

Besprechung

über

Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen

T-417

Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941.

Anwesend:

Bürgerlich
Miller-Cunradi
Pier
Langheinrich A.W.P.
Heintzler, Jurist. Abt. Lu
Jäckh, Patent-Abt. Lu
Rheinfelder, Patent-Abt. Lu
v. Staden, Me
Brau, Me
Kanning, Me
Wenzel, Me
v. Lom, Me
Wietzel, Op
Scheuermann, Op
Duftschmidt, Op
Becker, Hochofdruckvers. Lu
Eubner,
W. Jäckh,
Michael,
Peters.

Herr Dr. Bütefisch gab einleitend und dann nach den Berichten der Sachbearbeiter abschließend einen Überblick über das Synthesegebiet:

Über die Co/H_2 -Synthese wird z. Zt. an vielen Stellen z.T. sehr intensiv gearbeitet. Außer bei Fischer und der Ruhrchemie auch bei einer Reihe von Syntheseanlagen u.a. bei der Brabag. Abgesehen von Veröffentlichungen von Franz Fischer dringt über diese Arbeit ^{sehr} wenig in die Öffentlichkeit, es besteht aber kein Zweifel, daß an verschiedenen Stellen mancherlei Fortschritte gemacht worden sind.

Die Ruhr-Chemie hat dabei eine Pionierstellung. Durch Verträge mit der I.G. und einer Anzahl ausländischer Firmen (z.B. USAC) ist die Zusammenarbeit der Ruhr-Chemie mit der I.G. für die Kohlenwasserstoffsynthese festgelegt. Es bestehen außerdem Verträge der Ruhr-Chemie mit Lizenznehmern, wobei offenbar Unklarheiten über den Umfang der Lizenz und des Erfahrungsaustausches bestehen. Verträge bestehen oder bestanden auch z.B. zwischen Ruhr-Chemie und Lurgi (über Synthese und Produkte) sowie zwischen der Ruhr-Chemie und der Gute-Hoffnung-Hütte. Gewisse Schwierigkeiten könnten sich später eventuell durch verschiedene Auffassungen zwischen IHS und uns über die territorialen Ausdehnungen der Vertragsgebiete nach den Grenzveränderungen in Europa ergeben.

Die Synthese von Kraftstoffen ist z-Zt. nicht so wirtschaftlich wie die Hydrierung. Alle Anlagen erstreben deshalb eine Umstellung vom Mineralölsektor auf den Chemiesektor, d.h. die Erzeugung von Produkten, die einen höheren Erlös als Kraftstoffe bringen.

1. Mineralölsektor.

Bei Syntheseanlagen nach dem Fischer-Verfahren kann man z.Zt. mit 135 g flüssigem Produkt einschließlich Gasol rechnen. Eine Verbesserung der Ausbeute um ca. 20% auf 150 bis 160 g wäre entscheidend für die Konkurrenzfähigkeit zur Hydrierung.

Die Anlagekosten für Hydrieranlagen (von der Kohle zum gerechnet) und für Synthese-Anlagen (von Synthesegas zum) sind etwa gleich.

2. Chemiesektor.

Paraffin für die Paraffinoxydation war das erste Ausgangsmaterial für chemische Weiterverarbeitung, das von Syntheseanlagen geliefert wurde. Die Wirtschaftlichkeit der Paraffinerzeugung änderte sich mehrfach, indem der Paraffinpreis von ursprünglich 50 Pfg. je kg auf 18 Pfg. zurückging und dann zwangsweise auf 27 - 30 Pfg. festgesetzt wurde.

Durch die Erzeugung von Hartparaffin, das über 60 RM. (bis 85 oder 95 RM./100 kg) einbrachte, wurden gewisse Erlössteigerungen erzielt. Verwendungsgebiet Emulgatoren. Es ist anzunehmen, daß auch auf dem Hartparaffingebiet später ein Überangebot eintreten wird.

Die Ruhr-Chemie hat dann als neue Entwicklungsmöglichkeit des Chemiesektors das Oxoverfahren ausgearbeitet, das Ausgangsstoffe für die Waschmittelherstellung liefert. Zwischen I.G. Ruhrchemie und Henkel besteht ein Abkommen für dieses Gebiet.

Für die organische Chemie sind Alkohole in hoher Konzentration erwünscht.

Das Werk Auschwitz soll seine Fangarme über die ganze Chemie ausbreiten. Es soll dort eine Treibstoff-Synthese-Anlage in Zusammenhang mit einer Kautschuk-Synthese-Anlage errichtet werden. Das Werk soll in großem Maßstab Rohstoffe für den Lack-Plan liefern. In besonderen soll auch die Verarbeitung von Gasen auf wertvolle chemische Produkte Berücksichtigung finden.

Das Gebiet der Gasverarbeitung wird von Dr. Bützfisch als besonders wichtiges Forschungsgebiet zur Bearbeitung empfohlen.

