

TITLE PAGE

7. Besprechung über Kohlenoxyd - Wasserstoff- Synthesen.
Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941.
Conference on carbonoxide - hydrogen synthesis
July 1, 1941.

Frame Nos. 27 - 39

Hochdruckversuche
Nr. 558

(11)

B

27

1/25 Juli 1941

[Faint handwritten notes, possibly including "Synthese" and "Berlin-Länderbank"]

Synthese

Besprechung über

Kohlendioxid - Wasserstoff - Synthesen

Berlin - Länderbank 1 Juli 1941

190291

Teilnehmerliste

Dir. Dr. Bütelisch
 Dir. Dr. Müller-Cumann
 Dir. Dr. Pier
 Dr. Langheinrich A. V. P.
 Dr. Reintzeler, Rechtsabtl. Lu
 Dr. Jäckh, Patentabteilung Lu
 Dr. Rheinfelder, Patentabteilung Lu
 Dir. Dr. v. Staden, Leuna Werke
 Dr. Braus, "
 Dr. Henning "
 Dr. Wenzel "
 Dr. v. Lom "
 Dr. Wietsel, Oppau
 Dr. Schenerrmann, Oppau
 Dr. Duftschmidt, Oppau
 Dr. H. Beckern, Hochdruckversuche Lu
 Dr. Kuhnert, "
 Dr. W. Jäckh "
 Dr. Michael, "
 Dr. Peters, "

Bericht
über
Kohlenoxyd-Verfahren II - 3/11/49

Sachbearbeiterberichte

Die Sachbearbeiter Dr. Michael, Dr. Hofschmidt, Schewermann und Dr. Wenzel berichteten über den Stand ihrer Arbeiten:

I. Gaskreislauf und Schaumfahweise

Dr. Michael Ludwigshafen

Ursprünglich hatten die Arbeiten das Ziel, Koksine mit Eisenkontakten herzustellen. Eisenkontakte, die Temperaturen über 300°C erfordern, können in Röhrenöfen nicht gefahren werden. Im Gebiet von 300-350°C besteht immer die Gefahr der Zersetzung.

Es wurde das Gaskühlerverfahren entwickelt. Bei dem man, mit viel kleinerer Kühlfläche als beim Röhrenofen auskommt, weil die Reaktionswärme durch einen Abhitzekegel ausserhalb des Reaktionsraumes abgeführt wird, bei dem mit einem Temperaturgefälle bis zu 50° gearbeitet werden kann, während im Röhrenofen nur wenige Grade zulässig sind. Bei Reaktionsoperatoren ab 1100°C werden im flüssigen Anfall 2/3 bis 3/4 Koksine erhalten. Nach der Sauerstoffentfernung mit Tonerde sind O₂ Gehalte von 84 bis 85% erhalten. viel Ösefine und ist nach einer Gleichzeit Raffination und Zusatz von 1% Naphthalin als Stabilisator lagert ständig und in den Testen ein. 5% des Anfalls besteht aus Dieselöl. 10% enthält etwa 1-2% Sauerstoff und was die

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

Bei Versuchen in einer 80 bis 10 cm Durchmesser, die sonst zufriedenstellend lief, stellte sich heraus, daß beim Übergang von den relativ engen Umwälzleitungen in den weiten Kontaktraum leicht störende Gaswirbelbildung auftritt, wenn dieser Übergang mit einer Richtungsänderung des Gasweges zusammenfällt. Bei Neukonstruktionen wäre diesem Umstand Rechnung zu tragen.

Für das Gasumwälverfahren werden sehr feine Niederschlagskontakte verwendet. Fallungskontakte haben sich wegen ihrer Zerreiblichkeit nicht bewährt.

Als das Problem der Mittelölherstellung auftrat, wurde zur Schaumfahrweise übergegangen. Mit einem Glasrohr aus Carborundum Eisen als Kontakt, der in Öl nachverschleift wird, wird bei 140 - 250° mit guter Leistung ein besseres Mittelöl erhalten als beim Gasumwälverfahren. Es wird auf möglichst olefinreiches Produkt gearbeitet. Das Dieselöl hat Cetenzahl 60 - 70.

