

Aktennotiz

über die Besprechung mit Herrn Dr. Pichler
vom Kaiser-Wilhelm-Institut

Verfasser: Dr. Velde

Durchdruckten:

in Mülheim am 11.8. 1945

Herrn Prof. Dr. Martin
Herrn Dir. Dr. Hagemann ✓
Herrn Dr. Velde

Anwesend:

Herr Dr. Pichler KWI
Herr Dr. Ziesecke KWI zeitweise
Herr Dr. Velde RCH
Herr Scheidt RCH

Zeichen:

Datum:

BL KW V/WK

14.8.45

Betrifft: Isosynthese

Herr Dr. Pichler teilt uns über die Isosynthese zusammengefaßt folgendes mit:

Die Isosynthese zur Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe oder Alkohole wird mit Wassergas, das nicht so völlig schwefelfrei zu sein braucht wie bei der üblichen Synthese, bei 300 Atmosphären und 450° betrieben. Bei den Versuchen des Kaiser-Wilhelm-Institutes hat sich herausgestellt, daß durch Erhöhung des Druckes die Ausbeuten kaum gesteigert werden und kondensierte sauerstoffhaltige Verbindungen, wie beispielsweise Diäthyläther, gebildet werden, während bei den niedrigen Drucken mehr Alkohole entstehen. Für die Temperatur gilt, daß eine Temperaturerhöhung die Reaktion mehr auf die Seite der Kohlenwasserstoffe lenkt, wobei allerdings eine geringe Kohlenstoffbildung auftritt, während Temperaturerniedrigung, beispielsweise auf 400°, deutlich den Anteil an Alkoholen erhöht (vorwiegend Isobutylalkohol). Als Kontaktmaterial hat sich Thoriumoxyd, das je nach dem gewünschten Endprodukt entweder Aluminiumoxyd enthalten kann oder in kleinem Umfange mit Kaliumcarbonat alkalisiert ist, bewährt. Die Kontaktbeaufschlagung beträgt durchschnittlich 1000 l Gas/l Kontakt, ist also wesentlich größer als bei der üblichen Kobaltsynthese. Die Ausbeuten betragen hierbei etwa 120 g flüssige Produkte + Gas/l je Norm³ CO-H₂-Gemisch; dabei wird das Kohlenoxydwasserstoffgemisch zu etwa 75 % aufgearbeitet. Die Methan- und Äthanbildung ist anscheinend sehr stark von der Auswahl des Kontaktes abhängig und liegt bei den infragekommenden Kontakten in der Größenordnung von 10 bis 15 % bezogen auf das umgesetzte Kohlenoxydwasserstoffgemisch, liegt also etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der Kobaltsynthese. Die Aufarbeitung des Wasser-

8221

gases erfolgt nach einer Mischoraktion, wobei teils Kohlensäure, teils Wasser gebildet werden. Beispielsweise enthalten die Endgase nach der ersten Stufe etwa 30 % Kohlensäure. Es wird also verhältnismäßig einfach sein durch Auswaschung des Gases in einer Druckwasserwäsche auch für die zweite Stufe ein hochprozentiges Gas herzustellen, sodaß man ebenso wie bei der Kobaltsynthese mit über 90 % CO-H₂-Umsatz rechnen kann, was etwa 145 g flüssigen Produkten entspricht.

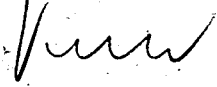
Die entstehenden flüssigen Produkte können je nach den Versuchsbedingungen und nach Auswahl des Kontaktes zwischen verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken. Es ist einerseits möglich die Reaktion so zu leiten, daß etwa 70 bis 80 % der Reaktionsprodukte C₂ sind, von dem etwa 30 % Iso-C₂ ist; Alkohole entstehen hierbei fast überhaupt nicht. Das andere Extrem ist eine hohe Bildung an flüssigen Kohlenwasserstoffen von C₅ an aufwärts, die ebenfalls sehr stark verzweigter Natur zu sein scheinen nach einigen Siedeanalysen, die mir vorlagen, und daneben etwa 15 % bis 20 % Alkohole. Die flüssigen Produkte enthalten in den oberen Fraktionen schon deutlich nachweisbare Mengen an ringförmigen Verbindungen, vor allem Naphtene und in kleinem Umfange auch substituierte Aromaten.

