

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
AN.38/43 b

Leuna Werke, den 21. 4. 1943
Dr. Brey./Mu.

Aktennotiz

über eine Besprechung in Oppau, betr. Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Paraffin-, Olefin- und Alkoholsynthese aus CO und H₂, am 29. und 30.3.43

Anwesende Oppau: Dr. Wietzel zeitweise
 Dr. Scheuermann } 2 *Stellen*
 Dr. Kotzschmar
 Dr. Kärtkemeier
 Dipl. Ing. Miserta zeitweise
Leuna: Dir. Dr. Herold zeitweise
 Dr. Wenzel
 Dr. Gemassmer
 Dr. Breywisch

Bag
3/043

Tal
30

Es wurden zunächst die Oppauer Versuchsanlagen besichtigt. Die Kontaktversuche werden in 100-cm³-Öfen durchgeführt, die sich von den in Leuna verwendeten nicht wesentlich unterscheiden. In vier hintereinandergeschalteten 1-ltr.-Öfen werden Stufenversuche durchgeführt. Außerdem ist eine halbtechnische Anlage vorhanden, bei der die Synthese in einem 600 ltr.-Röhrenofen ausgeführt wird. Die laboratoriumsmäßige Aufarbeitung gleicht ebenfalls den in Leuna verwendeten Methoden weitgehend.

Herr Dr. Scheuermann berichtete dann über die in Oppau mit Kobaltkontakten durchgeführten Versuche, die ein Bild über die Herstellbarkeit von Primärolefin an Kobaltkontakten geben sollten. Sie werden bei 12 atü mit einer Belastung von 1 ltr. Gas/g Kobalt durchgeführt. Die Kontraktion beträgt bei einer Gaszusammensetzung H₂ : CO = 2 : 1 80 % bei H₂ : CO = 1 : 1 65 % in einer Stufe. Bei dem Verhältnis 2 : 1 werden 6 % Olefine und 10 % Alkohole und bei 1 : 1 20 - 28 % Olefine und 20 % Alkohole in der Waschlfraktion (250 - 320°) erhalten. Besonders wurde noch die Geradkettigkeit der erzeugten Kohlenwasserstoffe verfolgt; sie beträgt bei 1 : 1 85 % bei 2 : 1 dagegen 95 %.

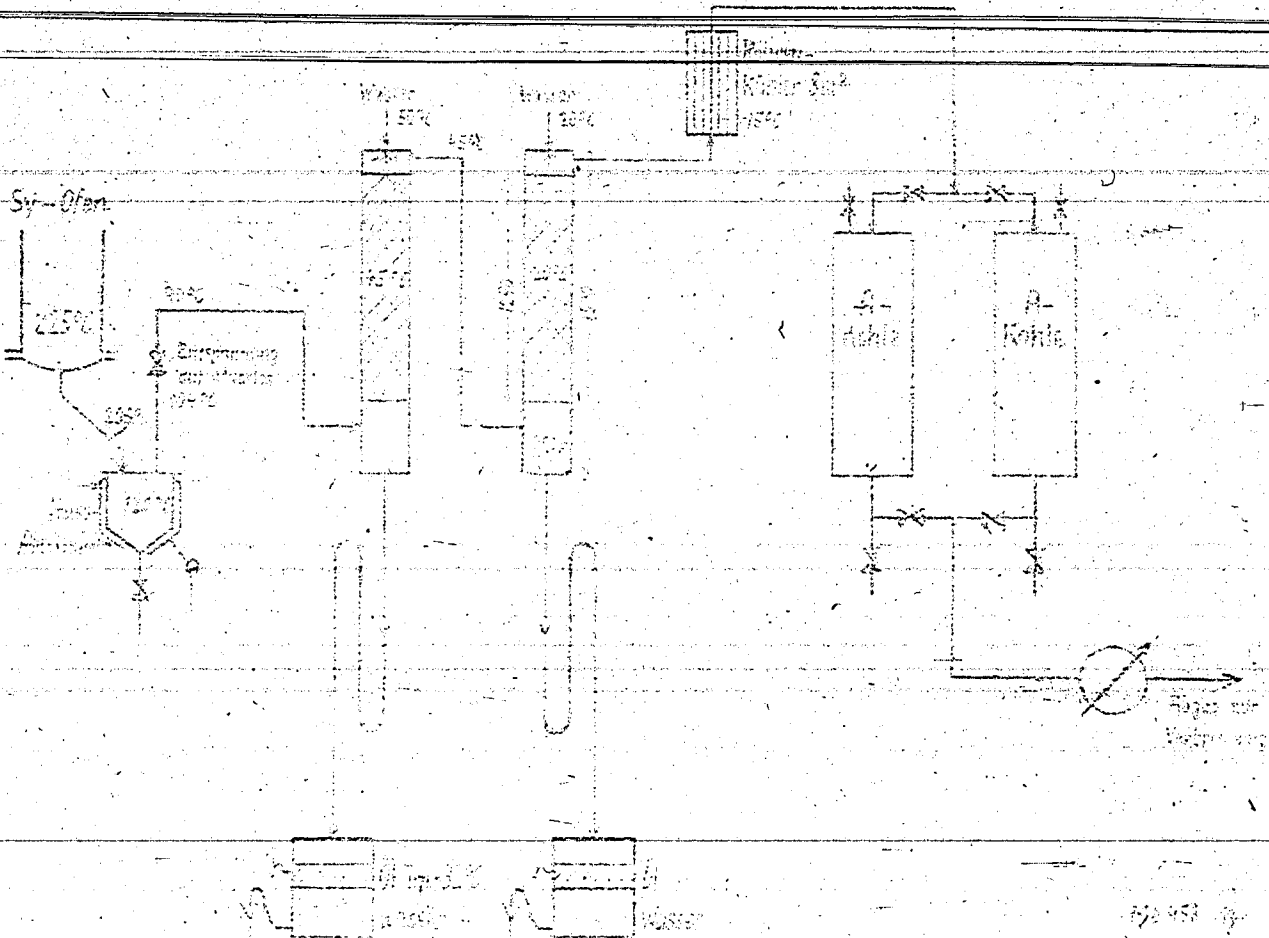
Eines der Hauptziele des Oppauer Arbeitskreises ist die Darstellung von Paraffin an Eisenkontakt. Die dazu verwandten Kontakte sind Trägerkontakte mit Cu-Zusatz, deren Herstellung weiter unten beschrieben wird. Es entstehen bei einem Umsatz von 1 : 120, der über vier Stufen gedacht ist, entsprechend 30 - 35 % CO-Umsatz in jeder Stufe, Produkte etwa folgender Zusammensetzung:

