die Überbrückung kurzer Zeiträume geringe Mengen zusätzlich in die dortige Destillation eingesetzt werden.

Die von der Org. Abteilung zur Verfügung gestellte Anlage für den leichten Schnitt kann höchstwahrscheinlich in 4 Monaten betriebsfähig sein. Für den 2. Schnitt war eine in Schkopau stehende Reserve-Kolonne der Butanol-Fabrik vorgesehen, doch steht sie uns nach Mitteilung von Dr. Wulf, Schkopau nicht zur Verfügung.

Für den Fall, dass die Destillation C I das Benzol sauber abtreibt, könnte unter Umständen eine in Waldenburg stehende Destillationsanlage für Herstellung des 2. Schnittes eingesetzt werden. Wie durch Rücksprache mit Herrn Dr. Rohlfes festgestellt wurde, kann diese Kolonne unter der Voraussetzung abgegeben werden, dass Waldenburg auch in Zukunft CS-freies Benzol erhält und dass das von Ludwigshafen herzustellende Toluol in Ludwigshafen selber destilliert wird.

Es wurde auf den Bedarf an Bedienungspersonal und Energie für die Leutolfabrikation hingewiesen. Ferner ist zu beachten, dass die für die Methanol-Entwässerung zur Verfügung gestellte Anlage bei der Herstellung von 2 000 Moto bereits die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit erreicht hat.

Eine Errechnung der Kosten wird von Seiten der MTA. erst erfolgen, wenn Herr Dir. Dr. Bütefisch nach Kenntnisnahme der vorliegenden Unterlagen eine Weiterverfolgung des Projektes für zweckmässig hält.

Verteiler:

Dir. Dr. Schunck/Dr. Becker

DHD/Dr. Deiters

Dir. Dr. Herold/Dr. Elbel

Akten Z. B.

OI. Cron/DI. Wenzel/DI. Thomssen

CI. Keinke/Dr. Orlicek

Dr. Janisch/Dr. Sackmann

Dr. Boesler/Dr. Ester

140000185

Leuna Werke, den 12. Oktober 1942

3045
30/4.02
Jm

Reise - Bericht

Ort: Leverkusen

Besprechungsteilnehmer: Dr. Casper, Dr. Metzger, Leverkusen.
Dr. Elbel, Dr. Orlicek, Dr. Deiters, Leuna.

Betr.: Feindestillation von Toluol.

In Leverkusen werden 2 000 bis 2200 Moto Toluol für die Sprengstofffabrikation feindestilliert. Für die Gewinnung dieses nitrierfähigen Reintoluols stehen 2 Ausgangsprodukte zur Verfügung.

- I.) BV-Reintoluol mit einem Gehalt an Benzol von 0,6 und an Xylol von 0,3 %.
- II.) Das Zechenprodukt "Gereinigtes 90er Toluol" (Siedebeginn etwa 107°. Bis 120° gehen 90 % über).

Dieses Rohprodukt enthält etwa 75 - 80 % Toluol und 10 - 15 % Benzol. Der Rest besteht aus Xylol und Naphthenen.

Das BV-Reintoluol wird seit etwa 1 1/2 Jahren in Leverkusen feindestilliert, da es den Anforderungen der Nitrier-Fabrik noch nicht genügt. Die Analyse des zur Zeit verarbeiteten Rehtoluols ergibt sich aus der Mischung des Hauptanteiles I mit geringen Zusätzen des Produktes II.

Das Reintoluol wird vornitriert und durch Destillation vom Meta-Nitrotoluol befreit. Anschliessend wird es auf Tri-Nitrotoluol verarbeitet. Im Hinblick auf diese erforderliche Fein-Destillation der Vornitrierungsprodukte werden sehr hohe Anforderungen an den Reinheitsgrad des Toluols gestellt, denen z.B. das BV-Produkt mit seinem Siedebereich = 0,5 - 0,8° noch nicht genügt.

Das in Leverkusen durch Feindestillation gewonnene Toluol zeigt folgende Eigenschaften: Siedeintervall = 0,2°, Bromzahl = 0,013, Schwefelsäuretest = 0,1. Nach Angabe der Leverkusener Herren dürfte sich der Gehalt des BV-Produktes an Verunreinigungen auf etwa 0,3 % belaufen. Diese Begleitstoffe bestehen nur aus Paralen (im wesentlichen Octan), da durch die vorhergehende Schwefelsäurewäsche eventuell vorhandene Naphthene bereits ausgewaschen wurden.

Die früher periodisch betriebene Feindestillation wurde vor etwa 2 Jahren auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Da Leverkusen noch keine Erfahrungen auf diesem Arbeitsgebiet besass, kann diese jetzt noch in Betrieb befindliche Anlage keinen Anspruch darauf erheben, als Vorbild für eine vorschriftsmässige kontinuierliche Toluol-Feindestillation zu dienen. Sie wurde wegen der Kürze der Zeit aus vorhandenen Apparateteilen zusammengestellt. Da sie gleichzeitig für periodische Aufarbeitung gewisser anderer Produkte zur Verfügung stehen sollte, wurde sie mit

Blase und Schlangenvorheizter ausgerüstet. Da es sich zeigte, dass der Durchmesser der Vordestillationskolonne (1 m) zu klein ist, soll sie bei Neubau auf 1 1/2 bis 2 Meter Durchmesser erweitert werden. Die Anlage besteht aus 2 hintereinander geschalteten Kolonnen. Die hierin abgeschnittenen Vor- und Nachläufe brauchen nicht frei von Toluol zu sein, da sie in nachgeschalteten Anlagen noch auf Reinbenzol und -Xylol verarbeitet werden. Bei einmaligem Durchsatz werden infolgedessen nur 85 % des eingesetzten Toluols als Reinprodukt gewonnen. Die Toluolfractionen der Vor- und Nachläufe werden in die Feindestillation zurückgeführt.

Als Beispiel für die Arbeitsweise der Anlage wurden Versuchszahlen für die beiden zu verarbeitenden Produkte genannt:

- 1.) Reintoluol S direkt aus 90er Roholuol
- 2.) Reintoluol S aus BV-Toluol.

I.) Roholuol.

<u>Vorkolonne</u>	<u>Durchmesser</u>	<u>Bodenzahl</u>	<u>Einlauf</u>	<u>Eingangstemperatur</u>
I	1 m ¹⁾	50 ²⁾	zwischen ³⁾ Boden 32 u. 38	zwischen 90 u. 98°

<u>Einspritzmenge</u>	<u>Vorlauf</u>	<u>Rücklauf</u>	<u>Sumpf</u>
3 000 l/h	600 l/h ⁴⁾	1 200 l/h	benzolfrei

- 1) Der Durchmesser erwies sich für die Verarbeitung des Roholuols als zu klein und soll bei der geplanten Neuausführung erweitert werden.
- 2) Die Böden werden von unten her gezählt.
- 3) Innerhalb dieses Bereiches zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede.
- 4) Der Vorlauf wird aus dem Kondensator abgezogen.

Das Blasenprodukt der Vorkolonne wird direkt ohne Zwischenheizung in die Hauptkolonne 2 eingespritzt.

<u>Hauptkolonne</u>	<u>Durchmesser</u>	<u>Bodenzahl</u>	<u>Einlauf</u>	<u>Eingangstemperatur</u>
II	2 m	42	zwischen 13. u. 18. Boden	125°

<u>Einspritzmenge</u>	<u>Reintoluol</u>	<u>Rücklauf</u>
2 400 l/h	2 000 l/h	6 000 l/h ⁵⁾

- 5) Mit dieser Rücklaufmenge ist bereits die untere Grenze erreicht. Eine wesentliche Erhöhung der Rücklaufmenge war allerdings infolge der Bauart der Kolonne auch nicht möglich.

Die Siededifferenz des bei diesem Versuch erhaltenen Produktes betrug $0,15^{\circ}$

II. BV-Toluol.

<u>Vorkolonne</u>	<u>Einspritzmenge</u>	<u>Vorlauf</u>	<u>Rücklauf</u>	<u>Einlauf</u>
	3 500 l/h	350 l/h	1 650 l/h	auf dem 35. Boden
<u>Hauptkolonne</u>	<u>Reintoluol</u>	<u>Rücklauf</u>	<u>Einlauf</u>	
	3 150 l/h	9-11 000 l/h	auf dem 19. Boden	

Die Siededifferenz des bei dieser Feindestillation gewonnenen Toluols betrug $0,15 - 0,20^{\circ}$.

Der Sumpf sammelt sich vor dem Ablauf in der vorhandenen Blase.

Zu den Destillationen ist folgendes zu bemerken:

Wenn Wert darauf gelegt wird, dass das abdestillierte Benzol bereits toluolfrei anfällt, so ist natürlich mit einer wesentlich höheren Bodenzahl oberhalb des Einlaufes und mit stärkerem Rücklauf zu rechnen. Dieser Fall könnte für Leuna, das keine Nachdestillation dieses Vorlaufes vorsieht, infrage kommen, wenn das im Aromatenbenzin enthaltene Toluol mit hoher Ausbeute zu gewinnen ist.

Das Schema der beschriebenen Destillationsanlagen ist kompliziert, da es sowohl für periodische als auch für kontinuierliche Destillation vorgesehen ist und da es ausserdem für die Verarbeitung verschiedener Produktgemische infrage kommen sollte. Auch wird die Übersichtlichkeit der Anlage dadurch gestört, dass sie aus vorhandenen Apparateteilen zusammengesetzt werden musste. Da die Anlage nach Ansicht unserer Ingenieure keine Abweichungen von der üblichen Ausführung aufweist, wurde von uns kein Schema angefordert.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse können nicht ohne weiteres als Grundlage für die in Leuna zu errichtende Anlage dienen, da nicht anzunehmen ist, dass bei uns ein derartig reines Aromatengemisch zur Verfügung stehen wird. Wir konnten zwar Auskunft über den ausserordentlich geringen Verunreinigungsgrad der in Leverkusen verarbeiteten Aromaten erhalten, doch sehen keinerlei Erfahrungen über einen eventuell störenden Einfluss von naphthenischen bzw. paraffinischen Begleitstoffen auf die Trennbarkeit der einzelnen Aromaten zur Verfügung. Von uns wurden die beiden Möglichkeiten in Erwägung gezogen, dass das in Leuna zu verarbeitende Aromatenprodukt

- 1.) einen sehr geringen Anteil an Begleitstoffen und
- 2.) einen starken Gehalt an Verunreinigungen aufweist.

Die dementsprechend notwendigen Vor- und Nachläufe wurden durch geschätzte Zahlen belegt. Jedoch konnte über den Einfluss der Begleitstoffe in diesen beiden Fällen auf das Rücklaufverhältnis usw. aus Mangel an Erfahrungen keine

Auskunft erteilt werden.

In Kürze soll in Leverkusen eine Neuanlage für die Feindestillation der gleichen Toluolmenge errichtet werden, doch ist das Projekt noch nicht so weit gediehen, dass es uns als Unterlage zur Verfügung gestellt werden könnte. Auf Grund der Auskünfte ist damit zu rechnen, dass für eine derartige kontinuierliche 2 000-Moto-Anlage (inclusive Benzol-Feindestillation), die aus 3 Kolonnen besteht, eine Bodenfläche von etwa 20 x 15 qm erforderlich ist.

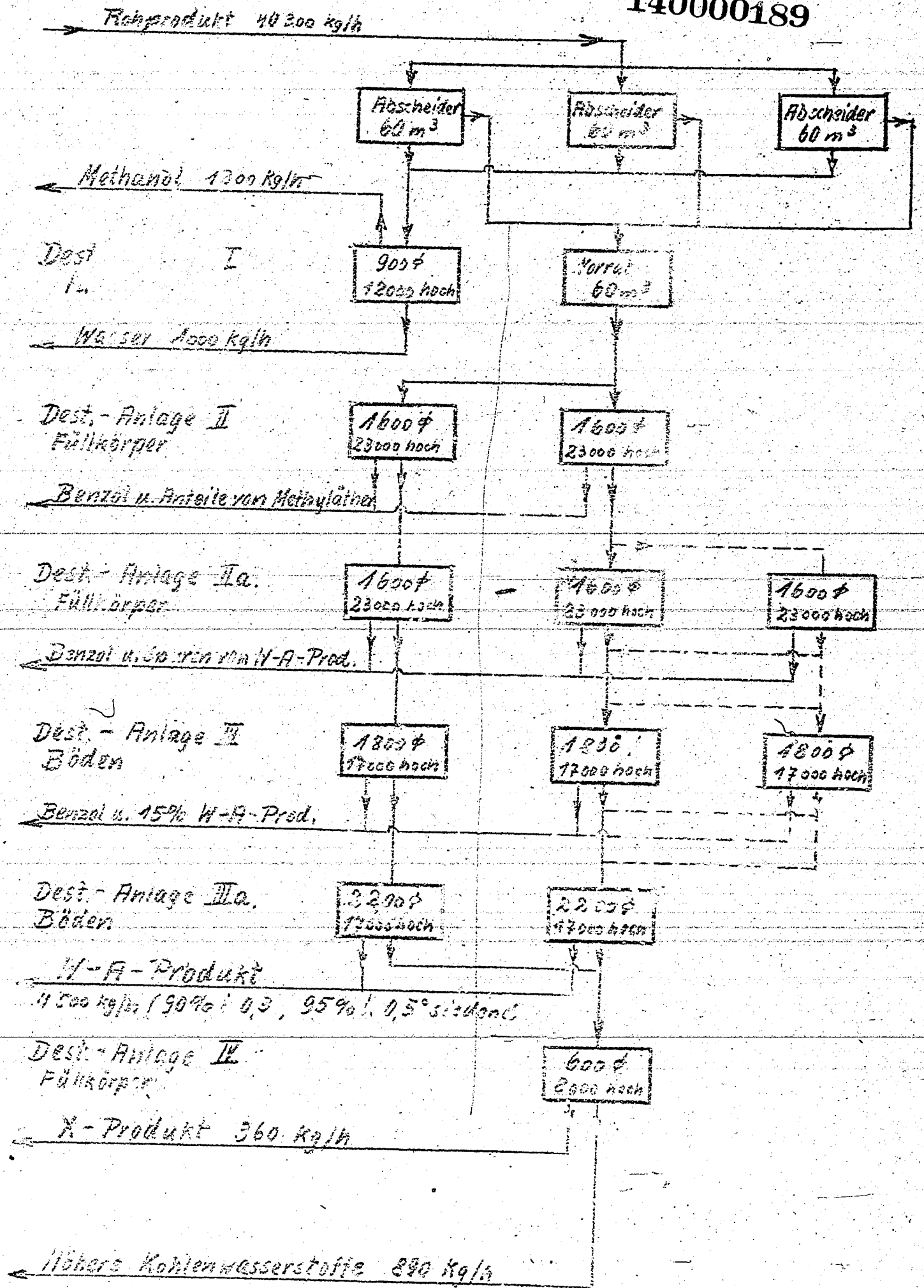
Für den Fall, dass wir genauere Unterlagen über die Verarbeitung der bei uns anfallenden Aromatenprodukte brauchen, ist Leverkusen gern bereit, uns durch Versuchsdestillationen zu unterstützen. Allerdings müsste (auch bei diskontinuierlichem Betrieb) die beschriebene Anlage eine Einspritzung von mindestens 40 t erhalten. Jedoch wurde darauf hingewiesen, dass bei Herrn Dr. Siegwart Versuchs-kolonnen zur Verfügung stehen, in denen unter Umständen auch geringere Mengen feindestilliert werden können.

Deiters

Verteiler:

Dir. Dr. Schunck / Dr. Becker
Dir. Dr. Herold, / Dr. Eibel
Dir. Dr. Ludwig, Leverkusen
Obering. Keinke / Dr. Orlicek / AWP
Obering. Cron / DI. Wenzel / DI. Thomßen
Dr. Pichler
Dr. Schick / Dr. Deiters
Akten Z.B.

140000189



W-A-Produkt-Dest.-Ant.
in Waldenburg

28.9.42. K.

Kosten der App. 863 000 -
1942

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RGGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGBl. I. G. 341 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als "Einfachreiben".

Leuna Werke, den 7. Sept. 1942

3045-15
kch

Reisebericht über die Gewinnung von Toluol aus DHD-Benzin mit Anhang: DHD-Verfahren.

30/4.02

Besprechungsteilnehmer: Dr. Simon,
Dr. Donath, Dr. Süßenguth (DHD-Verfahren- und Produkte)
Dr. Eisenhut, Dr. Lajus (Extraktion)

Toluol lässt sich aus Aromatenbenzin in dem für die Sprengstoffherstellung geforderten Reinheitsgrade weder durch Destillation noch durch Extraktion allein gewinnen, sondern es müssen beide Trennungsmethoden angewandt werden. Reihenfolge: Vordestillation zur Anreicherung des Toluols, Extraktion dieser Fraktion und Feindestillation. Die destillative Trennung der Aromatenfraktionen ist in Gegenwart der Restbenzine schwer auszuführen, da zum Beispiel die Naphthene eine starke Verwischung der Siedegrenzen bewirken. Beispielsweise treten bereits unterhalb des Benzolsiedepunktes Toluol-Anteile auf, sodass zur quantitativen Erfassung des gesamten Toluols der Fraktionsbeginn auf 70° gelegt werden muss. Der Reinheitsgrad des durch die Feindestillation gewinnbaren Toluols hängt demnach von dem bei der Extraktion erreichten Auswaschungsgrad der Restbenzine z.B. der Naphthene ab. Es wurde nun in Ludwigshafen festgestellt, dass eine Extraktion mit SO₂ allein - im Hinblick auf quantitative Erfassung des im gesamten Aromatenbenzin vorhandenen Toluols - der gewünschte Reinheitsgrad nicht erreicht werden kann. Man ging daher zur Anwendung eines Duosol-Verfahrens unter Einsatz von Propan - als gewissermassen Restbenzin - verdrängender Komponente - über und kam auf diesem Wege zu dem gewünschten Erfolg.

Anforderungen an Sprengstoff-Toluol.

Klar und farblos. $d_{15} = 869 - 871$. Reaktion gegen Lakmus neutral. Siededifferenz vom ersten Tropfen bis zum Überlauf von

90 % = höchstens 0,6° (Krämer - Spilker - Destillation)

95 % = höchstens 0,8°

Reaktion gegen Schwefelsäure darf nicht stärker als in einem vorgeschriebenen Vergleichsversuch sein. Bromverbrauch für 100 cm³ Toluol = höchstens 0,4 g.

Nach Erfüllung dieser Grundbedingungen ist der behördlich vorgeschriebene Nitrier Versuch entscheidend.

Extraktion

Die Versuche wurden ausgeführt, indem das Benzin 3 x mit SO₂ und anschliessend der Extrakt 1 x mit Propan ausgeschüttelt wurden. Eine technische Versuchsapparatur wurde für einen Druck von 7 atm ausgelegt. Als günstigste Extraktionstemperatur wird -80° angegeben. Bei ihr ist die Löslichkeit von SO₂ und Propan ineinander praktisch gleich 0. Bei -45° beispielsweise wurden keine genügenden Resultate

tate gefunden. Hierbei muss betont werden, dass die der Besprechung zu Grunde gelegten Versuche auf eine quantitative Gewinnung des im Benzin enthaltenen Toluols hinzielten, während im Leuna-Projekt nur eine 60 %ige Ausbeute vorgesehen ist. Zur Kennzeichnung der Verbesserung des Extraktionseffektes durch Propanzusatz dienen folgende Zahlen: Mit SO_2 wird bei -80° ein etwa 93 %iger und bei -45° nur ein etwa 80 %iger Aromatenextrakt gewonnen, während er bei der Anwendung von SO_2 + Propan schon bei -40° eine Konzentration von 97 - 98% aufweist.

Da die Extraktionskosten sehr hoch sind, - auf den Wirkungsgrad gerechnet, teurer als die Destillation - ist die Trennungsarbeit so weit wie möglich von der Vordestillation zu übernehmen. Die Weite der eingesetzten Toluolfraktion hängt aber davon ab, wie hoch der zu gewinnende Prozentsatz des gesamten Toluols gefordert wird. Da den Ludwigshafener Versuchen eine quantitative Ausbeute zu Grunde gelegt wurde, musste man die Fraktion $70 - 120^\circ$ wählen, während z. B. für eine 90 %ige Gewinnung schon der Schnitt $90 - 115^\circ$ genügen würde. Daraus erhellt, dass die Bedingungen, unter denen diese Resultate gewonnen wurden, nicht den Leunaverhältnissen entsprechen; sie sind zu scharf.

Es ist sehr fraglich, ob die für andere Betriebsverhältnisse gebaute Südanlage des Leunawerkes für das Ludwigshafener Verfahren brauchbar ist. Die Forderung von Ludwigshafen nach sehr tiefen Temperaturen (-80°) setzt eine besondere Wahl des Baumaterials und eine hohe Leistung der Kühlanlage voraus. Die bereits angeführten niederen Aromatenkonzentrationen im Extrakt, die bei höheren Temperaturen besonders mit reinem SO_2 erreicht werden, machen die Erfüllung der Forderungen des Reichsamtes unmöglich.

Das Duosol-Verfahren (SO_2 +Propan) führt bei -80° zu einem praktisch 100 %igen Toulol bei quantitativer Auswaschung. Bei -45° dagegen ist die Auswaschung zwar auch vollständig, doch ist der Reinheitsgrad bereits auf 96 % abgesunken. Das anzuwendende Verhältnis der Extraktionsmittel beträgt (bezogen auf eingesetztes Benzin) 100 % Propan + 120 % SO_2 . Propan wurde als Hilfskomponente gewählt, da es sich bei -80° praktisch nicht mehr in SO_2 löst. Ausserdem lässt es sich leicht vom Restbenzin abtreiben.

Eine Stabilisierung der DHD-Fraktion ist der Extraktion auf alle Fälle vorzuschalten, da sich anderenfalls die leichten Kohlenwasserstoffe, z.B. Äthan in Propan anreichern und eine besondere Stabilisierung der grossen Menge des Umlaufpropans notwendig machen würden. Das beigefügte Schema zeigt eine Extraktions-Anlage, wie sie nach dem Vorschlag von Dr. Eisenhut zu bauen wäre. Die Extraktions-Versuche wurden vor etwa 6 Jahren mit einem 50 %igen Aromatenbenzin ausgeführt. Für die Auslegung einer Anlage ist der Dampfdruck des Propans massgebend.

