

3441 - 30/5.01-50

500090

Aktennotiz

über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Koelen

Durchdruck an: Zu.  
Hg.  
K.  
Hl.

Mülheim (Ruhr) am 1.6. 48

Anwesend: die Herren:

Geheimrat Fischer K.W.I.  
Dr. Fichler  
Prof. Martin  
Dr. Koelen RCH  
Keweling

Zeichen: Datum:

Abtg. FL Roe/Fu. 17.6.1943.

Betrifft: Iso-Synthese.

Fischer teilte mit, dass Geheimrat Brodt darauf hingewiesen habe, dass vorussichtlich eine Versuchsanlage im Westen nicht erstellt werden könne, und dass er daher vorschläge, auch die Vorversuche dort zu machen, wo später voraussichtlich die Versuchsanlage errichtet werden würde, beispielsweise bei der Brabag in Schwarzheide.

Martin gab zu bedenken, dass die Brabag binnen kurzem Ansprüche in Folge von Verbesserungen erheben würde und dass ferner, worauf Keweling hinwies, bei der Brabag in Schwarzheide nur Synthesegas und kein kohlenoxydreicherer Gas, z.B. normales Kokswassergas, zur Verfügung stehe.

Zur Materialfrage für die Herstellung von Synthesöfen teilte Fichler mit, dass hochlegiertes Material notwendig sei, da anderenfalls die Bildung von Methan und Kohlensäure, sowie Kohlenstoffabscheidung eintrete. Auch Stähle mit weniger Chrom gäben, hätten schon im leeren Rohr höhere Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffabscheidung. Ein derartiges Rohr könne z.B. innerhalb von acht Tagen mit Kohlenstoff voll gefüllt sein. Die entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe seien gerädeltig. Normaler V<sub>2</sub>A-Stahl gäbe ebenfalls noch Methan, V<sub>2</sub>A-extra dagegen sei feiner und brauchbar.

Auch eine Auskleidung mit Kupfer sei gut. Jedoch treten in diesem Fall Schwierigkeiten bei der Regeneration mit Luft auf. Im K.W.I. seien die ersten Versuche in mit Kupfer ausgeschlagenen Rohren ausgeführt worden und später erst V<sub>2</sub>A genommen.

Auskleidung mit Aluminium sei schlecht, weil diese Schicht angegriffen werde.

Über den Schutz durch Verzinken liegen im KWI keine Erfahrungen vor. (Schmelzpunkt des Zinks nicht bei 300°, sondern bei 419°!)

Es herrsche die Einseitigkeit der Ber., dass man versuchen sollte, den Bedarf an Chrom oder dergleichen durch Verwendung innen plattierter Röhre herabzusetzen.

Fischer wies darauf hin, dass es noch nicht erwiesen sei, dass man unter allen Umständen im Rohr oxydieren müsse. Es bestehe z.B. die Möglichkeit, die Störungen durch Kohlenstoffabscheidung dadurch weitgehend zu beheben, dass man das Gas nicht durch die Kontaktschicht, sondern in ihr vorbei strömen lässt. Auf diese Weise seien voraussichtlich längere Laufzeiten erzielbar, und dann sei möglicherweise auch eine Innenauskleidung mit Kupfer möglich.

Für die Oxydation ist in der Vorstudie einfache Luft angewendet worden. Wasserdampf bei höheren Temperaturen. Martin schlug vor, beides gleichzeitig anzuwenden.

Einrichtlich der Ofenkonstruktion lag ein Vorschlag vom K.W.I. vor, wonach ein den Analysator enthaltendes Röhrenbündel von einem Kreislauf geführten überhitzten Dampf umströmt werden soll. Dieser Dampfkreislauf soll so zustande kommen, dass in einem parallel geschalteten Rücklaufrohr oben Wasser eingespritzt wird, wodurch Thermosiphonwirkung erzielt wird. Gleichzeitig muss eine zur zugesetzten Wassermenge entsprechende Dampfmenge laufend entnommen werden.

Feweling erläuterte die Konstruktion eines <sup>RECH</sup> Versuchsofens, bei welchem sich ein Rohrbündel in einer indirekt gekühlten Nitrat-schmelze befindet (Zeichnung vom 10.5.43).

Was die Schichtlänge angeht, so gab Fichler zu bedenken, dass die Kohlenstoffabscheidung vornehmlich am Gasintritt erfolgt und dass bei der hohen Beanspruchung, welche bei der Iso-Synthese möglich ist, lange Schichten grosse Gaswiderstände ergeben. Aus diesen Gründen sei es ihm gar nicht möglich gewesen, bei längeren Schichten mit vollem Rohr zu arbeiten. Das sei erst durch Anwendung perforierter Röhre gelungen.

Die verschiedenen Möglichkeiten, das Entlangführen der Gase an der Kontaktschicht zu verwirklichen, wurden diskutiert (perforierte Röhre, perforierte Bleche, Einsatz von Sternchen, wie für die Mitteldruck-Synthese, Einsatz von dreieckigen Röhren mit perforierten Wandungen).