Dr. v. Staden machte nähere Angaben über die Anlage in Auschwitz: Die Bunaanlage hat eine Kapazität von 30 000 Tonne (?). Daneben sollen drei Versuchsanlagen errichtet werden und zwar

- 1.) nach dem Dreistufenverfahren
- 2.) nach dem Reppeverfahren (Acetylen + Formaldehyd)
- 3.) nach Propylalkoholverfahren.

Es werden vorhanden sein

- 1.) Katalysator
- 2.) eine Hochdruck CO_2 -Synthese, die 5 % Propylalkohol und 30 % Athanol liefert.

3.) Eine Mitteldrucksynthese.

In Auschwitz sollen ferner neue Schmieröle hergestellt werden, d.s. Ester von Polysäuren mit Alkoholen und Ester von Polyalkoholen mit Säuren.

Für den Lackplan werden (insbesondere als Lösungsmittel) Ester der Essigsäure mit höheren Alkoholen benötigt.

Die Essigsäuresynthese wird katalytisch durch Kohlenoxyd-anlagerung an Methanol durchgeführt.

Die Sachbearbeiter Dr. Michael, Dr. Duftschmidt, Dr. Scheuermann und Dr. Wenzel berichteten über den Stand ihrer Arbeiten:

I. Gaskreislauf und Schaumfahrweise.

Dr. Michael, Lu.

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

Es wurde das Gasumwälzverfahren entwickelt, bei dem man mit viel kleinerer Kühlfläche als beim Röhrenofen auskommt, weil die Reaktionswärme durch einen Abhitzekessel 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 Reaktionstemperaturen oberhalb 300° werden im flüssigen Anfall 2/3 bis 3/4 Benzin erhalten. Es hat nach der Sauerstoffentfernung mit Tonerde eine O.Z. Research von 84 bis 85, enthält viel Olefine und ist nach einer Bleicherde-Raffination und Zusatz von Naphtol als Stabilisator lagerbeständig und in den Testen einwandfrei. 1/6 des Anfalls besteht aus Dieselöl. Es enthält etwa 1 1/2 % Sauerstoff und hat die

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

Bei Versuchen in einem 800 bis 1000 Jato Umwälzofen, der 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 Gasumwälzverfahren werden sehr feste Eisensinterkontakte verwendet. Fällungskontakte haben sich wegen ihrer Zerreiblichkeit nicht bewährt.

Als das Problem der Mittelölherstellung auftrat, wurde zur Schaumfahrweise übergegangen. Mit einem Eisenrot aus Carbonyl-Eisen als Kontakt, der in Öl nachvermahlen wird, wird bei 240 - 250° mit guter Leistung ein besseres Mittelöl erhalten als beim Gasumwälzverfahren. Es wird auf möglichst olefinreiches Produkt gearbeitet. Das Dieselöl hat Cetenzahl 60 - 70.

Die Schaumfahrweise hat den Vorteil, nur sehr wenig Vergasung zu geben. Sie beträgt 3 - 8 % je nach Fahrtemperatur gegenüber 18 - 20 % beim Gasumwälzverfahren.

Das Verfahren kann im Rühröfen ausgeführt werden, wobei man Stopfbüchenschwierigkeiten in Kauf nehmen muß. Technisch einfacher ist es, mit einer Schaumplatte zu arbeiten, wobei durch einen zusätzlichen Ölkreislauf ein Absinken 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 Benzin, 30 Teile Mittelöl und 40 Teile Paraffin, das zu 70 % zu Mittelöl aufgespalten werden kann. Oder man erhält bei etwas veränderten Bedingungen: 60 % Benzin, 30 % bis 350° und 10 % höhersiedende. Das bei 310° gewonnene Benzin hat O. Z. Research 90.

Für das Gasumwälzverfahren sind folgende Zahlen kennzeichnend:

Reaktionstemperatur	325°
Leistung	0,8 kg Prod./Liter Kat./Tag
Umsatz	91,5 % in zwei Stufen
Ausbeute Gesamtprodukt je Nm ³ Idealgas	160 g
davon sind 70 % = 112 g flüssig	davon 7 % Alkohole + Säuren
	15 % Dieselöl 200-350°
	48 % Benzin bis 200
30 % = 48 g gasförmig	davon 8 % Äthylen
	9 % Propylen
	3 % Propan
	8 % Butylen
	2 % Butan
	<hr/>
	= 100 % .

Vom C₄ sind 60 - 65 % Iso. Einschließlich Polymerisation beträgt die Ausbeute 142 g statt 112 g. Die 48 % Benzin können durch Tonerde-Raffination säurefrei und geruchlos gemacht werden. Die Ausbeute geht dabei von 48 auf 45 zurück.

Für die Schaumfahrweise auf Mittelöl wurden folgenden Zahlen genannt:

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

Der Ölanfall besteht zu

- 30 % aus Benzin
- 30 % Mittelöl
- 40 % Paraffin .

Hierzu kommen noch:

- 4-5 % Gasol
- 3 % Vergasung.