-195°	15 %	
-320°	20 %	
-450°	20 %	Schmp. 44 - 45°
>450°	45 %	" 98 - 101°

Im Syntheseprodukt sind demnach 65 % Paraffine über 320° vorhanden. Der Umsatz entspricht dem der Fischer-Synthese und liegt unter dem der Leunaer Synthesynthese, der 1 : 150 beträgt. Der Kontakt setzt ähnlich wie die Leunaer Eisenkontakte 50 - 60 % des Gases zu CO₂ und 40 % zu Wasser um. Wir teilten Herrn Dr. Scheuermann mit, daß nach unseren Versuchen die Kohlensäure sekundär durch Konvertierung gebildet wird und daß sich der Prozentsatz an gebildeter Kohlensäure auf 5 - 10 % zurückdrängen läßt, wenn man z.B. durch genügend schnelle Kreislaufführung des Synthesegases dafür sorgt, daß der Partialdruck des Wasserdampfes im Kontakt gering bleibt. Die Synthesetemperatur beträgt 220 - 240°.

Herr Dr. Kärtkemeier berichtete über einen oben schon kurz erwähnten Versuch, bei dem das Synthesegas in vier Stufen umgesetzt wird. Es werden vier 1-ltr.-Öfen verwandt, deren Temp. durch elektrisch vorgeheiztes umgewälztes Öl konstant gehalten wird. Die Länge der Kontaktschicht beträgt 4,5m, die Rohrweite 15 mm. Zwischen je zwei Stufen wird das Gas in zwei Stufen auf Zimmertemperatur gekühlt, getrocknet und durch Azeton-CO₂-Schnee tiefgekühlt. Die Kohlensäure bleibt im Gas. In der ersten Stufe wird ein Umsatz von 30 - 35 % CO erzielt, in allen folgenden 20 - 25 %. Die Temperaturen liegen in allen Stufen etwa gleich hoch (230°). Die Gesamtkontraktion beträgt 50 - 50%; trotz der fortschreitenden Verdünnung des Gases bleibt die prozentuale Ausbeute an Paraffin in allen Stufen etwa gleich. Das Synthesegas enthält CO und H₂ im Verhältnis 1 : 1 und 2 % Inerte (N₂ + CH₄). Der Paraffingehalt soll sich auch dann nicht wesentlich verringern, wenn man auf ein Synthesegas mit mehr H₂ übergeht. Verschiedene Einzelheiten konnten noch nicht angegeben werden, da der Versuch erst kurze Zeit läuft.

Dr. Kärtkemeier's Versuchsanlage beim CO₂-Öfen in Göttingen - Skizze v. Dr. K. H. H.



Die halbtechnische Versuchsanlage (s. Skizze) besteht aus einem 600-ltr.-Röhrenofen, der mit Isobutylgas gefahren wird, da ein CO-reicheres Gas nicht zur Verfügung steht. Ein Teil des entstandenen Paraffins scheidet sich in einem Abscheider am Ofenausgang ab. Das Gas wird dann bei etwa 100° entspannt und geht durch zwei Raschig-türme, die durch Zahnräd-pumpen im Gegenstrom mit einem Wasserkreislauf berieselt werden. Darauf geht das Gas durch einen wasserge-

kühlten Röhrenkühler und durch einen A-Kohleturm und wird am Ausgang durch einen Drehkolbenmesser gemessen. Bei diesem Verfahren haben sich Schwierigkeiten in der Produktabscheidung ergeben. Es bilden sich Paraffinnebel, die durch die A-Kohle dringen und mit dem Abgas verloren gehen. Nach unseren Erfahrungen liegt das an der zu plötzlichen Abkühlung der Ofengase. Nach Angaben von Herrn Dr. Wenzel hat die Ruhrchemie lange Zeit mit den gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt. Das Problem ist dadurch gelöst worden, daß man die Gase sehr langsam abgekühlt hat. Wesentlich erleichtert würde die Abscheidung, wenn die Kühlung in den Druckteil der Anlage verlegt werden könnte.

