

3451 - 30 / 5.01 - 2

SYNTHESIS      WITH

IRON      CATALYST

## Aktennotiz

über die Besprechung mit

in - Holten am 5. 2. 1943

Anwesend:

Martin,  
Alberts,  
Roelen,  
Heger

Verfasser: Heger

Durchdruck an:

Ma.,

Hg.,

A.,

Roel.,

Hr.

Zeichen:

Datum:

Hr./Wg.

8. 2. 43

520

Betrifft: Fe-Kontakt.

Roelen berichtet über Fe-Kontakte spezieller Herstellung geeignet zum Betrieb bei niedrigen Temperaturen von 200 - 225°C und Gasdrucke von 15 atü, wobei in einem Falle 52 % CO-Umsatz bei 205°C, in einem anderen Falle 86 % CO-Umsatz bei 220°C erzielt wurde. Die Ausbeute war hierbei nicht hoch und betrug, bezogen auf 90 %igen Umsatz, 72 g flüss. PP. Alle diese Versuche wurden mit Wassergas im gerader Durchgang durchgeführt. Bei Kreislauf werden die Ergebnisse gemäß einem anderen Verbrauchsverhältnis besser sein. Vorerst ist die Richtung der Versuche zur Kontaktherstellung erkannt; die Versuche werden weiter durchgeführt, wobei für die Synthesebedingung entsprechend der Großanlage als obere Temperaturgrenze 225°C und als Höchst-Gasdruck 12 atü festgelegt wird.

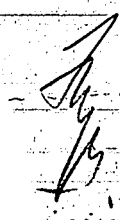
Heger wird demnächst einen unter diesen Bedingungen arbeitenden Kontakt übernehmen - 150 Liter -. Der hierfür notwendige Ofen wird bereitgestellt.

Alberts teilt mit, daß nach seinen vorläufigen Berechnungen die aufzuwendende Energie zum Durchblasen von Luft bei Verwendung von Salzschnmelzen zum Zwecke der Wärmeabführung außerordentlich groß ist - rd. 35.000 kWh - für die MD-Anlage - und daß zur Durchführung große Aufwendungen an Leitungen und sonstigem Material erforderlich sind.

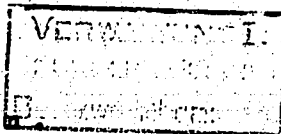
Auch das Umpumpen von Salzschnelzen erfordert große Mengen an Energie, Wärmeaustauschern etc.

Roelen macht den Vorschlag, bei Verwendung von Salzschnelzen Kùhlschlangen in den Ofen hineinzulegen, die der Wärmeabfùhrung unter Durchsatz von Wasser dienen sollen. Alberts wird die Möglichkeit zum Bau solcher Aggregate in oder um den vorhandenen Ofen prüfen.

Martin bittet alle Wege, d.h. sowohl die chemischen wie die technischen zu prüfen, die der Verwendung von Fe-Kontakten in den vorhandenen Anlagen dienen können.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. G. B.', is written over the bottom line of the text. The signature is stylized and somewhat cursive.

Obh.-Holten, den 20. Juni 1941  
ROH.Abt.DVA. Hr./Wg.-



Herrn Dr. H a g e m a n n

Betr.: Versuchsprogramm der Druckversuchsanlage.

Nachstehend eine Aufstellung über vorgesehene Versuche der DVA :

- 1.) Ermittlung vom Syntheseverfahren zur Verhütung des Schwarzlaufens von Paraffin bei Wassergaskreislauf, besonders in den ersten 4 - 5 Betriebswochen.
- 2.) Zweistufenversuch mit Fe-Kontakt ,  
Ofen 14 I. Stufe,  
" 11 oder 15 II. " ,  
unter Einschalten einer CO<sub>2</sub>-Wäsche zwischen I. und II.Stufe.
- 3.) Einfluß des Inertgehaltes im Sygas auf Umsatz und Verflüssigung; Fortsetzung der Versuche in Ofen 2,  
a.) 50 % Inerte und Normalbelastung und dann  
b.) 40 % " " 80 % Normalbelastung.
- 4.) Normal-Drucksynthese im Kreislauf 1 + 3 mit einem Frischgas, das CO, H<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 1,65 enthält, z.B. 1 Vol. Sygas + 1 Vol. Wassergas.  
Dieser Versuch soll in Ofen 9, 2,5 m Lamellenofen ausgeführt werden.
- 5.) Versuche zur Feststellung der Gründe für das Schlechterwerden eines Fe-Syntheseofens bei Wiederanfahren nach einem Stillstand.
- 6.) Versuche über Fe-Kontakt mit dem Ziel der Verwendung von Restgas als Stadtgas, z.B. hohe Belastung, Produktionssteigerung, erhöhte Methanbildung, geringere Kontraktion, geringerer Umsatz und damit nicht allzustarke Anreicherung der im Frischgas vorhandenen Inertgasbestandteile.  
Dieser Versuch soll demnächst in Ofen 11 durchgeführt werden, wenn der z.Zt. gefahrene Kontakt ein Alter von 4 Monaten erreicht hat.

7.) Einfluß des wechselnden Verhältnisses von CO : H<sub>2</sub> im Sygas und Wassergas auf Lebensdauer der Kontakte und Austragen der flüssigen Produkte.

In Beantwortung Ihres Schreibens vom 11.6.1941 möchten wir zu diesem Versuch unter 7. folgende Vorschläge machen:

Ein Wechsel des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses in den Grenzen zwischen 1,25 und 1,35 ist wegen der geringen beizumischenden Menge an Wasserstoff und wegen der dauernd schwankenden Zusammensetzung des Wassergases überhaupt, mit Exaktheit nicht durchzuführen. Denn gerade die Meßgenauigkeit der Gasuhren, die für technische Versuche geeignet sind, ist in den unteren Meßbereichen bis 10 m<sup>3</sup> Stundenleistung höchst unzulänglich.

a.) Nach unseren Überlegungen müßten diese Versuche extremer betrieben werden, d.h. man wählt die Grenze etwas weiter, schaltet von Sygas auf Wassergas und umgekehrt und läßt den Ofen jeweils 1 Woche mit Sygas, H<sub>2</sub> : CO = 2,0 und dann 1 " " W-gas, H<sub>2</sub> : CO = 1,25 arbeiten.

b.) Hierzu parallel läuft dann ein weiterer Ofen mit einem konstanten H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 1,62, das sich aus der Mischung von 1 Vol. Sygas + 1 Vol. Wassergas ergibt.