Wird mit der Schaumfahrweise auf Benzin gefahren, so ist, um eine hohe O.Z. zu erreichen, eine Reaktionstemperatur von 310° oder etwas tiefer erforderlich. Die Ausbeute ist dann 160 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:

	Schaumfahrweise Sumpffphase	Gasumwälzverfahren Gasphase
Reakt.-Temp.	250°	195°
Kontakt	Michael Eisen-Sinterkontakt	Merseburg Eisenschmelzkontakt in Me reduziert
Alkohole	maximum bei 160°	max. 36 % in einer Fraktion
in der Waschmittel-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 Ruhr-Chemie ein Produkt erhalten hat, das 80 % Olefine in der C₈ bis C₁₈ - Fraktion aufweist.

Dr. Michael berichtet noch kurz über Versuche mit dem Merseburg Synol-Kontakt nach der Schaumfahrweise bei 20 at und 210°C. Es wurden mit Leistung 0,15 ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

in Fraktion	220 - 250°	250 - 300°	300 - 350°
Alkohole	23 %	24 %	15 %
Olefine	36 %	30 %	27 %

II. Ölkreislaufverfahren

Dr. Duftschmidt, Oppau.

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

1934 wurden Versuche in flüssiger Phase aufgenommen und das Ölkreislaufverfahren entwickelt, bei dem Öl und Gas im Gleichstrom über fest angeordnetem Kontakt geleitet wurde. Wesentlich ist das Arbeiten in kochender Phase, die durch Rückführung relativ leichtsiedender Ölteile gewährleistet wird. Es wurde zunächst bei 100 at später bei Mitteldruck in 2 Stufen gearbeitet.

Bei 240° am Ofeneingang und 290° am Ofenausgang werden bei 50 % Umsatz in einer Stufe über beide Stufen je Normal m³ Idealgas 150 g Primärprodukt (flüssig + Gasol) folgender Zusammensetzung erhalten:

- 40 % Primärbenzin O.Z. 62 - 68, O.Z. + 0,1 Blei 85
2 % Sauerstoffgehalt, entfernbar durch Wasserwäsche
- 20 % Mittelöl Cetenzahl 78
- 20 % Hartparaffin Schmelzpunkt 95°
- 15 % Gasol (ohne C₂) mit 85 % Olefinen
- 5 % Alkohole mit 25 % Methanol
50 % Äthanol
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 Leichtsiedende und nur sehr wenig höhere Alkohole.

Um das Verfahren auf Alkoholproduktion umzustellen, ist es erforderlich, mit kleinem 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 48,5 % Alkohole erhalten und zwar

8,5 %	Methanol
21 %	Äthanol
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_5 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, Oppau.

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

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

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 g Produkt je Nm^3 Idealgas erhalten bestehend aus:

10 %	Paraffin
15 %	Mittelöl
15 %	Benzin mit 3-5 % Alkoholen und 8-10% Ungesättigten.

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 Oxoreaktion geeignet sind. Sie enthalten 90 - 95 % gerade Ketten. Aus den höheren Paraffinen können durch Kracken 70 % Mittelöl erhalten werden.

IV. Paraffin- und Synol-Synthese

Dr. Wenzel, Merseburg.

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

Man ging deshalb dazu über, auf Spezialprodukte hinzuwirken.

1.) Hartparaffin.

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

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 80-85 %.

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

Im einzelnen ergeben sich für die beiden Fahrweisen folgende Zahlen:

	B1 + 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		0,64	
Temperatur °C	220 - 245		190 - 220	
g fl. Prod. je m ³ Idealgas	140		160	
g Gasöl je m ³ Idealgas	14		15	
g Gesamt/m ³ Idealgas	154		176	
g Idealausbeute über Methanbilanz errechnet	181		190	
% Vergasung vom ang. Gas	8		5	
Produktzusammensetzung	%	Alkohole	%	Alkohole
bis 200	64 - 40	5 - 10	44	38
200 bis 300	18 - 30	3 - 8	18	56
300 bis 400	6 - 15	2 - 5	15	50 - 60
über 400	12 - 15	2 - 5	23	37

Das Verfahren kann im Ruhrchemie-Mannesmann-Plattenofen, der großtechnisch erprobt und gut bewährt ist, ausgeführt werden. Man hat den Vorteil des ruhenden Kontaktes und keiner heißen 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 Merseburger Kontakte zur Paraffin- bzw. Hartparaffinherstellung.

Um hohe Alkoholausbeuten zu erzielen, ist wesentlich,

- 1) niedrige Temperatur und vorheriges Überschwemmen des Kontaktes mit Wasserstoff,
- 2) kleiner Umsatz (die Alkohole werden bei höherer Temperatur wieder zerstört),
- 3) kurze Kontaktberührungszeit. (Die Alkohole werden über Eisenkontakt zersetzt. Man wird daher technisch nicht über 2 mm Kontaktschicht gehen.)

