

34-51-30/5.01-22

MINUTES ETC ON DEVELOPMENT
of CO MEDIUM PRESSURE
SYNTHESIS - 1937-41

D. Bruch, Jr.
6430/12/41
P. Müller

Herrn Prof. Martin

Zum Schreiben vom 20.12.41 möchte ich folgendes mitteilen:

zu Punkt 1) Die Belastung des bei uns laufenden Ofens für die Olefinsynthese wurde bei Aufnahme der Versuche so gewählt, dass die gleiche Ofenleistung erreicht wurde, wie diese s.St. bei RB durch einen CO_2 -Umsatz von 92 - 93 % gegeben war. Die wichtigste Aufgabe für uns aber war in jedem Falle eine bestimmte Menge und Art von Olefinen zu erzeugen. Betrug damals die Leistung bei einer stündlichen Belastung von 600 m^3 Sygas (20 % Inerte enthaltend) je HD-Synthese-Ofen in der Stunde

$$\frac{600 \cdot 0,80 \cdot 92,5}{100} = 449 \text{ m}^3 \text{ CO}_2\text{-Umsatz,}$$

so sollte beim Wassergaskreislauf pro Ofen zumindest die gleiche Leistung erreicht werden.

Es wurden 2 Versuche über mehrere Monate

$$\text{a) mit } \frac{1000 \cdot 0,87 \cdot 83}{100} = 550 \text{ m}^3 \text{ CO}_2\text{-Umsatz}$$

$$\text{b) " } \frac{800 \cdot 0,87 \cdot 70}{100} = 487 \text{ m}^3 \text{ "}$$

gefahren, über deren Ergebnis in den Berichten vom 29.4.41 und vom 1.11.41 eingehend gesprochen wurde. Über die Vorteile bei Betrieb mit geringerer Belastung, so wie unter 2, ist oft hingewiesen worden. Neben der höheren Ausbeute gegenüber 2 waren aus den bekannten Gründen einmal höhere Olefingehalte in den Produkten, sodann für die Weiterverarbeitung der Olefine zu Schmieröl geeignetere Olefine erhalten worden. Jedenfalls lag die s.St. von uns gewählte Belastung so, dass die damalige Leistung der HD-Synthesäulen in jedem Falle erhalten blieb.

Inzwischen hat sich nun bei RB gezeigt, dass eine Belastungserhöhung um 50 % bei der Mitteldrucksynthese zweckmäßig erscheint, wodurch die Leistung eines jeden

Durchschrift

*1/He in
2/Bauteil
3/Abfrage*

Ofen ebenso entsprechend steigt; d.h. der Ofen hat
n.N. folgende Leistung:

$$\frac{900 \cdot 6,80 \cdot 90}{100} = 547 \text{ m}^3 \text{ COeH}_2\text{-Umsatz.}$$

Wollte man diese Umsataleistung bei Durchführung der
Olefinsynthese erreichen, so müsste man den Ofen mit

1140 m^3 Wassergas/Std.

belasten.

Nach unseren bisherigen Versuchen ist es erforderlich, um
zu dem gewünschten Olefingehalt in den flüss. Produkten
zu kommen, den Umsatzgrad (% COeH₂-Umsatz) bei 65 %
zu halten.

Die Leistung eines HD-Syntheseofens beträgt dann

$$\frac{1140 \cdot 0,87 \cdot 65}{100} = 645 \text{ m}^3 \text{ COeH}_2\text{-Umsatz,}$$

d.h. sie ist so gross, wie diese n.N. in den Ofen der
RB bei Belastung der Ofen mit 900 m^3 Synthesegas/Std.
erzielt wird.

Wir haben in unserem Arbeitsprogramm einen Versuch vorge-
sehen, der diesen Leistungsforderungen genügen soll.

Durch diese höhere Belastung, d.h. 1140 m^3 Wassergas/Std.
Ofen im Durchschnitt über 6 Monate, ist dann belastungs-
mässig die demnächst nach Anbau der RB zur Verfügung
stehende Gasanlage mit 75000 m^3 auf 64 - 68 HD-Synthese-
Ofen untergebracht. Bei diesem Versuch, der zu Beginn
des kommenden Jahres angefahren wird, liegt die Belastung
in den ersten Wochen über dem Mittel von 1140 m^3 Wasser-
gas/Ofen u. Stunde und wird im Laufe der 6-monatigen
Laufzeit stufenweise so gesenkt, dass die Durchschnitts-
belastung über 6 Monate bei 1140 m^3 liegt, wobei aber
in jeder Belastungsphase 65 % COeH₂-Umsatz gehalten wer-
den.

zu Punkt 2)

wäre zu sagen, dass verfahrensmässig der Paraffingehalt
kaum gesteigert werden kann, mit Sicherheit schon dann
nicht, wenn, wie unter 1 dargelegt, eine so hohe Leistung
im Ofen erzielt werden muss.

Die für die Olefinsynthese notwendige Wassergas-Kreislauf-
führung unter erhöhter Temperatur lässt naturgemäss

den Paraffingehalt gegenüber der HD-Synthese im geraden Durchgang stark abfallen.