Nach etwa 100 Tagen werden beide Öfen unter gleichen Bedingungen, d.h. mit einem H<sub>2</sub> : CO-Verhältnis von 1,62 20 Tage lang betrieben und in ihren Ergebnissen verglichen.

Diese Versuche müssen in typgerechten Öfen, z.B. Ofen 10, Doppelrohröfen und Ofen<sup>15</sup>, x) Doppelrohröfen, zunächst unter Mitteldruck im geraden Durchgang und später im Kreislauf durchgeführt werden.

x) Wird bis zum 15.7.1941 fertiggestellt sein und Mitte August 1941 in Betrieb kommen.

Ddr.: Na., ✓

A.



Bei einer Ausbeute von 1,06 class.PP. pro Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>)  
unter einem Gesamtumsatz an CO + H<sub>2</sub> von 92 %, entfallen  
auf den Anteil an Hartparaffin 7,7 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>)  
und " " " " Weichparaffin 20,8 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>)  
insgesamt auf den oberh. 320°C siedenden  
Anteil an Gesamtparaffin 28,5 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>)

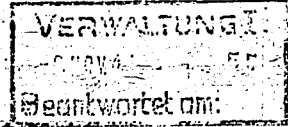
Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf das Rohprodukt, für den  
Hartparaffinanteil ist der Raffinationsverlust in Abzug zu  
bringen.

Nach Feststellung von Herrn Dr. V e l d e kommt die durch die  
Widmer-Analyse im Vakuum ermittelte Siedelage den Produktions-  
ziffern sehr nahe und kann darum für die Berechnung der später  
zu erwartenden Paraffinmengen zugrundegelegt werden.-



Anlage: Schr. FeiSt betr. Paraffinanlage.

Ddr.: Hg.,  
A.,  
F.,  
Schu.



Herrn Direktor von Asboth.

Betr.: "Aresso".

Auf Ihre Anfrage über die Restgaszusammensetzung bei der Eisen-Synthese unter Einsatz verschiedener Wassergase und einer Ausbeute von 140 g Flüss. PP.  $\forall$  Gasol pro Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) teile ich folgendes mit:

Einsatz von Viag-Wassergas:

	I	II	III
CO <sub>2</sub>	5,0	2,0	4,0
CO	39,0	41,0	40,0
H <sub>2</sub>	50,0	52,0	51,0
CH <sub>4</sub>	2,5	2,5	2,5
N <sub>2</sub>	3,5	2,5	2,5

Restgaszusammensetzung:

CO <sub>2</sub>	45,7	36,0	42,5
CO	9,8	16,3	13,1
H <sub>2</sub>	13,1	19,9	16,2
CH <sub>4</sub>	19,9	19,6	20,0
N <sub>2</sub>	11,5	8,2	8,2
Kontraktion	69,4	69,4	69,4

Bei der Berechnung der vorstehenden Restgaszusammensetzung wurde jeweils das im Wassergas vorliegende H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis als Verbrauchsverhältnis zugrundegelegt. Bei Reaktionsschwankungen mit gegebenenfalls mehr oder weniger starker Vergasung können die angegebenen Werte um 1 - 2 % schwanken.

Ddr.: Ma.,  
Hg.

Durchschrift



Obh.-Holten, den 4. Dezember 1941.  
Abt. DVA. Hr./Wg.-

Erreichbare Ausbeuten bei der Eisen-Synthese.

Die z.Zt. im Betrieb befindlichen großtechnischen Anlagen ergeben nach dem Stand der letzten Jahre im zweistufigen Betrieb Mindestausbeuten

von 145,0 g, an,

die sich stufenmäßig

115 - 120,0 g in I. Stufe und  
30 - 25,0 g " II. "

verteilen, wobei der Gesamtumsatz an  $\text{CO} + \text{H}_2$  in beiden Stufen 90 - 92 % beträgt.

Der in Ofen 11 (9. Füllung) durchgeführte Wassergas kreislaufversuch über Eisenkontakt ergab in 124 Tagen in einstufigem Betrieb, bei einem  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 75 %

134,6 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) einschl. Gasöl.

Unter Annahme gleichen Verfl.-Grades in II. wie in I. Stufe, wie diese nach den Ziffern der großtechnischen Anlage angenommen werden kann, ergibt sich für die II. Stufe eine Ausbeute von

28,0 g

unter einem  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 15 %, sodaß die Gesamtausbeute bei einem  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 90 %

134,6 + 28 = 162,6 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )

betragen wird. Macht man hiervon den üblichen Abstrich von rd. 10 % bei der Übertragung auf die Großanlage, so verbleiben

rd. 147,0 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas einschl. Gasöl,

die dann mit Sicherheit erwartet werden können.

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n .

9114

Betr.: Paraffin bei der Eisensynthese.

In unserem Bericht über Ofen 11 vom 5.12.1940, vom 10.9.1941 und im Monatsbericht vom November 1941 wurde besonders darauf hingewiesen, daß der anfänglich hohe Paraffin-gehalt mit Alterwerden des Kontaktes, unabhängig von Umsatz und Temperatur, mehr und mehr abfällt. Die Frage, ob gegebenenfalls der Paraffinabfall durch Betriebs-Stillstände bedingt wird, muß verneint werden. Unabhängig vom Betriebsstillstand fiel, wie mit den nachstehenden Zahlen gezeigt wird, der Paraffingehalt in einer störungsfreien Betriebszeit mit Alterwerden des Kontaktes in einer stetig nach unten verlaufenden Kurve ab:

Ofen 11, 7. Füllung.