Die CO₂-Wäsche zwischen den einzelnen Stufen wird mit Druckwasser ausgeführt, wobei der CO₂-Gehalt des Gases von 15 auf 3 % zurückgeht. Aus der ausgewaschenen Kohlensäure werden nachträglich mit A-Kohle noch leichtsiedende Produktanteile zurückgewonnen.

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

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

Dr. Wenzel 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 eingehend besprochen.

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

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

Die Tabelle wird deshalb den Sachbearbeitern zur Berichtigung zugeleitet.

In Merseburg ist jetzt eine Synthese-Anlage für 1 Tonne/Tag vorhanden. Eine größere Versuchsanlage für 10 000 Jato ist dort geplant. Herr Dr. Bütefisch regt an, in Merseburg auch einen Gasumwälzofen 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 Lu für die Synthese-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.

gez. Peters

1 Tabelle.

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

220

High Pressure Expts.
Hochdruckversuche (Ludwigshafen)

	Michael					Oppau			Merseburg	Ammonlabor Op	
Fahrweise <i>Method</i>	<i>Gasoline</i> Benzin	Synol	<i>oil</i> Dieselöl	<i>gasoline</i> Benzin	Synol	Duftschmidt <i>Synthesynthese</i> K-Synthese Alkohol Sy		<i>Gasoline + Dieselöl</i> Wenzel Synol	Paraffin	Olefin	
Druck <i>Pressure</i>	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	25 atü	180 atü	19-25 atü	19-25 atü	12 atü	12 atü
CO : H ₂	1 : 1,2	1 : 0,7	1 : 0,8	1 : 0,8	1 : 0,7	1 : 0,82	1 : 0,82	1 : 0,72	1 : 0,72	1 : 2	1 : 2
Temperatur °C	325	195	240-250	300-310	210	240-290	235-280	220-245	190-220	195-215	260
Verfahren <i>Process</i>	<i>gas circulation</i> Gasumwälzung		<i>from process</i> Schaufelartweise			<i>arcust</i> Ölkreislauf		Gasphase		Gasphase	
Kontakt <i>Catalyst</i>	Eisensinter <i>schmelz</i> katal.	Synol-kontakt 3-5 mm	<i>Reduced and ground</i> Eisenoxydkontakt re- duziert und behältn <i>iron oxide catalyst</i>		Synol-kontakt <i>synth. Fein</i> Fein	<i>Fein</i> Eisen- schmelz- kontakt	<i>Fein</i> Eisen- schmelz- kontakt	Eisenschmelzkontakt <i>Fein</i>	Gasphase	Gasphase	
Zahl der Stufen <i>number of stages</i>	2	4	3	3	4	2	3-4	3	4	1 (Laboratory) 1 (Laboratory)	
CO ₂ -Wasser scrubbing	1 x	3 x	2 x	2 x	3 x	keine	2 bis 3 x	2 x	3 x	1 (Laboratory) 1 (Laboratory)	
% Umsatz conversion	91-92	90	abt. 90	abt. 90	90	87	abt. 90	90 bis 95	90 bis 95	40 (1. Stufe) 60 (1. Stufe)	
Primärprodukt per Nm ³ CO + H ₂	112	160	170	170	165	128	abt. 140	140	160	75	60
% C ₃ C ₄ (% Olefins)	35 (80%)	15	5	5	12	22	abt. 50 (65%)	14 (75%)	16 (75%)	-	-
% C ₂ (% Olefins)	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% C ₁	35	10	6	10	6	-	-	-	abt. 4 (100%)	-	-
Gasol <i>liquid</i> Produkt	-	-	-	-	-	-	-	181	190	abt. 170	abt. 150
% 200 (% Alkohols)	78 (50%)	-	34	63	52	59 (8%)	? = (abt. 45%)	64-40 (5-10%)	44 (50%)	15 (-)	50 (% Olef.)
% 200-300 °C	-	-	-	-	17	12 (abt. 2-3%)	? = (abt. 45%)	12-30 (3-8%)	13 (5%)	15	15 (75% Olef. + 25% ALC.)
% 300-350 °C	-	20	-	28	17	-	-	-	-	-	-
% 350-400 °C	-	-	-	30	9	-	-	-	-	-	-
% über 400 °C	2	-	-	-	-	-	-	12-15 (2-5%)	25 (77%)	40 (abt. 1450)	10 (abt. 10%)
Leistung <i>Capacity</i> kg Liter-Raum / Std.	0,8	0,5	0,2	0,1	0,13	0,72	abt. 0,3	0,92	0,7	0,35-0,45	0,7
Gas/CO ₂ Ra./Std.	1 : 250	1 : 120	1 : 100	1 : 200	1 :	-	-	1 : 250	1 : 200	1 : 10 to 100	1 : 100

UNITED STATES
DEPARTMENT OF THE INTERIOR
BUREAU OF MINES
OFFICE OF SYNTHETIC LIQUID FUELS
LOUISIANA, MISSOURI

From Dr. Pier's Files

U-417

W. M. Sternberg
Oct. 24, 1947

CARBON MONOXIDE - HYDROGEN SYNTHESIS
Discussions in Berlin, July 1, 1941

Dr. Bueflich gave a review of the methods of synthesis in his introduction, and later in his summary of the reports of the other participants.