Die Versuche mit kobaltreichen Kontakten sind bei uns vorgesehen und sollen gleichzeitig als Vorversuche für den in Aussicht gestellten Synthesebetrieb mit kobaltreichen Kontakten - 8 Öfen werden bei RB nach Entlegung der notwendigen Kobaltmengen durch die Reichsstelle mit kobaltreichen Kontakten betrieben - gefahren werden. Wenn hierdurch gegebenenfalls der Paraffingehalt auch gesteigert werden kann, so erhebt sich schon jetzt die Frage, ob Menge und Qualität der Olefine im Hinblick auf die Weiterverarbeitung besonders an Schmieröl, erreicht werden, wie diese unter Einsatz normaler Kobaltmischkontakte zu bekommen sind.

Dir. Es,

A.

Res. ✓



Rudolf Benzenberg
Oberh.-Holtten
Schu/Egs.

Herr Dr. Meyer
Oberh.-Holtten, den 10.10.1941

VERWALTUNG
10.10.41
Beantwortet am:

Herrn Professor Dr. Martini

Betrifft: Vermehrung des Gatschanteiles bei der Synthese an Kobaltkontakten.

Am Schluss der Arbeitstagung der Synthesewerke in Essen am 3.10.1941 wurde obiges Thema zur Diskussion gestellt. Nach den Erfahrungen in der Mitteldrucksynthese mit derzeitigen sowie verdichteten Kobaltkontakten kann man zusammenfassend sagen, dass der Gatschanteil 320 - 450° ähnlich wie der Dieselschlanteil 200 - 320° sich bei den mannigfachen Änderungen von Kontakt- und Synthesebedingungen in praktischer Hinsicht nur wenig ändert und eine Steigerungsmöglichkeit auf dem direkten Syntheseweg daher wenig aussichtsreich ist. Trotzdem können weitere Versuche zum Ziel führen. Ich schlage vor, eine Flüssigsynthese mit fest angeordnetem Kontakt zu versuchen, also im üblichen Mitteldruckofen gleichzeitig mit dem Synthesegas eine geeignete hochsiedende Kohlenwasserstofffraktion in verdünntem Zustande über den Kontakt zu geben. Ein solcher Versuch ist einfach durchzuführen und kann auch in anderer Hinsicht interessieren.

Durchdr. Herrn Alberts

Druck-Sy

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an:

Ma.

Hg.

A.

Ge.

in Oberh.-Holten am 21.6. 1940

Anwesend: die Herren
Prof. Martin ROH
Dir. Hagemann ROH
Dir. Alberts RB
Dr. Gehrke ROH
Dr. Roelen ROH

Zeichen:

Datum:

Abt. FL Roe/Fu.- 22.6.1940.

Betrifft: Paraffinerzeugung.

I.) Es sollte festgestellt werden, ob in der Mitteldruckanlage von RB eine höhere Paraffinausbeute erzielt werden kann dadurch, dass man auf einem Kobaltkatalysator anderer Zusammensetzungen übergeht.

Roelen berichtete über die hierüber vorliegenden Versuchsergebnisse. Hohe Paraffinausbeuten aus Synthesegas bei mittlerem Druck (10 atü) wurden erhalten mit Kobaltkontakten von hoher Dichte (Co - D = 300) und mit Thorium oder Mangan als Aktivatoren. Magnesium ist als Aktivator für vermehrte Paraffinbildung ungeeignet. Die höchsten Paraffinausbeuten, nämlich 60 - 70%, wurden mit manganhaltigen Kontakten erhalten. Einer sofortigen Anwendung von manganhaltigen Kontakten im Grossbetrieb steht gegenüber, dass sich das Mangan nicht ohne weiteres in die bisher angewandten Regenerationsgänge einfügen lässt. Da aber zur Zeit Versuche in dieser Richtung nicht gemacht werden können und da auch ein damit verbundenes Risiko zur Zeit nicht getragen werden kann, so scheidet zur Zeit bis auf weiteres manganhaltige Katalysatoren für die direkte Erzeugung in der Katorfabrik aus.

Mit einem Kobaltkatalysator von der Zusammensetzung 100 CO , 15 ThO_2 , $12,5\text{ Kgr}$ wurden bei 175° bei längerer Betriebsdauer im Mittel 55% Paraffin erhalten. Die Aussprache über die Möglichkeit, diesen Katalysator in der Katorfabrik sofort herzustellen ergab, dass dies wahrscheinlich ohne weiteres möglich sein wird. Es wurde vereinbart, dass Alberts feststellen wird, ob der aus der vermehrten Paraffinerzeugung zu erwartende Gewinn erlaubt, für die Katalysatorerzeugung die voraussichtlichen Mehrkosten in der zwei bis dreifachen Höhe gegenüber jetzt aufzuwenden. Gleichzeitig soll zwischen Katorfabrik und Forschungslabor klargestellt werden, wie die Erzeugung im einzelnen vorzunehmen sein wird. Insbesondere sollen festgelegt werden, die Konzentration bei der Fällung, die Reduktionsbedingungen, sowie vor allem die Behandlung der im pastösen Zustand vermutlich empfindlichen Masse.

Sollte die Wirtschaftlichkeit der Anwendung des verdichteten Kobalt-Thoriumkontaktes günstig erscheinen, so soll unverzüglich in der Katorfabrik mit der Herstellung begonnen werden und zwar ausschliesslich für Ruhrbenzin.