Bei Anwendung von perforierten Röhren beträgt nach Fichler eine Betriebsperiode etwa fünf Wochen. Diese Zeit sei allerdings in entscheidender Weise abhängig von der Wärmeableitung. Bei Kleinversuchen seien längere Betriebsperioden erreicht, während bei grösseren Einheiten die Röhre schon nach mehreren Tagen verstopft gewesen seien. Gleichzeitig mit der steigenden Beladung durch Kohlenstoff steige die Ausbeute an Alkoholen von 10 auf 15% (Methanol, Isobutylol).

Im K.W.I. werden zuerst Röhre von 12 - 15 mm und dann Röhre von 20 - 22 mm  $\phi$  angewendet. Der grösste Ofen enthält dort 20 Röhren  $\phi$  von 22 mm  $\phi$  und 2,2 m Länge bei einer Schichtlänge von 1,5 m.

50092

Die Katalysatoren lassen sich vor der Oxidation schlecht entleeren, nach der Oxidation jedoch gut. Die längste Versuchsdauer betrug bisher sieben Monate. Nach dieser Zeit war der betreffende Katalysator jedoch noch nicht erschöpft.

Die Katalysatoren sind nicht schwefelempfindlich. Im Gegenteil, ein in Gegenwart von Schwefel gefällter Thoriumkontakt war besonders aktiv. Fichter fügte hinzu, dass dies einstweilen nicht erklärbar sei.

In E.T.I. sind alle einigermassen in Frage kommenden Oxide auf die Verwendbarkeit als Katalysator für die Iso-Synthese geprüft worden. Thorium lag dabei hinsichtlich der Leistung weit aus in der Spitze. Auch andere Oxide waren katalytisch wirksam, jedoch wesentlich weniger. Bei 30 atü lieferte nur Thorium Iso-Kohlenwasserstoffe, während andere Oxide erst bei höheren Drücken wirksam wurden. Die Aktivität ist in etwa parallel mit der Entwässerungswirkung. Diese ist bei Thorium am grössten, dann folgt Aluminiumoxyd. Aluminiumoxyd allein geht jedoch nicht.

Die Wirkung des Katalysators wird so erklärt, dass er gleichzeitig folgende Wirkung ausübt:

- a) Alkohol bilsen,
- b) Wasser abspalten,
- c) hydrieren.

Wenn der Katalysator nicht genügend hydriert, wird er durch Polymerisate bald verschleiert.

Das Zustandekommen von Iso-Kohlenwasserstoffen lässt sich nach Fichter so erklären, dass zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, wobei zwei verschiedene Zwischenprodukte gebildet werden:

- a) Iso-Butanol,
- b) Dimethylether.

Das Wasserabspaltung und Hydrierung Iso-Butan geben kann, ist bekannt. Dass Dimethylether als Zwischenprodukt aufzutreten kann, wurde durch besondere Versuche wahrscheinlich gemacht. Schickt man nämlich Dimethylether zusammen mit Wasserstoff unter den Bedingungen der Iso-Synthese über Thoriumkatalysatoren, so erhält man die gleichen Produkte, wie aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Man muss also annehmen, dass bei 450 auch die Ether-Wasserstoffbindung schon labil ist. Ersetzt man ein Wasserstoff durch Stickstoff, während die Umsetzung bald auf, weil der Katalysator infolge Ausbleibens der Hydrierung verschleiert.

Ferner wurde gefunden, dass das Verhältnis von Iso-Butan zu Normalbutan 90 zu 10 ist, während es im Gleichgewicht unter denselben Bedingungen etwa 50 zu 50 sein sollte. Hieraus geht hervor, dass Iso-Butan das Primärprodukt ist (aus Iso-Buten über Iso-Butylalkohol). Martin fragt, ob die hydrierende Wirkung des Thoriums beim Überleiten von Buten mit Wasserstoff untersucht sei. Fichter verneint.

Nichter teilte mit, dass die Versuchsanordnung im K.S.I. hauptsächlich auf die Gewinnung von Iso-Buten gerichtet sei, weil d. von nachträglicher Umsatz derselben mit Katalysator höhere Ausbeuten an höchsten Alkanzahlen erhalten werden könnten. Beispiel: In Probe ein neuer Katalysator 50 g Iso-Buten und 2 g sonstige flüssige Kohlenwasserstoffe ergaben. Hieraus seien durch Umsatz mit 9% Katalysator rund 2% hochoktaniges Gas zu erhalten.

Beim Umsatz des Katalysatorabwandscheiterte Nichter in einzelnen mit, dass die am Gas Eintritt gelegenen Katalysatorkerner schliesslich durch und durch schwarz seien, dass sie in der Mitte der Korb nicht teilsindlicher Körner nach Beendigung einer Betriebsperiode nur einen Ausseren Schicht von Kohlenstoff aufwiesen, und dass schliesslich die am Austritt des Gases befindlichen Katalysatorkerner ganz weiss zu erhalten pflegten.