Bei der Feindestillation, die sich an die Extraktion anschliesst, werden etwa 95 % des im Ausgangs-Benzin enthaltenen Toluols gewonnen. Das so erhaltene Produkt entsprach den Forderungen des Reichsamtes. Da das Toluol möglichst quantitativ gewonnen werden sollte, waren die Fraktionsgrenzen bei der Vordestillation auf 70 - 120° ausgedehnt worden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei Erreichung einer höheren Aromatenkonzentration in der Vorfraktion durch engere Begrenzung schon eine höhere Extraktionstemperatur (z.B. -45°) zum Ziel führt. Bei dem DHD-Produkt Leuna ist im Toluol-Gebiet mit einer Aromatenkonzentration von etwa 60-70% zu rechnen.

Im Anschluss an die Raffination sind beide Produkte vom gasförmigen Anteil zu befreien, also das Raffinat vom Propan und der Extrakt vom SO₂, und dann zur Entfernung des restlichen SO₂ mit Alkali zu waschen. Eine Wasserwäsche allein wird vermutlich nicht genügen. Die Destillationsverhältnisse beim Abtreiben des SO₂ und des Propans sind eindeutig, da nach Ausführung der Extraktion bei -80° die beiden Stoffe praktisch ineinander unlöslich sind.

Geschätzte Produktionszahlen. Verfahren I = Extraktion.

(Angewandt 5058 zu 6434 wie 50 zu 50. Fraktion 80 - 165°)

Dr. Donath nimmt in der Gesamtheit der Aromaten einen Toluol-Gehalt = 32 % an, obgleich Werte bis zu 36 % ermittelt wurden. Der tatsächliche Wert liegt zwischen 32 und 36, also zwischen einem Toluol-Anfall von 170 und 130kg/t. Es muss darauf hingewiesen werden, dass sämtliche Zahlen nur als rohe Schätzung zu werten sind. Sie können der Orientierung dienen, müssen aber im Falle einer Bearbeitung des Projektes durch genauere Werte ersetzt werden.

Verarbeitung des DHD-Abstreifers Leuna auf Toluol:

Einsatz (5058/6434-Benzin) = 1000kg

Frkt. 50-80° = 150 kg Frkt. 80-165° = 850 kg

(80 % DHD-Ausbeute:)

= 670 kg

mit 67 Gew. % Aromaten

= 450 kg Aromaten

Toluol-Gehalt im Abstreifer = etwa 21,5 Gew. %

= 145 kg

Zwecks einer rohen Schätzung wurde die Annahme gemacht, dass durch Destillation die folgenden Fraktionen anfallen:

Frkt. I bis 90° = 230 kg

Frkt. II 90°-115° = 250 kg

Frkt. III über 115° = 190 kg

In der Fraktion II sind 90 % des Toluols enthalten

d.h.

162 kg Aromaten

mit

130 kg Toluol.

(Die Fraktion II enthält etwa 36 % der insgesamt vorhandenen Aromaten.)

Von dem Toluol fehlen in dieser Fraktion 10 %, sie enthält dafür 20 % an anderen Aromaten).

SO₂-Extraktion der Fraktion II:

Der Extrakt enthält 95 % der Aromaten dieser Fraktion = 155 kg.

(Der Extrakt ist praktisch rein aromatisch.)

Daraus wird durch Feindestillation gewonnen 117 kg Reintoluol.

(Der Rest des Reintoluols geht in die Vor- und Nachläufe, die verhältnismässig klein werden, da das Propan die Verwischung der Siedegrenzen durch Naphthene weitgehend verhindert.)

Es ist damit zu rechnen, dass durch Rückführung dieser Vor- und Nachläufe eine 95 %ige Toluol-Ausbeute bei der Feindestillation erreicht werden kann.

Um einen Begriff davon zu vermitteln, wie wesentlich die Ausführung der Vordestillation für die Kosten des Verfahrens ist, sei darauf hingewiesen, dass eine Ausdehnung der Vorfraktion auf das Gebiet 70-120° (notwendig, wenn das gesamte Toluol = 143 kg gewonnen werden soll) eine Vergrösserung der Extraktionsanlage um etwa 50 % zur Folge hat. Wenn gar keine Vorfraktionierung erfolgen würde, d.h., wenn der gesamte stabilisierte DHD-Abstreifer in die Extraktion eingesetzt werden müsste, würde das sogar eine Verdreifachung der Extraktionsanlage bedeuten. Da die Kosten der Extraktion die der Destillation wesentlich überschreiten, wäre das wirtschaftlich untragbar.

Vorschlag Ludwigshafen: Nachdehydrierung = Verfahren II

Wegen der hohen Kosten der Extraktion und wegen der Schwierigkeit, im Krieg ohne grossen Zeitverlust eine derartige Anlage zu erstellen, schlägt Ludwigshafen einen zweiten Weg zur Toluol-Gewinnung vor, der für den Fall von Bedeutung wird, dass die Produktion möglichst schnell ohne Erstellung neuer Anlagen aufzunehmen ist. Das Verfahren beruht darauf, dass die Restbenzine, z.B. Naphthene, der Toluol-Fraktion nicht durch Extraktion bzw. Destillation, sondern durch Spaltung zerstört bzw. aus dem Siedebereich des Toluols verschoben werden. Das bedeutet aber, dass der Verlust an Hochleistungsbenzin noch höher wird. Das Verfahren wurde für Pölitz (5058/6434-Steinkohle + Erdöl-Benzin) ausprobiert und durchgerechnet. Wegen der unterschiedlichen Produktbasis können diese Zahlen nicht direkt mit denen des Verfahrens I verglichen werden, sondern sie geben eine nur qualitative Vergleichsmöglichkeit.

DHD-Abstreifer ohne Leichtbenzin (mit 65 Gew. % Aromaten) = 1000 kg

Destillationsfraktion 70-120° (für unsere Anforderungen
zu weit gefasst!) = 375 kg

II. DHD-Verarbeitung bei 40 atm und der Belastung 0,2 kg/m³

(Zu scharf behandelt, wie der Produkthanfall zeigt)

Verlust	Gas	stabil.DHD-Abstreifer II
7 kg	70 kg	298 kg

Feindestillation des Abstreifers

Vorlauf	Reintoluol	Rückstand	Verlust	Zwischenläufe (werden in die Feindestillation zurückgeführt)
102 kg	<u>155 kg</u>	38 kg	3 kg	14 kg

Dieses Toluol ist gut und entspricht den an Sprengstoff-Toluol gestellten Anforderungen.

Versuch eines Vergleichs der Verfahren I und II

(Ohne Berücksichtigung der verschiedenen scharfen Vorfraktionierung)

Verfahren II ergibt bei Umrechnung auf dieselbe DHD-Abstreifermenge (1. Stufe) also auf 670 kg 104 kg Reintoluol, während nach Verfahren I 117 kg anfallen. D.h. 1. tritt beim Verfahren II ein zusätzlicher Verlust an Hochleistungsbenzin auf und 2. ist für die 2. Stufe der Dehydrierung zusätzlicher Hochdruckraum nötig.

Eigenschaften des Benzins bei gleichzeitiger Toluol-Gewinnung.

Für den Fall II wurde die Veränderung der Eigenschaften des Hochleistungsbenzins ermittelt. Dabei ist die Spanne der Veränderung als zu hoch anzusehen, da das Produkt zu scharf behandelt wurde. Es dürften also die Ausbeuteverluste kleiner werden und die Eigenschaften des Benzins sich weniger ändern. Dr. Donath ist der Ansicht, dass die für Fall II angeführten Veränderungen des Hochleistungsbenzins auch für Fall I (inklusive der zusätzlichen Krackung) zutreffen. (Bei dieser Aufstellung wurden die Zwischenläufe = 14 kg nicht zurückgeführt, sondern ins Benzin hineingerechnet. Das um diese 14 kg verminderte Toluol wurde bezogen auf 1000 kg Schwerbenzin + Leichtbenzin.)

Ausgangsprodukt: DHD-Benzin (Pölitze) + Leichtbenzin = O.Z. = 81. Arom. = 50 Vol.%

Endprodukt: 114 kg Toluol, 100 kg Vergasungsverlust,

786 kg DHD-Benzin (toluolfrei)

O.Z. = 83. Arom. = 53 Vol.%

Auch in der Überladefähigkeit zeigt sich keine wesentliche Veränderung. Noch nicht ganz zu übersehen sind die Dampfdruckverhältnisse, da die Veränderung des Pentan-Gehaltes noch nicht genau erfasst werden konnte.

Ergänzung der Aromatenkonzentration für das herausgeschnittene Toluol.

(Für Fall I: Extraktion)

5058/6434-Benzin	= 1000 kg
DHD-Benzin mit 50 Vol.% Aromaten	= 800 kg
Aromateninhalt	= 440 kg

Das Benzin wird zerlegt in:	Toluol	Benzin
	117 kg	683 kg

Dieses Benzin enthält 323 kg Aromaten = 47,5 Gew.%

Es soll aber enthalten 376 kg Aromaten, (d.h. 55 Gew.% in 683 kg Benzin.)

Daraus ergibt sich ein Mehrbedarf von 53 kg Aromaten.

Die Veränderung der DHD-Versuchsbedingungen zwecks Erhöhung der Aromatenkonzentration im Abstreifer wurde aus den Kurven für die Abhängigkeit der Aromatenkonzentration von der Ausbeute extrapoliert (für 5058-Benzin.) Da die Extrapolation sehr unsicher ist, dürfen die Zahlenangaben nur als Schätzung gewertet werden.

Da sich vor der Toluol-Extraktion bei einer Aromatenkonzentration von 67 Gew. % in 670 kg Abstreifer 450 kg Aromaten befanden, müssen zur Erzeugung eines gleichartigen Hochleistungsbenzins nach der Extraktion 490 kg Aromaten in 640 kg Abstreifer enthalten sein. Für die hierfür erforderliche Aromatenkonzentration = 76,5 Gew. % wurde durch Extrapolation eine Gasbildung von etwa 70 kg geschätzt. D.h., statt 800 kg DHD-Benzin fallen nur 730 kg mit 460 kg Aromaten (= 60,5 Gew. %) an. Nach Herausnahme von 117 kg Toluol verbleiben 613 kg toluolfreies DHD-Benzin mit 343 kg Aromaten. Das entspricht einem Aromatengehalt von 56 Gew. %; die 2. Dehydrierungsstufe wäre demnach also etwas zu scharf gefahren. Die Kompensation der Benzinqualität nach Herausnahme des Toluols ist also mit einem zusätzlichen Gasverlust von 70 kg verbunden. Das bedeutet bei Herausnahme des gesamten Toluols eine zusätzliche Vergasung von etwa 18 000 t. Das sind auf gewonnenes Toluol bezogen 60 %. Die gesamte Verminderung der Hochleistungsbenzin-Produktion beläuft sich etwa auf 50 000 t.

Erforderlicher zusätzlicher Hochdruckraum für Verfahren II

Bei einer Produktion von 30 000 t Toluol ist für die 2. DHD-Stufe ein zusätzlicher Durchsatz von 73 000 t Toluol erforderlich. D.h., für die Annahme von 6 000 Jahresstunden = 12,1 stuto. Bei einem Durchsatz von 0,2 erfordert das ein Kontaktvolumen von 61 m³. Es ist also eine zusätzliche DHD-Kammer erforderlich, = 25 % mehr Hochdruckraum, als Ersatz für die SO₂-Anlage. (Bei Einsatz der Fraktion 90-115° statt 70-120° dürften sich die Verhältnisse in der Größenordnung nicht wesentlich ändern.) Bei beiden Verfahren I und II sind 4 Destillationsanlagen erforderlich.

Ein quantitativer Vergleich der Ausbeute ist bei der Ungenauigkeit des vorliegenden Zahlenmaterials nicht möglich. Eine wesentliche Veränderung der motorischen Eigenschaften des Hochleistungsbenzins ist nicht zu erwarten, da das herausgenommene Toluol praktisch die gleichen Überladekurven wie die übrigen Aromaten aufweist. Auch die Restbenzine verändern sich nicht wesentlich. Lediglich die Siedekurve erfährt eine Verschiebung nach den tiefen Temperaturen hin, so dass mit einem höheren Pentan-Gehalt zu rechnen ist.

Ist es möglich, mit SO_2 ohne Propanzusatz reines Toluol zu gewinnen?

Es liegen zwar keine eindeutigen Resultate über Versuche mit reinem SO_2 vor, doch halten es die Herren Dr. Simon, Dr. Donath und Dr. Eisenhut für zweifelhaft, dass auf diesem Wege ein den Sprengstoffanforderungen genügendes Toluol hergestellt werden kann. Selbst bei Herabsetzung der Ausbeute von 100 auf 60 % ist das fraglich. Mit SO_2 wird zwar das Raffinat praktisch sauber, doch bleiben im Extrakt Naphthene gelöst, die durch Feindestillation nicht entfernt, sondern erst durch Propanzusatz aus dem Extrakt verdrängt werden können. Die in Ludwigshafen untersuchten Verhältnisse sind aber insofern nicht massgebend für das Leuna-Problem, als Ludwigshafen die Aufgabe zufiel, das Toluol quantitativ zu gewinnen.

Nach Ansicht von Dr. Eisenhut ist der Reinheitsgrad des Toluols im wesentlichen eine Funktion der Extraktionstemperatur. Bei Anwendung von reinem SO_2 befinden sich selbst bei -80° wohl alle Aromaten im Extrakt, aber der Extrakt ist noch verunreinigt. Diese Nichtaromaten lassen sich nur durch Propan verdrängen. (Allerdings führt das infolge der mitgerissenen Aromaten wieder zu einem weniger reinen Raffinat.)

Eine endgültige Beurteilung der Brauchbarkeit des Toluols ist in unserem Laboratorium nicht möglich, da der Nitrier-Versuch den Ausschlag gibt. Die Gewinnung von Toluol aus technischem Benzol geschieht durch Fraktionierung, Mononitrierung und Abtreiben des flüchtigen Anteils (Kéger). Eine Redestillation des Toluols ist in jedem Falle nötig.

Um die Möglichkeit der Gewinnung von brauchbarem Toluol mit reinem SO_2 bei schärferer Vorfraktionierung zu prüfen, wetzt Ludwigshafen sofort (5.9.) einen Versuch mit der zufällig vorhandenen Fraktion $106-110^\circ$ aus reinem DHD-Benzin an. (29 % des fertigen DHD-Benzins, dieses mit 50 % Aromaten.) Die Extraktion wird bei -80° ausgeführt. Die Fraktion enthält schätzungsweise 60 - 70 % Aromaten und dürfte etwa 60 % des gesamten Toluols umfassen. Nach Beendigung dieses Versuches wird Ludwigshafen uns am 7.9. durch Fernruf vom Resultat verständigen.

Am 6.9.42 wurde von Dr. Eisenhut ein zusätzlicher Versuch über die Raffination von Aromatenbenzin mit SO_2 ausgeführt.

Ausgangsprodukt = Fraktion $105 - 110^\circ$ eines DHD-Abstreifers.

Waschmittel = SO_2

Bei der Temperatur -78° = 15 % Raffinat

85 % Extrakt

Dichte des Extraktes = 0,854

Dichte des daraus durch Feindestillation gewonnenen Toluols = 0,861.

(soll 869 - 871)

Bei der Temperatur = -45° trat keine Phasentrennung auf. Dr. Eisenhut bezweifelt auf Grund dieser Resultate den von Dr. Herold mitgeteilten SO_2 -Wasch-Effekt.

Zur DHD-Anlage1.) Russenbenzin:

Über die Eigenschaften des uns angebotenen Russenbenzins ist Herrn Dr. Simon nichts bekannt, jedoch wird empfohlen, es bezüglich seines Verhaltens bei der Dehydrierung dem zur Zeit in Ludwigshafen verarbeiteten rumänischen Erdöl-Benzin gleichzusetzen. (Entspricht dem Produkt Moosbierbaum). Abstreiferdruck = 30 Atm. Gasverhältnis = 1 cbm/kg. Die Reaktionszeit betrug bei einem rumänischen Benzin mit einem Anilinpunkt = 48 - 52° etwa 55 - 60 Stunden.

Es ist damit zu rechnen, dass das Russenbenzin viel Schwefel enthält. Falls der Schwefelgehalt das für DHD-Benzin zulässige Mass von 0,02 Gew.% übersteigt, ist das Produkt raffinierend vorzuhydrieren. Die zu erwartende Überladekurve liegt beim dehydrierten rumänischen Benzin (im Luftüberschußgebiet) um 1 - 1,5 Atm über CV_2 b. (Bei Steinkohle liegt sie um 3 Atm und bei Braunkohle Merseburg um 2 Atm über CV_2 b.)

2.) Austreiben des vom Kontakt adsorbierten Schwefels beim Brennen.

Ausbaubefund Ludwigshafen: Nach einer Betriebszeit von 9 Monaten wies die obere Kontaktschicht einen Belag von Eisenoxyd und -sulfid auf. (Derartige Schmutz wird seitdem durch Vorschalten einer Lage Raschig-Ringe abgefangen). Man nimmt an, dass diese Eisenverbindungen von der Korrosion durch SO_2 stammen, die sich in stärkster Masse zu dem letzten Regenerator und dem Wasserkühler zeigte, ytisch wurde festgestellt, dass der Schwefel nicht als SO_3 , sondern nur als SO_2 vorliegt. Da die Einspritzung von Wasser nicht genügte, ist man jetzt dazu übergegangen, zwischen dem kalten Regenerator und dem Kühler eine 2 %ige Soda-Lösung in solcher Menge einzuspritzen, dass die ablaufende Lösung stets alkalisch bleibt.

Der Schwefel wird in dem Maße ausgetrieben, daß zu Anfang der Brennperiode die Konzentration des anfallenden SO_2 gering ist und bis zu einem Maximum am Schluss ansteigt. (Der Säure- bzw. Alkaligehalt des Wassers ist an der Farbe erkenntlich.) Der Soda-Verbrauch/Zeiteinheit steigt demnach etwa proportional der Regenerationsdauer an. Man versucht sich diesen Vorgang dadurch zu erklären, dass der adsorbierte Schwefel von einer Kontaktschicht zur anderen wandert.

Da trotz der Regenerator-Ausgangs-Temperatur = 250° (= höher als Kondensationspunkt des SO_2) und der Verlegung der Einführung in den Ausgang des Regenerators, die Einspritzung einer 2 %igen Soda-Lösung eine gewisse Versalzungsgefahr mit sich bringt, wird im Anschluss an jede Ausbrennperiode 30 Minuten lang mit reinem Wasser gespült. Die Wassermenge betrug bei einer DHD-Kammer mit 7 t/Stunde Durchsatz 750 l/Stunde maximal.

3045

160000199

30/4.02

MISCELLANEOUS

160000201

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 435/43 *p*

Leuna Werke, den 28.12.1943

Dr. Poblath

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Organoblei-
Eisenkarbonylen als Antiklopfmittel

Wa.

160000201

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me-219
B. 435/43 *10*

Leuna Werke, den 28.12.1943

Dr. Pobloth

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Organoblei-
Eisenkarbonylen als Antiklopfmittel

Wa.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
Herstellungsweise der Organoblei-Eisenkarbonyle	1
Verhalten der Organoblei-Eisenkarbonyle in Motor- kraftstoffen	3
Ergebnis und Ausblick	4
Zusammenfassung	5

Einführung

Von den vielen möglichen Antiklopfmitteln, die seit der Entdeckung der ersten Gegenklopfmittel (1920) vorgeschlagen wurden, haben nur zwei praktische Bedeutung erlangt, nämlich das Bleitetraäthyl und das Eisenpentakarbonyl. Letzteres fand in Deutschland einige Jahre Verwendung wurde aber dann vom Bleitetraäthyl verdrängt. Nachteilig für die Verwendung des Eisenpentakarbonyls ist die Bildung von Eisenoxydniederschlägen an den Zündkerzen, sowie seine Eigenschaft, sich an Licht zu zersetzen. Von Vorteil ist seine einfache technische Herstellung aus Kohlenoxyd und fein verteiltem Eisen, während das Bleitetraäthyl technisch weit schwieriger darzustellen ist und seine Handhabung und Anwendung wegen seiner sehr viel größeren Giftigkeit außerordentlich erschwert ist. Das Bleitetraäthyl hat jedoch von allen bisher bekannten klopfhindernden Substanzen die größte Wirkung, weshalb es heute in ausgedehntem Maße angewandt wird.

Die erwähnten Schwierigkeiten beim Bleitetraäthyl werden immer dazu anregen, nach Antiklopfmitteln zu suchen, die ohne diese Nachteile eine ebenso gute oder möglicherweise bessere Gegenklopfwirkung besitzen. Es war daher von Interesse, die erst in jüngster Zeit entdeckten Organometall-Eisenkarbonyle auf ihre Verwendung als Antiklopfmittel auszuprüfen. Diese Substanzen gehören zu den metallorganischen Verbindungen und enthalten Molekülgruppen, die einmal zu den reinen Organometall- (wie das Bleitetraäthyl) als auch zu den Metallkarbonylverbindungen (wie das Eisenpentakarbonyl) zu rechnen sind. Es kann von den Organometall-Eisenkarbonylen erwartet werden, daß sie eine Antiklopfwirkung haben müssen, weil sie leicht durch thermische Dissoziation in ihre Komponenten zerfallen, die dann ihrerseits einen günstigen Einfluß auf den Verbrennungsablauf im Motor nehmen. Voraussetzung dazu ist eine genügende Löslichkeit dieser Substanzen in Benzin. Weiterhin muß eine gewisse Stabilität verlangt werden, die eine vorzeitige Zersetzung nicht eintreten läßt.

Besonderes Interesse bieten Organoblei-Eisenkarbonyle, weil bei ihnen die Komponenten schon ausgesprochene Antiklopfwirkungen haben und ihre Fähigkeit in dieser Hinsicht vielleicht über den Mittelwert der beiden Bestandteile hinausgeht. Außerdem wäre die Möglichkeit gegeben, diese Substanzen aus der leichter zugänglichen Komponente Eisenpentakarbonyl aufzubauen und an Blei zu sparen. Dabei ist zunächst die Möglichkeit der Eisenoxydabscheidung im Zylinder außer Acht gelassen. Weiterhin wäre von Vorteil, daß diese Substanzen fest sind und infolge ihres geringen Dampfdruckes weit weniger giftig wirken, als das Bleitetraäthyl.