II.) Martin wies erneut auf die grosse Bedeutung einer Synthese von vorwiegend olefinischem Schweröl hin, wobei die vorhandenen Syntheseanlagen benutzt werden müssten. Roelen wies darauf hin, dass das Gebiet der Synthese mit mittlerem Kreislauf (1 + 5 - 1 + 50) bei Kobaltkontakten unter im übrigen Paraffin bildenden Bedingungen (hohe Kobaltdichte, mittlerer Druck, CO-reiches Gas) noch nicht oder fast nicht bearbeitet sei. Die Aussprache ergab, dass die Anwendung von Kreisläufen in der Höhe von 1 + 5 bis etwa 1 + 10 wirtschaftlich durchaus tragbar erscheint bei Mitteldruck sowie dann, wenn die Aktivkohle nicht im Kreislauf liegt. Es wurde vereinbart, dass sofort Versuche in dieser Richtung ausgeführt werden sollen.

Oberh.-Holtz, den 30. Dezember 1939
RB Apt. BVA Roe/Ndm.-

Druckerguthen

Herrn Dr. S c h e n k .

Betr.: Kreislauf-Synthese.

Es ist denkbar, dass der günstige Einfluss des Kreislaufes auf den Umsatz nicht nur von der Zwischenherausnahme der gebildeten Produkte und der dadurch herbeigeführten Konzentrierung der aktiven Gasbestandteile herrührt, sondern auch daher, dass die höhere Strömungsgeschwindigkeit eine bessere Gasverteilung bewirkt. Nach den bisherigen Erfahrungen können wir uns jedoch diesen Vorteil bei der Paraffin-Synthese nicht zunutze machen, weil bei den bisherigen Versuchen der Kreislauf die Paraffinausbeute herabgesetzt hat.

Es ist nun denkbar, dass diese Verminderung der Paraffinausbeute daran gebunden ist, dass man den Kreislauf durch die Aktivkohle führt und somit ständig die noch reaktionsfähigen leichten Olefine herausnimmt. Würde man die Aktivkohle aus dem Kreislauf herausnehmen und in den Endgasstrom verlegen, so würden die niedrig siedenden Olefine ständig wieder in den Reaktionsraum zurückgeführt werden und sie könnten dort, wie wir bereits wissen, erneut am Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe teilnehmen und so die Siedelage nach oben verschieben.

Wir sollten bei einem in Gang befindlichen Kreislaufversuch die Aktivkohle aus dem Kreislauf herausnehmen und in den Einfluss dieser Massnahme auf die Siedelage untersuchen.

Hierbei würden jedoch die Benzin-Kohlenwasserstoffe von dem Schmieröl der Umlaufpumpe gelöst werden können. Daher ist es erforderlich, die Umlaufpumpe in diesem Falle zu statt mit normalem Schmieröl, mit einem solchen Schmiermittel zu füllen, welches keine Paraffinkohlenwasserstoffe löst. Hierzu gehören Rizinusöl und vielleicht auch einige unserer eigenen synthetischen, sauerstoffhaltigen Produkte,

Rühlmanns Aktien-Gesellschaft
Berlin

- 2 -

wie z.B. die höheren Alkohole, oder auch das Glycerin.

Ddr.: Hl.

Donck F.

Herrn Dr. B a h r .

Betr.: Schwarzes Paraffin Grossanlage.

Die Untersuchung der Paraffinprobe ergab nach der Elementar-
analyse :

75,65 % C
13,15 % H
4,65 % Rest (O)
1,01 % N (I)
5,54 % Rückstand

Hiermit sind erstmalig in einem Syntheseprodukt grössere Mengen
von Stickstoff nachgewiesen worden. Diese verraten sich in der
Probe auch bereits durch den starken Geruch nach Aminen. Wir
prüfen zur Zeit, ob zwischen dem H_2 -Gehalt und dem Schwarska-
fen Zusammenhänge bestehen, zumal bekanntlich Kobalt mit Aminen
leicht Komplexverbindungen bildet.

Die Untersuchung der Paraffinprobe nach dem Abbrennen von
300 g in der Quarzschale ergab :

0,0752 g Co abs.
0,0559 g Kieselsäure + Sand entspr. 74,5 % v. Co
0,0141 g MgO entspr. 18,7 % v. Co
Spur ThO₂
Spur Fe

Das gegenüber der Katalysatorkomposition stark veränderte
Mengenverhältnis beweist, dass es sich nicht um Katalysator-
Staub handelt, sondern um Produkte einer chemischen Zerlegung.
Hierbei ist das stark basische Magnesium offenbar bevorzugt
angegriffen worden.

Die Paraffinprobe zeigte eine

N.Z. = 3,3
V.Z. = 9,0

Mit verdünnter (5%iger) heisser Schwefelsäure konnte aus dem
Paraffin sämtliches Kobalt herausgezogen werden. Nach der Metall-
entfernung war das Paraffin weiss und geruchlos.

Ddr.: Ma.
Hg.
A.

Rae

A. Böhner

Durchschrift

Herrn Dr. K a l k .

Betr.: Paraffin-Synthese.