Bezüglich der technischen Durchführung der Synthese ist folgendes zu sagen:

Das Wassergas braucht, wie bereits kurz erwähnt, nicht vollständig schwefelfrei zu sein, d.h. es muss nur in soweit gereinigt werden, als es für die Lebensdauer des Kompressors erforderlich ist, d.h. es darf auf keinen Fall Schwefelwasserstoff mehr enthalten, während die Herausnahme des organischen Schwefels nicht so notwendig erscheint, da der Kontaktschwefel fest ist. Das Rohmaterial für die Ofen ist noch nicht endgültig festgelegt. Sehr gut bewährt haben sich kupferplattierte Röhre, V2A ist nicht besonders gut, dagegen läßt sich anscheinend V2A Extra verwenden. Man muß also etwa höher chromlegierte Stähle benutzen. Bezüglich der Rohrdimensionen ist man nicht mehr an die engen Grenzen der Kobaltsynthese gebunden, da der Kontakt nicht mehr so stark temperaturempfindlich ist und Temperaturdifferenzen von + 10° ausreicht. Im KWI sind bereits glatte Röhre bis zu 30 mm Lichtem Durchmesser erprobt worden. Darüber hinaus scheint allerdings doch eine gewisse Kohlenstoffabscheidung einzutreten. Vorgeschlagen wurden von Herrn Dr. Pichler Röhre mit einem Ø von etwa 24 bis 30 mm und einem perforierten Innenrohr von 8 - 10 mm. Diese Röhre haben den Vorteil, praktisch keinen Kontaktwiderstand mehr zu ergeben. Die Haltbarkeit des Kontaktes ist ebenfalls kein Problem mehr, da das Thorium mit Luft regenerierbar ist. Die Regenerierung muß je nach der Kohlenstoffabscheidung alle 8 - 10 Tage oder in größeren Abständen vorgenommen werden. Das KWI hat bereits Kontakte 5 - 6 Monate in Betrieb gehabt. Die Herstellung des Kontaktes ist ebenfalls sehr einfach. Bei Mischkontakten werden beide Komponenten aus den Nitratlösungen bei Thorium bzw. aus dem Aluminat gefällt, die gefällten und filtrierten Einzelbestandteile vermischt, getrocknet und auf eine Korngröße von 2 - 4 mm gebracht. Der uns vorgelagte Kontakt ist zweifellos so hart, daß er ohne weiteres eine Schichtdicke von 4 Meter ausreicht. Das einzige Problem, was technisch eine gewisse Schwierigkeit besitzen kann, ist die Kühlung, für die man im wesentlichen auf Salzsäuremelzen angewiesen zu sein scheint. Es kommen hierbei Mischungen von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit infrage.

Es wäre vielleicht noch zu erwähnen, daß die Beschaffung von hochchromierten Röhren derart, wie sie bei der Isosynthese benötigt werden, zur Zeit noch möglich ist, da bei den Firmen einige Bestände vorhanden sind. Man müßte sich aber sehr bald entscheiden, da die Neuherstellung sicherlich noch längere Zeit in Anspruch nimmt und man daher bei Erschöpfung des Vorrates auf abschbare Zeit nicht mehr an solche Materialien herankommt. Bei einem Ofen für 40 m³ Wassergas/h werden 40 l Kontaktraum benötigt, was bei einem Rohrdurchmesser von 40 mm und einem

Innenrohr von 15 cm \varnothing und 4 m Höhe einer Anzahl von 10 Röhren entspricht.

A handwritten signature in cursive script, appearing to be 'Kun' or similar, located below the main text.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	14.11.44
Lfd. Nr.:	46
Bearb.:	

Herrn Bibus.

Betr.: Iso-Synthese.

Am 6.1. fand eine Besprechung mit Herren der Studiengesellschaft statt. Aus der Aktennotiz, welche Herr Dr. Rohe hierüber verfasst hat, bringe ich Ihnen nachstehend einen Absatz hiermit zur Kenntnis:

"In Ziff. 2 hat Geheimrat Fischer vorgesehen, dass die Versuchsanlage bis spätestens Ende 1944 fertig zu sein hat. (Diese Frist ist wesentlich, da gemäß Ziff. 6 die auf ein Jahr festgelegte Dauer der Optionsvereinbarung von diesem Zeitpunkt ab berechnet wird). Wir erklärten uns bereit, dieser Formulierung zuzustimmen, jedoch mit der Massgabe, dass sich die Optionsfrist verlängert, wenn die Versuchsanlage bis Ende des Jahres 1944 aus solchen Gründen nicht fertiggestellt werden kann, die wir nicht zu vertreten haben."