So war es die Hauptaufgabe dieser Untersuchungen, die Eigenschaften dieser Verbindungen in Lösung von Motorkraftstoffen zu studieren, besonders aber die Antiklopfwirkungen zu prüfen, ob diese sich additiv aus den Komponenten ergeben, oder ob sich die Substanzen grundsätzlich anders verhalten.

Herstellungsweise für Organoblei-Eisenkarbonyle

Organometall-Eisenkarbonyle wurden erstmalig hergestellt von Hein und Pbloth (Z. anorgan. Ch. 248 (1941) 84) auf Grund der Umsetzung von Eisenkarbonylwasserstoff mit metallorganischen Basen:



Bisher sind Veröffentlichungen über zwei dieser Verbindungen erschienen:

- 1.) Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb} : \text{Fe}(\text{CO})_4$
(Hein und Poblath, Z. anorg. Ch. 248 (1941) 84)
- 2.) Methylquecksilber-Eisentetrakarbonyl $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$
(Hein und Heuser, Z. anorg. Ch. 249 (1942) 293)

Durch mündliche Mitteilung erfuhr der Verfasser, daß von Prof. Hein und Mitarbeitern, die der Verbindung 1 entsprechenden Propyl-, Butyl- und Phenyl-Blei-Eisenkarbonyle dargestellt worden seien, und daß die Phenylverbindung sich durch besondere Stabilität auszeichne.

Zur Ausprüfung als Antiklopffmittel wurden zwei dieser Substanzen in Betracht gezogen:

- 1.) Das Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und
- 2.) das Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl.

Vom Methylquecksilber-Eisentetrakarbonyl war bekannt, daß es sich leicht dismutiert zu dem unlöslichen Quecksilber-Eisentetrakarbonyl und Quecksilberdimethyl. (Hein und Heuser, Z. anorg. Ch. 249 (1942) 293)



Propyl- und Butyl-Blei-Eisentetrakarbonyl müssen sich ähnlich verhalten wie die Äthyl-Verbindung.

Die Herstellung der Organoblei-Eisenkarbonyle erfordert eine besondere Arbeitstechnik, da der Eisenkarbonylwasserstoff und besonders auch seine wäßrigen Lösungen außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff sind. Die Darstellung erfolgt daher stets unter Stickstoff in Normalschliffapparaturen.

a) Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl

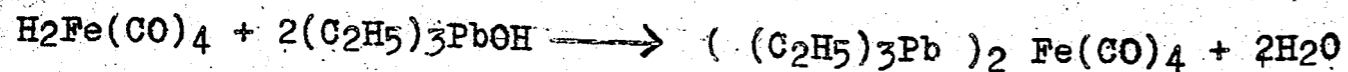
Die Ausgangsstoffe für die Herstellung sind:

1. Eine unter Sauerstoffausschluß durch Schütteln einer Kalziumhydroxyd-Aufschlämmung in Wasser mit Eisenpentakarbonyl hergestellte wäßrige Eisenkarbonyl(wasserstoff)-Lösung bzw. deren Kalziumsalz.

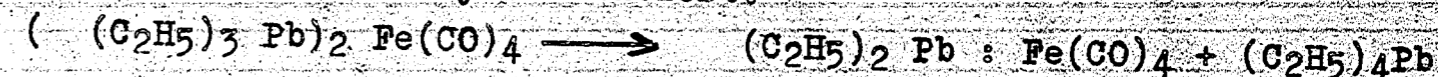


2. Das Triäthylbleihydroxyd, das über eine Grignard-Synthese aus Äthylchlorid und Bleichlorid zu dem Triäthylbleichlorid und daraus durch Ätzalkali dargestellt wird.

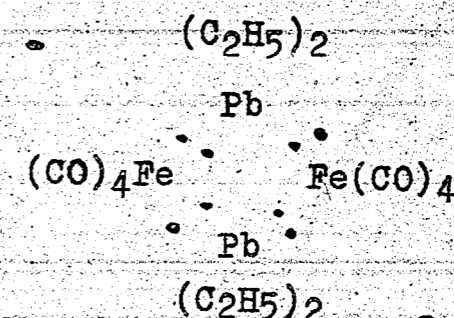
Eisenkarbonylwasserstoff reagiert mit Triäthylbleihydroxyd in Wasser und bildet zuerst das Neutralsalz als gelbe Ausfällung,



die sich aber sofort zu dem rotbraunen Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und Bleitetraäthyl dismutiert.

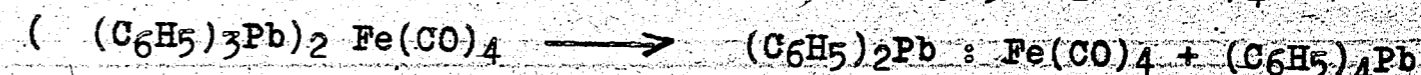
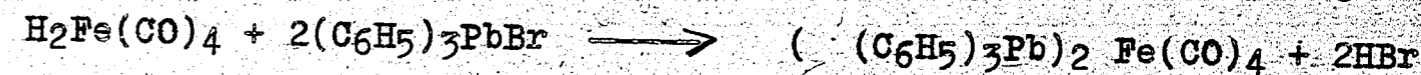


Der Niederschlag wird mit Petroläther aufgenommen und nach dessen Trocknung und teilweiser Verdampfung kristallin in leuchtend roten hexagonalen Prismen gewonnen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch vorsichtige Destillation im Vakuum das entstandene Bleitetraäthyl rein erhalten. Das Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl ist dimer, wie eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisenpentakarbonyl als Lösungsmittel ergibt. Hein gibt dem Aufbau der Verbindung folgendes Bild:



b) Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl

Da das Triphenylbleihydroxyd wasserunlöslich ist, mußte zur Umsetzung mit der wäßrigen Eisenkarbonylwasserstofflösung ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen werden. Eine alkoholische Lösung von Triphenylbleibromid wurde mit wäßriger Eisenkarbonylwasserstofflösung umgesetzt und der rote Niederschlag dann solange mit Alkohol ausgewaschen, bis er analysenrein war. Die Substanz besteht aus leuchtend roten sehr kleinen sechseckigen Blättchen. Der Reaktionsmechanismus ist der gleiche wie beim Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl, nur daß hier nicht das Hydroxyd, sondern das Bromid reagiert.



Hier war es besonders leicht, das bei der Dismutation entstandene Tetraphenylblei nachzuweisen.

Verhalten der Organoblei-Eisenkarbonyle in Motorkraftstoffen

a) Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl

Diese Substanz löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu dem festen Körper, der im braunen Exsikkator tagelang (4 Wochen) unverändert bleibt, sind die Lösungen sauerstoffempfindlich, indem beim Schütteln an Luft bald (Nach 2 Stunden) ein rotbrauner eisenoxydhaltiger Niederschlag entsteht.

Die Löslichkeit im Lennabenzin V.T. 702 beträgt 12,6 g/l. Zur Ausprüfung der Antiklopffwirkung wurde eine eingewogene Menge Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl in einem Liter V.T. 702 gelöst und die Oktanzahl im I.G.-Prüfmotor bestimmt. Zum Vergleich wurde diejenige Menge Bleitetraäthyl ermittelt, die dieselbe Klopfzahlerhöhung ergab wie die willkürlich gewählte Lösung von Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl im V.T. 702.

Motorkraftstoff	Oktananzahl
V.T. 702	70,0
V.T. 702 + 2,6 g Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl	75,8
V.T. 702 + 0,26 g Bleitetraäthyl	75,8

Erst die zehnfache Menge Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl gegenüber Bleitetraäthyl erreicht die gleiche Oktananzahlerhöhung.

b) Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl

Das Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl ist beständiger als die Diäthylverbindung. Die feste Substanz verändert sich an Luft nicht, dagegen ist die Lösung noch sauerstoffempfindlich. Nach achttägigem Stehen im Dunkeln an Luft ist die gesamte gelöste Substanz zersetzt und ausgefallen.

Die Löslichkeit ist sehr begrenzt. Praktisch ist die Phenyl-Verbindung nur in Lösungsmitteln aromatischen Charakters löslich.

Löslichkeit im V.T. 702 = 0,03 g/l
 " " Aromatenbenzin (68 % Aromaten) = 0,3 "

Die Ausprüfung der Antiklopfwirkung konnte daher nur mit einer geringen Substanzmenge durchgeführt werden. Als Motorkraftstoff mußte eine Mischung von V.T. 702 mit einem hocharomatischen Benzin (1 : 1) gewählt werden, dessen Bleiempfindlichkeit bekanntlich gering ist.

Motorkraftstoff	Oktananzahl
Aromatenbenzin + V.T. 702 (1 : 1)	78,0
" + " " " + 0,12 g Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl	80,0
" + " " " + 0,007 g Bleitetraäthyl	80,0

Erst die siebzehnfache Menge Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl ist einem Teil Bleitetraäthyl gleichwertig.

Ergebnisse und Ausblick

In der Antiklopfwirkung sind die zwei untersuchten Organoblei-Eisenkarbonyle dem Bleitetraäthyl unterlegen. Da sie auch infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit sich in Benzinen zersetzen, so sind sie als praktisch brauchbare Antiklopfmittel nicht geeignet.

Nach diesem Ergebnis kann man vermuten, daß Organoblei-Eisenkarbonyle mit besseren Eigenschaften nicht gefunden werden können. Da erstens Äthylgruppen am Bleiatom von allen anderen Organoblei-Kombinationen die stärkste Antiklopfwirkung besitzen, (M. Marder, Motorkraftstoffe S. 499, Berlin 1942) werden andere organische Substituenten erfahrungsgemäß einen geringeren Gegenklopfwert bringen. Außerdem würde zweitens durch solch eine Maßnahme die Löslichkeit solcher Substanzen in Benzinen mehr oder weniger weiter eingeschränkt werden. Es ist fernerhin anzunehmen, daß drittens auch die Sauerstoffempfindlichkeit der im Benzin gelösten Stoffe bestehen bleibt, da diese eine Eigenschaft der Carbonylgruppe ist. Brauchbare Stabilisatoren hierfür konnten nicht gefunden werden.

Nach allem bietet das Thema kaum Aussicht, Fortschritte in motortechnischer Hinsicht zu bringen. Die Arbeit daran wurde daher eingestellt.

Zusammenfassung

Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl wurden hergestellt und auf ihre Verwendung als Antiklopfmittel untersucht. Beide Verbindungen erreichen die Eigenschaften des Bleitetraäthyls nicht. Sie haben eine geringere Antiklopfwirkung, sind leichter zersetzlich und nur sehr beschränkt benzinlöslich.

M. Marder

S. Pöbloth

Ø Herrn Dir. Dr. Bütefisch
 " Dir. Dr. v. Staden
 " Dir. Dr. Schunck
 " Dir. Dr. Herold
 " Dr. Kaufmann
 " Dr. Krajewski
 " Dr. Pöbloth
 HBS

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

170000207

Ludwigshafen a. Rh., den 9. Juni 1939. Dr. Bau/f

Betreff: Betriebsversuche zur diskontinuierlichen Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethyldiamin in Lu. 515.

Die bisher im Technikum des Hauptlaboratoriums (Bau 6) in kleinem Maßstabe (15 kg) durchgeführte Produktion von Hexamethyldiamin aus Adipinsäuredinitril wurde auf technische Größenverhältnisse übertragen. Zur Verfügung stand ein Hochdruckautoklav (Phenaminfabrik Dr. Seydel) mit Rührwerk und Heißwasser-Außenheizung. Die Hydrierung wurde im allgemeinen bei 200 atü Wasserstoff und Gegenwart von Ammoniak bei etwa 90° C durchgeführt.

Das Ausgangsmaterial wurde von der Methylanilinfabrik (Dr. Schulze) bezogen - der Kobalt-Legierungskontakt aus der Neukontaktmassefabrik -, zum Teil wurden auch Katalysatoren verwendet, die in der Materialprüfung verschmolzen und im Technikum des Hauptlaboratoriums aufgearbeitet wurden.

Während der Produktion erwies es sich als notwendig, an der Apparatur gewisse Änderungen vorzunehmen. U. a. wurde, zum Zwecke besserer Temperaturführung, die Heißwasserheizung auf Dampf umgestellt und Kühlwasser angeschlossen.

Aus der beigefügten Tabelle und dem Diagramm gehen die Herstellungsbedingungen hervor. Die Ausbeuten lagen zwischen 60- und 80%. Die Höchstaubeute mit 81% liegt jedoch immer noch etwa 4% unter der durchschnittlichen Ausbeute im Technikummaßstab. Bei diesem Stand wurde die Fabrikation dem Phenaminbetrieb zur weiteren Bearbeitung übergeben.

Die Reaktionsbedingungen konnten bisher nicht in dem Maße konstant gehalten werden, wie es für eine Erzeugung gleichmäßiger und hoher Qualität notwendig ist. Anfänglich machte die Beherrschung der Reaktionstemperatur erhebliche Schwierigkeiten, die jedoch seit dem Einbau der Kühlung und zunehmender Vertrautheit des Personals mit dem Verfahren behoben erscheinen.

Dagegen macht die Dosierung der Katalysatormengen noch Schwierigkeiten. Im Kleinbetrieb konnte die Katalysatormenge leicht richtig bemessen werden; denn weil jede Katalysatorcharge zu einer größeren Anzahl von Einzelversuchen ausreichte, konnte jedesmal auf den identischen Katalysator zurückgegriffen und in wenigen aufeinander folgenden Betriebsversuchen die richtige Katalysatormenge ermittelt werden. Der Katalysator wird in der Kontaktfabrik heute aber in verhältnismäßig so kleinem Maßstab hergestellt, daß für den Großbetrieb nicht so viel zur Verfügung stand, um immer von demselben Katalysator ausgehen zu können. Das hat die Arbeit bisher erschwert und es ist nötig, den Co-Kontakt in größerem Maßstabe herzustellen. Für weitere Versuche ist ferner vorgesehen, einen größeren homogenen Kontaktvorrat anzulegen. Auch sollen die zu verwendenden Katalysatoren im kleinen vorgeprüft werden. Bei dieser Vorprüfung zeigten sich bisher erhebliche Unstimmigkeiten der im Klein- und Großversuch ermittelten Güte. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die im Gross- und Kleinversuch verschiedene Ausdehnung der Berührungsfläche H_2 /Adipinsäuredinitril. Z. B. trat im Grossversuch mit Zunahme der Katalysatormenge eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, die im kleinen nicht in gleichem Maße beobachtet werden konnte. Doch zeigen neuere Versuche, daß eine Wirksamkeitsbestimmung in kleinem Maßstab durch Messung der aktiven, zum Unterschied von der absoluten Katalysatormenge bei entsprechender Anpassung der Versuchsbedingungen durchführbar ist.

Zum Unterschied von unseren Laboratoriumsversuchen, in denen wir mit Katalysatormengen von 0,7 % (bezogen auf Nitril) zu Ausbeuten von 85 % und mehr gelangt sind, haben wir, wie aus der Tabelle hervorgeht, im Betrieb bis zu 2,7 % gebraucht. Hier müssen weitere Versuche einsetzen, die Aktivität des Kobaltkatalysators zu steigern.

Einen Hinweis darauf geben solche Co-Katalysatoren, die Ni-Zusätze enthalten. Die Höchstaussbeute wurde mit einem 16 % Ni-haltigen Co-Katalysator erzielt. Ausserdem muß noch einmal eingehend geprüft werden, welchen Einfluss O-Gas gegenüber Elektrolytwasserstoff auf die Hydrierung hat.

Zusammenfassung:

Die Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von Hexamethyldiamin aus Adipinsäure-nitril wurden in technischen Maßstab übertragen. Hierzu stand ein 300 Ltr.-Autoklav in Lu 515 für 200 atü zur Verfügung. In 13 Partien (No. 2-14) wurden insgesamt 1380 kg Amin hergestellt. Ausbeute im Durchschnitt 71 %, Höchstaussbeute 81 % gegenüber 85 % Durchschnittsausbeute im kleinen. Die Reinheit des Produktes nach der Destillation war über 99,3 %. Weitere Versuche zur Erhöhung der Aktivität des Co-Legierungskatalysators sind im Gange.

gez. Bauer.

Tabelle

Darstellung von Hexamethyldiamin in technischem Maßstab

Partie Nr.	Adipinsäure-dinitril eingesetzt kg	Rohprodukt ausgetragen kg	Ausbeute bezogen auf die theoret. Aminzahl von 967 in %	Kontaktpaste eingesetzt kg	kg NH ₂ eingesetzt	Reaktionszeit in Stunden
1	150	149	31,0	3,0	16,8	24
2	150	154	60,7	6,0	17,2	13
3	150	153	77,0	2,0	15,8	11
4	150	151	68,1	0	17,1	35
5	150	153	68,0	2,2	18,5	15
6	150	144	59,6	1,3	17,4	37
7	150	148	60,0	1,6	19,7	30
8	150	147	56,0	0	15,2	14
9	150	142	76,0	3,9	17,0	9
10	150	165	56,5	0,65	15,0	32
11	150	145	72,0	2,25	15,0	12
12	150	153	81,0	4,0	30,0	8
13	150	160	73,0	2,0	16,8	14
14	125,8	134	76,3	3,75	45,0	14

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

218

Dr. Hartmann:
Dr. Saenger:

3045-18

30/4.02

Umwandlung von Chlorhydrinen in Oxyde und

Carbonylverbindungen.

(Journal 641 P. 1931).

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Opp

Zurück an
Dir. Dr. Mittasch
Vorzimmer

180000210

den 5. Januar 1932/De.

aus Mitzsch

Unwandlung von Chlorhydrinen in Oxyde und Carbonylverbindungen.

(Journal 641 P. 1931)

Nachdem es gelungen war, Chlorhydrine aus Paraffin-
krackprodukten (s. Labor.Ber. No.) auf technischem Wege her-
zustellen, boten die Oxyde dieser Chlorhydrine wegen ihrer Reak-
tionsfähigkeit als Zwischenprodukte zur Herstellung von Aldehyden,
Ketonen, Glykolen, Oxalkylaminen u.s.f. besonderes Interesse.

Werden aliphatische Chlorhydrine mit Alkali-oxyden zusam-
mengebracht, so reagieren sie heftig unter Bildung von Oxyden und
zwar nimmt die Geschwindigkeit der Oxydbildung mit Verlängerung
der Kohlenstoffkette ab.

Es wurden nun aus Paraffinkrackprodukten hergestellte
Chlorhydrine nach diesem Verfahren zur Darstellung der entsprechen-
den Oxyde herangezogen und diese gemischten Oxyde, unter anderen
auch das reine bei 118/119° siedende Hexenoxyd gewonnen.

Die Herstellung gelang auch durch Destillation der
Chlorhydrine über Alkalilaugen mit Hilfe von Wasserdampf, ferner
durch Destillation über Pottasche mit oder ohne Anwendung von
Druck. Dabei zeigte sich, dass besonders bei den hochsiedenden
Chlorhydrinen die Reaktion mit Kaliumkarbonat derjenigen mit
Kaliumhydroxyd vorzuziehen ist, da weniger harzartige Produkte
entstehen.

Die auf oben beschriebenen Wege gewonnenen Oxyde konnten

Bei solchen Chlorhydrinen, die einen hohen Siedepunkt haben, lässt man die Reaktion zweckmässig unter vermindertem Druck stattfinden, um Verharzungen zu vermeiden, desgleichen bei Metalloxyden wie Zinkoxyd, deren Chloride polymerisierend wirken. Bei niedrig siedenden Chlorhydrinen dagegen empfiehlt sich die Anwendung von Überdruck, damit die zum Einsetzen der Reaktion nötige Temperatur erreicht wird.

Es zeigte sich ferner, dass die Reaktionsprodukte derjenigen Chlorhydrine, welche die OH bzw. Cl-Gruppe in 1-2 Stellung haben, zu $\frac{2}{3}$ aus Aldehyd und zu $\frac{1}{3}$ aus Keton bestanden.

Der Arbeitsgang, an einem Beispiel beleuchtet, ist kurz folgender: Aus einer kupfernen Retorte, die sich in einem heizbaren Salzbad befindet, werden 100 Teile normal-Hexenchlorhydrin über 40 Teller Calciumoxyd (fein gemahlen) bei einer Badtemperatur von ca. 200° abdestilliert. Es gehen mit dem gebildeten Wasser bei wenig über 100° etwa 80 Teile Destillat mit einem Gehalt von 30 % Capronaldehyd über.

Dadurch, dass dieses Verfahren bei der Herstellung von Carbonylverbindungen den Umweg über die Oxyde erspart, verdient es ein besonderes Interesse und wurde zum Gegenstand einer Patentanmeldung gemacht.

Zusammenfassung.

1.) Aus Paraffinkrackprodukten hergestellte Chlorhydrine werden durch Destillation über Ätzalkalien und Alkali-karbonat unter Salzsäureabspaltung die Oxyde hergestellt und diese

durch Isomerisation mit Hilfe von Zinkchlorid in Carbonylverbindungen überführt.

2.) Es wurde gefunden, dass bei der Destillation der Chlorhydrine über den nicht oder schwerwasserlöslichen Oxyden der I. und II. Gruppe des periodischen Systems eine Isomerisation mit der Salzsäureabspaltung gleichzeitig erfolgt, sodass aus den Chlorhydrinen ohne Zwischenstufe Carbonylverbindungen mit 40 % Ausbeute bei einmaligen Durchsatz erhalten werden können.

Die Versuche wurden von August bis Dezember 1931 im Laboratorium für Sondergebiete, Gruppe Dr. Hartmann, ausgeführt.

H. Hartmann
H. F. F. F.

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. **217** 190000214

Vertraulich

3045-19

B e r i c h t

30/4.02 über die

Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche

in Leuna

190000215

Leuna Werke, Ende Februar 1939/Sab/r.

B e r i c h t

über die Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche in Leuna.