Wir haben einen neuen Kobaltkatalysator entwickelt, welcher sehr hohe Paraffinausbeuten ergibt, nämlich bis zu 70 bis 80 % der gesamten flüssigen Produkte. Es ist zwar schon bekannt, mittels Kobalt-Fällungskatalysatoren bei Drücken von 5 bis 20 atü eine höhere Ausbeute an hochsiedenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen zu erhalten als man bei gewöhnlichem Druck erzielt (Mitteldrucksynthese gegenüber Normaldrucksynthese). Aber hierbei wurden bisher günstigstenfalls 40 bis 50 % Paraffin erzielt. Unsere neuen Katalysatoren unterscheiden sich nun von den bisher gebräuchlichen Kobaltkatalysatoren folgendermassen:

- 1.) Die Kobaltdichte beträgt mindestens 200 g Kobalt je Liter, zweckmässig aber 300 und noch mehr g Kobalt je Liter. Demgegenüber betrug die Kobaltdichte bei den bisher gebräuchlichen Katalysatoren etwa 60 bis 100 g Kobalt je Liter fertiger Katalysatormasse.
- 2.) Diese hohe Kobaltdichte wird erzielt dadurch, dass man den Anteil an verdünnender Trägermasse genügend gering nimmt. Die normalen Kobaltkatalysatoren enthielten auf 100 Teile Kobalt 100 bis 250 Teile Kieselgur. Unsere neuen Katalysatoren enthalten dagegen 10 bis 20 Teile Kieselgur je 100 Teile Kobalt.
- 3.) Als Aktivatoren hat man bisher vornehmlich Thorium und Magnesium angewendet. Ausserdem sind aber alle irgendwie in Frage kommenden Elemente des periodischen Systems versucht und beschrieben worden, ohne dass jedoch irgendjemand hierunter einen Aktivator gefunden hätte, welcher besonders paraffinbildend wirkt. So ist das Mangan als Aktivator mehrfach beschrieben worden, ohne dass erkannt worden wäre, dass mit Hilfe des Mangans als Aktivator mehr als 50 % Paraffin erhalten werden kann. Dies ist nun nach unseren Feststellungen der Fall.

Unsere neuen Kobaltkatalysatoren bestehen daher aus einem sehr hohen Anteil von Kobaltkarbonat, wenig Kieselgur und einen entsprechenden Zusatz von Mangan als Aktivator.

Die Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren ist ausserordentlich gross. Sie sind wesentlich aktiver als alles was bisher auf diesem Gebiet beschrieben worden ist. Dies geht daraus hervor, dass sie den vollen Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches bei den niedrigsten bisher bekannten Reaktionstemperaturen bewirken, nämlich unterhalb von 170° . Z.B. erhalten wir normal hohe Ausbeuten aus einem Synthesegas 1 zu 2 mit unserem neuen Kobalt-Mangan-Kontakt mit hoher Kobaltdichte bereits bei 160 bis 165° ! Die hohe Aktivität ermöglicht es bei so tiefen Temperaturen zu fahren und darauf ist die Folge dann eine bisher unerreicht hohe Paraffinausbeute.

Für den Fall, dass die vorgenannten Unterlagen zur Patentbegründung noch nicht ausreichen sollten, weise ich darauf hin, dass die Ergebnisse mit diesen Katalysatoren noch in einer anderen Hinsicht von den bisher bekannten abweichen. Man hat zwar bisher bei der Mitteldrucksynthese bereits 40 bis 50 % der gesamten flüssigen Produkte an sogenannten Paraffin erhalten, aber hiernach ist zu bemerken, dass „Paraffin“ kein feststehender Begriff ist. Man versteht vielmehr darunter die Gesamtheit aller über 320° siedender aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Wir haben nun gefunden, dass die Mehrausbeute, welche wir gegenüber den bisher bekannten Versuchsbedingungen mittels unserer neuen Kobalt-Mangankatalysatoren erhalten, vorwiegend in Form der höchstmolekularen Kohlenwasserstoffe anfällt. Dies kann verdeutlicht werden dadurch, dass man das Gesamtparaffin durch Destillation zerlegt in Anteile, welche zwischen 320° und 460° siedend sind und solche, welche darüber siedend sind. Unsere neue Synthese liefert nun bis zu % der gesamten flüssigen Produkte an höchstmolekularen Kohlenwasserstoffen, welche über 460° siedend sind, während dieser Betrag bei den bisher beschriebenen Katalysatoren max. etwa % betragen haben dürfte.

Beispiele liegen bei.

Ich bitte, die vorstehenden Unterlagen auf ihre Verwendbarkeit zu einer Patentanmeldung zu prüfen.

Beispiel 1:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 Mn, 12,5 mit Säure gereinigter und gerösteter Kieselgur in Form der Karbonate, wurde in der folgenden Weise hergestellt:

25 g Co und 3,75 g Mn in Form ihrer Nitrate wurden in 500 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde unter sehr starkem Rühren in eine ebenfalls zum Kochen erhitzte SodaaLösung mit 61 g Soda in 750 cm³ H₂O eingetragen. Sofort nach der Fällung wurden 3,5 g einer mit Säure gereinigten und gerösteten Kieselgur in die Fällung eingebracht. Die Fällung wurde auf derutsche abgesaugt und mit 3 Liter heissem Wasser ausgewaschen.

Der Kontaktkuchen wurde bei 75° an der Luft vorsichtig getrocknet. Nach einstündiger Reduktion bei 400° mit H₂N₂ wurde der Kontakt bei 160° mit Synthesegas und 10 atff Druck in Betrieb genommen. Die Betriebstemperatur wurde auf 175° gesteigert. Die Gasbeaufschlagung war normal, 10 Liter Synthesegas über 100 cm³ Kontaktvolumen/Stunde. Bei einer durchschnittlichen CO-Aufbereitung von 75 % wurde eine Ausbeute von 120 g/m³ Nutsgas erzielt.