Die Versuchsanlage für die Iso-Synthese soll also noch in diesem Jahr fertiggestellt werden. Tatsache ist jedoch, dass ich bis heute nicht einmal das Rohmaterial für die Vorversuche erhalten konnte.

Bereits mit Schreiben vom 1.7.43 an Herrn von Leboth habe ich darum gebeten, mir geeignete Rohre für die Vorversuche zur Verfügung zu stellen, damit ermittelt werden kann, welche Rohrweiten bei den Öfen der Versuchsanlage zweckmässig angewendet werden. Die Bemühungen, hierfür Edelstahlrohre zu erhalten, waren bis zum November erfolglos. Mit Schreiben vom 13. November an Sie habe ich daher erneut um Beschaffung geeigneter Rohre gebeten, auch wenn es nicht Edelstahlrohre seien, sondern mit Kupfer ausgekleidete Rohre. Auch derartige Rohre habe ich bisher nicht erhalten.

Wenn demnach nicht einmal die Vorversuche in Gang gebracht werden können, so erscheint es zweifelhaft, ob wir die vorgesehene Versuchsanlage im Laufe dieses Jahres fertigstellen können.

Ddr.: Ma.
Hg.
Ro.

Roe

8934

Sekretariat Hg.
Eingang: 12.6.43
Ud. Nr.: 539

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an: Ma.
Hg. ✓
A.
Ne.
Hl.

Mülheim (Ruhr) am 11.6. 419

Anwesend: die Herren:

Geheimrat Fischer K.W.I.
Dr. Pichler
Prof. Martin
Dr. Roelen RCH
Neweling

776

Zeichen: Datum:

Abtg. FL Roe/Fu. 17.6.1943.

Betrifft: Iso-Synthese.

Fischer teilte mit, dass Geheimrat Brecht darauf hingewiesen habe, dass voraussichtlich eine Versuchsanlage im Westen nicht erstellt werden könne, und dass er daher vorschlägt, 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 kurzen Ansprüchen in Folge von Verbesserungen erheben würde und dass ferner, worauf Neweling 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 Pichler mit, dass hochlegiertes Material notwendig sei, da anderenfalls die Bildung von Methan und Kohlensäure, sowie Kohlenstoffabscheidung eintrete. Auch Stähle mit weniger Chrom 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 geradkettig. Normaler V₂A-Stahl gäbe ebenfalls noch Methan. V₂A-extra dagegen sei inert 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 V₂A 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 900°, sondern bei 419°!)

Es herrschte Übereinstimmung darüber, dass man versuchen sollte, den Bedarf an Chrom oder dergleichen durch Verwendung innen plattierter Rohre herabzusetzen.

Pischer 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 an ihr vorbei streichen lässt. Auf diese Weise seien voraussichtlich längere Laufzeiten erzielbar, und dann sei möglicherweise auch eine Innenauskleidung mit Kupfer möglich.

Für die Oxydation ist im K.W.I. einfach Luft angewendet worden. Wasserdampf braucht höhere Temperaturen. Martin schlug vor, beides gleichzeitig anzuwenden.

Hinsichtlich der Ofenkonstruktion lag ein Vorschlag vom K.W.I. vor, wonach ein den Katalysator 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 der zugesetzten Wassermenge entsprechende Dampfmenge laufend entnommen werden.

Neweling erläuterte die Konstruktion eines ^(K.H.) Versuchsofens, bei welchem sich ein Rohrbündel in einer indirekt gekühlten Nitratschmelze befindet (Zeichnung vom 10.6.43).

Was die Schichtlänge angeht, so gab Pischer zu bedenken, dass die Kohlenstoffabscheidung vornehmlich am Gaseintritt erfolgt und dass bei der hohen Beaufschlagung, 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 Rohre gelungen.

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

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

Im K.W.I. wurden zuerst Rohre von 12 - 15 mm und dann Rohre von 20 - 22 mm \varnothing angewendet. Der grösste Ofen enthält dort 20 Rohre von 22 mm \varnothing und 2 1/2 m Länge bei einer Schichtlänge von 1,5 m.

Die Katalysatoren lassen sich vor der Oxydation schlecht entleeren, nach der Oxydation 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. Fichler fügte hinzu, dass dies einstweilen nicht erklärbar sei.

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

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

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

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

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

- a) Iso-Butanol,
- b) Dimethyläther,
- c) Iso-Butan

Das Wasserabspaltung und Hydrierung Iso-Butan geben kann, ist bekannt. Das Dimethyläther als Zwischenprodukt aufgefassen werden kann, wurde durch besondere Versuche wahrscheinlich gemacht. Schickt man nämlich Dimethyläther 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 Äther-Sauerstoffbindung schon labil ist. Ersetzt man den Wasserstoff durch Stickstoff, hören die Umsetzungen bald auf, weil der Katalysator infolge Ausbleibens der Hydrierung verschmiert.