At present much work is done in many places on the CO/H_2 synthesis. Very few of the results are being published, except those by Fischer and the Ruhr-Chemie and some other synthesis plants, such as Brabag, but there is no doubt that much progress has been made in many places.

The Ruhr-Chemie is here a pioneer. By agreement with the I. G. and a number of foreign concerns (e.g. USAC), the Ruhr-Chemie works in cooperation with the I. G. on the hydrocarbon synthesis. Ruhr-Chemie has in addition agreements with their licensees without apparently a clear understanding of the scope of the license and an exchange of experiences. There are or were agreements also between the Ruhr-Chemie and Jungfer (on syntheses and products), as well as between Ruhr-Chemie and the Gute-Hoffnung-Werke. Certain difficulties may be expected in the days to come between ourselves and the IHS about the extensions of the areas of agreement after the changes in boundaries of Europe.

The synthesis of fuels is not to-day as economical as the hydrogenation. All installations are trying therefore to change their mineral oil processes to processes for chemicals, i.e. the production of products which bring higher profits than fuels.

1. Mineral Oil Section.

When the Fischer synthesis is used one may count on a production of 100 g. liquid products, including gasol. An improvement in the production by 50% to 150 - 160 g. would be of deciding importance in permitting it to compete with hydrogenation.

The installation costs of hydrogenation plants (from coal to gasoline) are about the same as for synthesis plants (from synthesis gas to gasoline).

221a

2. Chemical Section

The first product made by the synthesis plants to be used for the production of chemicals was paraffin for the paraffin oxidation. The economy of the paraffin production has been changed many times, when the price of paraffin changed from 50 pfg/kg to 18 pfg, and was then artificially raised to 27 - 30 pfg.

The production of hard paraffin which was sold for over RM 60 (up to 85 - 90 RM/100 kg) resulted in some improvement in proceeds. The field of application is emulsifying agents. One may assume that an overproduction will also be observed in the production of hard paraffin.

The Ruhr-Chemie has then developed in the chemical section the oxo process, which produces raw materials for detergents. There is an agreement in this field between the Ruhr-Chemie, I. G. and Hoeskol.

Organic chemistry requires alcohols in a high concentration.

The Auschwitz Company is supposed to have spread its activities over the whole field of chemistry. It is supposed to possess a fuel production department as well as an artificial rubber synthesis plant. The concern is supposed to furnish on a large scale the raw materials for the lacquer manufacture. The utilization of gases for valuable products in particular is supposed to be highly developed there.

Dr. Butefisch recommends the field of utilization of gases as particularly valuable for the production of chemicals.

Dr. v. Staden gave particulars about the Auschwitz installation. The Buna plant has a capacity of 30,000 t/year (?). In addition three experimental units are supposed to be erected there, namely

- 1) for the three stage process,
- 2) using the Reppe process (acetylene plus formaldehyde)
- 3) the propenal process.

They are supposed to have

- 1) carbide furnaces
- 2) a high pressure CO/H₂ synthesis, producing 5% propenal and 30% ethanol
- 3) an intermediate pressure synthesis

In addition, Auschwitz is supposed to produce also lubricants, i.e. esters of poly acids with alcohols and esters of polyalcohols with acids.

The lacquer plant produces in particular acetic acid esters with higher alcohols (chiefly to be used as thinners).

The acetic acid is produced catalytically by the addition of carbon dioxide to methanol.

Research directors Dr. Michael, Dr. Luftschmidt, Dr. Scheuermann and Dr. Wenzel report on the stage of their research.

1. Gas Circulation and the Foam Process. Dr. Michael, Lewna.

The original aim of the work was the production of gasoline with iron catalysts. Iron catalysts requiring temperatures in excess of 500°C can not be used in tubular reactors. There is always danger of deposition in the range between 500 and 550°C.

The gas circulation process has been developed, in which operations could be conducted with much smaller cooling surfaces, because the heat of the reaction was absorbed in a cooler outside the reaction space, which permitted operations with a temperature drop of 50°, while only a few degrees drop was possible with the tubular converters. With reaction temperatures in excess of 500°, the liquid components will contain 2/3 to 3/4 gasoline. After oxygenated compounds had been removed with alumina, an octane number 84 - 85 (research) had been obtained, with the gasoline high in olefines and stable in storage after refining with bleaching earth and the addition of α - naphthol as a stabilizer, and perfect in all the tests. 1/6 of the production consisted of Diesel oil. It contains 1 1/2% oxygen and has a octane number 50 - 55. In addition about 1% paraffin is obtained. The gas formed with gas circulation, including the gaseous products (about 30% of the total production) contains much ethylene, propylene and butylene.

Tests with a recirculation reactor of 500 - 1000 kg/year capacity, which operated in general satisfactorily, showed, that when passing from the relatively small circulation tubes to the wide catalysts space, there formed readily some disturbing gas eddies, if it coincided with changes in the gas direction. This must be taken into consideration in the new installations.