Die Laufzeit des Versuches betrug 5 Monate.

Die Zusammensetzung der flüssigen Produkte zeigte das folgende Bild:

Betriebsstunden	1 - 552	612-1099	1099-1720	1720-224
Benzin bis 200°	21,0 %	13,9 %	6,1 %	5,0 %
Dieseldl 200-380°	20,5 %	16,0 %	14,7 %	16,7 %
Weichparaffin 320-460°	25,8 %	22,9 %	23,8 %	21,5 %
Hartparaffin >460°	32,7 %	47,2 %	55,4 %	56,8 %
Gesamtparaffin	58,5 %	70,1 %	79,2 %	78,3 %

Beispiel 2:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 Mn, 12,5 ungereinigte, jedoch bei 1000° geglähte Kieselgur wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Nach einstündiger Reduk-

tion mit H_2 bei 400° wurden 76 cm^3 Kontakt bei 160° mit Synthesegas unter einem Druck von 10 atü in Betrieb genommen. In Verlauf von 900 Stunden wurde die Temperatur bis 164° gesteigert. Die Gasbeaufschlagung betrug $6 - 8$ Liter/Stunde. Bei einem CO -Umsatz von 75% und darüber wurden etwa $120 - 130\text{ g}$ Gesamtprodukte je m^3 Nutsgas erhalten.

Die Zusammensetzung der flüssigen Produkte im Mittel der ersten 1000 Betriebsstunden war folgende:

Benzin bis 200°	5,9 %
Dieselöl $200 - 320^\circ$	12,5 %
Weichparaffin $320 - 460^\circ$	22,6 %
Hartparaffin $> 460^\circ$	58,2 %
Gesamtparaffin	80,8 %

Roh

Druk: 64

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: **Dr. Hechal**

Durchdruck an:

In **Köln** am **21. 11.** 19**39**

**Prof. Martin,
Dir. Dr. Hagemann,
von Asbeth,
Dr. Trautz.**

Anwesend: **die Herren:**

- Prof. Martin,**
- Dir. Hagemann,**
- von Asbeth,**
- Dr. Trautz,**
- Koolen,**
- Hechal.**

Zeichen: Datum:

ES Abt. SVA III/Hdm.- 28.11.1939.

Betrifft:

**Herstellung von höheren Alkoholen und
Entwicklung einer neuen Paraffin-Synthese.**

Martin gibt Köln den Auftrag zur Herstellung von etwa 2 kg höheren Alkoholen, die bei Goldschmidt weiter verarbeitet werden sollen.

Die verschiedenen Möglichkeiten, eine größere Menge Ausgangsmaterial für die Herstellung von höheren Alkoholen zu beschaffen, wurden eingehend besprochen. Köln wird versprochen, etwa einen Kesselwagen mit Spaltöl von Krupp zu bekommen. Andernfalls müsste in der kleinen Spaltapparatur von Trautz ein geeignetes Produkt in der SVA selbst hergestellt werden.

Die Anfrage Martins nach einer leistungsfähigen Apparatur für die Alkohol-Herstellung beantwortet Köln dahingehend, dass er nach Aufstellung des neuen 100 Liter-Autoklaven bei 50 Liter Einsatz mit einer täglichen Erzeugung von etwa 10 kg rechnen.

Martin beauftragt Asbeth mit der Planung einer Anlage zur Erzeugung von höheren Alkoholen. Die Leistung dieser Anlage soll auf 1.000 Jahrestonnen berechnet sein.

Ragmann legt in grobem Zügen die Notwendigkeit dar, die sich für die rasche Durcharbeitung einer Paraffinsynthese mit kobaltfreien Katalysatoren ergeben. Die beschleunigte Beschaffung und Aufstellung neuer Apparaturen zwingt zur Vergrößerung des vorhandenen Raumes. Von Asboth schätzt die Kosten für eine Erweiterung des Deckflächenraumes auf etwa RM 8.500,- und hält eine Einteilung in vier bis fünf Vachsen für möglich. Martin erklärt sich damit einverstanden und erwartet den ausgearbeiteten Vorschlag von Asboth.

In neuen Apparaturen sieht Ragmann die Beschaffung von etwa 20 größeren Kontaktschalen mit 16 oder 12 Scheren vor, sowie von 6 Apparaten für die Nass-Synthese. Asboth wird veranlassen, sich über die gegenwärtigen in der Fettindustrie üblichen Apparaturen zu informieren, um deren Brauchbarkeit für die Nass-Synthese zu prüfen. Statische Apparaturen sollen für etwa 10 atm. Betriebsdruck geeignet sein.

Koelzig entwickelt in einzelnen das Arbeitsprogramm, das zwei Hauptpunkte umfaßt:

- 1.) Entwicklung eines geeigneten Kontakts.
- 2.) Entwicklung der Nass-Synthese.

Martin erklärt sein Einverständnis mit dem vorgelegten Programm. Mit Rücksicht auf die Erfordernisse der verschiedenen Anlagen zur Weiterverarbeitung der Syntheseprodukte wünscht Martin, dass sich Koelzig hauptsächlich auf diese Gebiete konzentriert. Paraffin- und Nass-Synthese sollen von Labor Koelzig vorangetrieben werden.

