

Aktennotiz

Bericht über die Referate zur Mineralölbesprechung in Berlin
am 16.7.1942

Anwesend die Herren:

Dir. Dr. Pier	Ludwigshafen	Dr. Simmler	} Oppau
Dir. Dr. Müller-Cunradi	"	Dr. Baumeister	
Dr. Heintzeler	"	Dr. Werner	
Dr. Michael	} Hochdruckver- suche Lu	Dr. Klein	} Sparte I
Dr. Simon		Dr. Hartmann	
Dr. Christmann		Dir. Dr. Bütefisch	} Leuna
Dr. Becker		Dir. Dr. Giesen	
Dr. Free		Dir. Dr. Herold	
Dr. Jäckh	} Oppau	Dr. Langheinrich	} Berlin
Dir. Dr. Goldberg zeitw.		Dr. Wenzel	
Dr. Wietzel		Dir. Dr. Fischer	} Preßburg
Dr. Häuber		Dir. Dr. Willig	
Dr. Duftschmid		Dir. Conzen	Wien

1. Dr. Michael: Die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach der Schaum-
fahrweise

Die Schaumfahrweise ist nach Ansicht des Referenten derjenigen mit Kühlungseinbauten überlegen, weil der eigentliche Kontaktraum 100%ig ausgenutzt werden kann und keinen Raum für die Einbauten verliert.

Gasverteilung

Es wird für die Schaumfahrweise jetzt nur die Gasverteilung durch einen Schaumstein von 0,1 mm Porenweite vorgenommen. Es stehen Gasblasen von 3 - 5 μ . Die Porenweite ist wichtig, ebenso wie die Bläschengröße. Bei zu feinen Bläschen trennt sich das Gas nicht mehr vorschriftsmäßig von dem Öl. Der Ofen ist zu stark mit Gas gefüllt und die Leistung des Ofens geht zurück. Einen Überblick über das Verfahren gibt die beigegefügte Skizze.

Apparatur

In einem stehenden Ofen wird durch einen Schaumstein das Gas in feiner Verteilung durchgedrückt. Das darin stehende Produkt geht mit dem Gas gemeinsam in einen Entgasungstopf. Darunter befindet sich ein Kühler, der den Kreislauf um etwa 5° herunter kühlt. Mit einer Pumpe wird das Öl wieder zurückbefördert. Ein kleiner Teil des Kreislaufes, der der Produktion entspricht, wird abfiltriert und abgezogen. Zur Abdichtung der Pumpen-Stopfbüchsen wird ein Spülölkreislauf von dem Umwälzgas abgezweigt.

Das nichtungesetzte Gas wird am Ende des Entgasungstopfes abgezogen, geht über zwei Kühler und Abscheider (120° und 20°) und dann je nach Bedarf durch eine Kohlensäurewäsche (druckwasserbetrieben), dann durch einen Kieselgelturm und durch eine Tiefkühlung zur Abscheidung der Produkte. Wenn man die Kohlensäure, welche bis 30 % in Abgas betragen kann, auswäscht, so kann man bis zu 95%igen Umsatz des Gases gelangen, unter der Voraussetzung, daß wenig Inerte in dem Ausgangsgas vorhanden waren.

Die ursprünglich befürchtete Schleifwirkung des Kontaktes besteht nicht. Nach 100 Tagen war in Pumpen, Stopfbüchsen und dergl. nichts festzustellen.

3043-30/4.02
1st Oct

Apparategröße

Die größte benutzte Einheit ist ein 1,5 cbm-Ofen, der als längste Laufzeit 120 Tage aufwies und zwischendurch nur dreimal aus betriebsfremden Gründen unterbrochen wurde.

Erreichte Leistung

In diesem großen Ofen wurde eine Leistung von 0,35 erreicht, was für eine Produktion von 80 to einen Sumpfraum von 50 cbm ergibt. In kleinen 10 l-Öfen wurden schon Leistungen von 0,5 und 0,6 erzielt. Sie konnten im Großen noch nicht erzielt werden, weil die dafür speziell nötigen Schaumsteine noch nicht beizubringen waren.