Mit zunehmender Kohlenstoffabscheidung scheint die Entwässerungswirkung nachzulassen. Infolgedessen ist der Anteil an verdichteten Alkoholen zuerst geringer und später höher.

Hinsichtlich der Gaszusammensetzung erklärte Nichter, dass mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff verbraucht wird. Ein genaues Verbrauchsverhältnis konnte er nicht angeben. Zwar seien die Ausbeuten mit kohlenoxydreicherem Gas etwas höher, jedoch sei dann auch die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung grösser. Er schliesse daher die Anwendung von technischem Wasser gas vor. Mit normalem Wasser gas habe er 66% (CO + H<sub>2</sub>) - Umsatz und 30 - 100% flüssige Produkte erzielt. Diese flüssigen Produkte setzten sich bei einem neuen Versuch etwa wie folgt zusammen:

- 64 g Iso-Butan,
- 32 g sonstige flüssige Kohlenwasserstoffe,
- 14 g Alkohole, einschliesslich der im Reaktionswasser befindlichen.

Suche nach 10 g.

Eine Veränderung des CO<sub>2</sub>-Verhältnisses soll nach Nichter zwischen Kohlenoxydreicherem Gasen und normalem Wasser gas keinen Einfluss auf den Syntheseverlauf haben, während ein grösserer Gehalt an Wasserstoff weniger Alkohole ergäbe. Die gleiche Wirkung lasse sich jedoch besser durch stärker entwässernden Zusatz zum Katalysator erzielen.

Martin fragte, ob das K.S.I. den für unsere Versuche nötigen Thoriumkatalysator zur Verfügung stellen könne, beispielsweise in einer Menge von 70 l. Nichter erklärte, dass sei nur sehr schlecht möglich. Andererseits sei die Herstellung derart, dass sie von KCH mit den vorhandenen Einrichtungen ohne weiteres durchgeführt werden könne:

Die Thoriumnitratlösung wird als solche oder mit kleinen Zusätzen zum Beispiel von Aluminium mittelst Soda gefällt und anschliessend mit heissem Wasser gewaschen, also ganz ähnlich wie beim Katalysator. Anschliessend wird getrocknet. Hierbei ist je nach den Fällungsbedingungen noch eine Lufttrocknung bei 300% vorzunehmen oder aber nur eine Trocknung bei 100%. Man kann nämlich durch die Art der Fäll-

1939

~~lung von Obereriger Iodure oder einer Thoriumessigsäure erhalten. Einmalige Erhitzung erlöt z. B. L. R. lassen ohne dass dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit oder der Chemiesue verändert ist. Die Petrokante base wird die Ulich verkleinert und so esieht.~~

Martin wird darauf hin, dass es sich hier bei der Katalysatorherstellung um die Gewinnung eines Thoriums in Gelstruktur handelt.

Nach Lichler besteht der Vorteil des Thoriums darin, dass es bei den relativ hohen Temperaturen eine ungewöhnlich hohe Interaktionsbeständigkeit hat. Er hat als Thoriumkontakt, welcher zur Zeit in A. S. angewendet wird, enthält 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalysatoren, welche ihn enthalten, scheiden weniger Kohlenstoff ab, geben aber mehr Alkohole.

Lichler bestätigte, dass das Synthesegas sorgfältig von Eisenkarbonyl befreit werden muss. Meerenfalls lagert sich Eisen im Katalysator ab. Dies hat dann schließliche im Verlauf von vier bis fünf Monaten bei schließlicher steigender Aktivität eine Abnahme der Ausbeute an iso-Achlenwasserstoffen zur Folge, während gleichzeitig sehr geradkettige Kohlenwasserstoffe und Methan gebildet werden.

Heweling fragte nach der Verwendung des Restgases. Lichler empfahl in zwei Stufen und mit möglichst weitgehender Aufarbeitung des Restgases zu arbeiten. Die Diskussion ergab, dass in dieser Beziehung Schwierigkeiten entstehen werden.

Eine Probe eines Thorium-Aluminium-Katalysators wurde überreicht.

Endgasanalysen zur I-o-Synthese

(Überreicht in z.z.I. am 11.6.63).

	1	2	3	4
Katalysator	ThO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub> ZnO	(ThO <sub>2</sub> + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Temperatur	450 <sup>o</sup>	450 <sup>o</sup>	450 <sup>o</sup>	475 <sup>o</sup>
Druck	300	300	300	300
CO <sub>2</sub>	20,0	34,5	19,7	23,7
skw	1,4	2,1	1,9	0,5
O <sub>2</sub>	0,1	0,0	0,1	0,0
CO	24,2	20,3	26,5	23,6
H <sub>2</sub>	40,3	23,7	33,8	28,7
Kw	2,2	5,3	6,0	10,4
C-Z	2,1	2,4	23,7	23,4
N <sub>2</sub>	11,8	14,1	12,0	12,4
(CO+H <sub>2</sub> )- Umsatz	-	-	-	66,4