Abschließend stellt Martin fest, dass als Ziel eine Verflüssigungssynthese mit 50 bis 60 ° Paraffin ohne Kobaltbedarf angestrebt sei.



Dr. Otto Roelen

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, den 4. November 1939
RB Abt. BVA Rog/Rdm.-

Druck-Eg

Herrn

Dr. W a g n e r,
m/Br. Braunkohle-Benzin A.-G.,
Schwarzheide 4/Ruhland O.-L.

Sehr geehrter Herr Dr. W a g n e r !

Da die telefonische Verständigung gestern ausserordentlich schlecht war möchte ich Ihnen zur Vermeidung von Missverständnissen meine Auskunft über die zur Paraffin-Synthese geeigneten Katalysatoren hiermit nochmals wiederholen.

Sehr hohe Paraffinausbeuten - bis zu 70 % und mehr Anteile über 320° - haben wir bisher nur mit reinen Kobaltkatalysatoren erreicht. Ob in diesen besonderen Paraffinkatalysatoren ein Teil des Kobalts durch Nickel ersetzt werden kann, ist fraglich. Reine Nickelkatalysatoren erscheinen aussichtslos.

Paraffinbildende Eisenkatalysatoren haben wir bereits entwickelt. Jedoch sind so hohe Paraffinanteile, wie sie mit reinen Kobaltkatalysatoren erreicht werden, mit Eisenkatalysatoren bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Weiterentwicklung der Eisenkatalysatoren ist jedoch in vollem Gange und keineswegs aussichtslos.

Mit den besten Grüßen und Heil Hitler
Ihr sehr ergebener

Roe

Rheinberger Metallgesellschaft
Oberhausen-Stetten

Oberhausen-Holten, den 24. August 1939.
RB Abt. EVA III/Op.

Druck

Koeller

Herrn Direktor H a i b e l .

RM

Betr.: Kontakte zur vermehrten Paraffinerzeugung;
Ihre Rückfrage vom 17.8.1939.

Mit Schreiben vom 16.8.1939 an Herrn Professor Martin hatten wir über manganhaltige Kontakte mit Paraffinausbeuten von mehr als 70% berichtet.

Veranlasst durch Ihre Rückfrage vom 17.8.1939 haben wir versucht, die erhaltene Paraffinmenge, die 76% des Gesamtanfalles betrug, zu trennen in Paraffin (Gatsch) mit Stockpunkt unter 50° und Paraffin, Stockpunkt über 50°.

Das Ergebnis war folgendes:

Paraffin (Gatsch)	Stockpunkt unter 50°	19% oder 14,5% v. Gesamtprodukt,
Paraffin	über 50°	81% = 61,5% dto.
		100% = 76,0% dto.

Da die erhaltenen Mengen zunächst nur aus einem Einrohrversuch stammen und daher sehr beschränkt sind, war eine genauere Aufarbeitung des Paraffins bis jetzt leider noch nicht möglich. Wir hoffen jedoch maxax mit den inzwischen in Betrieb genommenen weiteren Versuchen in kurzer Zeit neue Aufschlüsse zu erhalten.

Dir.: Ha,
Hg.

V. Nuhn

A. Nuhn

Rheinl. Anilin- & Soda-Fabrik
Oberhausen-Stollen

Oberh.-Holteln, den 16. August 1939
RB Abt. BVA Hoe/Ndm.-

Paraffinsynthese

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Paraffin-Synthese.

Beifolgend überreichen wir Ihnen auszugsweise die Ergebnisse eines Syntheserversuches zur Herstellung von vorwiegend Paraffin.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass es uns hiermit gelungen ist, mittels eines eigens für diese Syntheserichtung entwickelten manganhaltigen Katalysators erstmalig Paraffinausbeuten von 70 % und mehr zu erreichen.

Ddr.: Hg,

v.

Roe

Synthese mit hoher Paraffin-Ausbeute.

Versuch Nr.: 186
 Kator: 100 Gg - 15 Mn - 12,5 Kgr. Ker.
 Gasart: Synthesegas
 Temperatur: 176°
 Druck: 10 atü
 Durchsatz: normal; einfach
 Kontraktion: im Mi.: 75 % - 57 %
 CO-Umsatz: 70 - 80 %
 Verflüssigung: ca. 70 %
 Ausbeute: 100 - 120 g/nobm

} infolge der geringen Mengen des Einrohr-Versuches nur näherungsweise zu ermitteln.

Analyse der flüssigen Produkte:

	Betriebs- Stunden 612 - 1099	% Paraffin	Betriebs- Stunden 1099 - 1720	% Paraffin
bis 200°	13,3 %	67,2	5,9 %	76,0
200°-320°	15,4 %		14,1 %	
320°-460°	22,1 %		22,8 %	
über 460°	45,1 %		53,2 %	
Verlust	4,8 %		4,0 %	
	100,0 %		100,0 %	

Roe

Handwritten signature

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Vermehrte Paraffinerzeugung.