Synthesebedingungen

Es wird immer noch mit 20 atü und 250 - 280° Synthesetemperatur gefahren. Über 280° läßt sich mit dem eigenen Öl nicht mehr fahren, da der Dampfdruck zu groß ist und der Ofen sich entleert. Es müßte dann Fremddöl zugespeist werden. Verhältnis CO : H₂ ist wie 5 : 4.

Produktion

Man ist im kleinen Ofen bis auf 40 % Paraffin gekommen, im großen allerdings nur bis auf 20, wenn man die Synthese vom Paraffin anstrebt. Im Durchschnitt enthält das Reaktionsprodukt folgende Nicht-Kohlenwasserstoffe.

Alkohole	10 %
Aldehyde u. Ketone	5 %
Ester	3 - 4 %
Säuren	1 %
Alkohole im Produktwasser	5 %

Anhand des Schaubildes werden die aus 1000 Nm³ CO + H₂ (5 : 4) sich ergebenden Reaktionsprodukt gezeigt.

Es ergeben sich:

240 m ³ CO ₂
44 kg H ₂ O
10 kg Vergasung
18 kg Gasöl
9 kg Alkohole im Wasser
77 kg Benzin (bis 2000)
47 kg Mittelöl 260x-3500
31 kg Paraffin über 3500
182 kg Produkte

in Sonderkreislauf

1 kg Sperröl
3 kg Sumpf

Im Großversuch soll mehr Mittelöl erzielt werden können. Die C₃-Kohlenwasserstoffe sollen zu 70 % geradkettig sein.

Sauerstoff- und Olefin-Gehalt der Produkte

	Sauerstoff-Gehalt	Olefin-Gehalt
C ₃ -C ₄ -Kohlenwasserstoff	-	-
Benzin	3 - 5 %	80 %
Mittelöl	2 %	70 %
Paraffin	1 - 2 %	60 - 53 %

Sulfierbares im Mittelölbereich soll 40 % sein? Das Produkt soll

x Vermutlich gemeint 200 - 350c

bereits schon im Tonnenmaßstab an das Hauptlaboratorium geliefert werden. In dem Paraffinanteil sind zahlreiche Ketogruppen vorhanden. Durch Hydrieren geht das unansehnliche dunkel gefärbte Produkt in ein Paraffin der gleichen Qualität, wie es der Fischer-Gatsch ist, über.

Kontakt

Es wird nach wie vor aus Kohlenwasserstoff erhaltlicher feines Eisen angewandt, das reduziert wird. Die Lebensdauer ist stark abhängig von dem Schwefelgehalt des Gases. Die Aktivität ist im Kleinversuch in 10 Minuten um 40 % heruntergegangen. Dr. Michael glaubt, daß der Kontakt mindestens eine Lebenszeit von 74 - 72 Jahr hat. Ist die Aktivität durch Schwefel beeinträchtigt, so kann der Kontakt durch Rösten an der Luft, Reduzieren und Mahlen wieder zur ursprünglichen Aktivität gebracht werden.

Verarbeitung der Olefine

Fractionen des Ausgangsmaterials	Teile	Nach der Wasserabspaltung durch Destill.	Entstandene Alkohole	Restöl als Benzin
50 - 100°	21	21	13 kg C6-C7 4 kg C20	6 kg mit Ozanzahl 65, dehydratisiert mit 0,4 % Sulfat 75
100 - 150°	16	15	9 kg C8-C11 3 kg C20	

Schmieröl

Ausgangsmaterial: Mittelöl 200 - 350°
Menge : 30 kg ergeben 11 kg Schmieröl, V.J. 85,
(Stockpunkt unbekannt) 4 kg Heizöl
15 kg Benzin

Sulfonate

Mit Schwefelsäure konnten aus 30 kg 18 kg Sulfonate erhalten werden. (60%ige Ausbeute). Das Restöl hat als Dieselöl eine Cetan-Zahl von 50, während das Ausgangsmaterial 70 hatte.

Lederöl

Auch hierfür ist das Mittelöl brauchbar.

Fettsäure

Nach dem Verfahren von Dr. Renne lassen sich Fettsäuren aus den Olefinen mit 40 % Ausbeute erzielen.