Herr Dr. Scheuermann berichtete dann über die Herstellung und Reduktion der Eisen-Kupfer-Kontakte. Der Kontakt besteht aus $\text{Fe} : \text{Cu} = 4 : 1$ auf Kieselgur und enthält pro Tonne etwa 60 kg Cu. Es wird eine Type Kieselgur 4 S verwandt, die auf $500 - 500^\circ$ vorerhitzt wird. Es kann auch Tonerde verwandt werden. Auf Vorschlag von Herrn Dr. Herold will Herr Dr. Scheuermann Versuche mit einer Tonerde aus Moosbierbaum ansetzen. 4 kg dieser Tonerde sollen von Leuna aus geliefert werden. Die Herstellung des Kontakts wird im einzelnen folgendermaßen vorgenommen: In einem 3-cbm-Holzbottich, der mit einer Niederdruckheizschlange und einem langsam laufenden Rührer versehen ist, werden 80 kg des Nitratgemisches von Cu und Fe in 800 ltr. Wasser mit der Kieselgur zusammen vorgelegt. Darauf wird kalt mit 120 kg K_2CO_3 in 800 ltr. Wasser in 10 Minuten gefällt, in drei Stdn. auf 90° aufgeheizt und zehn Minuten auf $90 - 100^\circ$ gehalten. Dann wird unter weiterem Rühren mit Wasser auf drei cbm aufgefüllt. Nun läßt man über Nacht absetzen und hebert das Wasser ab. Darauf wird wieder soviel Wasser zugesetzt, daß die Konzentration an K_2CO_3 etwa 10 - 12 g/ltr. beträgt. Der Niederschlag wird auf einer Filterpresse abgesaugt und enthält dann etwa 80 % Wasser. Der Brei läuft über eine mit Niederdruck geheizte langsam laufende Walze mit einem Rillenprofil. Dabei erhält der Kontakt seine Form und der Wassergehalt geht bis auf etwa 30 % zurück. Darauf erfolgt eine weitere Trocknung von 12 - 14 Stdn. bei 80° in einem Vakuumtrockenschrank. Nach dem Sieben auf 2 - 4 mm Körnung erfolgt die Reduktion im Syntheseofen bei 220° bei einer Reduktionsdauer von 24 Stdn. und bei einer Belastung von 1 : 1000. In Oppau wurde die Beobachtung gemacht, daß es dabei weniger auf die Raumbelastung, die zwischen 1 : 400 und 1 : 1000 schwankte, ankommt als auf die lineare Strömungsgeschwindigkeit. Bei Reduktion mit einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 4,5 m/Sek. wurden 60 % Paraffin und bei einer solchen 20 cm nur 30 % Paraffin in der anschließenden Synthese erhalten. Wahrscheinlich wurde der Kontakt verschieden rasch reduziert und erreichte bei der Reduktion lokal verschieden hohe Temperaturen. Der Reduktionsgrad des Kontaktes wurde nicht bestimmt. Es wurde solange reduziert bis kein Wasser mehr anfiel. Herr Dr. Gemassmer machte darauf aufmerksam, daß nach den Erfahrungen in Leuna CuO-haltige Kontakte wegen der hohen Wärmetönung bei der Reduktion sehr vorsichtig behandelt werden müssen und sich evtl. eine Reduktion mit $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch bei vorsichtiger Temperatur- und Wärmeübertragung empfiehlt. Da bei höherer linearer Geschwindigkeit ein besserer Wärmeübergang erzielt wird, wäre es denkbar, daß die in Oppau gefundenen Unterschiede auf solche Ursachen zurückgehen. Herr Dr. Scheuermann will Versuche in dieser Richtung durchführen. Der Gehalt an Kalium im Kontakt liegt bei 2 % während Fe-Al-Kontakte in Leuna höchstens 0,7 % enthalten dürfen. Der Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die Trägerkieselsäure im Oppauer Kontakt einen Teil des Alkalis bindet und dadurch eine Art Pufferwirkung erreicht wird. Im Zusammenhang mit den Fragen des Aufbringens von Alkali auf den Kontakt wies Herr Dr. Wenzel auf ein ungar. Patent der Metallgesellschaft hin, in dem eine Behandlung von Kontak-

ten mit Wasserglas beansprucht wird. Das ungar. Patent Nr. 387 695 wurde inzwischen Herrn Dr. Scheuermann zugeleitet.

Lu 2 x

Herrn Dir. Dr. Herold

" Dr. Jenzel

" Dr. Gemassner

~~Herrn Dr. Reisinger/Dr. Geisler/Dr. Neuthner/Dr. Hula~~

Herrn Dr. Breywisch