Zweck, Durchführung und Ergebnis der bisherigen Versuche
(Zusammenfassung)

Laboratoriumsarbeiten

Halbtechnische Versuche

Wärmetechnische und theoretische Prüfung des Verfahrens

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Versuchsöfen-Konstruktionen

	Seite
<u>Zweck, Durchführung und Ergebnis der Versuche</u>	1 - 3
<u>Laboratoriumsarbeiten</u>	
Apparatur für Serienkontaktversuche	4 - 6
Dampfkesselgekühlte Laboröfen	6 - 8
Synthesegas	8 - 9
Produkterfassung und Aufarbeitung	9
Die reinen Kontaktversuche	10 - 13
Reduktion der Kontakte	13 - 14
Allgemeines über Kontaktherstellung	14 - 16
Reaktivierung im Ofen	16 - 17
Art der Produkte	17 - 18
Einfluß der Kontaktrohrdurchmesser	19
Temperaturmeßversuche im Kontakt	19 - 22
Kontaktbariessung	22 - 23
Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese	25 - 30
Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm	30 - 31
<u>Die halbertechnischen Versuche</u>	
Übersicht über die Versuchsöfen	32 - 33
Synthesegase und Reinigung	33 - 37
Katalysatoren und Reduktion	37 - 41
Füllen und Entleeren der Öfen	41 - 43
Arbeitsweise	43 - 44
Regeneration der Katalysatoren	44 - 46
Betriebskontrolle	47 - 48
<u>Versuchsergebnisse</u>	
Produkte	48 - 50
Reduktionsversuche	50 - 51
Gasreinigungs- und Vergleichsversuche	51 - 52
Belastungsversuche	53 - 55
Versuche unter Druck	55 - 56
2-Stufen-Fahrweise	56 - 57
Einfluß des Kontaktschüttgewichts	57
Einfluß der Höhe der Kontaktschicht	57 - 58

	Seite
Wälgasversuche	58 - 59
Versuche in engsten Kontaktströmen	59
Versuche im liegenden Röhrenofen	59 - 60
Paraffinsynthese	60 - 61
Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm	61
 <u>Wärmetechnische Berechnung der Synthesefen</u>	
Wärmetransport aus der Kontaktschicht und Temperaturverteilung	62 - 68
Mittel zur Verringerung des Temperaturunter- schiedes in der Kontaktschicht	69 - 72
Einfluß des Druckes auf den Wärmetransport aus der Kontaktschicht	72 - 74
Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeabfuhr	74 - 76
Aufteilung des Gases im Synthesefen	76 - 78
Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung	78 - 79
 <u>Diagramme zur Betriebsüberwachung</u>	
Gegenseitige Abhängigkeit der Benzol- CO_2 - CO_4 -Bildung	80 - 81
Ausbeute in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt	81 - 82
Opatsausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt	82 - 83
Wahl der Stufenzahl bei Synthesenanlagen	84 - 89
 <u>3. Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen</u>	
100 000 Tons Kogasin auf Basis Koks	90 - 98
100 000 Tons Kogasin auf Basis Erdgas	99 - 104
 <u>Ofenkonstruktionen</u>	
Hochdruckplattenofen	105 - 107
Druckplattenofen	107 - 110
Einrohr-Kontaktöfen	110 - 114
Versuchsströmofen	115 - 117
Dreischichtofen	116
Stufenofen	116 - 121
Vierstufen-Röhrenöfen	121 - 124
Beschleunigung in Röhrenöfen	125 - 126

Zweck, Durchführung und Ergebnisse der Versuche

Der Auftrag, Versuche über die Synthese der Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durchzuführen, wurde uns Anfang Oktober 1937 von Herrn Direktor Dr. B ü t e f i s c h erteilt. Der Auftrag umfaßte Nachprüfung des Bekannten und weitere Verbesserung des Verfahrens in chemischer und technischer Hinsicht.

Die beauftragte Versuchsgruppe, zuerst 1 Chemiker und 1 Ingenieur sowie 1 Chemiker nebenamtlich, hatte sich bis dahin mit Benzin-Synthese nicht befaßt. Es mußten eine technische Versuchsanlage und ein geeignetes Laboratorium eingerichtet werden. Bezüglich der Kontakte konnten wir uns auf die in Leuna vorhandene Kontaktfabrik und ihre Chemiker stützen. Mit der Kontaktherstellung waren wir auf die Literatur angewiesen. Als Synthesegas stand außer dem in Leuna vorhandenen Methanol-Synthesegas aus Steinkohlenkoks eine gut eingerichtete kleine Versuchsanlage für Synthesegase aus Braunkohlenbriketts zur Verfügung. Die Gasreinigung, im besonderen die organische Entschwefelung war noch auszuarbeiten.

Anfang Januar 1938 kam der erste drucklose Plattenofen mit etwa $1/2 \text{ m}^3$ Kontaktinhalt in Betrieb, im März ein gleicher Ofen kleineren Inhalts für Drücke bis 20 at und ab Januar wurde eine steigende Zahl von kleinen dampfkesselgekühlten Röhrenöfen für Drücke bis 25 atü aufgestellt. Ende 1938 können die Versuchseinrichtungen, wie sie im nachfolgenden Bericht beschrieben sind, im großen und ganzen als fertig angesehen werden.

Nachdem wir uns in den ersten Monaten in das Arbeitsgebiet eingearbeitet hatten, traten im Juni noch 2 Chemiker zu der Versuchsgruppe, die heute folgende Herren umfaßt:

Dr. Wenzel,	Leiter der Versuchsgruppe, nebenamtlich,
Dr. Kratz,	Kontaktherstellung, "
Dr. Landenklos,	halbtechnische Versuchsanlage,
Dr. Wintzer,	} Labor für Kontaktherstellung u. Kontaktvers.
Dr. Zerrweck,	
Dr. Wirth,	Versuchseinrichtungen und theoretische und wärmetechnische Nachprüfung der Verfahren.

Diese Herren haben die Arbeiten gemeinsam durchgeführt und auch den nachfolgenden Bericht ausgearbeitet. Die Versuche wurden wesentlich unterstützt durch Dr. Keilig für Synthesegaserzeugung und -reinigung, Obering. Keinke für Konstruktion und besonders auch durch die Herren der Betriebskontrolle Leuna.

Es wäre nicht zweckmäßig gewesen, wenn die Versuche frühzeitig nach einer Richtung, z.B. nach bestimmten Kontakten oder speziellen Ofenkonstruktionen, betrieben worden wären. Wir haben deshalb möglichst umfassend Kontakte, Öfen und Fahrweisen studiert und erst nach und nach aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus diese oder jene Arbeitsweise vorgezogen. Bei der Bearbeitung des ganzen Gebietes wurden nur die Versuche über Lebensdauer der Kontakte etwas zurückgestellt. Bei der Kürze der Zeit und bei der für unsere Zwecke notwendigen Häufigkeit des Kontaktwechsels hätten Versuche in dieser Richtung uns aufgehalten.

Der erste Teil unseres Auftrages ist heute praktisch beendet; wie der nachfolgende Bericht zeigt, bringen unsere Arbeiten eine gute, bis ins einzelne gehende Bestätigung der auf der USAC-Tagung im November 1938 bekannt gewordenen Erfahrungen und Anschauungen der Ruhrchemie.

Bezüglich der Verbesserung der Synthese dürften unsere Arbeiten gewisse Fortschritte bringen. Zunächst im Ofenbau: Es liegt eine Reihe von guten Konstruktionen vor, die bezüglich der Ausnutzung der Kontakträume, der Wärmeabfuhr und der Herstellung der Röhrenöfen besser sein dürften als die heute von der Ruhrchemie benutzten Syntheseöfen. Ferner sind Fortschritte erzielt in der Fahrweise der Öfen: Die Berieselung der dampfkesselgekühlten Röhrenöfen mit einer Produktfraktion sowie die Anwendung von Wälzgas in den Röhrenöfen ergibt eine bessere Temperaturkonstanz in den Kontakträumen, vielleicht auch eine längere Lebensdauer der Kontakte und, soweit Wälzgas in Frage kommt, auch eine Mehrleistung des Kontaktraumes. Neu und wichtig ist ferner die Erkenntnis, daß voraussichtlich eine erhebliche Mehrleistung des Kontaktraumes dadurch erreicht werden kann, daß in mehr als 2 Stufen hintereinander, zweckmäßig 4-6 Stufen,

mit Zwischenabscheidung der kondensierbaren Produkte gefahren wird. Wir glauben weiter eine Verbesserung erzielt zu haben dadurch, daß die Öfen vom Augenblick des Anfahrens ab ständig in ihrer Methanbildung überwacht werden. Diese Überwachung der Methanbildung soll direkt zum Steuern der Ofentemperatur durch Beeinflussen des Dampfdruckes auf der Kühlseite ausgenutzt werden.

Bessere Kontakte und andere Produkte sind bisher nicht gefunden. Wir sind jedoch z.Zt. auch in dieser Richtung mit Hoffnung auf Erfolg an der Arbeit: Es werden z.Zt. spezielle Paraffinkontakte und auch spezielle Paraffinöfen studiert. Einzelwerte bis 90 % Paraffin bei 120 g Gesamt-Primärprodukt/m³ CO + 2H₂ sind erzielt worden. Außerdem haben wir Eisenkontakte in unsere Versuche neuerdings einbezogen. Auch Oppauer und Ludwigshafener Kontakte werden z.Zt. in unseren Versuchseinrichtungen geprüft, ebenso wie der inzwischen eingetroffene Original-Kontakt der Ruhrchemie.

Damit ist unser Versuchsprogramm neben der Erhärtung der bisher gewonnenen Erkenntnisse für die nächsten Monate festgelegt.

24. 2. 39

Sabbe

Laboratoriumsarbeiten

Apparatur für die Serienkontaktversuche

Da zu Beginn unserer Versuche keinerlei eigene Kontaktfahrungen vorlagen, war die für das Laboratorium zunächst gegebene Aufgabe die Suche nach für die K.W.-Synthese geeigneten Kontakten. Jeder Kontaktversuch nimmt aber, wenn die Auswertung sinngemäß erfolgen soll, eine Zeit von mindestens 3 bis 4 Wochen in Anspruch. Dadurch und durch die Tatsache unserer völligen Unbefangenheit auf diesem für die Synthese ausschlaggebend wichtigen Gebiet waren wir gezwungen, um in absehbarer Zeit ein greifbares Ergebnis zu erzielen, uns von Anfang an auf dem reinen Kontaktgebiet auf Massenversuche einzustellen. So wurden im Labor insgesamt 40 Kontaktöfchen mit je 4 Rohren aufgestellt, so daß gleichzeitig 160 Kontakte geprüft werden konnten.

Diese Maßnahme erwies sich im folgenden als sehr nützlich, denn nach etwa 1/2 Jahr intensiver Arbeit auf dem Kontaktgebiet lagen 2 für die Benzinsynthese brauchbare Kontakte vor, welche die laufenden Nummern 925 und 1 111 trugen. Als Kontaktöfen wurden für diese

Versuche zunächst die von Fischer beschriebenen Aluminiumblocköfen mit Gasheizung verwandt. Der Aluminiumblock trägt 4 Bohrungen, die die Glaskontaktrohre aufnehmen. Die lichte Weite der Glasrohre betrug ca. 14 bis 15 mm. In der fünften nachträglich angebrachten Bohrung wurde, um die Temperatur schreibend zu verfolgen, ein Widerstandsthermometer angebracht. Die Temperaturregelung erfolgte durch sogenannte automatische Temperaturregler, mechanische Temperaturregler, die auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnung zweier konzentrisch ineinander liegender Rohre das eigentliche Gasregelventil betätigten. Die Genauigkeit der Temperaturregelung war bei diesen Instrumenten nicht sehr groß. Schwankungen von $\pm 2^{\circ}$ waren unvermeidlich. Außerdem arbeiteten die Gastemperaturregler durch mechanische Unzulänglichkeiten, wie Nachlassen der Federspannung und Klemmen des Ventils, unzuverlässig, so daß, um definierte Temperaturen aufrechtzuerhalten, noch viel von Hand nachgestellt werden mußte.

Aus diesem Grunde und auch um Bedienungspersonal zu sparen gingen wir bald zur elektrischen Heizung der Öfen über und regelten die Temperatur mit Kontaktthermometer. Bei richtiger Dimensionierung der Heizwicklung des Ofens lassen sich die Temperaturen bis 250° ohne weiteres bis auf $\pm 0,5^{\circ}$, bis 400° bis auf $\pm 1^{\circ}$ einhalten. Für Sonderversuche kam eine Anordnung mit 2 Heizwicklungen zur Anwendung, bei der nicht mehr der ganze Strom ein- und ausgeschaltet wurde, sondern eine Wicklung diente als Dauerheizung, während die zweite, die vom Kontaktthermometer gesteuerte, nur eine schwache Zusatzheizung lieferte. Auf diese Weise konnte die Temperaturkurve der Öfen, die sonst innerhalb der angegebenen Fehlerbreite regelmäßige Schwankungen nach oben und unten zeigte, praktisch völlig gerade gefahren werden. Etwa noch vorhandene Streuungen waren mit unseren Meßinstrumenten nicht mehr meßbar und damit für die Versuche selbst belanglos. Die Temperatur im Aluminiumblock war konstant, jedoch ergaben sich bei Messungen im Kontakt Temperaturdifferenzen, z.T. bis zu 20° , was auf die schlechte Wärmeabfuhrmöglichkeit vom Kontakt über Glasrohr und Luftspalt zum Aluminiumblock bedingt war. Trotzdem haben diese Öfen für die reinen Kontaktvergleichsversuche vollkommen genügt. Diese Öfen waren also nicht geeignet für genauere Laboruntersuchungen, besonders nicht für die Aufstellung richtiger Stoffbilanzen. Deshalb

wurde auch für das Labor auf Eisenrohre mit Dampfkesselkühlung übergegangen und die alten Öfen nur noch für Kontaktvergleiche benutzt.

Dampfkesselgekühlte Laboröfen

Für Versuche, die zur genauen Feststellung der Umsatzausbeute = $\frac{\text{Ausbeute in g Öl}}{\text{m}^3 \text{ unges. CO} + 2\text{H}_2}$ dienen sollten, wurde also eine andere

Konstruktion, die im wesentlichen eine vereinfachte Form der in unseren technischen Versuchen angewandten, dampfkesselgekühlten Röhrenöfen darstellt, angewandt. Das eigentliche Kontaktrohr ist dabei umgeben von einem Mantelrohr, auf dem sich die elektrische Heizwicklung befindet. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Mantelrohr wird mit Wasser gefüllt. Ein Schauglas im oberen Teil des Wassermantels zeigt den Wasserstand an. Um Verluste durch Undichtigkeiten auszugleichen, kann Wasser

mittels einer Pumpe während des Betriebes nachgedrückt werden. Die Steuerung der Heizung erfolgte wie bei den Aluminiumblocköfen über Relais mit Kontaktthermometer. Eine thermometrische Ausmessung der leeren Kontaktrohre ergab mit Ausnahme der unteren 30 cm völlige Temperaturkonstanz. Diese Strecke, die aber bei der ausnutzbaren Länge des Rohres von 1,50 m belanglos ist, wurde mit Quarzscherben gefüllt, so daß der Katalysator vollständig im richtig und konstant beheizten Raum lag.

Die Öfen, von denen im Labor insgesamt 20 aufgestellt wurden, haben eine Länge von 2,50 m.

Für die Mehrzahl der Öfen wurde für das Kontaktröhr der rechnerisch ermittelte und inzwischen auch bereits technisch erprobte zulässige größte Durchmesser von 15 mm gewählt. Um experimentell noch weiter in die Temperaturverhältnisse im Kontaktraum während der Synthese eindringen zu können wurden auch Öfen von 6, 10, 20 und 25 mm ϕ gebaut und erprobt. Die Wärmeabfuhr in diesen Öfen ist, wie ja durch die besseren Wärmeübergänge von Kontakt zu Eisen und Eisen-Wasser bedingt ist, weit besser als in den Aluminiumblocköfen. Vor allem ist das Druckwasser in der Lage, ohne Temperaturerhöhung Wärme aufzunehmen. Kennzeichnend für die Wärmeabfuhr in den Öfen ist die Gasausnutzung, die sich in der Umsatzausbeute zeigt. Für einen Aluminiumblockofen im Glasrohr ist z.B. die spez. Ausbeute = $77,0 \text{ g Öl/m}^3$, die Umsatzausbeute $91,6 \text{ g Öl/m}^3$. Für einen dampfkesselgekühlten Laborofen ist die spez. Ausbeute = 101 g Öl/m^3 , die Umsatzausbeute = 178 g Öl/m^3 . Auf Gasseite und Dampfseite sind 25 atü zulässig. Dadurch ist die obere Temperaturgrenze mit 225° gegeben, so daß eine Reduktion des Kontaktes im Ofen z.B. nicht ohne weiteres möglich ist.

Synthesegas

Für die Laborversuche wurde im allgemeinen Methanol-Frischgas angewandt, das in einer 240-atü-Leitung bis unmittelbar in das Labor geleitet wurde. In 2 Stufen wurde auf ca. 25 und weiter auf 0,6 atü entspannt und so unmittelbar den Ofen zugeleitet. Um die Regulierung möglichst einfach zu gestalten, war noch vor jedem drucklos betriebenen Ofen ein Wasserdruckregler vorgeschaltet, der einen völlig gleichen Vordruck von einigen 100 mm WS einstellte. Das Gas wurde von dem Druckregler über einen Chlorkalziumturm dem Strömungsmanometer zugeleitet. Die Glasdüsen für die Strömungsmanometer wurden fertig für Methanol-Frischgas geeicht von der Leunaer Betriebskontrolle bezogen und nur gelegentlich nach längerem Gebrauch von uns mit einer Gasuhr nachgeeicht. Die Meßfehler bei Anwendung der Düsen für die von uns benötigten kleinen Gasmengen (4 l/h/Röhr) betrug etwa 3 %, die entsprechenden Fehler bei den vor uns verwendeten Gasuhren ca. 5 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases ist durch folgende Zahlen gegeben:

18300000E1
190000225

Siedekurve.

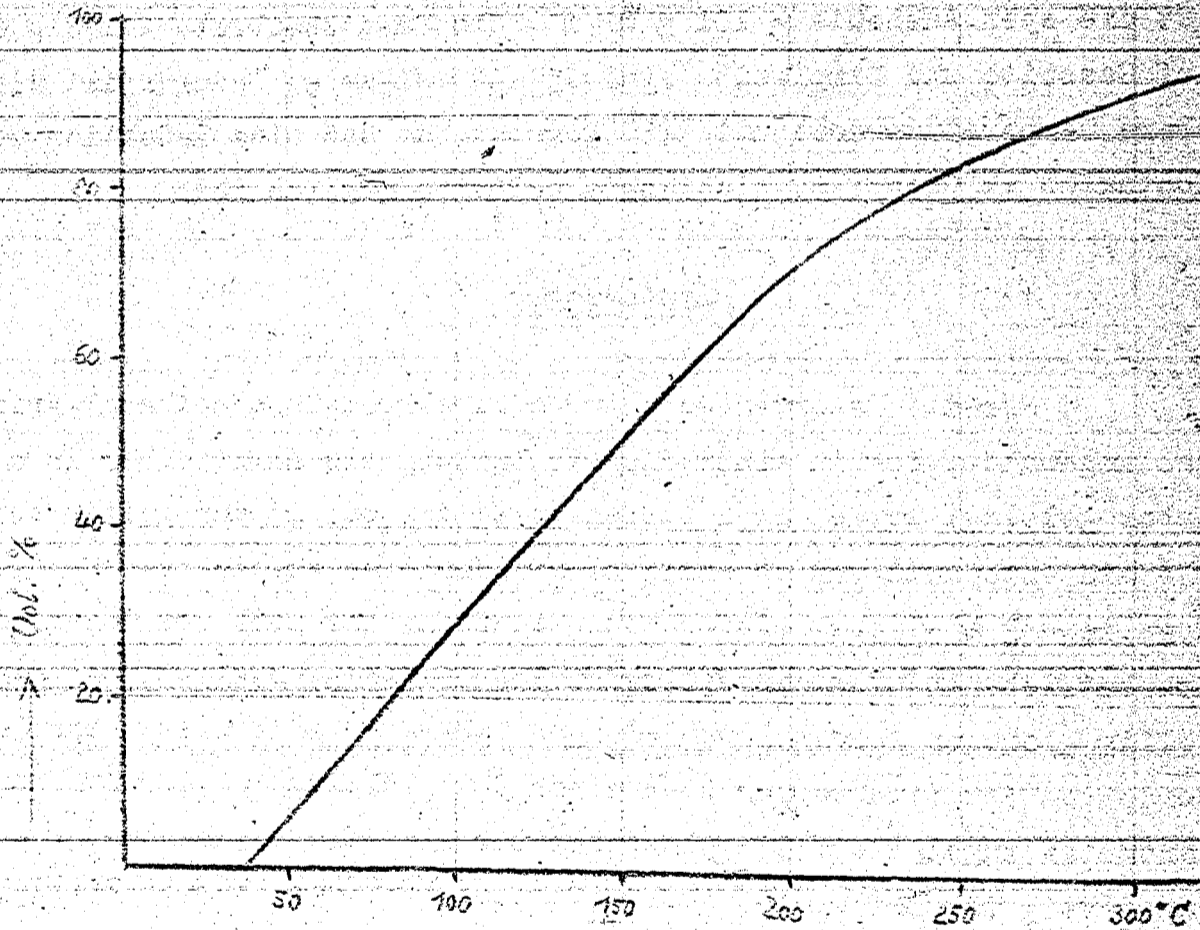
Produkt über 17 Tage mit Kontakt: 3930 (CO 17% MgO)

Fahrttemperatur: 199 - 205°, Raumgeschwindigkeit: 150

Bohrerfall: spez. Gewicht 0,717 / 20° Olefingehalt: 19,2%

35 - 200° " " 0,691 / 20° " 32,5%

200 - 310° " " 0,760 / 20° " 5,2%



H ₂	70 %
CO	28 %
CO ₂	0,8 %
CH ₄	0,4 %
N ₂	0,8 %

Das Gas enthielt ca. 5 bis 7 mg/m³ Schwefel, der fast ausschließlich als organischer Schwefel vorlag. Eine Nachreinigung mit Pattenhausen-Schlacke, einer sehr aktiven Generatorschlacke, die neben einem Gemisch von Schwermetalloxyden noch 30 % C enthält, bei 120° ergab ein Gas mit etwa 1 mg/m³ Schwefel. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Überleiten des Gases über Palladiumasbest bei 900° und Einleiten in Cadmiumacetat. Die eigentliche Schwefelbestimmung wurde titrimetrisch mit Jod-Thiosulfat durchgeführt.