Die Schaumfahrweise hat den Vorteil, nur sehr wenig Verwesung zu geben. Sie beträgt 3 - 8 % je nach Fahrtemperatur, wobei über 18 - 20 % beim Gasumwälverfahren.

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

Bei der Schaumfahrweise wurden, z.B. erhalten:

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

Für das Gesamtverfahren sind folgende Zahlen kennzeichnend.

Reaktionstemperatur 325°
 Leistung 0,8 kg Prod./Liter Kat./Tag
 Umsatz 91,5 % in zwei Stufen
 Ausbeute Gesamtprodukt je m^3 Idealgas 160 g
 davon sind 70 % = 112 g flüchtig, davon 7 % Alkohole, sauren,
 15 % Ester, 20 % Kohlenwasserstoffe
 48 % Benzinfraktion
 30 % = 48 g gasförmig, davon 8 % Äthyl-,
 9 % Propyl-,
 1 % Isopropyl-,
 18 % Butyl-,
 2 % Pentyl-,
 100 %

Vom O_2 sind 60-65 % in der Einzelstadium Polymerisation beträgt die Ausbeute 142 g statt 112 g. Die 48 % Benzinfraktion durch Tonerde-Reffination saurefrei weiterverarbeitet werden. Die Ausbeute geht dabei von 48 auf 45 zurück.

Für die Schmelzverfahren sind Mittelöl wurde folgende Zahlen genannt:

Reaktionstemperatur 240-250°
 Leistung 0,2 kg/Liter Schmelzvol./Tag
 Umsatz 90 % (in 3 Stufen)
 Ausbeute kg/ m^3 Idealgas 170 g flüchtige und feste Produkte
 Davon sind 4-5 % Alkohole in Produktwasser.

Der Gasfall besteht aus

30 % aus Benzol
 30 % Mittelöl
 40 % Paraffin

Hieraus kommen noch

4 % Gasöl
 3 % Verflüchtigung.

Wird mit der Schaumfahrwaise auf Benzol gefahren, so ist, um eine hohe O.Z. zu erreichen, eine Reaktions Temperatur von 110° oder etwas tiefer erforderlich. Die Ausbeute ist dann 150 g.

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

	Schaumfahrwaise Dampfphase	Gasweilverfahren Gasphase
Reakt.-Temp.	250°	100°
Kontakt	Michael Eisen-Sinter- kontakt	Merseburg Glasrohr- kontakt in Me. reflektiert
Alkohole	maximal bei 150°	max. 16 % in einer Frak- tion
in der sch- mittel-Fraktion	nicht über 12 %	26 bis 28 %
C_8 bis C_{18}		
Olefine in	60 - 65 %	40 - 50 %
C_8 bis C_{18}		

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

Dr. Wenzel teilt mit, daß Leuna neuerdings von der Carl Chemie ein Produkt erhalten hat, das 80 % Olefine in der C_8 bis C_{18} - Fraktion aufweist.

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

in Fraktion	$220 - 250^{\circ}$	$250 - 300^{\circ}$	$300 - 350^{\circ}$
Alkohole	23 %	21 %	15 %
Olefine	36 %	30 %	27 %

II. Ölkreislaufverfahren

Dr. Daftschmitt, Osnabr.

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

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

Bei 240° am Ofeneingang und 190° am Ofenausgang war bei 50 % Umsatz in einer Stufe über beide Stufen je Normal m³ Gas 150 g Primärprodukt (flüssig + Gasöl) folgender Zusammensetzung erhalten:

- 40 % Primärbenzin O.Z. 62 - 68, O.Z. + 0,1 Flei 85
2 % Sauerstoffgehalt, entfernbar durch Wasserwäsche
- 20 % Mittelöl Octanzahl 78
- 20 % Hartparaffin Schmelzpunkt 95°
- 15 % Gasol (ohne O₂) mit 85 % Olefinen
- 5 % Alkohole mit 25 % Methanol
50 % Ethanol
25 % höheren Alkoholen, Acetaldehyd, Aceton etc