Krackung

Der Paraffinanteil kann nach der Hydrierung leicht bei 400° gekrackt werden. Es entstehen 70 % Mittelöl mit 70 % Olefin-Gehalt
20 % Benzin
10 % Gas

Der hohe Gehalt an Polymeren ist offenbar durch die Art der Cracking im Hauptlabor. bedingt.

Alkohole

Die im Produkt enthaltenen Alkohole C₈ - C₁₁ wurden mit Adipinsäure verestert und ein Stockpunkt des Öles von -40° gefunden.

Primärbenzin

Das Benzin hat eine geringere Oktanzahl als das Öl der Michael-Fahrweise I. (Gasphasefahrweise). Das Rohbenzin hat eine Oktanzahl von 65 - 68, (Alles nach der Research-Methode bestimmt) bei einem Produkt, das bei 250° synthetisiert wurde. Über Tonerde dehydratisiert, steigt sie auf 70. Bei 280° Synthesetemperatur hat das über Tonerde raffinierte Produkt 76 Oktanzahl.

2. Dr. Durtschmid. Ölumlaufl-Verfahren

Das Verfahren ist praktisch das gleiche wie bei dem Michael-Schaum-Verfahren, nur Gas mit festangeordnetem Kontakt gearbeitet wird und deshalb keine Trennung vom Kontakt vorgenommen zu werden braucht.

Maximaler Ofeninhalte:	bis jetzt 1,5 cbm
optimale Leistung :	0,72 kg/Tag und ltr. Kontakt
Umsatz :	in zwei Stufen 87 %
Ölumlaufl :	wesentlich weniger als Michael
CO ₂ -Bildung :	ganz vorwiegend gegenüber der Wasserbildung
Produktzusammensetzung:	150 g Gesamtprodukt, davon
	40 % Benzin
	20 % Gasöl
	20 % Hartparaffin
	15 % Gasöl
	15 % Alkohole

(Vermutlich sind 10 % davon im Produktwasser, deshalb auf Flüssiganfall bezogen Summe 110 %)

In einzelnen wird erhalten:

	C-Zahl	% Gew. von 150 g	% Öl.
	C ₃	5,5 %	75 - 80 %
	C ₄	11,4 %	75 - 80 %
20 - 500	C ₅	16,8 %	60 - 75 %
50 - 750	C ₆	22,2 %	50 - 70 %
75 - 1000	C ₇	27,7 %	50 - 60 %
100 - 1250	C ₈	33,1 %	50 - 55 %
125 - 1500	C ₉	38,6 %	50 - 55 %
150 - 1750	C ₁₀	44,0 %	40 - 50 %
175 - 2000	C ₁₁	49,5 %	35 - 40 %
200 - 2250		55,0 %	35 - 40 %
225 - 2500		60,5 %	
250 - 2750		66,0 %	
275 - 3000		71,5 %	
3000		77,0 %	
Hartparaffin		11,4 %	
Alkohole		20 %	
		5,7 %	

Elefine: 50 % verzweigt
50 % geradkettig

3. Dr. Wietzel: Arbeitsweise des Ammoniaklabors.

Es wurde in Richtung auf Paraffin-Synthese und Synol gearbeitet. Bezüglich des letzteren konnten die Ergebnisse von Leuna voll bestätigt werden. Die Paraffinsynthese verläuft mit derselben Gasbelastung wie bei der Fischer-Synthese und ergibt bis jetzt mit 55-70 % über 320° Siedendem als Maximum. Für eine Olefin-Herstellung wird ein Eisenschmelzkontakt empfohlen, der 70 % Olefine macht, während ein Eisenfällungskontakt im Durchschnitt 50 % Alkohole liefert. In letzter Zeit haben sich Anhaltspunkte dafür ergeben, daß man durch den Kontakt die Fraktionsbreite gewünschter Fraktionen beeinflussen kann.

Oppau arbeitet im halbertechnischen Maßstab.

Diskussion

Dr. Wietzel: Die hydrierten Olefine der Synol-Synthese wurden nach der Methode von Leithe als nicht völlig geradkettig gefunden, immerhin noch mehr als die der Olefin-Fahrweise, die nur zu 70 % geradkettig gefunden wurde. Dies scheint nicht mit der Geradkettigkeit der Synol-Alkohole übereinzustimmen.