Very strong-sintered iron catalysts are required for the gas circulation process. Precipitation catalysts have not been found satisfactory because they are readily sintered.

The foam process was taken up when the middle oil production came up for discussion. With a catalyst composed from "iron red" from iron carbonyl, reground in the oil, a better grade of middle oil is obtained by the foam process at 240 - 250°C, and with a better yield, than in the gas circulation process. Operations are conducted for the production of a maximum olefine concentration. The octane number of the diesel oil is 60 - 70.

The foam process has the advantage of a very low gasification. It amounts to but 3 - 8%, depending on the temperature, against the 18 - 20% in the gas circulation process.

The process can be carried out in mixer reactors, but stuffing box troubles in that case will have to be overcome. It is technically more simple to operate with a foam plate, preventing any settling of the catalyst by an additional oil circuit. The part of the oil circuit outside the reaction space may be utilized for heat removal, or for heating up when starting operations.

An example of results obtained in the foam process:

30 parts gasoline, 30 parts middle oil and 40 parts paraffin, which could be split to 70% middle oil. By changing conditions, one could get 60% gasoline, 30% below 350°C and 10% higher boiling. The research octane number of gasoline obtained below 310° was 90.

The characteristic factors of the gas circulation process are:

Reaction temperature	325°C
Yield	0.8 kg prod/li catalyst/day
Conversion	91.5% in two stages.

Total yield of products	160 g/m ³ ideal gas
of which 70% or 112 g are liquids containing	7% alcohols and acids
	35% Diesel oil 300 - 350°
	48% gasoline, to 200° C
30%, or 48g are gases, containing	8% ethylene
	9% propylene
	3% propane
	8% butylene
	2% butane
	100%

60 - 65% of the C₄ are iso compounds. If polymerization be included, the yield amounts to 142 g, instead of 112. The 48% gasoline can be neutralized and made odorless by refining with alumina. This will reduce the yield from 48 to 45%.

The following characteristic production factors were quoted for the foam process for the production of middle oil:

Reaction temperature	240 - 250°C
Production	0.2 kg/li of foam volume/day
Conversion	90% (in three stages)

Yield in liquids and solids - 170 g/m³ of ideal gas
Of these, 4-5% alcohol in the reaction water.

The oil fraction consists of

Gasoline	20%
Middle Oil	30%
Paraffin	40%

There is, in addition, Gasol 4-5%
 Gasification 3%

If the foam process is conducted for the production of gasoline, a reaction temperature of 210°C or lower must be maintained for the production of high octane number. The yield in that case is 160 g.

Dr. Michael studied the products obtained with his own and the Leuna catalysts, and had them tested for alcohols in Merseburg, and Dr. Wenzel reports the following values for them:

	Foam process. Slump Phase	Gas circulation process Vapor Phase
Reaction temperature	250°C	195°C
Catalyst	Michael sintered iron catalysts	Merseburg fused iron catalyst, reduced in Merseburg.
Alcohols	Maximum at 160°C	Maximum 36% in a single fraction
C ₈ - C ₁₈ in the scrubber agent	Not over 12%	23-25%
Olefines in C ₈ - C ₁₈ fraction.	30 - 65%	40 - 50%

The rule holds, that the sum of alcohols and olefines is nearly constant.

Dr. Wenzel says that Leuna has recently obtained from the Ruhr-Chemie a product consisting of 90% olefines in the C₈ - C₁₈ fraction.

Dr. Michael has made a short communication on tests with the Merseburg Synol catalyst using the foam process at 20 atm. and 210°C. The following product was obtained with a 0.15 yield:

In the fractions:	220 - 250°	250 - 300°	300 - 350°
Alcohols	23%	21%	15%
Olefines	38%	30%	27%

2212

3. Oil Circulation Process Dr. Duftschmidt, Oppau

Dr. Link has first developed the fused iron catalysts in 1927-1928. When working in the gas phase under high pressures, difficulties were met, resulting from the deposition of carbon.

Experiments in a liquid phase were begun in 1934, and the oil circuit process then developed, in which oil and gas are led concurrently over a fixed bed catalyst. It is important that operations be conducted in a boiling phase, produced by the return of the relatively low boiling oil fractions. Operations were first conducted at 100 atm., later at medium pressures in two stages.

At the reactor inlet temperature of 240° and outlet at 290°, 150 g yields were obtained/m³ of gas in each stage (liquid and gas), of the following composition:

40% primary gasoline, octane number 62 - 68, with 0.1 lead o.n. 85	oxygen contents 2%, can be removed by water washing;
20% middle oil	octane number 78
20% hard paraffin	melting point 95°C.
15% Gasol (Not counting C ₂) with 85% olefins	
5% Alcohols consisting of 25% methanol	
	50% ethanol,
	25% higher alcohols, acetaldehyde, acetone, etc.