Produkterfassung und Aufarbeitung

Bei den kleinen Versuchsöfen nach Fischer wurden so weit wie möglich alle Verbindungen durch Schiffe hergestellt. Wo flexible Verbindungen notwendig waren wurde Igelitschlauch, also völlig schwefelfreies Material verwendet. Die bei der Synthese sich bildenden Kohlenwasserstoffe wurden bei ca. - 10° aufgefangen. Das Niedrigsiedende, das bei dieser Temperatur nicht flüssig niedergeschlagen wurde, wurde in einem mit 500 ccm Benzorbonkohle gefüllten Rohr festgehalten und in Abständen von etwa 20 Tagen ausgedämpft und mit der Hauptmenge des Flüssigproduktes, in dem zum Teil noch ungelöste höhere Paraffine suspendiert waren, vereinigt.

Das bei dieser Methode in der A-Kohle erfaßte Produkt beträgt je nach Kontakt und Fahrtemperatur 10 - 20 % vom gesamten. Zur Kennzeichnung der Produkte benutzen wir die Siedeanalysen, die Dichte und den Olefingehalt. Eine charakteristische Siedekurve mit den dazugehörigen Daten stellt die nebenstehende Abbildung dar.

Die im folgenden als spezifische Ausbeuten bezeichneten Werte geben die Ausbeute in g/m³ Idealgas (CO + 2H₂) bezogen auf 760 mm Hg und 0° wieder. Die gelegentlichen Angaben der Umsatzausbeute geben die je m³ ungesetztes Gas erzielten Ausbeuten an.

Die reinen Kontaktversuche

Die erste Arbeitshypothese, mit deren Hilfe wir das umfangreiche Material untersuchten, ergab bei der Durchsicht der vorhandenen Literatur und den ersten eigenen Versuchen, daß der Kontakt bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer folgendes zu leisten hat.

- 1.) Da eine Hydrierreaktion vorliegt, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht, muß eine Hydrierkomponente in aktiver Form vorliegen.
- 2.) Da nebenher eine Wasserabspaltung stattfindet, wird die Kombination der Hydrierkomponente mit einem Dehydrationskatalysator notwendig sein.

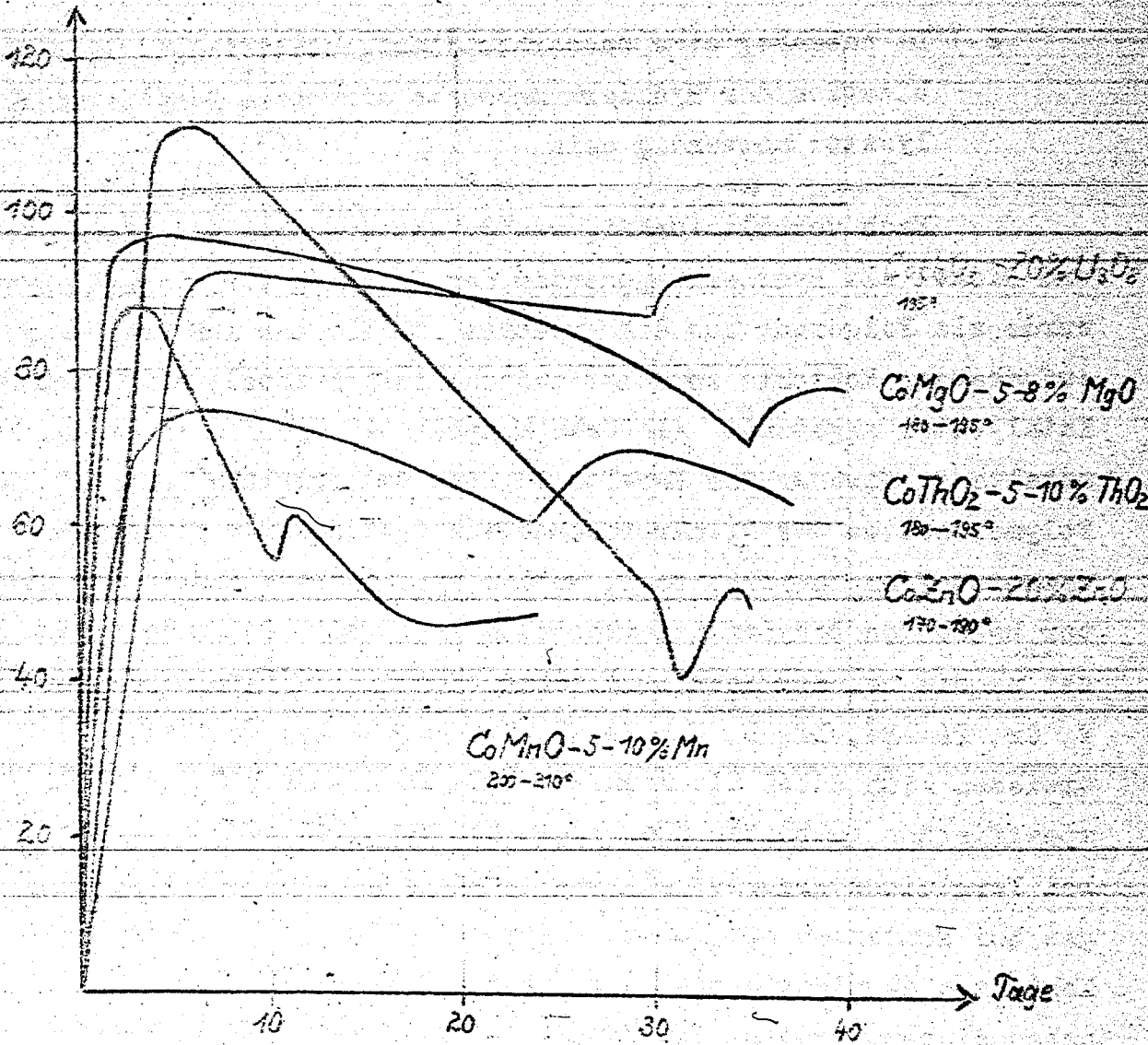
Nach verhältnismäßig wenig Tastversuchen mit Eisen, Kobalt und Nickel als Hydrierkomponenten der Kontakte für die K.W.-Synthese wurde als Folgerung aus dem Ergebnis für die nun auf breiterer Basis aufgebauten Kontakte zunächst ausschließlich Kobalt als Hydrierungskatalysator angewandt. Als Zweitkomponente, die die sonst nur kurz anhaltende Wirkung des Kobalts in eine Dauerwirkung umwandeln und die Polymerisation der Primärprodukte des Prozesses zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bewirken soll, wurden systematisch die in der Literatur bekannten Dehydratisierkontakte angewandt. Es handelt sich hierbei um die bei den Reaktionsbedingungen beständigen Oxyde von Th, Al, W, Cr, Ti, Be, Zr, U, Mo, Fe, V, Zn, Mn und Mg. In unseren Versuchen erwiesen sich dabei als wirksam: ZnO , ThO_2 , MgO , U_3O_8 und MnO . Die spezifischen Ausbeuten über einen Zeitraum von 20 - 30 Tagen waren bei Vergleichsversuchen mit bestimmter Fahrweise mit $108,5 \text{ g/m}^3$ Idealgas bei Kontakten mit ZnO am höchsten und mit $50 - 60 \text{ g/m}^3$ bei MnO -Kontakten am niedrigsten. Die Werte für ThO_2 , MgO , U_3O_8 liegen zwischen diesen Grenzen. Als Träger wurde im allgemeinen chemisch reine Kieselgur der Vereinigten Kieselgur-Werke verwandt. Eine besonders starke Wirksamkeit wurde mit H_2F_2 vorbehandelter Kieselgur erzielt (WK 564). Ebenso erwies sich besonders eine leichte, rohe Kieselgur als Träger für einen Kobalt-Thorium-Kontakt (3807) als günstig. In einigen anderen Fällen wurde käufliches Al_2O_3 als Träger verwandt.

55190000228

Verhalten verschiedener Kontakte

Mg Kontakte > 125 Belastung
alle anderen 100 "

g/(m²·h) aufgetragen



getragen auf Gesamt Kontakt
Co zu Kieselglimmer 7:7

Aus den beiden genannten Beispielen geht hervor, daß die Funktion der Kieselgur nicht allein die eines Trägers ist, sondern daß ihre Eigenschaften mitbestimmend für die Wirksamkeit der Kontakte sind. Diese Arbeiten beschäftigten uns bis etwa September 1938.

Um nicht eine Vielzahl von vergeblichen und uninteressanten Versuchen von Kontaktvariationen zu bringen, bei denen systematisch die erfaßbaren Bedingungen, wie Träger, Verhältnis von Hydrier- und Dehydratisierkomponente, Konzentrationsverhältnisse, Fällungstemperatur und Fällungsgeschwindigkeit variiert wurden, soll hier nur kurvenmäßig das Verhalten verschiedener Kobaltmischkontakte im Syntheseofen während einer Zeit von je 30 - 40 Tagen dargestellt werden. Die in den Kurven auftretenden Knickpunkte geben den Zeitpunkt und die Auswirkung einer im Ofen unter Synthesetemperatur mit H_2 vorgenommenen Reaktivierung an. Die Kurven geben, was die Absolutwerte der spezifischen Ausbeuten anbelangt, keineswegs die mit diesen Kombinationen erzielbaren maximalen Ausbeuten an, sondern zeigen lediglich ein über einen größeren Zeitraum typisches Verhalten der Kontakte.

Man kann ohne weiteres die 5 angeführten Beispiele auf 2 einander gegenüberstehende Katalysatortypen zurückführen. Auf der einen Seite stehen Co-ZnO und Co-MnO, die nach verhältnismäßig kurzer Anlaufzeit ihren Höchstwert an Flüssigproduktion erreichen, um dann in ziemlich kurzer Zeit auf die Hälfte des Spitzenwertes zurückzugehen. Diese Kontakte sind gleichzeitig durch nur schwache Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 gekennzeichnet, außerdem sind sie empfindlich gegen hohe Reduktionstemperaturen. Besonders die Co-ZnO-Gemische geben bei Reduktionstemperaturen über 280° bereits eine starke Verringerung der spez. Ausbeute. Die tiefen Reduktionstemperaturen jedoch bedingen eine Reduktionsdauer von 3 - 4 Tagen, während man bei temperaturunempfindlichen Gemischen bei $370 - 400^\circ$ in ebensovielen Stunden eine ausreichende Reduktion durchführen kann. Diese praktisch sehr bedeutsamen Nachteile zusammen mit der schlechten Reaktivierung veranlaßten uns, unsere Aufmerksamkeit mehr dem zweiten Typ, der durch Co-MgO, Co-ThO₂, Co-U₃O₈ dargestellt wird, zuzuwenden. Diese Mischungen sind durch ein bedeutend langsames Abfallen der Ausbeutekurve

30
190
ThO₂
30
beziehen auf Gesamtkontakt
Co zu Kieselgur - 717

im gleichen Zeitraum gekennzeichnet. Innerhalb von ca. 30 Tagen beträgt der Produktionsrückgang, gemessen an der spez. Ausbeute, nur etwa 10 - 20 % gegenüber 50 % bei dem zuerst angeführten Typ. Daneben zeichnen sich diese Katalysatoren durch eine praktisch vollkommene Reaktivierungsfähigkeit mit H_2 unter Synthesebedingungen aus. Greift man einerseits den Co-ZnO-Kontakt, andererseits den Co-MgO-Kontakt heraus und betrachtet die topographischen Kristallverhältnisse bei diesen Systemen, so liegen beim ZnO durch die Möglichkeit, in 5 verschiedenen Modifikationen auftreten zu können, die Verhältnisse, was Reproduzierbarkeit anbetrifft, besonders ungünstig, während beim MgO, das nur in einer einzigen Form auftritt, die überdies mit dem CoO isomorph ist, keine strukturmäßigen Variationsmöglichkeiten vorliegen. Co-ZnO und Co-MgO sind 2 besonders extreme Fälle; schon bei den ersten Versuchen war die leichte Reproduzierbarkeit bei den MgO-haltigen Mischungen und die schwierige, von vielen Bedingungen abhängige bei ZnO offenbar. Bei Co- U_3O_8 -Kontakten, bei denen die Fällung getrennt erfolgte, war für die Wirksamkeit des Katalysators lediglich die Fällung des Kobalts ausschlaggebend. Im allgemeinen wurde das Co mit Na_2CO_3 auf Kieselgur gefällt, und zwar umgekehrt in der Hitze bei 90 - 100°. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß so schnell wie möglich das gefällte basische $CoCO_3$ aus der Salzlösung entfernt wurde und in der Wärme bei 60 - 70° in wenigen Minuten ausgewaschen.

Die Zumischung des Urans erfolgte im allgemeinen durch nasses Vermahlen von aus Uranylнитrat gefälltem Ammoniumuranat. Für die Synthesewirkung des Kontaktes ist es gleichgültig, ob das Uran wie oben beschrieben oder durch einfaches Anteigen der Co-Kieselgur-Fällung mit Uranylнитrat erfolgt. Jedoch zeigen die Co-Urankontakte, die durch Vermahlen mit Ammoniumuranat hergestellt sind, eine bedeutend größere mechanische Festigkeit als die durch Tränken mit Uranylнитrat hergestellten.

Beim Füllen von Öfen mit hoher Schichthöhe (5m und höher), die, wie sich bei unseren technischen Versuchen herausgestellt hat, wärmetechnisch günstiger liegen als solche von Schichthöhen von 2 m und darüber, ist aber ein mechanisch fester Kontakt außerordentlich wichtig.

Bei den von uns untersuchten Co-Mischkontakten hat sich herausgestellt, daß das prozentuale Verhältnis von Aktivator zu Kobalt bei allen aktiven Katalysatoren innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Wirksamkeit eintritt. Bei Co-ZnO, Co-ThO₂, Co-MnO, Co-MgO bewegt sich das mögliche Zumischungsverhältnis zwischen 5 und 20 % Aktivator, bezogen auf den Gesamtkontakt, bei Urankontakten zwischen 7 und 30 %. Besonders die Urankontakte mit hohem U₃O₈-Gehalt zeichnen sich durch große mechanische Festigkeit aus. Das Verhältnis Co : Kieselgur hielten wir bei der Mehrzahl unserer Kontakte konstant 1 : 1, doch wurden gelegentlich auch stärker mit Kieselgur verdünnte Mischungen untersucht. Bis zu einem Verhältnis von Co : Kieselgur = 1 : 2 konnte noch keine merkliche Verringerung der Ausbeute je Volumen Kontakt festgestellt werden. Was die Lebensdauer dieser Kontakte anbetrifft, können z.Zt. noch keine Aussagen gemacht werden, da die betreffenden Versuche erst kurze Zeit in den dampfkesselgekühlten Öfen, die allein genaue Aussagen über Kontakteigenschaften, besonders aber über die Lebensdauer erlauben, laufen.

Reduktion der Kontakte

Bei unseren ersten Versuchen mit Co-Kontakten hielten wir, um einen weiteren Unsicherheitsfaktor auszuschalten, die Reduktionsbedingungen konstant. Es wurde bei 280° in 30 cm langer Schicht etwa 70 - 80 Stunden mit Wasserstoff und 100-facher Belastung reduziert. Wir wählten diese Bedingung, um eine möglichst schonende Reduktion zu erreichen. Spätere systematische Versuche ergaben, daß man gleich wirksame Kontakte erhalten kann, wenn man bei Temperaturen von 320, 350, 370 und 400° arbeitet. Nur muß hier die Reduktionszeit immer mehr verkürzt werden. Hält man z.B. die Reduktionszeit konstant auf 3 Stunden, die Belastung auf 375, so erhält man mit steigenden Temperaturen einen steigenden Reduktionsgrad. Doch ist auch bei 400° keineswegs 100 %ig die Reduktion des vorhandenen Kobalts eingetreten. Der niedrigste Reduktionsgrad, gemessen an der Wasserstoffentwicklung, der reduzierten Kontakte beträgt bei 320° 15 % des vorhandenen Co, der höchste bei 55 % des vorhandenen Co bei 400°. Die anderen Werte

bewegen sich zwischen diesen Grenzen. An der katalytischen Wirksamkeit zeigen die zwischen 320° und 370° reduzierten Kontakte trotzdem keine wesentlichen Unterschiede, der bei 280° in 80 Stunden reduzierte Kontakt ist ebenfalls aktiv. Nur bei Temperaturen über 370° streuen die Aktivitäten, so daß im Labor eine Reduktion bei 370° in 3-4 Stunden bei einer Belastung von 375 als Standardbedingung eingehalten wurde. Alle bei den Reduktionsversuchen angegebenen Temperaturen wurden im Aluminiumblock gemessen. Die Reihenversuche über die Reduktion wurden mit einem Co-ThO₂-MgO-Mischkontakt, der Co : Kieselgur im Verhältnis 1 : 2 enthielt, angestellt.

Allgemeines über Kontaktherstellung

Was die Fällungsbedingungen anbelangt, unter denen es uns gelang, wirksame Katalysatoren zu erzeugen, so läßt sich nachträglich und unter Einbeziehung von Versuchen, die an anderer Stelle ausgeführt wurden, sagen, daß entweder schnelle Fällung bei 90 - 100° und dabei gleichzeitig möglichst schnelle Entfernung der gefällten basischen Karbonate von der verbleibenden konzentrierten Salzlösung (innerhalb von wenigen Minuten soll ein trockener, ausgewaschener Filterkuchen der Kontaksubstanz vorliegen), oder langsame Fällung bei Zimmertemperatur verbunden mit Dekantieren bei 20° zu aktiven Körpern führt. So verschieden beim ersten Betrachten die Bedingungen erscheinen, haben sie doch eines gemeinsam, nämlich die Darstellung nicht gealterter basischer Karbonate, aus denen dann ebenfalls nicht gealterte, d.h. energiereiche oder "aktive" Oxyde oder Metalle hergestellt werden können. Während aber bei der Fällung aus heißer Lösung leicht inaktive Produkte entstehen können, weil innerhalb von Minuten die Fällung und das Auswaschen beendet sein müssen, kommen hier leichter Fehlschläge vor als bei dem Arbeiten bei Zimmertemperatur, bei der mindestens ebenso viele Stunden wie oben Minuten zur Verfügung stehen. Es soll nun noch für beide Fällungsarten für von uns als hochwirksam gefundene Katalysatoren je ein Beispiel gegeben werden.

1.) WK 925. Zusammensetzung: 40 % Co
 40 % Kieselgur
 20 % U_3O_8
 ca. 0,01 % Na

Ausgangsmaterial: $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Schering p.a.)
 $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$ (Schuchardt)
 Kieselgur (Deutsche Kieselgurwerke AS)
 Soda (Merck, p.a.)
 Konzentration der Lösungen: 15 %

Bei Zimmertemperatur wird zu der Kobaltnitratlösung, in der die Kieselgur suspendiert ist, unter lebhaftem Rühren im Laufe von ca. 5 Stunden eine Sodalösung gegeben, so daß am Ende der Fällung etwa 10 % über die berechnete Menge Soda vorliegen.

Die Fällung des Urans erfolgte getrennt, indem zur Uranyl-nitratlösung 20 %ige Ammoniaklösung bis zur vollständigen Fällung zugesetzt wird. Das ausgefällte Ammoniumuranat wird durch mehrfaches Dekantieren bei 20° mit destilliertem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniumnitrat befreit und dann mit dem sorgfältig bei 20° dekantierten und zuletzt mehrfach auf der Nutsche gewaschener Kobaltkarbonat-Kieselgurgemisch einige Stunden auf einer Porzellan-Yugelmühle vermahlen.

Der Kontaktbrei wird auf Aluminiumbleche gestrichen und bei 100 - 120° getrocknet. Das getrocknete Produkt hat in ca. 1 cm großen Würfeln ein Schüttgewicht von 0,45. Es ist mechanisch fest und gegen Abrieb widerstandsfähig.

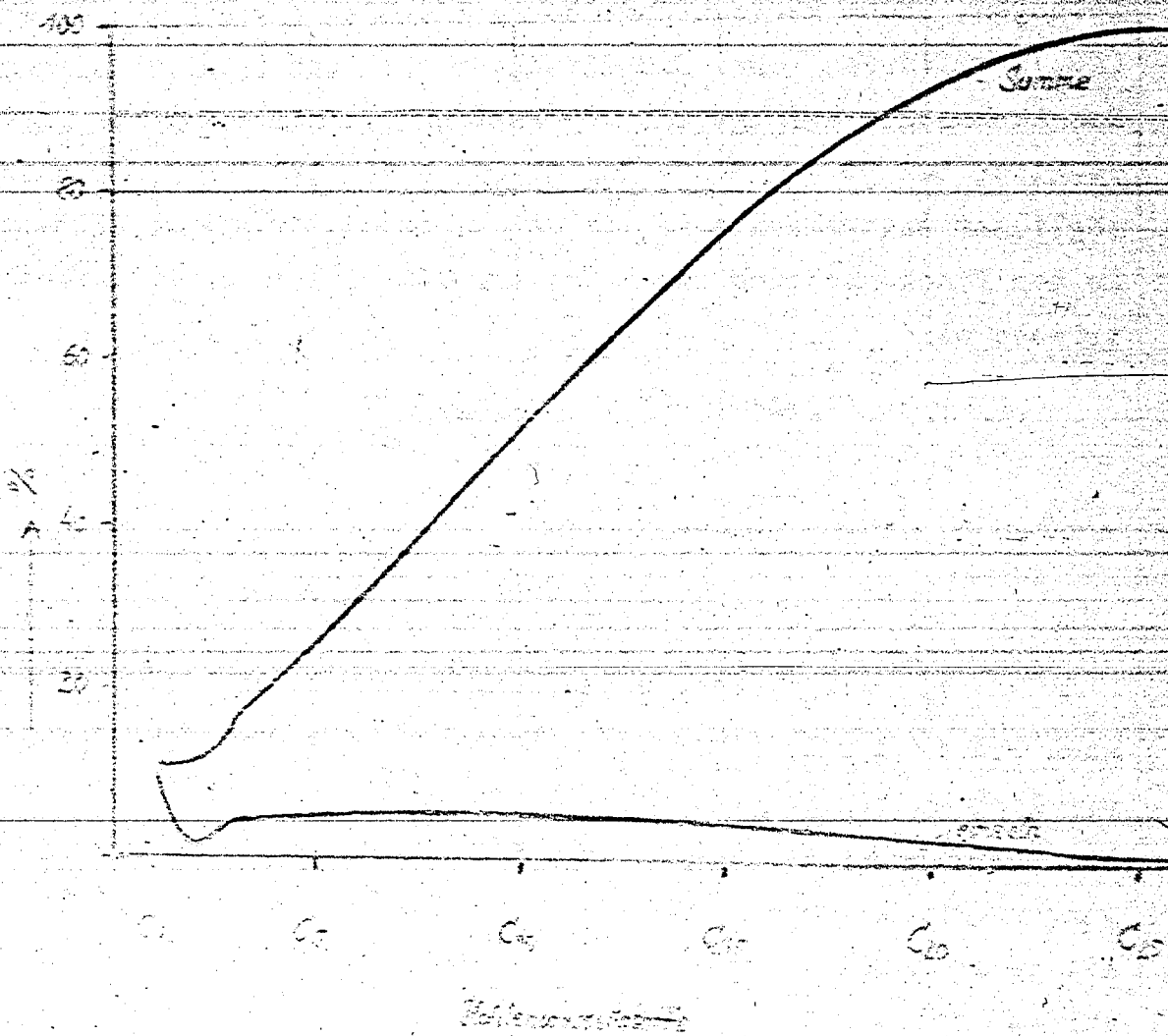
Spez. Ausbeute über 50 Tage: 96 g/m^3 (erzielt im kleinen Laborofen).