Die Erörterung ergab, daß die Methode vielleicht noch einer Nachprüfung bedarf, da an der Geradkettigkeit der Alkohole und mit hoher Wahrscheinlichkeit der daraus entstandenen Olefine nicht zu zweifeln ist.

Dir. Dr. Pier bemerkt, daß die Temperatur in der Sumpf-Fahrweise 50° höher liegen als in Gasphase. Er regt eine vergleichende Zusammenstellung aller Verfahren an, was Dr. Bütetisch nachdrücklich unterstrich, um einen bewußten Einsatz für einen gewünschten Verwendungszweck zu ermöglichen.

Dir. Dr. Müller-Cunradi stellte fest, man sei an einer eigenen Synthese-Anlage für Paraffin in Oppau nicht aus Entschlußlosigkeit vorbeigegangen, sondern weil man das Produkt von den Fischer-Synthesen billiger erhalte als man es selbst machen könnte.

Dr. Ringer weist auf die Pläne hin, in Rumänien Paraffin herzustellen und nach Deutschland einzuführen. Das Produkt hat jedoch einen Gestehpreis von etwa RM -.80.

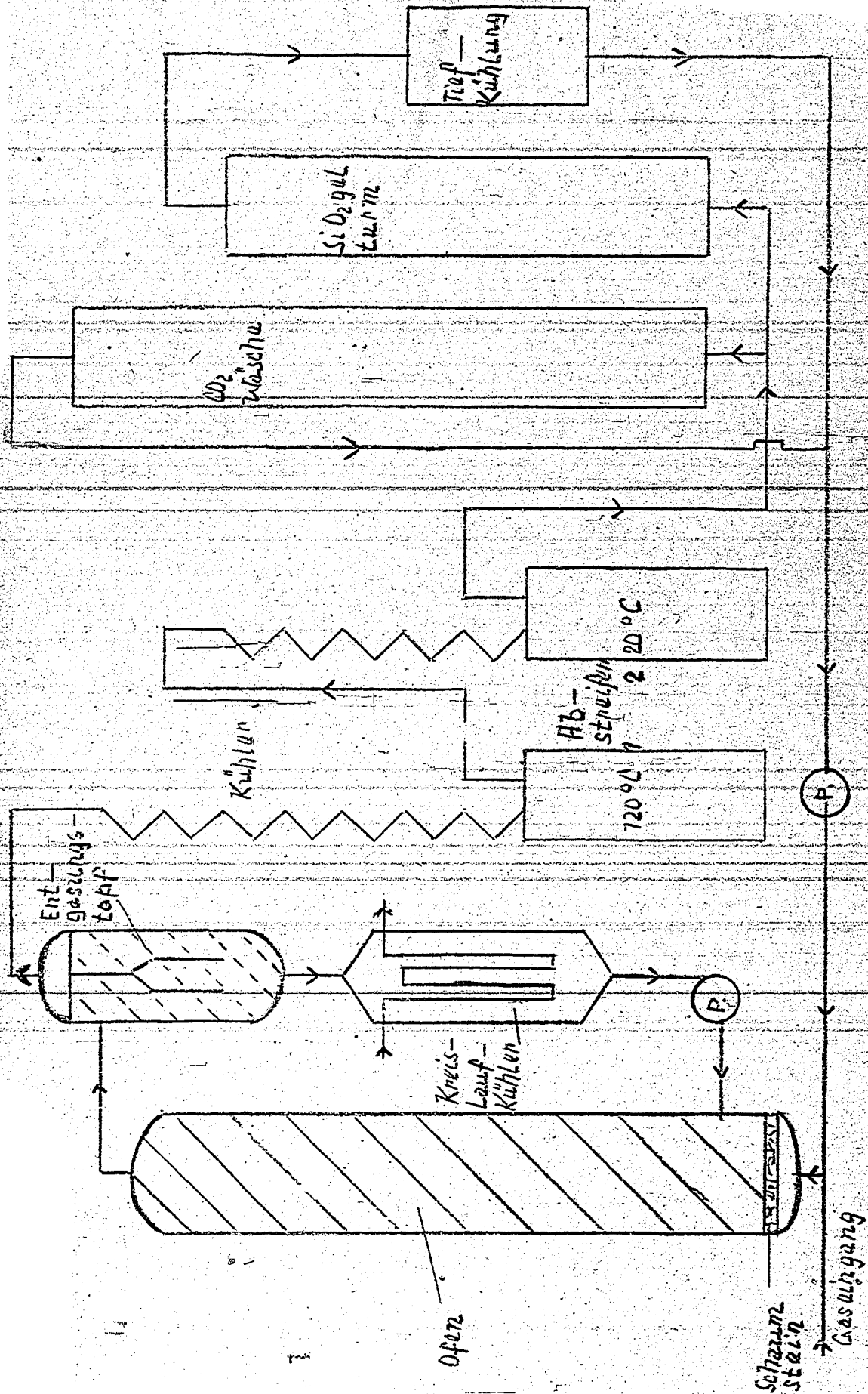
Abschließend wurde von Dr. Müller-Cunradi festgestellt, daß bei einem Paraffinpreis von RM -.50 dieses Ausgangsmaterial für die Oxydation zu teuer sei, falls wieder Friedensverhältnisse vorliegen.