Betr.-Tag	Temp. °C	Paraffin	
		oberh. 320°C	CO+H <sub>2</sub> -Ums. %
26.	243	49,5 %	77,5
32.	243	47,0 %	76,7
41.	243	44,0 %	76,5

Ofen 11, 9. Füllung.

Betr.-Tag	Temp. °C	Paraffin	
		oberh. 320°C	CO+H <sub>2</sub> -Ums. %
16.	247	63,4 %	74,7
23.	247	56,0 %	77,8
32.	247	46,7 %	78,8

Ofen 14a, 2. Füllung.

Betr.-Tag	Temp. °C	Paraffin	
		oberh. 320°C	CO+H <sub>2</sub> -Ums. %
11.	257	47,0 %	69
16.	257	41,0 %	69
27.	257	35,0 %	69

Die angegebenen Zahlenwerte sind Gew.% vom Ges.-Flüssigprodukt.

Ddr.: Ha.,

Roß.

Durchschrift



Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Garantie-Ausbeutebestimmung bei  
der Eisensynthese für "Arezzo".

Auf Ihre Anfrage möchte ich folgendes mitteilen:

- 1.) Die gasanalytische Ausbeutebestimmung durch die bekannten Methoden erlaubt hinreichend genau die Ermittlung der gebildeten KW in Summa durchzuführen, ohne aber über den Charakter der Produkte selbst (Siedelage) etwas sagen zu können, da eine stoffliche Erfassung der flüssigen oder gar festen KW hierbei nicht möglich ist.  
Es erhebt sich darum die Frage, ob der Italiener mit dieser analytischen Ausbeutebestimmung, bei der wegen der Kreislauf-führung außerdem viel errechnet werden muß, vom technologischer Standpunkt aus zufrieden ist.
- 2.) Eine Teilproben-Entnahme bei gleichzeitiger gasanalytischer Auswertung kann wegen der hochsiedenden Produkte - der Paraffingatsch läuft an der Rohrwandung entlang - nicht durchgeführt werden.
- 3.) Es erscheint und darum die gewünschte Garantie-Ausbeutebestimmung an einem Ofen zweckmäßiger wie folgt durchzuführen:  
Aus dem Primärgasstrom wird die für den zu untersuchenden Ofen bestimmte Frischgasmenge, z.B.  $1000 \text{ Nm}^3 \text{ W-gas/h}$  über einen Druckdrehkolben (Gasmesser für 20 atü) entnommen, kurz vor dem Ofen mit dem Kreislaufgas dieses Ofens vereinigt und sodann als Endgas über eine Paraffinvorlage zur Aufnahme des Gatsches, daraufhin zur Abscheidung des Kondensatöls über einen Kondensatkühler geleitet und nach diesem das benzinhaltige Rücklaufgas mittels eines besonderen Gaskreislaufkompressors - arbeitend von 20 auf 22 atü - dem Ofen wieder zugeführt. Dem Endgasstrom, der dem Sygas II zugeführt wird, ist zur Bestimmung des Benzin- und Gasolanteils über A.Kohle eine kleine Gasmenge zu entnehmen. Die Benzinteilprobenentnahme ist

infolge

infolge dampfförmigen Zustandes der Benzinanteile (Siedende bei  $140^{\circ}\text{C}$ ) mit ausgezeichneter Genauigkeit ohne Schwierigkeit und besondere Kosten durchzuführen.

Die anfallmäßige Mischung der einzelnen Primärprodukte gestattet dann über die Siedeanalyse den Charakter der Produkte festzulegen. Es muß aber besonders erwähnt werden, daß diese Methode nur einstufig an einem Ofen möglich, jedoch in der II. Stufe ebenso brauchbar durchgeführt werden kann.

An zusätzlichen Apparaturen wäre notwendig:

- a) Druckdrehkolben mit einer Leistung von rd.  $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , druckfest für 20 atü.
- b) Paraffinvorlage.
- c) Indirekt gekühlte Ölkondensationsanlage.
- d) Kreislaufkompressor mit einer Leistung von rd.  $3000 \text{ Nm}^3$  Rücklaufgas/Std. arbeitend unter einem Druck von 20 auf 22 atü.
- e) A-Kohle-Apparatur mit rd. 10 kg Aktivkohle zur Aufnahme von rd.  $4 \text{ Nm}^3$  benzinhaltigem Endgas, dazu 1 Experimentiergasmesser mit einer Stundenleistung von rd.  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Die Kosten für die unter 3 a - e aufgeführten Apparate werden rd. RM 75.000,- sein, d.h. etwa 0,3 % der Gesamtbaukosten.

Diese Apparate dienen aber nicht nur allein der Ausbeutebestimmung, sie alle können in einer Syntheseanlage immer Verwendung finden; so z.B. die indirekt gekühlte Kondensationsanlage (RM 50.000,-) zur Aufnahme des Extraktionsöls beim Trocknen eines Ofens nach vorangegangener Extraktion zum Zwecke der Entleerung.