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

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

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

Bei einem CO/H_2 -Verhältnis 1 : 1, 180 at und 280 - 290° wurden bei 28 - 30% Umsatz im Gesamtflüssiganfall 46,5% Alkohole erhalten und zwar

8,5 %	Methanol
21 %	Ethanol
10 %	Propanol
6,5 %	C_4 bis C_{11} - Alkohole
2,5 %	C_{12} bis C_{20} - Alkohole

Die 33,5% Kohlenwasserstoffe enthielten

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

Von den 18% Fettsäuren waren

11 %	wasserlöslich
5 %	C_4 bis C_{11}
2 %	C_{12} bis C_{20}

Die Alkohole im Anfall verschwinden

- bei hohem Umsatz
- bei C-Abscheidung am Kontakt

III. Paraffinsynthese

Dr. Scheuermann, Ammoniaklaboratorium, Opatowitz.

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

Das CO/H_2 -Verhältnis war dabei 1:2, der Druck 12 at.

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

Bei einer Stufe werden 70 - 75% Produkt je Kubik Liter erhalten bestehend aus:

10 %	Paraffin
15 %	Mittelöl
15 %	Benzin mit 3-5% Alkoholen und 5-10% Ungeantigten

Die berechnete Ausbeute (auf 100 % Umsatz) beträgt 130 bis 140 g je Nm³.

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

IV. Paraffin- und Synol-Synthese

Dr. Fenzel, Merseburg.

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

Man ging deshalb dazu über, auf Spektalprodukte hinarbeiten.

1.) Hartparaffin.

Es wurde ein Kobalt-, Aluminiumoxyd-, Zinkoxyd-Kontakt entwickelt, der bei 180 - 185° und 10 atm im Röhrenofen in einer Stufe 140 g Produkt je Nm³-Synthesegas liefert, das 70 % Hartparaffin vom Schmelzpunkt 95° enthält.

3.) Alkohole.

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

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

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

Die Geradkettigkeit der Alkohole und Olefine beträgt 80-95 %.

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

Im einzelnen ergeben sich für die beiden Fahrweisen folgende Zahlen:

	Bl + Dieselöl	Alkohol (Synol)		
	3 Stufen	4 Stufen		
CO ₂ -Absorption	2 mal	3 mal		
Gas-Belastung	1 : 250	1 : 150		
Leistung t/fl. Prod./m ³ /Tg.	0,92	0,85		
Temperatur °C	220 - 245	170 - 220		
g fl. Prod. je m ³ Idealgas	140	160		
g Gesöl je m ³ Idealgas	14	16		
g Gesamt/m ³ Idealgas	154	176		
g Idealausbeute über Methanbilanz errechnet	161	170		
% Vergasung vom ang. Gas	8	8		
Produktzusammensetzung	%	Alkohole	%	Alkohole
	bis 200	64 - 40	5 - 10	44 - 30
	200 bis 300	18 - 30	3 - 5	18 - 26
	300 bis 400	6 - 15	2 - 5	15 - 20
	über 400	12 - 15	2 - 5	23 - 37

Das Verfahren kann im Rohrelektrolyse-Heizsystem, der großtechnisch erprobt und gut bewährt ist, eingesetzt werden. Man hat den Vorteil des ruhenden Kontaktes und keiner bewegten Teile an der Apparatur.

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

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

Um hohe Alkoholausbeuten zu erziehlen, ist wesentlich,

- 1) niedrige Temperatur und Verhältnisse überauswecken des Kontaktes mit Wasserstoff.
- 2) kleiner Umsatz (die Alkohole werden bei höherer Temperatur wieder zerstört),
- 3) kurze Kontaktberührungszeit. (Die Alkohole werden über Eisenkontakt zerstört. Man wird daher technisch nicht über 2.3 Kontaktsschicht gehen.)