Kontakt Nr. 1580

Zusammensetzung: 40 % Co
 30 % U_3O_8
 30 % Kieselgur
 0,01 % Na

190000235

Verteilung der Kohlenwasserstoffe



Der Nachteil der Behandlung mit Flüssigkeiten ganz allgemein liegt darin, daß die Ofentemperatur geändert werden muß; daneben werden lockere, Kieselgurreiche Kontakte leicht mechanisch angegriffen, so daß Staub entsteht und der Widerstand im Ofen erhöht wird.

Die Reaktivierung des Kontaktes mit Wasserstoff hat demgegenüber den Vorteil, daß die Temperatur des Ofens nicht verändert zu werden braucht. Bereits die normale Ofentemperatur von 180 - 200° C genügt, um dem Kontakt im Laufe von 24 Stunden seine volle Wirksamkeit wiederzugeben. Temperaturerhöhung bei der Reaktivierung bis 250° C beschleunigt den Prozeß, ebenso eine starke Belastung mit Wasserstoff. Wird der Wasserstoff etwa mit der Belastung 1 : 500 gefahren, so erreicht man bei 200° C in etwa 12 Stunden schon die Anfangsaktivität wieder. Das im Kontakt festgehaltene Paraffin wird dabei zum großen Teil zu flüssigen Produkten abgebaut. Versendet man aber unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasserdampf gemischten Wasserstoff, so unterbleibt die Krackung und das Paraffin wird als solches abgegeben. Reaktivierung mit reinem Wasserdampf ließ sich im Labor ebenfalls unter Abscheidung von Paraffin erfolgreich durchführen, stieß jedoch im halbertechnischen Maßstab auf Schwierigkeiten.

Art der Produkte

Führt man den Kontakt auf Flüssigproduktion und versucht sich ein ungefähres Bild von der Verteilung der Molekulargrößen zu machen, so ergibt eine Siedeanalyse den ersten Überblick. Prinzipielle Unterschiede bei verschiedenen zusammengesetzten Co-Kontakten gleicher Aktivität konnten bei der gleichen Fahrweise nicht beobachtet werden. Die beigeheftete Siedekurve zeigt etwa den normalen Siedeverlauf. Im Laufe mehrerer Wochen zeigt sich, wenn man den Kontakt, wie es üblich ist, allmählich bei immer höheren Temperaturen fährt, um die Produktionshöhe zu halten, eine leichte Verschiebung nach der Richtung des Leichtesiedenden.

Da bei der Siedeanalyse bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde, mußte bei ca. 300 - 320° C die Destillation unterbrochen werden, um eine zu weitgehende Krackung zu vermeiden. Der verbleibende

Siederückstand besteht in der Hauptsache aus festen Kohlenwasserstoffen vom Schmelzintervall von 20 - 50°. Die C-Zahlen der Rückstände bewegen sich zwischen C = 20 - 22, die Molekulargewichte betragen etwa 280 - 310. Die im Rohr verbleibenden noch höhermolekularen Paraffine, die nur durch Extraktion mit Lösungsmitteln zu gewinnen sind, haben Schmelzpunkte von 70 - 90°C. Die C-Zahlen der Produkte sind 26 und größer als 26.

Eine Übersicht über die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe auf Rückseite 16. Einzig auffallend bei der sonst stufenlosen Verteilung ist das Fehlen von C₂.

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte hat innerhalb der einzelnen Fraktionen einen gewissen Gang in dem Sinne, daß die niedersiedenden Anteile relativ mehr Ungesättigte enthalten als die höhersiedenden Anteile. Außerdem ist der gesamte Gehalt an Ungesättigten wie bekannt abhängig vom Kontakt, dem Wasserstoffgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases. Ein Beispiel für die Verteilung der Ungesättigten bei einem Co-ThO₂-Kontakt gibt die folgende Tabelle:

Fraktionen von Produkt Kontakt 4020, Co(22% ThO ₂), Versuch vom 22.11.38 Ofen 3	2 cm ³ verbrauchen n/10 cm ³ Bromid- Bromat-Lösung	% Olefine
35 - 100	73,0	24,0
100 - 125	65,0	24,3
125 - 150	54,0	22,5
150 - 175	26,0	11,8
175 - 200	20,7	10,2
200 - 225	12,5	7,3
225 - 250	8,0	4,6
250 - 275	5,5	3,8
275 - 305	6,0	4,0

Einfluß der Kontaktdrohdurchmesser

In der Erkenntnis der ausschlaggebenden Bedeutung der Temperatur und Wärmeabfuhr für die Synthese und besonders im Hinblick darauf, daß bei den technisch angewandten Rohrdurchmessern die Kontakttemperatur keineswegs überall gleich und gleich der Außentemperatur des Kühlmittels ist, wurden zunächst Versuche ohne innere Temperaturmessungen im Kontakt in dampfkesselgekühlten Eisenrohren mit verschiedenen Durchmessern angestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus dem Bild zu ersehen. Der Methangehalt ist in Abhängigkeit vom CO-Umsatz aufgetragen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Methangehalt des Endgases bei gleichem CO-Umsatz mit steigendem Rohrdurchmesser stark zunimmt. Da die Versuche alle unter gleichen Bedingungen mit Kontakt-Nr. 1 III vorgenommen wurden, kann nur die mit zunehmendem Rohrdurchmesser immer schlechter zu beherrschende Temperatur die Ursache sein. Wie an anderer Stelle angeführte Versuche zeigen, bei denen die Temperatur auch im Kontakt einwandfrei gemessen und geführt werden konnte, genügen, wenn man einen aktiven Kobaltkontakt an der Grenze seiner höchsten Flüssigproduktion fährt, schon 5° C Temperaturüberhöhung, um die Flüssigausbeute stark zu Gunsten der Methanbildung zurückgehen zu lassen.

Temperaturmeßversuche im Kontakt

Für die Temperaturmessungen im Kontakt benutzten wir Eisenkonstantan-Thermoelemente aus 0,4 mm starkem Draht. Der Körper der Elemente war mit dünnem Pythagorasrohr überzogen und nur die Lötstelle selbst war frei. Für die meisten Messungen wurden Mehrfachelemente benutzt, d.h. an einem Eisendraht wurden mehrere Konstantandrähte angelötet und das ganze in den auszumessenden Kontaktraum eingeführt. Da wir die Temperaturen auch schreibend mit Hilfe von Multithermographen verfolgten, wurden meist 6 Meßstellen auf ein Kontaktrohr verteilt. Das Anzeigeinstrument hatte eine Empfindlichkeit von 0,1 M.V. = 2° C, so daß Temperaturunterschiede von 1° C noch bequem ablesbar waren. Eine solche Messung im Glasrohr des kleinen Laborofens.

bei der 6 Meßstellen auf eine Länge von 40 cm verteilt hintereinandergeschaltet waren, ergab folgendes:

Bei Beginn der Versuche in den ersten 6 Stunden ist die Temperaturdifferenz größer als 30° . Am ersten Tage 16° , am 10. Tage 12° , am 50. Tage 6° . Die gemessene Übertemperatur ist außerordentlich empfindlich gegen jede Änderung der Versuchsbedingungen. Herabsetzen der Gasmenge bewirkt ein Kleinerwerden der Temperaturdifferenz, Erhöhen der Belastung bewirkt Vergrößerung der Temperaturdifferenz. Numeriert man die Meßstellen vom Gaseingang beginnend von 1 - 6, so ist bei Beginn der Versuche 1 die Stelle der höchsten Temperatur, nach etwa 10 Tagen rückt 2 an den Platz von 1 und nach 50 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, zeigte 3 die höchste Temperatur im Kontaktrohr an. Die heißeste Stelle im Reaktionsraum wandert im Laufe von Wochen durch den Kontakt. Gleichzeitig wird die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Meßstellen kleiner. Während sich zunächst die Hauptreaktion bei 1 und 2 abspielt und die übrigen Thermolemente nur wenig höhere Temperatur als die des Aluminiumblocks zeigen, ändert sich das mit zunehmender Versuchsdauer in dem Sinne, daß in dem Maße, wie die Gesamtdifferenz kleiner wird, die kälteren Kontaktstellen bei 3 - 6 sich unter Temperaturerhöhung an der Reaktion stärker beteiligen. Während zu Beginn der Versuche jede Änderung der Bedingungen sich auch stark im Verlauf der Temperaturen im Kontakt spiegelt, so daß z.B. eine Belastungserhöhung um 10 % oder die Erhöhung der angelegten Blocktemperatur um 1° C bereits die Temperaturunterschiede im Glasrohr um ca. 5° C erhöhen, wird diese Wirkung im Laufe der Zeit immer kleiner, um schließlich völlig zu verschwinden. Schließlich bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur später nur noch ein Mitgehen der Kontakttemperatur, nicht aber eine Vergrößerung der vorhandenen Temperaturdifferenzen im Glasrohr. Auf Erhöhung der Belastung reagiert dann der Kontakt, der in diesem Zustand noch immer ca. 90 % seiner Höchstausbeute liefert, überhaupt nicht mehr. Das spätere Ausbleiben der anfänglich zu beobachtenden Temperaturdifferenzen ist sehr wahrscheinlich durch Bedeckung des Kontaktes mit hochsiedendem Öl bedingt. Wenn man durch Behandeln mit Wasserstoff oder Lösungsmitteln das Paraffin entfernt, so zeigt der

Kontakt wieder das Verhalten wie bei Beginn des Versuches. Solange der Kontakt noch einigermaßen trocken ist, bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur jedes Mal, daß, gleichgültig wo sich die Stelle der höchsten Temperatur vorher befand, diese wieder nach 1, d.h. an den Anfang der Kontaktschicht, rückt, der dem Gaseingang zunächst liegt. Das bekannte Aktivwerden des Kontaktes bei Erhöhung der Temperatur spiegelt sich also auch bei dieser Messung wieder. Die Versuche wurden bei Belastung 100 und einer Temperatur von 190°C , die konstant gehalten wurde, gefahren.

Naturgemäß war es praktisch weit wichtiger, die Temperaturverhältnisse im wassermantelgekühlten Eisenrohr, wie es als Bauelement im technischen Versuch als Röhrenofen gefahren wird, kennenzulernen. Im 15-mm-Rohr fanden wir mit Kontakt 1 lll bei Belastung 150 als größte Temperaturdifferenz 8°C , die nach 2 Tagen bereits auf 4°C zurückging. In dieser Zeit waren im Glasrohr die Temperaturdifferenzen noch 16°C . Dieser Unterschied zeigt sich auch, wie schon anfangs erwähnt, in der Gasausnutzung der Öfen. So ist z.B. bei einer spez. Ausbeute von 71 g Öl/m^3 die Umsatzausbeute im Glasrohr 91 g Öl/m^3 , d.h., schon bei der niedrigen spez. Ausbeute von 71 g ist noch mehr an CH_4 gebildet worden als an Flüssigkeit als Folge der schlechten Temperatur-Wärmeverhältnisse im Glasrohr.

Dagegen ist beim Eisenrohr bei einer spez. Ausbeute von 106 g die Umsatzausbeute 165 g , d.h., das den Ofen verlassende Endgas enthält relativ wenig Methan und kann noch weiter ausgenutzt werden.

Ein vollkommen anderes Bild ergab eine thermische Durchmessung eines 25 mm Eisenrohres, also eines Rohrdurchmessers, der sich für die Synthese aus Gründen der schlechten Wärmeabfuhr als zu groß erwiesen hat. Der Ofen war einer der dampfkesselgekühlten großen Laboröfen. Er wurde bei 170°C Heiztemperatur mit Belastung 100 gefahren. Unmittelbar nach dem Anfahren zeigt Meßsteller 2 (Meßstelle von oben nach unten) eine mehr als 100°C höhere Temperatur. Die genaue Temperatur konnte nicht gemessen werden, da sie außerhalb des Meßbereiches des Registrier- und Anzeigeeinstrumentes lag. Die Zone der starken Überhitzung wandert bei der angegebenen Belastung mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 mm/h in Richtung des Gasstromes. Unter

diesen Umständen artete die Synthese, wie die untenstehende Restgasanalyse ergibt, fast quantitativ in eine Methanbildung aus.

CO ₂	19,5 %	
O ₂	0,0 %	
H ₂	15,5 %	
CO	1,5 %	
Zn	0,0 %	(Zn = relatives Maß für höhere KW.)
CH ₄	47,5 %	
H ₂	16,0 %	

Die Berieselung des Kontaktes mit einer hochsiedenden
Fraktion des Syntheseproduktes

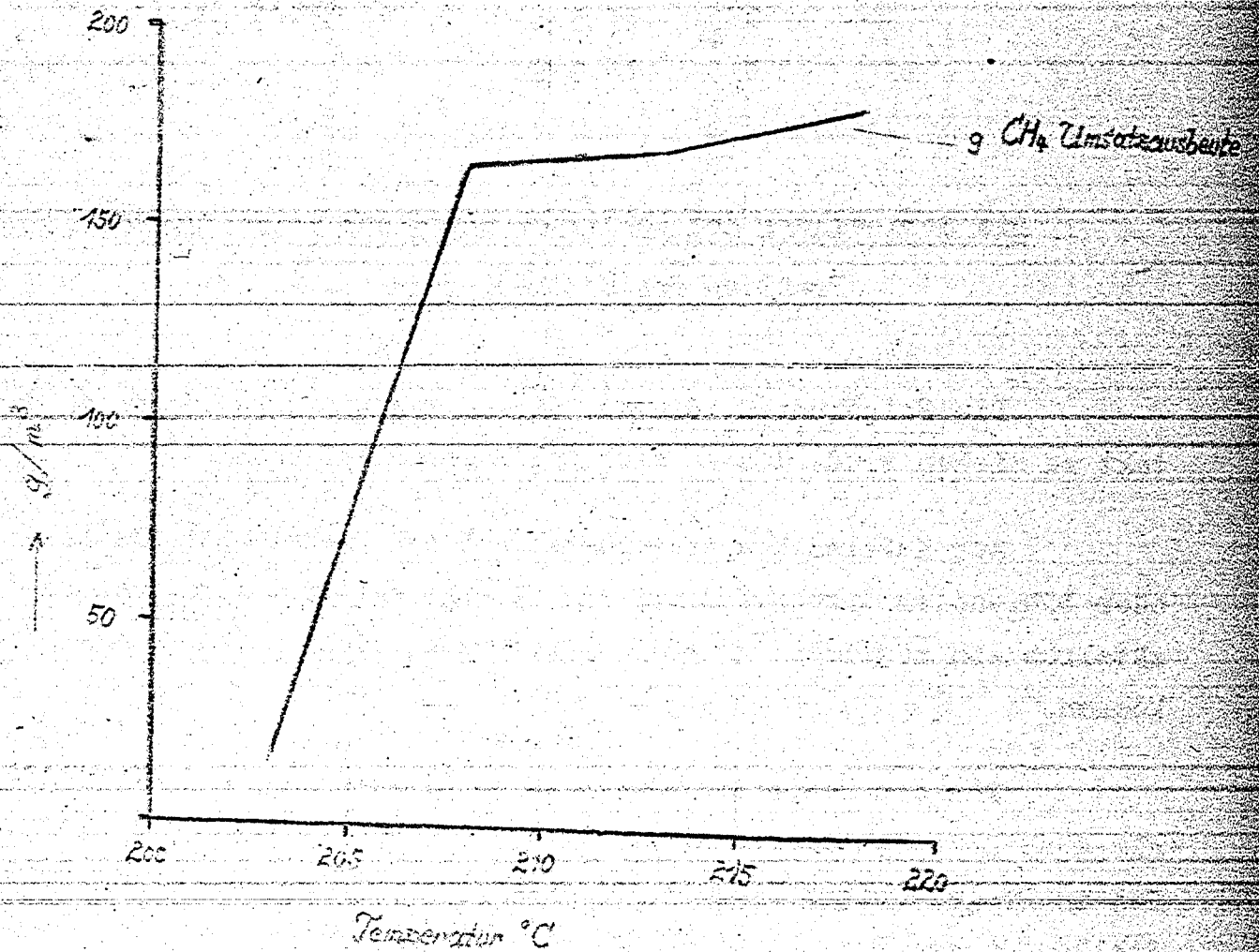
Die Folgerungen, die aus diesen Temperaturmessungen im Kontakt zu ziehen sind, lassen sich dahin zusammenfassen:

Zur äußeren Temperaturbeherrschung, wie sie bei Platten- oder Röhrenöfen durch verdampfendes Wasser erreicht wird, muß zusätzlich ein möglichst guter Temperatenausgleich in den Kontaktraum kommen.

Für den Temperatenausgleich im Rohr, sowohl über die Länge als auch über den Querschnitt, kam bisher im wesentlichen nur das Gas in Frage. Obiger Versuch und Versuche und Rechnungen an anderen Stellen dieses Berichtes zeigen, daß Rohrdurchmesser von 15 mm unter den gegebenen Verhältnissen gerade noch zulässig sind. Sehr erwünscht wäre aber die Möglichkeit, größere Kontaktrohrdurchmesser zulassen zu können. Es handelt sich also darum, da sich das Gas allein für den Wärmetransport zur temperaturkonstanten Wand für diese Wünsche als unzureichend erwiesen hatte, ihm durch Zusatz einer Flüssigkeit eine größere Wärmekapazität zu geben. Der Versuch zeigte, daß schon bei Zusatz von sehr kleinen Ölmenngen eine völlig befriedigende Wärmeleitung im Ofen möglich ist:

Das gleiche obige 25-mm-Rohr wurde mit 720 cm³ W.K. i III gefüllt und pro Stunde mit 20 cm³ Öl (Siedeintervall 200 - 250° C)

190000243



berieselt. Der größte meßbare Temperaturunterschied im Rohr betrug um 2° bei Belastung 100. Die spez. Ausbeute war etwa $100\text{g}/\text{m}^3$, die Umsatzausbeute ca. $165\text{g}/\text{m}^3$. Das besagt, daß durch die einfache Berieselung ein Ofen, der sonst überhaupt nur Methan lieferte, mit praktisch brauchbarer Ausbeute bei guter Gasausnutzung gefahren werden konnte.

Wie außerordentlich eng die Möglichkeiten begrenzt sind und wie wichtig wenige Grad schon für die Synthese sind, zeigte ein anderer Versuch, der erst durch die völlige Beherrschung der Temperatur, durch Berieselung in Kombination mit temperaturkonstanten Öfen durchführbar wurde.

Es gelangte wieder W.E. I III zur Anwendung. Berieselung $20\text{ cm}^3/\text{h}$ auf 720 cm^3 Kontakt. Bei 203°C ist die Umsatzausbeute für Methan noch mit $17\text{ g}/\text{m}^3$ durchaus erträglich. Schon 5°C höher findet mit $165\text{ g}/\text{m}^3\text{ CH}_4$ fast quantitative Methanbildung statt. Die beigefügte Kurve zeigt den Methangehalt in Abhängigkeit von der Temperatur. Umgekehrt zeigte eine große Reihe von Versuchen mit trockenen Kontaktrohren, die durch Temperaturüberhöhung in Methanbildung übergegangen war, daß durch vorübergehende Berieselung, durch Geben einer Spritze, die normale Flüssigproduktion wieder hergestellt wurde. Da es aber technisch notwendig ist, den Kontakt stets an der Spitze der Flüssigproduktion zu fahren, liegt es auf der Hand, daß jede Verbesserung der Temperaturführung im Kontakt eine Verbesserung der Gasausnutzung bedeutet.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß ein Höhergehen in der Belastung als 100 nach unseren ersten Versuchen bei einer Ölberieselung in Laboratorien schwierig war. Wird dem Ofen mehr Gas zugeführt, so geht es, weil örtliche Überhitzung weitestgehend vermieden wird, unumgesetzt wieder heraus, während der gleiche Kontakt, wenn er ohne Berieselung gefahren wird, während der ersten 20 - 30 Tage sonst Belastungen bis ca. 150 umsetzt. Nach dieser verhältnismäßig kurzen Zeit, während der sich der Kontakt selbsttätig mit hochsiedendem Öl bedeckt, muß dann ohnehin in Laboratorien die Gasbelastung auf 100 zurückgenommen werden.

Demgegenüber bietet die Anwendung der Berieselung im temperaturkonstanten Ofen bei der K.W.-Synthese eine Menge von Vorteilen, von denen einige hier angeführt werden sollen:

- 1.) Anwendung größerer Rohrdurchmesser, dadurch billigerer Ofenbau.
- 2.) Die Methanbildung ist geringer, da örtliche Überhitzung vermieden wird (die Methanbildung findet hauptsächlich an den heißesten Kontaktstellen statt). Dadurch geringere CO-Verluste.
- 3.) Durch das Umlauföl findet dauernde Reinigung des Kontaktes von Paraffin statt, dadurch werden Verstopfungen vermieden. Dadurch gleichmäßige Gasverteilung bis zum Ausbau des Kontaktes.
- 4.) Erhöhung der Lebensdauer des Kontaktes durch Vermeiden von Überhitzung.
- 5.) Während des Betriebes plötzlich auftretende Methanbildung kann in kurzer Zeit durch Erhöhen der Umlaufölmenge oder Senken der Öltemperatur behoben werden, d.h. ein leichteres Fahren der Öfen.

Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese

Die bei der Kohlenwasserstoff-Synthese mit Co- und Ni-Kontakten herausgefahrenen Syntheseprodukte bestehen praktisch aus unverzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Methan bis zu den festen Paraffinen. Sie sind teils gesättigter, teils ungesättigter Natur. Soweit Unterschiede zwischen den verschiedenen Syntheseprodukten festzustellen sind, erstrecken sich diese hauptsächlich auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe (gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe), sowie auf das Verhältnis gesättigter zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

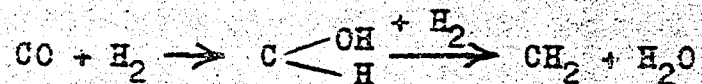
Daß der Aufbau der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Synthese über Methylen und eine Methylen-Polymerisation geht, darüber sind sich die meisten Bearbeiter dieser Synthese einig. Wie sich Methylen aus CO bildet, darüber gehen allerdings die Meinungen auseinander.

Fischer selbst schreibt in einer Arbeit zum Mechanismus der K.W.-Synthese in der "Brennstoff-Chemie" 13, Seite 426 (1932) u.a.:

".....Spätere eingehendere Untersuchungen über den CO-Zerfall an den Metallen der Eisengruppe bestätigten dann die Existenz dieser Carbide. Es bleibt zunächst unentschieden, ob es sich um Verbindungen vom Typus des Zementits Fe_3C oder um kohlenwasserstoffreichere, unbeständige Carbide handelt."

Der weitere Verlauf der Reaktion soll sich nach Fischer so abspielen, daß der Carbidkohlenstoff durch den H_2 in Form von CH_2 Radikalen herausgelöst wird. Diese Radikale unterliegen dann der Polymerisation und schliesslich der Hydrierung zu fertigen Kohlenwasserstoffen.

Bei Co- und Ni-Kontakten dürfte die Bildung von CH_2 aus CO am einfachsten durch eine CO-Hydrierung gemäß nachstehenden Reaktionsgleichungen zu erklären sein:



Die Möglichkeit zu einer solchen Reduktion ist bei der Annahme gegeben, daß CO sich mit seinen freien Valenzen an den Kontakt unter Bildung einer labilen Zwischenstufe addiert.

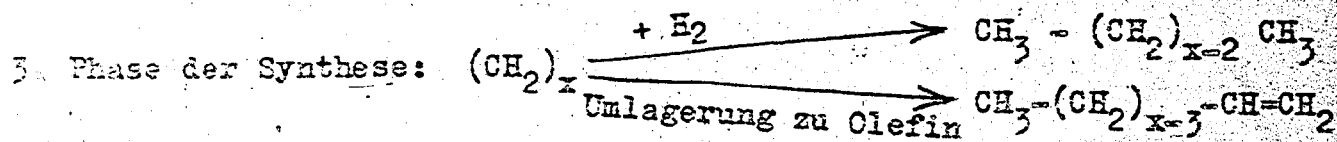
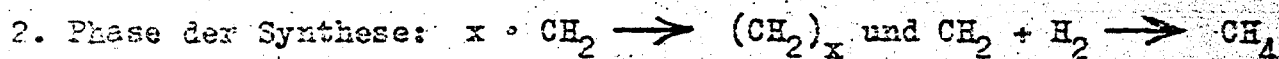
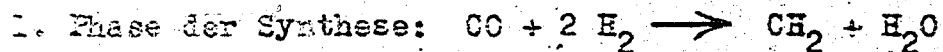
Die Tatsache, daß CO_2 nicht direkt in höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt werden kann, wird unter diesen Umständen klar. Ebenso wie eine Bildung von Methylen aus CO_2 so gut wie unmöglich ist, kann die Bildung von Methan aus CO_2 nicht über Methylen vor sich gehen.

Bildet sich Methylen bei der Synthese intermediär, so muß es, da es wie jedes Radikal für sich nicht existenzfähig ist, sich zu stabilisieren suchen. Hierfür stehen ihm bei den Bedingungen der K.W.-Synthese 2 Wege offen:

- 1) Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff unter Bildung von Methan und
- 2) die Polymerisation zu Ketten.

Kettenabbruch dürfte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit durch H_2 -Addition und durch Stabilisation der Ketten durch Umlagerung zu Olefinen erfolgen.

Die ganze Fischersynthese läßt sich danach durch folgende Teilreaktionen charakterisieren:



Die von Middleton gemachte Annahme, daß sich primär aus CO über Methylen ausschliesslich Olefine bilden, die dann in sekundärer Reaktion teilweise in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, dürfte den Verhältnissen der Praxis nicht gerecht werden (siehe hierzu Öl und Kohle, Jahrg. 14, S. 656, 1938).

Das Verhältnis des Kettenabbruches durch Hydrierung und Olefinbildung ist, wie die Praxis lehrt, ein wechselndes. Aus den ganzen Produktuntersuchungen geht weiter hervor, daß der Olefinsanteil in den einzelnen Fraktionen eines Syntheseproduktes durchweg in Richtung der höher siedenden Fraktionen abnimmt. Diese Feststellung lässt sich so erklären, daß für die Anteile mit zunehmender Kettenlänge eine zunehmende Verweilzeit im Ofen vorgelegen hat, und damit auch die Möglichkeit zur Hydrierung grösser gewesen ist.

Die wichtigste der Teilreaktionen der Kohlenwasserstoff-Synthese "die CH_2 -Polymerisation" wird beherrscht:

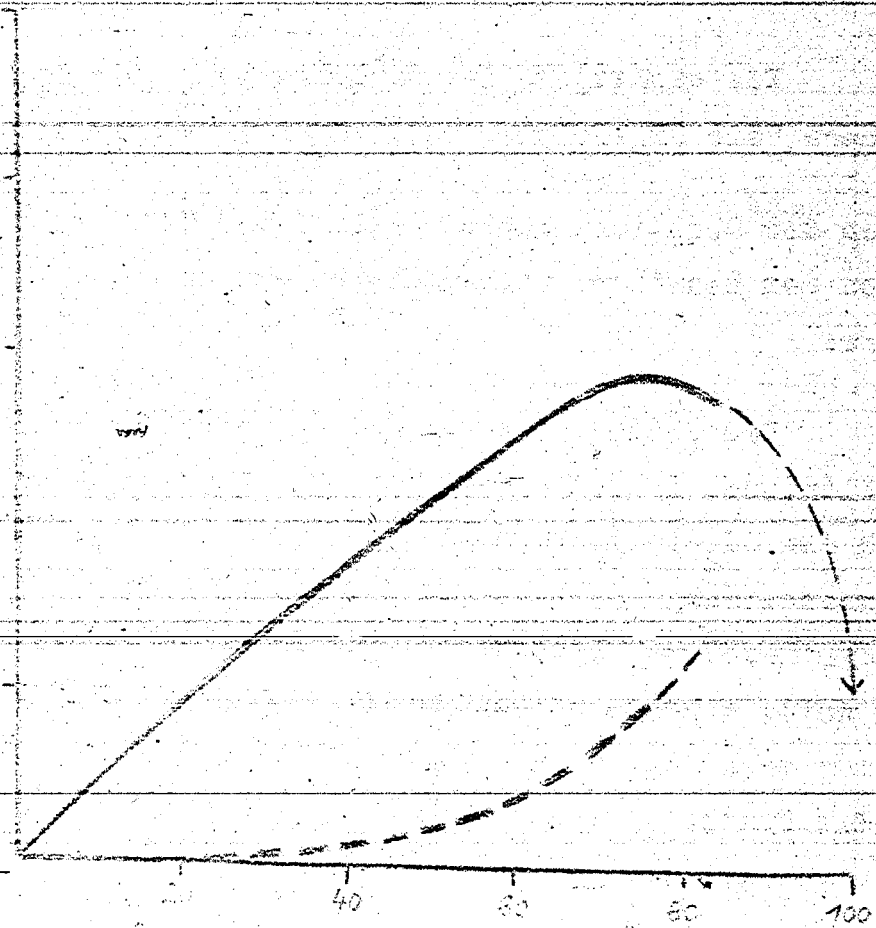
- 1) von der Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung,
- 2) von den Reaktionsgeschwindigkeiten der kettenbrechenden Reaktionen.

Die Geschwindigkeit der CH_2 -Bildung und die Konzentrationsverhältnisse, in denen Methylen bei der Synthese auftritt -und dadurch die CH_2 -Polymerisation- werden durch die Faktoren Synthesegas-Zusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Synthesedruck beherrscht. Die Paraffinbildung geht unter Druck sehr weit, erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gibt dünnere Produkte, und man macht weiter die Beobachtung, daß mit steigender Temperatur das Syntheseprodukt sich in Richtung Niedrigsiedendes verschiebt und umgekehrt mit fallender Temperatur in Richtung Paraffin.

190000248

Kontakt-Rohr $\phi = 15$ Kontakt 3930 Temp. 162 - 205°

— CO-Geh. in w. Phase
--- CO-Geh. in l. Phase



% Gesamt CO-Umsatz

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktzusammensetzung		
			flüssige KW		Paraffine %
			35-200°C %	200-320°C %	
Ofen Nr. 1, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 185-191° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanolfrischgas	1 : 2.5	46.4	35.6	18
Ofen Nr. 12, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 170° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanolfrischgas	1 : 2.5	29.5	33.2	37.3

Die Synthese in der Praxis bei einer bestimmten Temperatur durchzuführen, ist nicht möglich, da die Aktivitätsverhältnisse eines Kontaktes bei einer Temperatur nicht konstant bleiben. Man ist dadurch gezwungen, mit der Temperatur im Laufe der Zeit höher zu gehen. Die Folge davon ist, daß sich die Zusammensetzung des Syntheseproduktes während der Kontaktlaufzeit etwas ändert.

Das bei der Synthese primär entstehende Methylen polymerisiert nicht völlig zu Ketten, sondern geht auch teilweise in Methan über. Ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung und die der Methylenpolymerisation temperaturunabhängig sind, ist auch die der Methanbildung temperaturunabhängig. Wird die Geschwindigkeit der CH₄-Bildung gleich der Geschwindigkeit der CH₂-Bildung, so wird die Sauerstoff-Methanreaktion als Grenzfall der eigentlichen Kohlenwasserstoff-Synthese erreicht. In diesem Zusammenhang interessiert ganz allgemein: Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung, oder wie verteilt sich das ungesetzte CO mit wachsendem CO-Umsatz auf höhere Kohlenwasserstoffe und Methan? Die Verteilung wurde an Hand von CO-Bilanzen bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in nebenstehender Figur dargestellt.

Diese Daten sind an frisch eingebauten Kontakten während der ersten 14 Tage Laufzeit festgestellt worden.

Beim Arbeiten in Kontaktöfen mit einwandfreier Wärmeabfuhr ist das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan lediglich von der Grösse des CO-Umsatzes und der Aktivität der Kontakte abhängig. Ist dagegen die Wärmeabfuhr des Kontaktofens nicht einwandfrei, so kommt noch dieser Faktor hinzu.

Zum Abschluss der Betrachtungen sei auf den Einfluss der Faktoren: Synthesegaszusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit und Synthesedruck, den diese auf das Syntheseprodukt ausüben, eingegangen:

Der Einfluss dieser Faktoren muß bei Richtigkeit der gemachten Annahmen unter der Voraussetzung, daß diese bei ein- und demselben Kontakt und derselben Temperatur studiert werden, folgender sein:

- 1) Je mehr Inerte das Synthesegas enthält, umso mehr Niedrigsiedendes muß bei der Synthese anfallen.
- 2) Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit muß ebenfalls in Richtung Niedrigsiedendes zielen. Gleichzeitig muß der Olefingehalt wachsen.
- 3) Steigerung des Arbeitsdruckes muß in Richtung Paraffine wirken.

Diese Ableitungen decken sich vollständig mit den Beobachtungen der Praxis.

Zu 1: Auf Grund unserer Versuche sowie aus den durch die Literatur bekannt gewordenen kann gesagt werden: Je mehr das Synthesegas vom theoretischen Verhältnis $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$ zu Gunsten von H_2 abgewandelt wird, umso olefinärmer wird das Produkt, und umso mehr Niedrigsiedendes fällt bei der Synthese an (Grenzfall ist reine Methanbildung). Steigerung im CO-Gehalt bewirkt olefinreichere und bis zu einem gewissen Grade paraffinreichere Produkte.

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H ₂	Produktzusammensetzung				
			flüssige KW		Paraffine %		
			35- 200°C %	Brom- ver- brauch		200- 320°C %	Brom- ver- brauch
Ofen Nr. 6, Kontakt: 3930 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Wassergas	1 : 1.2	30.4	(72.0)	22.6	(33.0)	47
Ofen Nr. 6, Kontakt 3950 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	51.0	(33.8)	37.0	(10.0)	12

Zu 3: Die unter Druck anfallenden Paraffine unterscheiden sich ihrer Natur nach kaum von den bei der drucklosen Synthese anfallenden. Ein Arbeiten unter Druck begünstigt vor allem mengenmässig die Paraffinbildung. Vermehrte Paraffinbildung bei der Kohlenwasserstoff-Synthese unter Druck ist so gut wie ausschliesslich dem erhöhten Druck zuzuschreiben und ist weniger von der Natur der Kontakte abhängig.

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die z.Zt. im Laboratorium laufenden Arbeiten sind darauf abgestellt:

- 1) Die Temperaturabhängigkeit des Syntheseprozesses möglichst vollständig zu erfassen, und
- 2) den Einfluss des Druckes auf die Art der Produkte zu bestimmen.

Zu 1: Es sind Versuche im Gange, für Kontakte bestimmter Aktivität bei gegebenem CO-Umsatz die Aufteilung in Methan und flüssige Produkte zu bestimmen. Wir hoffen so, die Kurve der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, von der wir einen Teil schon im vorliegenden Bericht zeigen konnten, vollständig festzulegen, da wir durch die Berieselung mit Öl in der Lage sind, auch bei hohen Temperaturen und aktiven Kontakten ein "Durchgehen" der Reaktion zu vermeiden.

Dann soll, ebenfalls in Zusammenhang mit den Berieselungsversuchen, die grösste technisch brauchbare Rohrweite, bei der noch eine vollständige Beherrschung der Temperaturen möglich ist, mit und ohne Aussenkühlung, gesucht werden.

Zu 2: Die Syntheserversuche unter Druck sollen vor allem die Frage klären: Gibt es spezielle Paraffinkontakte, oder ist die Menge des bei der Synthese erzeugten Paraffins lediglich eine Frage der Synthesebedingungen?

Daneben werden bei der Drucksynthese vor allem auch die Eisenkontakte auf ihre Eignung zur Benzinsynthese geprüft.

Ausserdem laufen noch Versuche, die erprobten Co-Kontakte mit Zusätzen auf Kieselgur weiter zu verfestigen. Z.Zt. werden 2 Wege verfolgt:

- 1) Verfestigung durch mechanische Verarbeitung,
- 2) Verfestigung durch Zusatz von Bindemitteln.

Die halbtechnischen Versuche

Übersicht über die halbtechnische Versuchsanlage

Die Versuchsanlage umfasst z.Zt. 17 Synthesöfen verschiedener Grösse und Konstruktion:

- 1 Plattenofen für drucklosen Betrieb (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 470 ltr. Kontaktraum),
- 1 Plattenofen für die Drucksynthese bis 20 atü (2 m hoch, Plattenabstand 10 mm, 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 150 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (4.5 m hoch, Rohre mit 14 mm l.W., Kontaktraum 40 ltr.),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (9.5 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 26 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (2 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 2 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (4,5 m hoch, Rohre mit 15 mm l.W., 12 ltr. Kontaktraum),
- 6 Röhrenöfen für Drucke bis 25 atü (1 m hoch, 19 Rohre mit 15 mm l.W., 3 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 20 atü liegend (1.5 m lang, 16 Rohre mit 15 mm l.W., 3.1 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü (1.5 m hoch, 159 Rohre mit 6 mm l.W., 6.5 ltr. Kontaktraum),
- 1 Röhrenofen für Drucke bis 25 atü, bei dem der Kontakt in 8-mm-Rohren in 5 Etagen zu je 30 cm Höhe angeordnet ist, mit Vorrichtung zur Gas- und Produktprobenahme hinter jeder Etage.

Bei sämtlichen Öfen wird die Reaktionswärme an unter Druck verdampfende Flüssigkeit abgeführt. Da bei der geringen Grösse der Öfen -mit Ausnahme eines 470 ltr.-Plattenofens und eines 150 ltr.-Röhrenofens- die Reaktionswärme infolge der verhältnismässig grossen

Abstrahlung nicht ausreicht, um die notwendige Temperatur aufrecht zu erhalten, sind alle Öfen mit einer Vorrichtung zum Einblasen von Dampf in das Kühlsystem ausgerüstet. In die Dampfleitung sind automatische Regler eingebaut, die im Stande sind, die Ofentemperatur auf $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten (siehe Abbildung Seite 34).

Die Plattenöfen sind mit Dampfsammler versehen, während bei den Röhrenöfen zur Vereinfachung der Apparatur die Trennung zwischen Wasser und Dampf in den Öfen selbst verlegt wurde. Dabei ist der Kühlmantel nur z.T. ($\frac{3}{4} - \frac{9}{10}$) mit Wasser gefüllt und der Kontakt muss so eingebracht werden, dass kein Katalysator oberhalb des Kühlwasserstandes liegt.

Die beiden Plattenöfen stellen Teile der üblichen Plattenofengrösse dar; einer ist für die Drucksynthese in ein druckfestes Rohr eingesetzt.

Sämtliche Öfen sind mit indirekter Restgas-Kühlung und A-Kohleanlage zur Absorption des Gasbenzins und des Gasols ausgerüstet. Die indirekte Kühlung erfolgt in 3 Stufen: Hochsiedendes mit Dampfkühlung, danach Warmwasserkühlung und als letztes die gewöhnliche Kaltwasserkühlung. Die ersten beiden Stufen sind in beiliegender Skizze ^{Seite 35} wiedergegeben. Die A-Kohleabsorption ist so gross bemessen, dass das Gas jeweils 8, bei den kleineren Öfen 12 Stunden durch ein und dasselbe Absorptionsgefäss gefahren werden kann. Als Adsorptionskohle wird Supersorbon A von I.G. Leverkusen verwendet.

Synthesegase und Gasreinigung

Als Synthesegase stehen zur Verfügung:

- 1) Ein auch anderweitig im Werk benötigtes, teilweise konvertiertes Kokswassergas unter 240 atü Druck mit etwa 4 mg S/m^3 und einem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis wie 1 : 2.5. Dieses Gas wird in der Versuchsanlage mittels Asche aus einem Pattenhausen-Generator bei 100°C

und anschließend mit M-Kohle bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen Endgehalt an Schwefel von unter $0,1 \text{ mg/m}^3$ gereinigt.

- 2) Ein aus Braunkohlenbriketts durch Vergasen mit Sauerstoff und Dampf bzw. Kohlensäure erzeugtes Gas, dessen CO- : H₂-Verhältnis durch die Fahrweise des Generators beliebig verändert werden kann. Im allgemeinen wurde ein CO- : H₂-Verhältnis von 1 : 2 eingestellt. Das aus dem Generator abziehende Gas passiert nach einer Grobreinigung von H₂S durch die Generatorasche eine Alkaziid-Anlage zur Entfernung der Kohlensäure und wird dann mit Generatorasche bei 100° C und anschließend mit Zinkoxyd bei 400° C auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gebracht. Außerdem steht ein Cowper zur Reinigung des Gases durch Erhitzen auf hohe Temperaturen zur Verfügung. Mit dieser Anlage können bis $500 \text{ Nm}^3 \text{ Gas/a}$ geliefert werden.

Weitere Synthesegase können durch Mischen von Betriebsgasen, z.B. Winkler-Nullwassergas und Hy-Wasserstoff, hergestellt werden.

Im allgemeinen wird in der Versuchsanlage das oben erwähnte Koksgas benutzt, da dieses in stets gleichbleibender Zusammensetzung und Reinheit und unter Druck zur Verfügung steht.

Die Synthesegas-Analysen sind:

		Synthesegas aus :	
		Koks	Braunkohle
CO ₂	%	0,8	7,8
H ₂	%	70,0	60,0
CO	%	28,0	30,0
CH ₄	%	0,4	2,0
N ₂	%	0,8	0,2
S	mg/m ³	< 0,1	< 0,1

Der Wasserstoffüberschuß des Koks-Synthesegases über das CO- : H₂-Verhältnis wie 1 : 2 hinaus wird für die Ausbeuteberechnung als Inertgas betrachtet, so daß sich für dieses 15 - 16 % Inerte ergeben.

Für die Reduktion und die Regeneration der Kontakte wird ein technisches CO-freies 96%iges Wasserstoffgas (Rest Methan und Stickstoff) benutzt, das über Zinkoxyd bei 400°C bis auf einen Schwefelgehalt von unter 1 mg/m^3 gereinigt wurde.

Als Spülgas stand Linde-Stickstoff zur Verfügung. Da dieser jedoch 0.5 - 1% Sauerstoff enthält, wurde er vor Gebrauch bei ca. 400°C über Kupferspäne geleitet und dadurch vollkommen von Sauerstoff befreit (siehe Abbildung Seite 38).

Katalysatoren und Reduktion

Es wurde bisher hauptsächlich mit Co-ThO₂-Kontakten auf Kieselgur in verschiedenen Mischungsverhältnissen und mit Co-ThO₂-MgO-Kontakten auf Kieselgur gearbeitet. Daneben wurden Co-Kontakte mit anderen Aktivatoren wie ZnO, MgO, Al₂O₃ erprobt. Über die Herstellung der einzelnen Katalysatoren wird an anderer Stelle berichtet. In die Öfen der Versuchsanlage wurden nur solche Kontakte eingebaut, die sich vorher im Laboratorium bewährt hatten.