The yield is 30g/li. cat. / hour - 0.76/li. cat. / day

Tests were run at 25, 100, 150 and 180 atm., and with increasing pressure the oxygen content of the product is raised, but at 180 atm. very much lower boiling and only very little of the higher alcohols is obtained.

The process can be converted to alcohol production, the conversion of a hydrogen-rich gas must be kept low.

With a CO:H₂ ratio of 1:1.80 and at 280-300°C, with a 28 - 30% conversion, 43.5% alcohols were obtained, namely:

8.5% methanol
21% ethanol
10% propanol
6.5% C ₄ to C ₁₁ alcohols
2.5% C ₁₂ to C ₂₀ alcohols

The 33.5% hydrocarbons contained

26.5% gasoline
3.5% middle oil
3.5% over 300°C

The 18% fatty acids were

11% water soluble -
5% C₅ to C₁₁
3% C₁₂ to C₂₀

The alcohols in the product disappear

- a) with high conversion
- b) with carbon deposition upon the catalyst.

III Paraffin Synthesis

Dr. Scheuermann, Ammonia Laboratory, Oppau

Operations were performed with the Ruhr-Chemie equipment and Co. catalysts have been developed which produced high paraffin yields, as already reported previously.

The CO:H₂ ratio is here 1:2, the pressure 12 atm.

At a later date, precipitated iron catalysts were developed, which were already active at below 230°C. At present we have iron catalysts which operate already at 195°C.

With one stage operation 70 - 75 g products / m³ ideal gas were obtained, consisting of:

10% paraffin
15% middle oil
15% gasoline with 3 - 5% alcohols and 8 - 10% unsaturated.

The calculated yield (to 100% conversion) was 120 - 140 g/m³.

At 260°C, using a fused iron catalyst, 75 - 80% olefines were obtained, 15 - 20% of which are suited to the ore reactions. They contain 90 - 95% of straight chains. 70% middle oil can be obtained by splitting the higher paraffins.

IV. Paraffin and Synol Synthesis

Dr. Wenzel, Morselburg

Efforts have been made in 1938 to improve the Ruhr-Chemie processes. Calculations showed however that the process was becoming steadily more costly.

221g

The work was therefore changed over to producing special products:

1) Hard Paraffin

A cobalt-aluminum oxide-zinc oxide catalyst was developed which produced 140 g. product/m³ of gas at 180 ~ 185°C and 10 atm. pressure, operating in one stage tubular furnaces, and containing 70% hard paraffin, m.p. 95°C.

2) Alcohols (notice: No. 2 in the original).

Products were obtained with fused iron catalysts (Ammonia catalysts) the different fractions of which contained on the average

	% alcohols	% olefines
100 - 200°	60	33 - 20
- 380°	65	30 - 20
- 440°	52	35 - 40

The product had to be acidified to prevent ester formation during the distillation.

The alcohols and olefines are 80 - 85% straight chain.

This installation offers advantages over the Auschritz installation of being more readily changed over during the war to a gasoline plus Diesel oil process, and during peace to the alcohol (synol) process.

Details of the two processes are:

	Gasoline - diesel oil	alcohol (synol)
	3 stages	4 stages
CO ₂ absorption	twice	three times
Gas load	1 : 250	1 : 150
Yield to/fl. prod./m ³ /day	0.92	0.64
Temperature, °C	220 - 245	190 - 220
g liq. prod./m ³ ideal gas	140	160
g gasol./m ³ ideal gas	14	16
Total g/m ³ ideal gas	154	176
g ideal yield computed from methane balance	131	100
% gasification of the gases used	8	5

Composition of products	% alcohols		% alcohols	
to 200	64-70	5-10	44	38
200 - 300	18-30	3-8	18	55
300 - 400	5-15	2-5	15	50-60
over 400	12-15	2-5	23	37

The process can be carried out in Ruhrchemie Mannesmann-plate reactors, which have been tested on a large scale and gave good satisfaction. It has the advantage of a fixed bed catalyst and no hot movable parts in the equipment.

The fused catalyst can be easily made, is very hard and strong, and can be readily regenerated by fusion.

The plate reactors permit a ready change-over to other catalysts, e. g. the Oppau or Merseburg catalysts for the paraffin or the hard paraffin production.

It is important for the production of high alcohols to

- 1) operate at lower temperatures, and after a previous flushing of the catalyst with hydrogen,
- 2) low conversion (alcohols are again destroyed at high temperatures),
- 3) short time of contact with the catalyst (alcohols are destroyed by contact with iron catalysts. One should not therefore exceed in practice a 2 m layer of the catalysts).

The CO₂ scrubbing between the individual stages is done with water under pressure, which reduces the CO₂ content of the gas from 15 to 3%. Low boiling fractions are recovered from the washed CO₂ by a subsequent absorption on activated charcoal.

Dr. Michael pointed out in conclusion the difference found in the different alcohol determinations which made direct comparison of the different processes more difficult.

The alcohol content of the Ludwigshafen product of the synol process, run by the four method reach 70 ~ 50% of the alcohol content of the product made in Leuna in the tubular furnaces, when the analytical methods are the same.