Die CO_2 -Wäsche zwischen den einzelnen Stufen wird mit Brauchwasser ausgeführt, wobei der CO_2 -Gehalt des Gases von 12 auf 3% zurückgeht. Aus der ausgewaschenen Kohlensäure kann ebenfalls mit A-Kohle noch leichtsiedende Produktanteile zurückgewonnen.

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

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

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

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

Abschließend wurde noch die Patentlage kurz besprochen.

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

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

Die Tabelle wird deshalb den Buchbearbeitern zur Berichtigung zugeleitet.

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

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

1. Tabelle

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

Hochdruckversuche Ludwig-Glaser

Michael

Fahrweise	Benzin	Synol	Dieselloil	Benzin	Synol
Druck	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü
CO + H ₂	1 : 1,2	1 : 0,7	1 : 0,5	1 : 0,5	1 : 0,7
temperatur °C	325	195	240-250	300-310	210
Verfahren	Gasumwälzung			Schaukfahrweise	
Kontakt	Eisensinter	Synol-Kontakt 3-5 mm	Eisensinterkontakt re- duziert und geschleift	Synol-Kontakt, Feil	
Zahl der Stufen	2	4	3	3	4
CO ₂ -Flüsse	1 x	3 x	2 x	2 x	3 x
% Umsatz	91-92	90	ca. 90	ca. 90	90
Primärprodukt je m ³ CO + H ₂					
flüssig	112	160	170	170	165
g C ₃ O ₄ (% Olefine)	35 (80%)	15	5	5	10
g O ₂ (% Olefine)	13				
g C ₁	35	40	10	10	
Gasol + flüssig ber.					
flüssig-Produkt bis 200° (% Alkohole)	78 (50%)				
% 200-300°					
% 300-350°	20		20	20	
% 350-400°					
% über 400°		2		30	
Leistung kg/Liter-Raum/Tage	0,8	0,5	0,2	0,1	0,15
Gas-Durchsatz m ³ Gas/m ² Kat./Std.	1 : 250	1 : 120	1 : 100	1 : 70	1 : 100

4. Juli 1941 Mi./Fr.

Oppau		Merseburg		Anschlauer Op.	
Duftschmidt		Fenzel		Schweitzer	
KV-Synthese	Alkohol Sy	Bi+Diesel	1 Synol	Paraffin	Olefin
25 atü	180 atü	19-25 atü	19-25 atü	12 atü	12 atü
1 : 0,82	1 : 0,82	1 : 0,72	1 : 0,72	1 : 2	1 : 2
240-290	235-280	220-245	190-220	195-215	200
Ölkreislauf		Gasphase		Gasphase	
Eisen-schmelzkontakt	Eisen-schmelzkontakt	Eisenschmelzkontakt		akt. FeCaK Phosphor- kontakt	Eisen-schmelzkontakt
2	3-4	3	4	1 (Labor- aufbau)	1 (Labor)
keine	2 bis 3 x	2 x	3 x	techn. je	techn. je
87	ca. 90	90 bis 95	90 bis 95	48 (1 Stufe)	60 (1 Stufe)
128	ca. 140	140	160	25	60
22	ca. 50 (45%)	14 (75%)	16 (75%)	-	-
			ca. 4 (100%)		
				ca. 10	ca. 15
		181 g	190 g	ca. 170 g	ca. 170 g
19 (8%)	? (ca. 45%)	64-40 (5-10%)	44 (38%)	15 (-)	30 (1% Öl-Öl)
12 (ca. 2-3%)	? " (ca. 45%)	10-30 (3-8%)	18 (56%)	15	15 (75% Öl-Öl + 25% Alk.)
29	? "	6-15 (2-5%)	15 (50-60%)	70 (max.)	35 (ca. 10% Öl- + ca. 10% Alk.)
				12-15 (2-5%)	23 (37%)
0,72	ca. 0,8	0,92	0,64	0,35-0,45	0,7
		1 : 250	1 : 250	1 : 250 bis 240	1 : 40