Die auf Kieselgur gefällten Katalysatoren sind sehr weich, besonders bei einem Co-Kieselgurverhältnis von 1 : 2, und überstehen deshalb die starke mechanische Beanspruchung beim Einfüllen in die Öfen nur schlecht. Ein Teil des Kontaktes zerfällt dabei, so daß der Widerstand des Ofens zu gross und bei Röhrenöfen in den einzelnen Rohren verschieden wird. Es wurde daher versucht, dem Kontakt eine grössere mechanische Festigkeit zu geben und ausserdem eine möglichst gleiche Korngrösse zu erreichen. Pressen des Katalysators in Pillen wird allen diesen Anforderungen gerecht, bedeutet jedoch einen Mehraufwand an Katalysatormetall (3 mm-Pillen haben ein Schüttgewicht von etwa 1.0 gegenüber 0.3 - 0.4 bei einfach getrocknetem Kontakt) der durch erhöhte Zugabe von Kieselgur bis jetzt nicht ausgeglichen werden konnte, weil sich stark kieselgurhaltige Kontakte nur sehr schwer pressen lassen. Ausserdem bedingt der Kieselgurgehalt bei der geringen möglichen Grösse der Presslänge einen grossen Verschleiss an den Stempeln und Matrizen der Pressen.

Die besten Ergebnisse wurden erzielt durch leichtes Vorpressen, Brechen und Aussieben einer engen Fraktion (2-3 mm Korngrösse). Der fertige Kontakt hat dann ein Schüttgewicht von 0.6-0.7. Der höhere Preis des Kontaktes infolge der grösseren Kobaltdichte wird zum mindesten teilweise durch erhöhte Lebensdauer dichter Katalysatoren ausgeglichen. Mit diesem Kontakt gelingt es leichter, im Röhrenofen gleiche Gasverteilung auf die einzelnen Röhre zu erzielen.

Die Reduktion der Kontakte wurde zunächst im Syntheseofen selbst durchgeführt und zwar bei Temperaturen von 280-300°C. Dabei war allerdings die Reduktionsdauer sehr lang; sie betrug im allgemeinen 3-4 Tage. Um die notwendige Temperatur zu erreichen, wurde bei den Plattenöfen der Wasserstoff entsprechend vorgeheizt und das Kühlsystem entleert, während bei den Röhrenöfen der Kühlmantel mit einem Gemisch von 73% Diphenyloxid und 27% Diphenyl gefüllt wurde, das dann elektrisch beheizt wurde.

Später wurde dazu übergegangen, die Kontakte ausserhalb der Syntheseöfen zu reduzieren. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuss bei etwa 400°C zu arbeiten. Die Reduktionsdauer schwankt dann je nach Kontakt zwischen 30 und 60 Minuten. Kontakte mit grösserer Dichte brauchen etwas längere Reduktionszeiten (bei sonst gleichen Bedingungen).

Auf Seite 40 ist die verwendete Reduktionsapparatur dargestellt. Bei A wurden 5.5 ltr. Kontakt eingefüllt und auf dem 1 mm Sieb B gleichmässig (in 110 mm hoher Schicht) verteilt. Nach Spülen des Apparates mit Stickstoff wurden bei C etwa 100 m³/h Wasserstoff von 400°C eingeleitet. Der Wasserstoff verlässt den Apparat bei D. Der Gasaustritt ist durch ein Blech abgeschirmt, so daß beim Abkippen des Kontaktes keine Kontaktkörner in die Abgasleitung gelangen können. Ist die Reduktion beendet, so wird der Apparat mit Stickstoff gespült und der Kontakt nach Öffnen des Schiebers E durch Kippen des Siebes B um die Achse F in den Vorratsbehälter G gebracht. Dort wird der Kontakt mit Stickstoff bis auf etwa 50°C gekühlt und dann unter Kohlensäure aufbewahrt.

Der verwendete Wasserstoff enthält:

H ₂	96%
CH ₄	2%
N ₂	2%

und ist absolut schwefelfrei und trocken.

Die besten Katalysatoren wurden erzielt, wenn der Kontakt mit einem geringen Wassergehalt zur Reduktion kam; ganz trockener Kontakt gab schlechte Resultate nach der Reduktion.

Es wird in dünnen Kontaktschichten gearbeitet, um den Katalysator nicht zu lange der verhältnismässig hohen Reaktionstemperatur auszusetzen. Längere Einwirkung hoher Temperatur ist für den Kontakt sehr schädlich. Ein Kontakt, der nach Reduktion unter optimalen Bedingungen eine Flüssigaubeute von 105 g/m³ CO + 2 H₂ in einer Stufe brachte, gab, als er 12 Stunden bei 400°C reduziert worden war, nur 65 g Primärprodukt je m³ durchgesetztes Idealgas.

Die Reduktion wird also nach 2 Methoden vorgenommen:

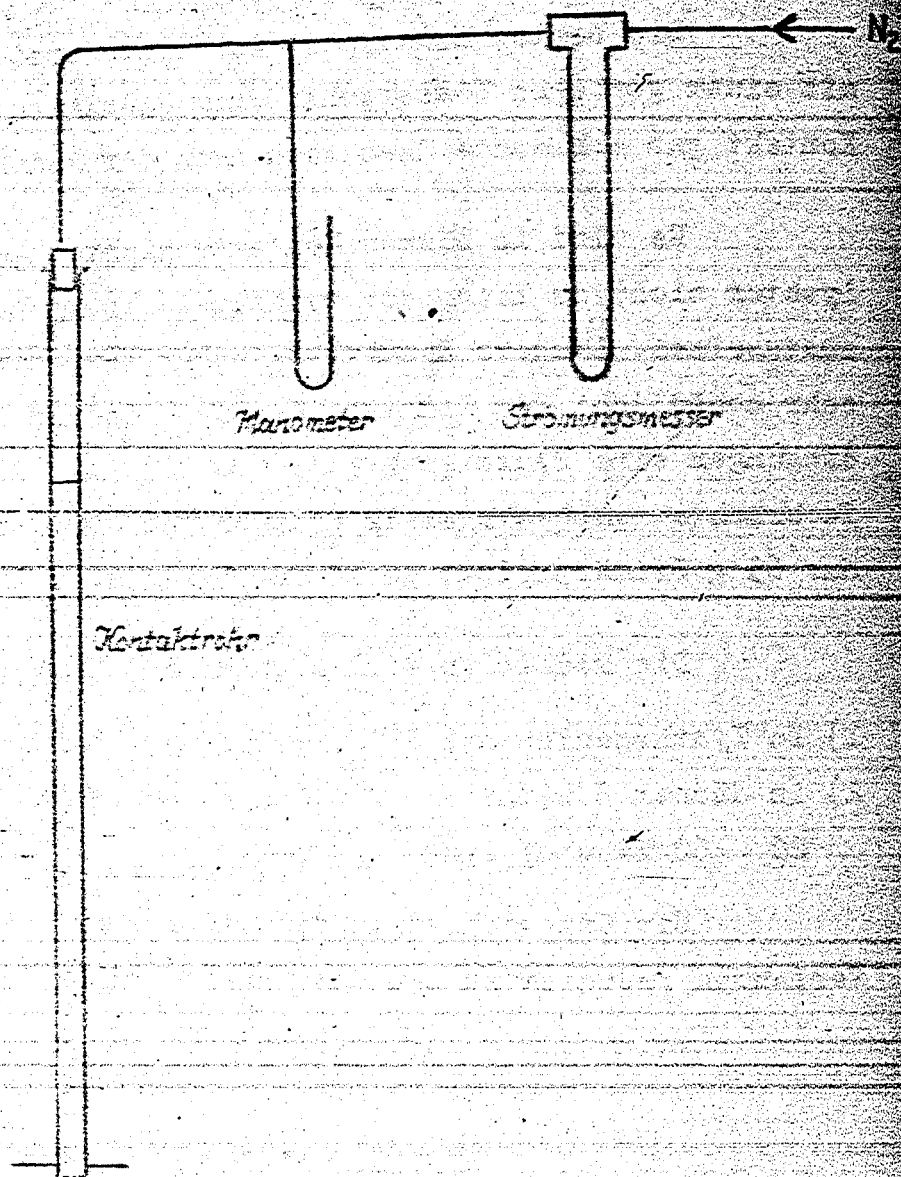
- 1) Im Syntheseofen bei 280 - 300°C, 3 - 4 Tage lang, oder
- 2) in dünner Schicht mit grossem Wasserstoffüberschuß bei 400°C, 20 - 60 Minuten lang.

Ein Unterschied in der Wirksamkeit der nach diesen beiden Verfahren reduzierten Kontakte konnte nicht festgestellt werden.

Füllen und Entleeren der Öfen

Bei den Plattenöfen und bei den grösseren Röhrenöfen (mit über 30 ltr. Kontaktinhalt) ruht der Katalysator auf Sieben, die den ganzen Ofenquerschnitt ausfüllen, während bei den kleineren Röhrenöfen jedes einzelne Kontaktrohr mit einer Siebplatte abgeschlossen ist, so dass die Rohre gegebenenfalls auch einzeln zwecks Probenahme entleert werden können.

190000259



Das Einfüllen reduzierten Kontaktes geschieht in einer CO_2 -Atmosphäre. Katalysatoren, die nach der Reduktion mit Kohlensäure behandelt waren, konnten zwar im allgemeinen eine nicht zu lange Berührung mit Luft ohne Schädigung aushalten doch wurde immer streng darauf geachtet, dass reduzierter Kontakt möglichst nur in N_2 - oder CO_2 -Atmosphäre umgefüllt wurde.

Bei den Röhrenöfen muss jedes Rohr einzeln mit Katalysator gefüllt werden, da ja, wie oben beschrieben, die Rohre nicht bis zum oberen Rand gefüllt werden können.

Um die mechanische Beanspruchung des Kontaktes beim Einfüllen in die Öfen (besonders bei grosser Schichtlänge) zu mildern, wurde versucht, den Ofen vor der Kontakteinfüllung voll Benzin zu füllen und dann erst den Kontakt einzubringen. Infolge ihres hohen Kieselgurgehaltes saugen jedoch die Kontakte an der Trennungsschicht Benzin-Gas soviel Flüssigkeit an, daß sich Brücken bilden und der Kontakt nicht mehr in die Rohre hineinrutscht.

Nach dem Füllen wird der Widerstand eines jeden Kontaktrohres gemessen. Diese Messung geschieht mit nebenstehender Messanordnung dadurch, dass die gleiche Menge Stickstoff durch das Rohr geschickt wird wie später Synthesegas. Der dabei entstehende Druck wird gegen Atmosphärendruck (der Ofenausgang ist ebenfalls mit der Atmosphäre verbunden) gemessen. Die sich hierbei ergebenden Unterschiede, die mitunter 5 - 10%, bei gleichmässig geformten, mechanisch widerstandsfähigen Kontakten etwa 3% betragen, werden dann durch Einfüllen von Quarzsand in die einzelnen Rohre ausgeglichen. Der Widerstand eines Ofens mit Kontaktfüllung von 1 m Höhe beträgt im allgemeinen 150 - 250 mm WS. Im Betrieb sind die Widerstände nicht so hoch, wie die nach obigem Verfahren gemessenen, weil das Synthesegas nur eine Dichte von etwa 0.45 hat, gegenüber 1.25 von Stickstoff.

Das Entleeren der Öfen geschieht durch einfaches Entfernen der Siebbleche, auf denen der Kontakt ruht. Es ist zweckmässig, etwa auf dem Katalysator befindliches Paraffin vor dem Entleeren weitgehend zu entfernen. Der Kontakt rutscht dann leichter aus dem Ofen heraus.

Arbeitsweise

Um die vorhandenen Öfen für verschiedene Kontakte und verschiedene Versuchswünsche besser ausnutzen zu können, wurde im allgemeinen in einer Stufe gearbeitet, da die in 2 Stufen erhältlichen Ausbeuten hieraus leicht geschätzt werden können. Einige Versuche wurden jedoch auch in mehr als einer Stufe gefahren.

Schon gleich zu Beginn der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass die Katalysatoren im Anfang ihrer Laufzeit dazu neigen, besonders viel Methan zu bilden, was fast immer zu kontaktschädigenden Überhitzungen führte. Es wurde deshalb die Ofentemperatur beim Anfahren ziemlich niedrig gewählt ($160 - 165^{\circ}\text{C}$) und später ausserdem mit etwa $\frac{1}{3}$ der normalen Gasmenge angefahren. Die Eingangsgasmenge wurde dann so gesteigert, dass nach 6 - 10 Stunden die normale Belastung ($100 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Kontakt/h}$) erreicht war.

Bei allen Versuchen wurde in dem Maße, wie die Aktivität des Kontaktes nachliess, die Reaktionstemperatur gesteigert, die Belastung aber konstant gehalten.

Besonders Kontakte, die im Syntheseofen selbst reduziert und im Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur abgekühlt wurden, neigen in den ersten Betriebsstunden stark zu übertriebener Bildung von Methan, was leicht zu schädlichen örtlichen Überhitzungen führen kann. Es wurde deshalb in diesen Fällen besonders vorsichtig, d.h. bei besonders niedriger Temperatur, angefahren. Mit Kohlensäure getränkte Kontakte zeigen diese Erscheinung nicht, können also mit höherer Temperatur (bis 175°C) angefahren werden.

Ebenso wurde beim Anfahren unter Druck die Beobachtung gemacht, dass am Anfang viel Methan gebildet wird. Bei Druckversuchen wurden deshalb die Kontakte die ersten Betriebstage meist drucklos betrieben. Dann konnte ohne erhöhte Methanbildung auf Druck übergangen werden. Dabei musste allerdings die Ofentemperatur etwas zurückgenommen werden, weil unter Druck die optimale Betriebstemperatur um durchschnittlich $5 - 10^{\circ}\text{C}$ niedriger liegt als bei drucklosem Betrieb.

Regeneration der Katalysatoren

Die Regeneration der Katalysatoren wurde durch Wasserstoffbehandlung sowie durch Extraktion mittels Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Wasserstoffbehandlung kann schon bei Synthesetemperatur vorgenommen werden. Dabei wird der grösste Teil des auf dem Kontakt befindlichen Paraffins aufgespalten, und zwar zu Methan und Mittelöl. Z.B. wurde ein $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -Kontakt nach 48 Betriebstagen, als die Ausbeute auf $70 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ gefallen war, 3 Tage lang bei Synthesetemperatur (ca. 200°C) mit Wasserstoff behandelt. Dabei wurden $473 \text{ g} = 44\%$ des Kontaktgewichtes an Öl gewonnen. Der Rest des im Kontakt enthaltenen Paraffins war zu Methan gespalten worden. Nach der Regeneration wurde der Kontakt 8°C unter der am letzten Tage vor der Wiederbelebung gefahrenen Temperatur wieder angefahren und brachte nach kurzer Zeit wieder 100 g/m^3 Idealgas. Man kann aber auch bei höheren Temperaturen arbeiten (die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen bis 370°C). Dann erhält man einen Teil des Paraffins in seiner ursprünglichen Form, während der Rest ebenfalls gekrackt wird. Diese Arbeitsweise erfordert ziemlich lange Zeit, besonders wenn bei Synthesetemperatur regeneriert wird (in diesem Falle 2 - 3 Tage).

Die Extraktion mittels Lösungsmitteln kann dagegen in 6 - 8 Stunden erledigt werden. Kontakte, die viel Paraffin lieferten, wur-

den hauptsächlich nach diesem Verfahren regeneriert, weil dabei das gesamte Paraffin in unzersetzter Form anfällt, so dass eine einwandfreie Erfassung der gesamten Reaktionsprodukte möglich ist. Ein guter Benzinkontakt kann nach 50 Betriebstagen unter gewöhnlichem Druck 150% seines Gewichts an Paraffin enthalten.

Die Extraktion des Kontaktes wurde meist mit Xylol, bei einigen Versuchen auch mit einer Fraktion des Syntheseproduktes bis 150°C vorgenommen. Das Lösungsmittel wurde entweder flüssig in den Ofen gegossen und dort auf etwa 120°C erwärmt oder in den 120°C heißen Ofen hineindestilliert, wobei es am Kontakt kondensiert und das Paraffin herauslöst. Bei letzterem Verfahren wird die Apparatur etwas komplizierter, doch kommt man mit einer geringeren Menge Lösungsmittel aus.

In vielen Fällen wurde auch so gearbeitet, daß das nach der Paraffinextraktion im Kontakt verbleibende Xylol mit einer bis 100°C siedenden Fraktion des Syntheseproduktes wieder entfernt wurde. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das verhältnismässig teure Xylol restlos wiedergewonnen werden kann und nicht in das Syntheseprodukt gelangt.

Ein Unterschied in der Regenerationswirkung auf den Katalysator konnte zwischen den angewandten Verfahren nicht festgestellt werden.

Bei drucklosem Betrieb muss nach 50 - 60 Betriebstagen zum ersten Mal regeneriert werden (ausgenommen bei Kontakten, die viel Paraffin liefern). Bei Drucksynthese sind die Zeiten bis zur ersten Regeneration vielfach länger, vermutlich weil ein grösserer Teil des Syntheseproduktes flüssig im Ofen vorhanden ist, der das Paraffin fortlaufend aus dem Kontakt herauslöst. Mit zunehmender Betriebsdauer werden die Fahrperioden zwischen 2 Regenerationen immer kürzer, wahrscheinlich, weil das Hartparaffin nicht restlos aus dem Kontakt entfernt werden kann.

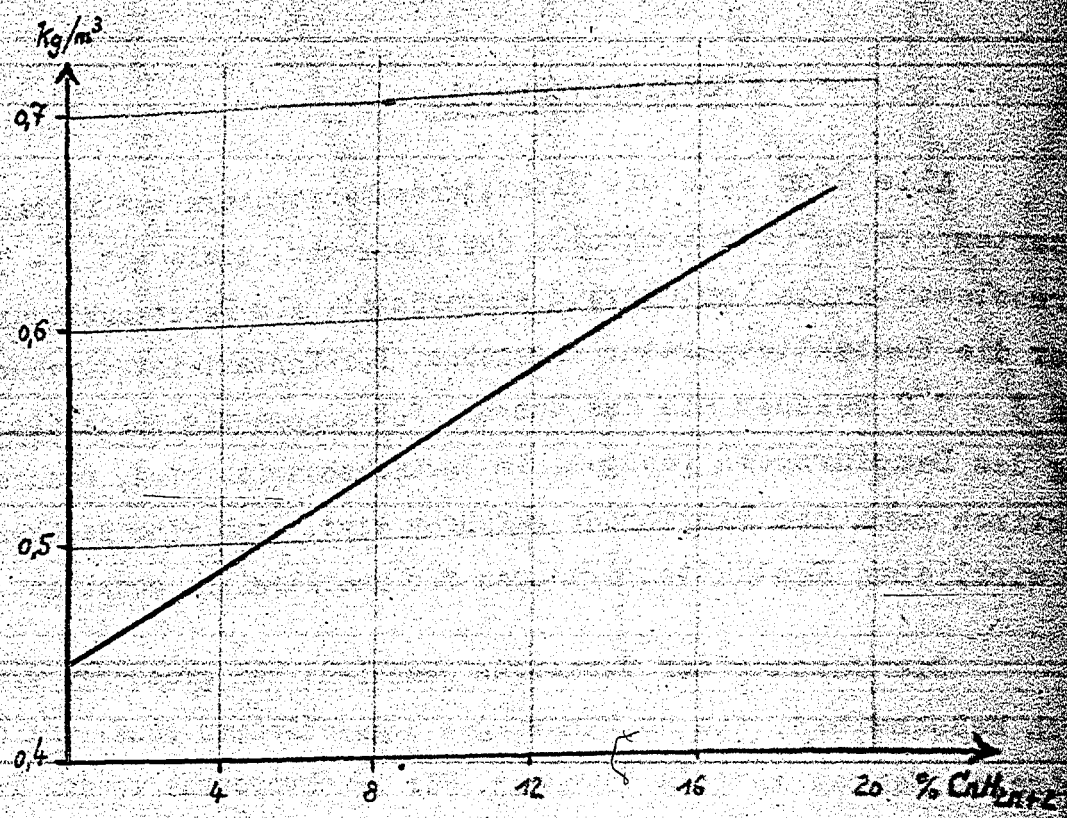
Betriebskontrolle

Alle Öfen sind mit Widerstandsthermometern zur Messung der Wassertemperatur (zur Kontrolle der Manometer) sowie mit 1 - 9 Thermoelementen im Kontaktraum ausgerüstet. Als Fahrttemperatur wird immer die Kontakttemperatur angegeben. Der Kontakt ist durchschnittlich $3 - 7^{\circ}\text{C}$ heisser als das Wasser. Betriebsmässig würde die Verfolgung des Dampfdruckes genügen; im Versuchsbetrieb wird, wenn auch praktisch nach dem Dampfdruck gefahren wird, doch eine Nachkontrolle der wirklichen Kontakttemperaturen für unerlässlich gehalten.

Die Messung der Gasmengen geschieht bei grösseren Mengen durch Meßscheiben, die an Ringwaagen angeschlossen sind, und bei kleineren Mengen mittels Gasuhren. Für Druckversuche werden Trockengasuhren verwendet, die in ein druckfestes Gehäuse eingesetzt sind und durch ein Schauglas abgelesen werden können (siehe Seite 46). Diese Anordnung hat sich ausserordentlich gut bewährt. Es können so bei Drucken bis 25 atü Gasmengen von $0.02 - 70 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einwandfrei gemessen werden.

Es ist vor allem für den Betrieb von grösster Wichtigkeit, rasch zu erkennen, wie die Ausbeute ist. Erstens werden dadurch lange Anlaufzeiten vermieden, und zweitens bemerkt man sofort, wenn der Ofen zu hohe Temperatur hat, d.h. zuviel Methan bildet, was ausser hohem Vergasungsverlust auch stets kontaktschädigend wirkt. Es wurde daher eine Methode zur Schnellbestimmung der Ausbeute eines Ofens entwickelt. Diesem Verfahren liegt die Überlegung zu Grunde, dass die Menge des gebildeten Methans und die Menge der entstandenen höheren Kohlenwasserstoffe (berechnet in g/m^3 umgesetztes $\text{CO} + \text{H}_2$) einander zu $203 \text{ g}/\text{m}^3$ ergänzen müssen. Man kann also aus dem Methan-gehalt des Endgases leicht die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen berechnen, wenn man ausserdem den Umsatz in Rechnung setzt. Ein Maß für den Umsatz gibt die Kontraktion. Aus diesen Angaben kann mit Hilfe des beiliegenden Kurvenblattes (s. Rückseite) leicht die Ausbeute mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Beispielsweise ist

Beziehung zwischen Gasdichte und N.W. Gehalt des Endgases



Umsatz von Synthesegas (15% Inerte) zu C₂H₆ und Methan.