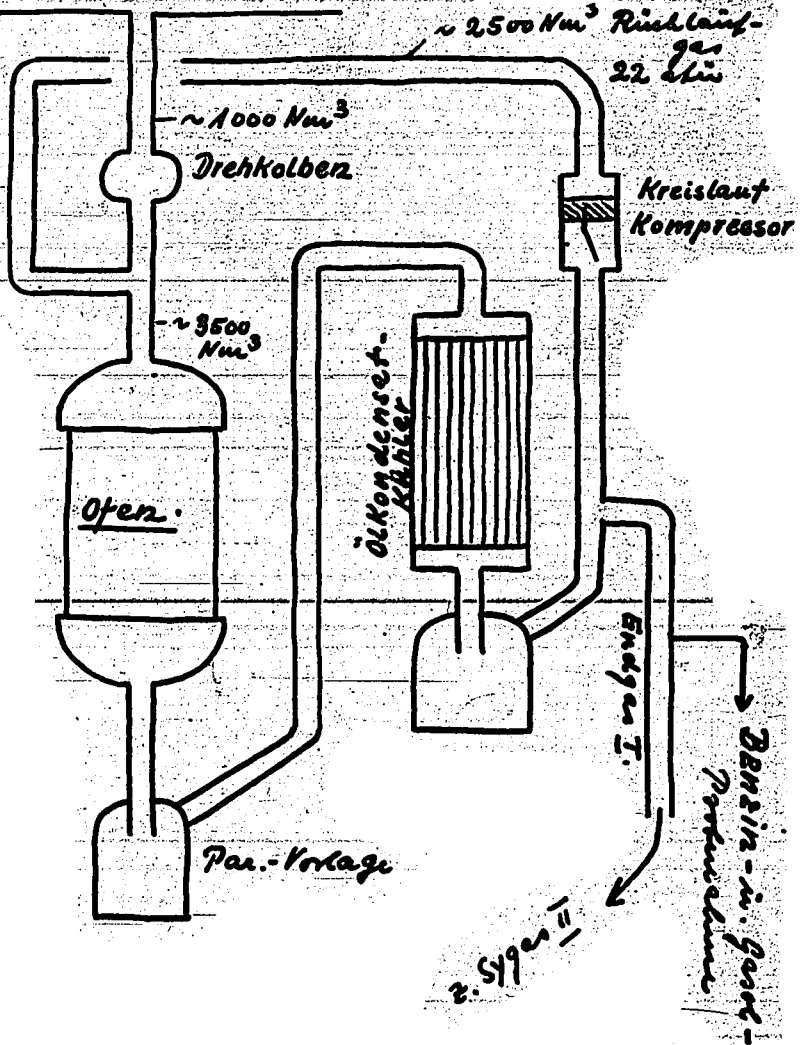


Anlage:  
Schaltbild.

Ddr.: Hg.,  
Asb.

Zum Schreiben vom 26. 2. 1942 an Herr  
Prof. Dr. Martin gehörend.

Primärgas 20atü



25. 11. 42. g.

VERWALTUNG I.  
SUMMAREN 0172  
Beantwortet am:

Herrn Professor Martin.

Betrifft: Eisensynthese.

Der bei uns laufende Eisensyntheseversuch mit dem Kontakt des FL Nr. 1552 in Ofen 14a - 4,5 m Drucklamellenofen - wurde in diesen Tagen 120 Tage alt und erbrachte folgendes Ergebnis (vorläufig):

Versuchsdauer	120 Tage
Belastung	normal
Gasdruck	20-atü
Ereislauf	1 + 2,5
Temperatur 96 Tage bei	251°C
24 " "	257°C
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	71%
Ausbeute an flüss.PP + Gasol g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO + H <sub>2</sub> )	116,5

Der Versuch zeigt eine gewisse Parallelität zu dem von uns in Ofen 11 s.Zt. erprobten Eisenkontakt des FL-Nr.909 (siehe Bericht vom 10. Sept.1941):

Ofen 14a			Ofen 11		
Periode	CO + H <sub>2</sub> - Ums.	Ausbeute incl.Gasol g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>	Periode	CO + H <sub>2</sub> - Ums.	Ausbeute incl.Gasol g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>
Anfang	70	137	Anfang	75,0	146,8
Mitte	73	123	Mitte	75,6	138,4
Ende	64	88	Ende	69,3	115,8
∅ 120 Tage	71	116,5	∅ 124 Tage	75,1	134,6

Aus diesen Zahlen ist zu erkennen, daß der Aktivitätsabfall des Kontaktes mit zunehmendem Alter immer größer wird. Während bei Ofen 11 auf gleichen Umsatz berechnet die Ausbeute vom Anfang bis zur Mitte des Versuches um 6,5 % abfiel, betrug dieser Abfall

von

von der Mitte bis zum Ende des Versuches 9,0 %; fast parallel hierzu fiel die Ausbeute bezogen auf gleichen Umsatz bei Ofen 14a vom Anfang bis zur Mitte des Versuches um 14,0 % und von der Mitte bis zum Ende des Versuches um 18,5 %.

Außerdem erkennt man aus dem Durchschnittsergebnis der 120 Tage, daß der schon s.Zt. mit Kobaltkontakt festgestellte Unterschied zwischen dem Drucklamellenofen und dem 14 mm - Röhrenofen (Ofen 11) auch hier bei Eisensynthesebetrieb wieder in der Größenordnung von 10 % bezogen auf die Ausbeute bei gleichem Umsatz liegt.

Aufgrund des Ergebnisses aus dem 120-tägigen Versuch mit dem Drucklamellenofen ist zu sagen, daß unter Annahme gleichen Verfl.-Grades in 2. wie in 1. Stufe bei einem Gesamtumsatz in beiden Stufen von 90 % eine Ausbeute von 147,5 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas an Primärprodukten einschl. der sauerstoffhaltigen Produkte bei 100 %iger Gasolausbeute u. einer Lebensdauer des Kontaktes von 4 Monaten zu erreichen ist.

Zur Frage der Garantiausbeute für Arezzo ist zu sagen, daß in der Großanlage, in der sicher nicht jeder Ofen zu dieser Ausbeute kommen wird, die Garantiausbeute bei einer Lebensdauer dieses Kontaktes von 4 Monaten nur knapp erreicht wird.

Der besonders nach 3 Monaten stark werdende Aktivitätsabfall wirkt sich hier für ein Ergebnis über 4 Monate ungünstig aus.

Weit günstiger liegen die Daten, wie schon im Monatsbericht April 1942 mitgeteilt, für eine Lebensdauer des Kontaktes von 80 Tagen.

Über Einzelheiten dieses Versuches wird demnächst in einem besonderen Bericht mitgeteilt.