Von den Grossanlagen wird behauptet (Rheinpreussen), dass eine in regelmässigen Zwischenräumen durchgeführte Extraktion nicht nur die Lebensdauer verlängert, sondern auch die Paraffinausbeute erhöht. Martin schlägt daher vor zu versuchen, ob nicht durch eine regelmässige Extraktion auch bei der Mitteldrucksynthese noch eine Erhöhung der Paraffinausbeute erreicht werden kann.

Man könnte natürlich die Arbeitsweise auch so ausführen, dass man nicht von Zeit zu Zeit extrahiert, sondern dass man die Masse laufend mit einer geeigneten Ölfraktion beriebelt.

Es wäre festzustellen:

- 1.) Einfluss auf den Umsatz,
- 2.) Einfluss auf den Mengenanteil über 320°,
- 3.) Einfluss auf den Mengenanteil über 460°.

Handwritten signature

Ddr.: Hl.

Oberh.-Kattow, den 12. Juli 1939.
AB Abt. BVA Roe/Eds.-

Kobaltkatalyse

Herrn Dr. B a h r .

Betr.: Kobaltreichen Katalysator.

Unsere Arbeiten über kobaltreiche Katalysatoren sind soweit fortgeschritten, dass wir nunmehr erstmalig eine grössere Menge für die Verwendung in der Druckversuchsanlage zur Verfügung stellen können. Es handelt sich um einen Kobalt-Thorium-Katalysator mit der Kobaltdichte 387 auf gereinigter Kieselgur.

Eine Durchschnittsprobe des Grünkorns zeigte folgende Zusammensetzung:

<u>Gew.-%</u>	<u>Anteile</u>
41,20 %	100 Co
6,02 %	14,6 ThO ₂
3,65 %	8,9 Kgr

Das Schüttgewicht des Grünkornes beträgt 585 g/ltr. Von dieser Masse lagern 500 kg = 850 Liter zur Verfügung der Druckversuchsanlage in nichtreduziertem Zustande.

Bei der Reduktion dieses Katalysators ist zu beachten, dass kobaltreiche Katalysatoren bedeutend leichter reduzierbar sind als unser normaler Katalysator. Dementsprechend wäre in der Katorfabrik zu verfahren.

Ferner ist bei so kobaltreichen Massen auch der Schwund, welcher bei der Reduktion eintritt, erheblich grösser als bei Formalkorn. Er wurde bei dieser Masse mit 40 bis 50 % bestimmt.

Ddr.: Ka,

Eg,

A,

Gr.

Roe

*Nachbrennen-Mittelgesellschaft
Eberhausen-Holten*

Obern.-Holten, den 4. März 1939

RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

*Druck
H. D. Synthese*

Herrn Dr. H e c k e l ,
Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Paraffin-Synthese.

Die Besprechung, welche am 2.3.39 zwischen Herrn Prof. M a r t i n und Herrn Dr. K a l k und mir stattfand, hatte zum Ziel, unsere neuen Versuchsergebnisse zu einer Anmeldung über die Synthese von vorwiegend Paraffin auszuwerten.

Entgegen stehen:

- a) Lurgi-Anmeldungen, bei denen insbesondere kobaltreiche Katalysatoren beschrieben sind (mehr als 40^o Metall).
- b) Die Veröffentlichung von Fischer und Pichler, ~~in~~ in welcher der mittlere Druck, wechselnde Katalysatorzusammensetzung sowie insbesondere Einzelheiten über die erforderliche Aufenthaltsdauer beschrieben sind.
- c) Zwei Anmeldungen vom KWI, von welcher insbesondere F 29 nicht vollständig umfassend erscheint (Steigerung der Aufenthaltsdauer proportional dem Druck, ausgehend von den für normalen Druck optimalen Bedingungen).

Ausgenommen von der Vorbeschreibung scheinen zu sein:

- a) Kontakte, welche einerseits Kobalt-Dichten von 100 - 400 haben und gleichzeitig von gereinigter Kieselgur oder einem gleichwertigen Trägermaterial hergestellt wurden,
- b) solche Arbeitsbedingungen, welche von F 29 deswegen nicht erfasst werden, weil die betreffenden Katalysatoren bei normalem Druck annormale Verhältnisse verlangen.

Zur Entscheidung, ob Fälle möglich sind, welche von F 29 nicht erfasst werden, sollen die experimentellen Unterlagen zur Beantwortung folgender Fragen beigebracht werden.

- 1.) Wie ändern sich Umsatz- und Produktzusammensetzung bei der Mitteldruck-Synthese, wenn die Gasgeschwindigkeit erhöht wird? Hierzu wäre eine tabellarische Übersicht über die Belastungen von heute gegenüber F 29 aufzustellen, ausgedrückt in:
 - a) Durchsatz pro Kg Kobalt,
 - b) Durchsatz pro Raumeinheit.
- 2.) Ist die optimale Strömungsgeschwindigkeit der kobaltreichen neuen Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck niedriger als sie es proportional zur Druckerhöhung im Vergleich zur optimalen Strömungsgeschwindigkeit bei mittlerem Druck sein sollte?

Um Unterlagen über eine Einbeziehung der Kieselgurreinigung in eine Neuanmeldung zu gewinnen wäre beizubringen:

- 1.) Eine solche Kennzeichnung der Kieselgur-Arten, welche möglichst kurz aber ausschliesslich ist, wenn nicht anders möglich, durch Zahlenwerte (Schüttgewichte, Gehalt an Verunreinigungen, Adsorptionsfläche pro Gramm Substanz oder andere Kennzeichen).
- 2.) Eine Aufstellung über den Gehalt der verschiedenen Kator-Arten an katalytisch wirksamem Element in Gewichtsprozenten der reduzierten Masse für die Kobalt-Dichten 100 - 400.