© Herrn Dir. Dr. Herold

A.W.P. 2 x

Herrn Dr. Wintzer/Dr. Breywisch/Dr. Reisinger

Herrn Dr. Wenzel



Schemaz des Schmelzphaseverfahrens

Dr. Michael 16.7.42

Referat über Kohlenwasserstoffsynthese, besonders zur Herstellung von
Olefinen und deren Verwendung

Es war im vorigen Jahre bereits über die Lenkung der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion bei mittleren Drucken und Eisenkatalysatoren berichtet worden, die bei niedrigen Temperaturen, geringer Gasbelastung und geringen Umsätzen pro Katalysatoreinheit zu stark alkoholhaltigen Produkten führt und erst bei höheren Temperaturen, stärkerer Gasbelastung und höheren Umsätzen vorwiegend kohlenwasserstoffhaltige Körper erzeugt. In einer Versuchsanlage mit 4 Kontaktöfen (je 750 l) konnte Leuna die im Kleinen gefundenen Synol-Erfahrungen bestätigen. Nach einer kurzen Skizzierung der technischen Herstellungsdaten für die Olefin- (Benzin-, Dieselöl-) Fahrweise wird in einem Schaubild ein Überblick über die bei der Synol- und Olefin-Fahrweise anfallenden Produkte gegeben. Ein weiteres Schaubild zeigt die wichtigsten Einsatzmöglichkeiten der Olefine für Polymerisation zu Schmierölen, zu Polymerbenzin, Alkylat-Herstellung, Sulfieren zu Waschmitteln und Oxieren zu Aldehyden bzw. Alkoholen. Dabei können die niederen Olefine vor der Oxierung durch Polymerisation vergrößert werden.

Die interessanteste Verarbeitungsmöglichkeit der Olefine ist die Oxo-Reaktion, die von der Ruhrchemie gefunden und in Leuna zu einem kontinuierlichen Verfahren zur Erzeugung von Alkoholen fertig ausgearbeitet wurde. Beim Studium der Oxo-Reaktion ergab sich, daß durch die Anwesenheit von Kobaltcarbonyl eine teilweise Wanderung der Doppelbindungen einsetzt und die Oxierung dann von den Olefinen mit verlagerten Doppelbindung ausgeht. Schwächer als Kobaltcarbonyl wirkt Eisencarbonyl. Während so die Oxo-Reaktion zu Gemischen von geradkettigen mit α -alkylverzweigten Alkoholen führt, sind die Synol-Alkohole völlig geradkettig. Damit treten neben den verzweigten Isobutyl-Alkohol der α -methylverzweigte Oxo-Alkohol und der geradkettige Synol-Alkohol als neue Typen. Durch verschiedenartige Kombination von Oxo-Verfahren mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese einmal auf Synol gefahren (Oxierung des olefinischen Restöles) oder auf Olefin betrieben, ergeben sich außerdem noch verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Gemischen und Synol- und Oxo-Alkoholen. (5 Abbildungen).