Ddr.: Hg.,

A.,

Asb.,

Roe.

Herrn Professor Martin

Betr.: Extrahieren und Trocknen des Eisenkontaktes.

Mit dem in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzten paraffinbildenden Eisenkontakt (Fadenkorn) des F.L., Kenn-Nr. F-1798, wurde nach seiner Laufzeit von 45 Betr.-Tagen ein planmäßiger Extraktions- und Trocknungsversuch durchgeführt:

Der Ofen wurde bei 140°C 5-mal mit einem Schwebbenzin folgender Zusammensetzung extrahiert:

Dichte bei 20°C	0,739
Siedebeginn 140°C	
- 160 "	3 Vol.%
- 180 "	52 "
- 200 "	96 "
Siedeende 210 "	

Die Siedeanalysen der 5 Proben aus der Extraktion ergaben folgendes Bild:

Füllung	1.	2.	3.	4.	5.	
D <sub>20</sub> °C	0,764	0,754	0,741	0,740	0,737	
Siedebeg. °C	140	140	140	139	134	
- 160 "	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	} Vol.%
- 180 "	34,0	36,0	51,0	49,0	52,0	
- 200 "	68,0	77,0	96,0	95,0	96,0	
- 220 "	71,0	82,0	99,0	99,0	99,0	
- 240 "	72,0	84,0	-	-	-	
- 260 "	73,0	85,0	-	-	-	
- 280 "	73,5	86,0	-	-	-	
- 300 "	74,0	87,0	-	-	-	
- 320 "	74,5	88,0	-	-	-	
Siedeende °C	-	-	220	220	210	
Rückstand	25,5	12,0	1,0	1,0	1,0	Vol.%

Aus diesen Analysen geht eindeutig hervor, daß die Extraktion des Kontaktes nach der 2. Füllung praktisch durchgeführt war.

Die Trocknung des Kontaktes wurde wie folgt durchgeführt:

Das Gaseintritts- u. Austrittsventil des Ofens wurden, nachdem die 5. Füllung abgelassen war, geschlossen und der Ofen auf 200°C gebracht. Sodann wurde das Austrittsventil geöffnet und die austretenden Benzindämpfe über Paraffinvorlage, Ölkondensatkühler u. Aktivkohle aufgenommen:

Paraffinvorlage	15,00 kg
Ölkondensatkühlervorlage	31,30 "
Aktivkohle	0,38 "
	<u>46,68 kg</u>

Hierauf wurde der Ofen 2 Stunden mit überhitztem Dampf von 0,3 atü bei 200°C behandelt, wobei in 1 1/2 Std. bei Durchsatz von 54 kg Dampf weitere 7,5 kg Produkt in der Paraffin- bzw. Ölkühlervorlage anfielen. In einer weiteren 1/2 Std. wurden noch 22 kg Dampf über den Ofen gegeben, ohne daß hierbei aber weitere Benzinnengen anfielen, sodaß angenommen werden konnte, daß die Trocknung des Kontaktes durchgeführt war.

Die Analysen der verdampften und durch Wasserdampf herausgetriebenen Benzinnengen ergaben folgendes Bild:



Art der Gewinnung	Durch Verdampfung	Durch H <sub>2</sub> O - Dampf
Benzinmenge kg	46,68	7,5
D <sub>20</sub> °C	0,737	0,744
Siedebeg. °C	145	150
- 160 °C	3,0 Vol. %	1,0 Vol. %
- 180 "	58,0 "	9,0 "
- 200 "	95,0 "	60,0 "
- 220 "	98,0 "	81,0 "
Siedende °C	220	-
Rückstand	2 "	19 "

Bei der weiteren Rechnung ist von den 7,5 kg durch Wasserdampf herausgetriebenen Benzinmenge nur 80 % in Rechnung zu setzen, da, wie festgestellt werden konnte, die oberh. 220°C siedenden Anteile dieses Produkts durch den Wasserdampf aus der Apparatur gelöst worden waren (alte Rückstände).

Es wurden somit 46,68 kg Benzin durch Verdampfung bei 200°C Ofentemperatur ohne Träger aufgrund des eigenen Benzindampfdruckes herausdestilliert und 6,0 kg (7,5 • 0,8) durch die Trocknung des Kontaktes mit 54 kg überhitztem Wasserdampf von 0,3 atü bei 200°C herausgebracht, d.h. insgesamt

52,68 kg = 71 Ltr. Benzin aus 127 Liter Kontakt;

das ergibt eine Benzinbeladung des Kontaktes nach der Extraktion von 56 Vol. %.

Durch Verdampfung ohne Träger wurden somit 88,6% = 46,68 kg und durch die Wasserdampfbehandlung 11,4% = 6,00 kg der im Kontakt nach vollzogener Extraktion verbliebenen Benzinmenge herausgebracht.

Die im Ofen verbleibende Dampfmenge betrug nach dem Wasserdampfdiagramm noch 0,08 kg (Ofen 11 = 127 Ltr. Inhalt). Um auch diese Dampfmenge noch aus dem Kontakt zu entfernen, wurden weitere 10 m<sup>3</sup> Stickstoff bei der Temperatur von 200°C über den Ofen gegeben. Es wurde hierauf die Ofentemperatur bis auf 120°C erniedrigt, der Kontakt mit Kohlensäure gesättigt und der Ofen in kürzester Zeit durch leichtes Klopfen restlos entlüftet. Das Kontaktkorn zeigte keinerlei Zerfall und war nicht pyrophor. Dieser extrahierte und mit Wasserdampf getrocknete Kontakt war keineswegs besser mit kaltem Wasser zu benetzen als ein paraffinhaltiger oder frischer Kontakt. Eine Zersetzung des Wasserdampfes konnte bei der Trocknung nicht festgestellt werden.

Die Farbe des ausgebrauchten, extrahierten und mit Wasserdampf getrockneten Kontaktes ist gegenüber der des Frischkontaktes schwach heller.