Dr. Wenzel pointed out the decomposition of the alcohols during the distillation which might have accounted for the difference in results.

Dr. Michael considered the decomposition of the alcohols during the distillation as being improbable, because the distillation is carried out in a vacuum of 2 mm. The reason for the difference in results will be studied in the near future.

In conclusion, the patent situation has been discussed in detail.

High Pressure Experiment, Ludwigshafen Michael					
Method	Gasoline	Synol	Diesel Oil	Gasoline	Synol
Pressure	20 atm.	20 atm.	20 atm.	20 atm.	20 atm.
CO : H ₂	1 : 1.2	1 : 0.7	1 : 0.8	1 : 0.8	1 : 0.7
Temperature °C	325	195	240-250	300-310	210
Process	Gas Circulation			Foam Process	
Catalyst	Sintered Iron	Synol-Catalyst 3-5 mm	Reduced and ground iron oxide catalyst.		Synol-Catalyst finely ground
Number of stages	2	4	3	2	4
CO ₂ - Scrubbing	1 x	3 x	2 x	2 x	3 x
% Conversion	91-92	90	about 90	about 90	90
Primary product per Nm ³ CO + H ₂ & liquid	112	160	170	170	165
g C ₂ G ₆ (% Olefins)	35 (20%)	15	5	5	12
g C ₂ (% Olefins)	13				
g C ₃	35	10	6	10	6
Gasol + Liquid					?
Liquid Product % to 200 (% Alcohols)	73 (30%)		34	53	52
% 200 - 300°C			23	28	17
% 300 - 350°C	20				19
% 350 - 400°C			38	9	} 12
% over 400°C	2				
Capacity kg/Liter-space/day	0.3	0.5	0.2	0.4	0.15
Gas-Throughput m ³ Gas/m ³ Cat/hr.	1 : 250	1 : 120	1 : 100	1 : 220	1 : 40

Method	Opau Kraftschmidt		Messerschmitt Wenzel	
	Hydrocarbon - Synthesis	Alcohol Synthesis	Gasoline + Diesel Oil	Synol
Pressure	25 atm.	180 atm.	18-25 atm.	18-25 atm.
CO : H ₂	1 : 0.82	1 : 0.82	1 : 0.72	1 : 0.72
Temperature °C	240 - 290	235 - 280	220 - 245	150 - 220
Process	Circuit		Gas Phase	
Catalyst	Fused iron Catalyst	Fused-iron Catalyst	Fused iron catalyst	
Number of stages	2	3-4	3	4
CO ₂ - Scrubbing	None	2 to 3 x	2 x	3 x
% Conversion	87	about 90	90 to 95	90 to 95
Primary Product per Nm ³ CO + H ₂ g liquid	122	about 140	140	160
g C ₂ C ₄ (% Ole- fins)	22	abt. 50 (55%)	14 (75%)	16 (75%)
g C ₂ (% Olefins)				abt. 4 (100%)
g C ₁				
Gasol + Liquid			181 g	190 g
Liquid Product % to 200 (% Alcohols)	59 (8%)	7=(abt. 45%)	55-40 (5-10%)	44 (38%)
% 200 - 300°C	12 (abt. 2-3%)	7=(abt. 45%)	18-20 (2-8%)	13 (8%)
% 300 - 350°C	29	7 =	6-15 (2-5%)	15 (50-60%)
% 350 - 400°C				
% over 400°C				
Capacity kg/ Liter-space/day	0.72	abt. 0.3	0.92	0.61
Gas-through m ³ Gas/m ²			1 : 250	1 : 250
Cat./hr.				

Method	Ammonia Laboratory - Copau Scheuermann	
	Paraffin	Olefin
Pressure	12 Atm.	12 Atm.
CO : H ₂	1 : 2	1 : 2
Temperature °C	195 - 215	250
Process	Gas Phase	
Catalyst	act. FeCuK precipitation Catalyst	Fused iron Catalyst
Number of stages	1 (Laboratory Scale)	1 (Laboratory Scale)
CO ₂ - Scrubbing	Yes, on Industrial Scale	
% Conversion	48 (1 Stage)	60 (1 Stage)
Primary Product per Nm ³ CO + H ₂ g liquid	75	60
g C ₃ C ₄ (% Olefins)	-	-
g C ₂ (% Olefins)	-	-
g C ₁	abt. 10	abt. 15
Gasol + Liquid	abt. 170 g	abt. 130 g
Liquid Product		
% to 200 (Alcohols)	15 (-)	50 (1% Olefins)
% 200 - 300°C	15	15 (75% Olef.) + 15% ALC.)
% 300 - 350°C		} 55 (abt. 60% Olef. + abt. 10% ALC.)
% 350 - 400°C	70 of this	
% over 400°C	27 over 450°	
Capacity kg/Liter space/day	0.35-0.45	0.7
Gas-throughput m ³ Gas/m ² cat./hr.	1:180 to 240	1 : 400