Ferner würde 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. Fichler verneint.

Pichler teilt mit, dass die Versuchsrichtung im K.W.I. neuerdings hauptsächlich auf die Gewinnung von Iso-Butan gerichtet sei, weil durch nachträglichen Umsatz desselben mit Normalbutan höhere Ausbeuten an höchsten Oktanzahlen erhalten werden könnten. Beispielsweise habe ein neuer Katalysator 50 g Iso-Butan und 22 g sonstige flüssige Kohlenwasserstoffe ergeben. Hieraus seien durch Umsatz mit 50 g Normalbutan rund 90 g hochoktaniges Benzin ausser den 22 g zu erhalten.

beim Durchlauf der Kohlenstoffabscheidung teilte Pichler im einzelnen mit, dass die am Gaseintritt gelegenen Katalysatorkörner schliesslich durch und durch schwarz seien, dass die in der Mitte der Schicht befindlichen Körner nach Beendigung einer Betriebsperiode nur einen äusseren Belag von Kohlenstoff aufwiesen, und dass schliesslich die am Austritt des Gases befindlichen Katalysatorkörner ganz weiss zu bleiben pflegten.

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

Hinsichtlich der Gäsusammensetzung erklärte Pichler, dass mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff verbraucht werde. Ein genaues Verbrauchsverhältnis konnte er nicht angeben. Zwar seien die Ausbeuten mit kohlenoxydreichem Gas etwas höher, jedoch sei dann auch die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung grösser. Er schlage daher die Anwendung von technischem Wassergas vor. Mit normalem Wassergas habe er 66 % (CO + H₂) - Umsatz und 90 - 100% flüssige Produkte erzielt. Diese flüssigen Produkte setzten sich bei einem neuen Versuch etwa wie folgt zusammen:

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

Summe ca. 90 g.

Eine Veränderung des CO₂-Verhältnisses soll nach Pichler zwischen kohlenoxydreicheren Gasen und normalem Wassergas 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.W.I. den für unsere Versuche nötigen Thoriumkatalysator zur Verfügung stellen könne, beispielsweise in einer Menge von 70 l. Pichler erklärte, das sei nur sehr schlecht möglich. Andererseits sei die Herstellung derart, dass sie von RCH mit den vorhandenen Einrichtungen ohne weiteres durchgeführt werden könne:

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

lung mehr oder weniger lockere oder harte Thoriummassen erhalten. Langsames Füllen ergibt z.B. harte Massen ohne dass dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit oder der Chemismus verändert wird. Die getrocknete Masse wird wie üblich zerkleinert und abgeseibt.

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

Nach Fichler besteht der Vorteil des Thoriums darin, dass es bei den relativ hohen Temperaturen eine ungewöhnlich hohe Sinterungsbeständigkeit hat. Der normale Thoriumkontakt, welcher zur Zeit im K..I. angewendet wird, enthält 10% Al₂O₃. Katalysatoren, welche Zink enthalten, scheiden weniger Kohlenstoff ab, geben aber mehr Alkohole.

Fichler bestätigte, dass das Synthesegas sorgfältig von Eisenkarbonyl befreit werden muss. Anderenfalls lagert sich Eisen im Katalysator ab. Dies hat dann beispielsweise im Verlauf von vier bis fünf Monaten bei scheinbar steigender Aktivität eine Abnahme der Ausbeute an Iso-Kohlenwasserstoffen zur Folge, während gleichzeitig mehr geradkettige Kohlenwasserstoffe und Methan gebildet werden.

Noweling fragte nach der Verwendung des Restgases. Fichler 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.

Rue

Endgasanalysen zur Iso-Synthese

(Überreicht im A.S.I. am 11.6.43).

	1	2	3	4
Katalysator	ThO ₂	ThO ₂ ZnO	(ThO ₂ + 10% Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃
Temperatur	450 ^o	450 ^o	450 ^o	475 ^o
Druck	300	300	300	300
CO ₂	20,0	34,5	19,7	23,7
skw	1,4	2,1	1,9	0,5
O ₂	0,1	0,0	0,1	0,0
CO	24,2	20,3	26,5	23,6
H ₂	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 ₂	11,8	14,1	12,0	12,4
(CO+H ₂)- Umsatz	-	-	-	66 %