100 Ltr. des so behandelten Kontaktes wurden Herrn Dr. Gehrke für die Kupferrückgewinnungsversuche zur Verfügung gestellt.

Eine Probe des wie oben beschriebenen entparaffinierten Kontaktes wurde im Laboratorium durch Benzol extrahiert und erbrachte auf 100 g ausgebrauchten Kontakt noch 3,77 g Restparaffin mit einem Stockpunkt von 85/86 °C.

DDR.: Hg.,  
A.,  
Asb.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

D 32

34

Obh.-Holten, den 11. August 1943

Abt. DVA. Hr./Wg. VERWALTUNG I.

13 AUG 1943 8 400

BEZUGSWORT N. 017

Herrn Professor Dr. Martin,

Direktor Dr. Hagemann,

Dr. Roelen,

je besonders.

Beiliegend den Bericht über einen paraffinbildenden  
Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrföfen.

~~7 Wochen - Versuch~~

~~54% ST aufbau von ~ 60%~~

~~Kerkerste~~

~~länger dauern~~

~~Versuch notwendig, 4 Monate~~

Betr.: Paraffinsynthese mit Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrföfen 15.

Bei der Konstruktion von Kontaktöfen für die paraffinbildende Eisensynthese unter einem Gasdruck von 20 atü und Temperaturen bis zu 265°C = 50 atü Satttdampf ergaben sich Schwierigkeiten, weshalb es nahe lag, den bereits für die Kobalt-MD-Synthese verwendete Doppelrohrföfen so zu gestalten, daß er obigen Bedingungen für die Eisensynthese genügen wird. In Erkenntnis dieser Tatsache haben wir unter Verwendung normaler Doppelrohrföfen, wie diese für die Öfen der Kobalt-MD-Synthese in der Großanlage gebraucht werden, im Jahre 1941 einen Versuchsofen bauen lassen. Die Wasserein- u. -austrittsstutzen an diesem Ofen wurden so angebracht, daß die Rohrelemente mit den Rohrböden ganz von Wasser umspült sind, um so die Bildung von Dampfpolstern am oberen Rohrboden zu verhindern. Der Ofen wurde nach seiner Fertigstellung einer Druckprobe im Wasserraum von 80 atü unterzogen.

Im Zuge der Anfahrversuche für die Olefinsynthese wurde der Ofen aus kreislauftechnischen Gründen zunächst in seinem Volumen durch Aufschweißen eines Bleches auf den oberen Rohrboden verkleinert und dann zweimal mit Kobaltkontakt betrieben. Mit diesem verkleinerten Volumen von 154 Ltrn. erhielt der Ofen als 3. Füllung seinen ersten paraffinbildenden Eisenkontakt.

1. Kontakt:

Eingesetzt war ein Fadenkorn-Kontakt aus dem Forschungslabor mit der Kenn-Nr. 1775.

2. Anfahrt:

Der Ofen wurde, wie bisher alle vorangegangenen Eisen-Syntheseöfen, bei normaler Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 unter einem Gasdruck von 20 atü kalt angefahren und in der Temperatur stündlich um 1 atü bis 15 atü erhöht, sodann weiter stündlich 0,5 atü gesteigert, bis bei 25 atü = 225°C der gewünschte CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von über 70 % erreicht war.

Für den Kreislauf wurde das benzinhaltige Endgas nach der Kondensation entnommen und dem Frischgas vor dem Ofen wieder zugeführt, sodaß die A.K.-Anlage im Kreislaufstrom nicht mit eingeschlossen war.

### 3. Weiterer Versuchsverlauf:

Während die früheren Eisenkontakte schon in den ersten Tagen für den Umsatz von 75 % weit höhere Temperaturen, d.h. 240 - 250°C erforderten, dann aber bei dieser Temperatur monatelang bei gleichbleibendem Umsatz gefahren werden konnten, was von uns gerade für den Eisenkontakt als besonderes Charakteristikum herausgestellt wurde, zeigte dieser Kontakt hinsichtlich der Temperaturlage ein grundsätzlich anderes, jedoch kobaltähnliches Verhalten, indem zur Aufrechterhaltung des Mindestumsatzes von 70 % eine stete Temperaturerhöhung notwendig war:

So lag z.B. die Temperatur

in den ersten 5 Betriebstagen	bei	225 °C	,
	bis zum 13. Betriebstag	" 230 °C	,
" " 25.	"	" 235 °C	,
" " 43.	"	" 240 °C	

und mußte dann zur Beibehaltung des gewünschten CO+H<sub>2</sub>-Umsatzes von rd. 70 % auf 245°C erhöht werden.

Nachdem der Ofen abgesättigt war, betrug die Ausbeute an flüss. Produkten vom 11. - 20. Betriebstag 110,4 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas

bei einem CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von 71,5 %; später jedoch, vom 21. - 30. Betriebstag, lag die die Ausbeute bei einem CO+H<sub>2</sub>-Umsatz von 70,3 % bei 115,8 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas. Parallel hierzu stieg das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis von 1,21 auf 1,30 und die Paraffinbildung von 50 auf 60 Gew.% der flüssigen Produkte an.

Der Ofen wurde 77. Betriebstage alt, jedoch soll im Rahmen dieses Versuchsberichtes nur über die ersten 46 Betriebstage mitgeteilt werden. Von dieser Zeit ab wurde das benzinhaltige Endgas dieses Ofens als 2. Stufe-Gas über einen Eisenkontakt gleicher Qualität in Ofen 11 als 2. Stufe geschickt; über diesen Versuch wurde im Monatsbericht Oktober 1942 ausführlich berichtet.

Das Durchschnittsergebnis aus den ersten 46 Betriebstagen war:

Temperatur	°C	214.- 245,	im Ø 235
Gasdruck	atü	20	
Kreislauf	"	1 + 2,5	
Belastung	"	1,00	nach Vol.
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz	%	71,8	
Ausbeute an flüss.PP.		114 g/Nm <sup>3</sup>	Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )
" " Gasol		10 "	" ( " )
Gesamtausbeute		124 g/Nm <sup>3</sup>	Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )
CO+H <sub>2</sub> -Verflüss.-Grad incl.Gasol		54,7 %	
Benzin	- 200 °C	28,3	Gew.%
Öl	200 - 320 °C	17,7	"
Weichparaff.	320 - 460 °C	23,5	"
Hartparaff.	oberh. 460 °C	30,5	"
Gesamtparaff.	" 320 °C	54,0	"
Olefine "SPL"	im Bi. - 200 °C	61	Vol.%
" " " Öl	200 - 320 °C	50	"

Weitere Daten sind im beilieg. Versuchsbericht aufgeführt.

Bemerkenswert ist das H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis in den 46 Betriebstagen von 1,26, das genau dem Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO im Wassergas entspricht.

#### 4. Produkte:

- a) Zur Siedelage und zum Charakter der flüss.Produkte ist zu bemerken, daß hier die Daten auch wesentlich anders liegen, als bei früheren Eisenkontakten: Während z.B. in Ofen 11, 9.Füllg. (siehe Bericht vom 22.8.1941) und in Ofen 14a, 3.Füllg. (" " " Juli 1942) gleich in den ersten Tagen große Paraffinmengen erzielt wurden, die aber mit Älterwerden des Kontaktes bei gleichbleibender Temperatur stetig abfielen, war hier das Bild, wie in der beilieg. Zahlentafel aufgeführt ist, gänzlich anders. Hier steigt z.B. nach Absättigung des Kontaktes der Paraffingehalt von 50 Gew.% der flüss.Produkte am 10. Betriebstag auf 60 Gew.% der flüss. Produkte bis zum 25. Betriebstag, wobei die Temperatur zur Aufrechterhaltung des Umsatzes von 230 auf 235 °C gebracht

gebracht wurde. Parallel hierzu stieg der Olefingehalt in den flüss. Produkten, so z.B. im Benzin - 200°C siedend von 46 Vol.% auf 64,5 Vol.% und damit die n-Öl-Ausbeute bei der Polymerisation der Fraktion 60 - 200°C von 29,7 % auf 40,2 %, wobei die VPH von 1,81 auf 1,67 abfiel. Die Beziehung Olefingehalt, Siedelage und Ausbeute ist uns bekannt und auch zu erklären, nur haben wir bei den bisherigen Eisenkontakten ihre Veränderungen in umgekehrter Folge beobachtet als diese bei dem hier beschriebenen Eisenkontakt festgestellt wurden, denn allgemein konnte man bisher sagen, daß Paraffingehalt und Ausbeute mit Alterwerden des Kontaktes abfielen. Streng genommen gilt diese Tatsache bei genauer Betrachtung der Zahlen-tafel auch für diesen Kontakt, denn am 45. Betriebstag liegt der Paraffingehalt bei 50,6 Gew.% der flüss. Produkte, die Schmierölausbeute bei 38,5 % und die VPH bei 1,77. Man kann daher hier nur von einem Optimum um den 25. Betriebstag sprechen, das wir bei früheren Eisenkontakten gleich in den ersten Tagen feststellen konnten, so wie es auch bei Kobaltkontakten unter Wassergas-Kreislaufführung bisher in unseren Versuchen beobachtet wurde.

Während die Farbe des Rohparaffingatsches schlechthin weiß war, zeigte eine genaue Betrachtung der Proben die in der Tabelle aufgeführten Farbtönungen; auch diese Erscheinung ist bei einem Eisenkontakt erstmalig.

b) Die Zusammensetzung des Gasols war wie bei früheren Eisenkontakten,

Propan	30 Gew. %	} = 57	Propan = 53 %
Propylen	27 "		
Butan	15 "	} = 43	Butan = 35 %
Butylen	28 "		

d.h. während im C<sub>3</sub> die gesättigten und ungesättigten Bestandteile zu fast gleichen Teilen enthalten sind, macht im C<sub>4</sub> das Ungesättigte rd. 2/3 aus.

Der C<sub>2</sub>-Gehalt wurde mit 2,7 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) festge- stellt, wovon aber nur 0,6 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) Äthylen war.

Der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den gasförmigen KW ist wie folgt:

C <sub>1</sub>	=	0 %
C <sub>2</sub>	=	23 %
C <sub>3</sub>	=	47 %
C <sub>4</sub>	=	65 %

steigt als SPK um C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> auf rd. 70 %, um dann mit steigender C-Zahl abzufallen.

#### 5. Extraktion und Entleerung:

Der Kontakt wurde zum Zwecke der Entleerung viermal extrahiert und dann mit H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei 205°C getrocknet. Die Entleerung war in kürzester Zeit ohne Schwierigkeit restlos durchgeführt. Über die Auswaage des eingefüllten Frischkontaktes und des ausgebrauchten Kontaktes konnte eine Paraffinrestbeladung von 0,2 % und über die Bestimmung des Schüttgewichtes eine Paraffinbeladung von 0,8 %, bez. auf auf den eingefüllten Frischkontakt, ermittelt werden.

#### 6. Zusammenfassung:

Der 4,5 m Doppelrohrföfen ist für die paraffinbildende Eisensynthese bei Kreislaufführung des Gases mit gutem Ergebnis zu verwenden. Wenn auch dieser Kontakt gegenüber den früheren Eisenkontakten manch andere interessante Arbeitsrichtung zeigte, so liegt das Durchschnittsergebnis hinsichtlich Ausbeute und Siedelage über 46 Betriebstage im Rahmen früherer Ergebnisse.

Ofen 15, 3. Füllg. Paraffinbildender Eisenkontakt

Die Untersuchung der flüss. Produkte wurde durch das Betr.-Labor II und das HL durchgeführt.

Ofentag	10.	17.	25.	31.	38.	45.
Ofentemperatur °C	230	235	235	240	240	240/245
Benzin - 200°C Gew. %	32,7	28,2	<u>23,8</u>	25,3	30,2	29,6
Öl 200 - 320°C "	17,3	18,3	16,2	19,3	15,0	19,8
WP 320 - 460°C "	21,8	21,6	25,5	25,8	22,3	23,9
HP oberh. 460°C "	28,2	31,9	<u>34,5</u>	29,6	32,5	26,7
Gesamt. " 320°C "	50,0	<u>53,5</u>	60,0	55,4	55,8	50,6
Olefine SPL im Bi. Vol. %	46,0	57,5	<u>64,5</u>	64,5	65,5	66,0
" " " Öl "	41,0	45,0	<u>52,5</u>	52,5	53,5	52,5

Ölsynthese aus Fraktion 60° - 200°C

<u>Olefine SPL % vor Raff.</u>	52	56	<u>62</u>	59	60	60
nach "	45	49	<u>55</u>	55	56	57
Restolefine %	7	7	9	10	5	9
n-Öl-Ausbeute %	29,7	33,5	40,2	38,7	43,8	38,5
d <sub>20</sub>	0,841	0,845	0,841	0,842	0,841	0,842
V <sub>50</sub>	7,2	7,5	7,3	7,9	8,3	7,3
VPH	1,81	1,68	<u>1,67</u>	1,77	1,73	1,77

Aufarbeitung u. Ausbeute an flüss. Primär-Syntheseprodukten.

Betriebstag	11. - 20.	21. - 30.	31. - 46.
CC+H <sub>2</sub> -Umsatz %	71,5	70,3	70,2
H <sub>2</sub> /CO-Verbrauch	<u>1,21</u>	<u>1,30</u>	1,30
flüss. PP g/Nm <sup>3</sup> Rutzgas CC+H <sub>2</sub>	110,4	115,8	115,2
Ausbeute-Maßzahl aus flüss. PP.	157,4	164,5	164,0

Farbe des rohen Paraffingates:

schwach gelblich	blend weiß	blend weiß	weiß	weiß	gelbstichig
------------------	------------	------------	------	------	-------------

Handwritten signature or mark.





Herrn Professor M a r t i n .

L.D. 7-3451

Betrifft: Eisensynthese.

Der bei uns laufende Eisensyntheseversuch mit dem Kontakt des FL Nr. 1552 in Ofen 14a - 4,5 m Drucklamellenofen - wurde in diesen Tagen 120 Tage alt und erbrachte folgendes Ergebnis (vorläufig):

Versuchsdauer		120 Tage
Belastung		normal
Gasdruck		20 atü
Kreislauf		1 + 2,5
Temperatur	96 Tage bei	251°C
	24 " "	257°C
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz		71 %
Ausbeute an flüss.PP + Gasol		
	g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO + H <sub>2</sub> )	116,5

Der Versuch zeigt eine gewisse Parallelität zu dem von uns in Ofen 11 s.Zt. erprobten Eisenkontakt des FL Nr.909 (siehe Bericht vom 10. Sept.1941):

Ofen 14a			Ofen 11		
Periode	CO + H <sub>2</sub> - Ums.	Ausbeute incl.Gasol g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>	Periode	CO + H <sub>2</sub> - Ums.	Ausbeute incl.Gasol g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>
Anfang	70	137	Anfang	75,0	146,8
Mitte	73	123	Mitte	75,6	138,4
Ende	64	88	Ende	69,3	115,8
Ø 120 Tage	71	116,5	Ø 124 Tage	75,1	134,6

Aus diesen Zahlen ist zu erkennen, daß der Aktivitätsabfall des Kontaktes mit zunehmendem Alter immer größer wird. Während bei Ofen 11 auf gleichen Umsatz berechnet die Ausbeute vom Anfang bis zur Mitte des Versuches um 6,5 % abfiel, betrug dieser Abfall

Durchschrift

von

von der Mitte bis zum Ende des Versuches 9,0 %; fast parallel hierzu fiel die Ausbeute bezogen auf gleichen Umsatz bei Ofen 14a vom Anfang bis zur Mitte des Versuches um 14,0 % und von der Mitte bis zum Ende des Versuches um 18,5 %.

Außerdem erkennt man aus dem Durchschnittsergebnis der 120 Tage, daß der schon s.Zt. mit Kobaltkontakt festgestellte Unterschied zwischen dem Drucklamellenofen und dem 14 mm - Röhrenofen (Ofen 11) auch hier bei Eisensynthesebetrieb wieder in der Größenordnung von 10 % bezogen auf die Ausbeute bei gleichem Umsatz liegt.

Aufgrund des Ergebnisses aus dem 120-tägigen Versuch mit dem Drucklamellenofen ist zu sagen, daß unter Annahme gleichen Verfl.-Grades in 2. wie in 1. Stufe bei einem Gesamtumsatz in beiden Stufen von 90 % eine Ausbeute von 147,5 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas an Primärprodukten einschl. der sauerstoffhaltigen Produkte bei 100 %iger Gasolausbeute u. einer Lebensdauer des Kontaktes von 4 Monaten zu erreichen ist.

Zur Frage der Garantiausbeute für Arizzo ist zu sagen, daß in der Großanlage, in der sicher nicht jeder Ofen zu dieser Ausbeute kommen wird, die Garantiausbeute bei einer Lebensdauer dieses Kontaktes von 4 Monaten nur knapp erreicht wird.

Der besonders nach 3 Monaten stark werdende Aktivitätsabfall wirkt sich hier für ein Ergebnis über 4 Monate ungünstig aus.

Weit günstiger liegen die Daten, wie schon im Monatsbericht April 1942 mitgeteilt, für eine Lebensdauer des Kontaktes von 80 Tagen.

Über Einzelheiten dieses Versuches wird demnächst in einem besonderen Bericht mitgeteilt.

Ddr.: Hg.,  
A.,  
Asb.,  
Roe.

Durchschrift