Im Verlauf unserer heutigen Besprechung (Hl, Ldf, Roe 3.3.39) wurde die Möglichkeit erkannt, den Syntheseverlauf wahlweise zu leichteren oder zu schwereren Produkten zu lenken, ausgehend von dem gleichen Trägermaterial lediglich dadurch, dass dieselbe Trägermaterial einmal sehr locker und ein anderes mal in gesinterter oder sonst wie kompakter Form zur Anwendung gelangt. Hierzu wären als Unterlagen Einzelheiten beizubringen über entsprechende Vergleiche:

- 1.) Kieselgur-Arten des Handels (S 11 locker gegen 120 gesintert);
- 2.) wie vor, unter Einbeziehung der japanischen Guren bzw. von Diatomit;
- 3.) Modell-Kieselgur-Arten, welche im Laboratorium herzustellen wären. (Gereinigt und nicht wärmebehandelt gegen nicht gereinigt und gesintert)
- 4.) Modell-Träger-Arten, ausgehend von Asbest in natürlicher Beschaffenheit gegen gesinterter oder verdichteter Form;
- 5.) wie ~~xxx~~ bei 4.) jedoch mit Magnesiumkarbonaten.

Ruhlenz

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen.

Durchdruck an: Hg.
Ia.
Ma.
Fr.

in Holten am 14.2. 1939.

Anwesend: die Herren

Dr. Dahn,
Dir. Hagemann,
Dr. Kalk,
Dr. Langgraf,
Dr. Roelen,
Dr. Traam,
Dr. Brunnert.

Zeichen:

Datum:

726
HG Abt. BVA Hcc/Op. 17.2.1939.

Betrifft: Kreislaufsynthese.

Zweck der Besprechung war, festzustellen, was auf Grund der letzten Versuche über die Kreislaufsynthese zum Gegenstand einer neuen Anmeldung gemacht werden könne.

Hagemann fasste zunächst den bisherigen Stand dahin zusammen, dass in Anbetracht der Veröffentlichungen nur eine ganz spezielle Kombination in Frage komme, nämlich die Anwendung eines verhältnismäßig hohen Kreislaufes, von höherem Druck, relativ hoher Temperatur, bei gleichzeitiger vollständiger Herausnahme aller gebildeten Kohlenwasserstoffe.

Roelen wies darauf hin, dass alle diese Bedingungen bereits in der Lurgi-Anmeldung mit Stichwort: definierte Produkte, enthalten seien. Dies wurde im einzelnen geprüft und bestätigt gefunden.

Traam hielt einen Unterschied gegenüber der Lurgi-Anmeldung darin für möglich, dass unsere neueren Versuche die Erzeugung von vorwiegend olefinischen Gasolen zwecks Herstellung von Polymerbenzin zum Ziele hätten, während die Lurgi damals hauptsächlich den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe vorgesehen habe. Bei genauer

Durchsicht der Lurgi-Anmeldung zeigte sich jedoch, dass auch die Herstellung von Polymerbenzin aus olefinischen Gasolen ausdrücklich erwähnt worden ist.

Als besonderes Kennzeichen seiner Versuche wies Trautz auf die relativ hohe Reaktions Temperatur hin. Dementsprechend schlug Kalk einen Patentanspruch vor über die Durchführung der Synthese mit Kreislauf bei so hohen Temperaturen, bei welchen derselbe Katalysator unter normalen Bedingungen Methan geben würde.

Soelen entgegnete hierzu, dass die von Trautz angegebene Temperatur von z.B. 210° bei der normalen Synthese keineswegs bereits zur vorwiegenden Methanbildung ausreicht. Dieses sei überhaupt mit unserem normalen Katalysator nicht ohne weiteres zu verwirklichen. Ausserdem hätten die gemeinsam mit Landgraf durchgeführten Versuche gezeigt, dass man gleichartige Ergebnisse auch bei niedrigeren Temperaturen erreiche, wenn man die übrigen Bedingungen entsprechend wählt, z.B. bei $180 - 190^{\circ}$. Bei diesen Versuchen wurde ferner auch bei Anwendung eines Kreislaufes eine klare Abhängigkeit der Methanbildung von der Temperatur erkannt. Diese stieg von 4% des umgesetzten Kohlenoxyds als Methan bei $180-190^{\circ}$ auf über 12-14% bei z.B. 210° .

Hagemann schlug daraufhin als Gegenstand der Anmeldung folgendes vor:

Will man nach dem Lurgi-Patent niedrige Kohlenwasserstoffe erhalten, z.B. Gasole, so muss man relativ hohe Kreisläufe anwenden. Die damit verbundenen Uebelstände kann man vermeiden, wenn man bei um so viel höheren Temperaturen arbeitet, dass man schon mit niedrigen Kreisläufen auskommt. Die damit verbundene höhere Methanbildung wird in Kauf genommen.

Da eine derartige Anmeldung gegenüber den Veröffentlichungen aussichtreich erschien, wurde eine entsprechende Ausarbeitung vereinbart.

Vor

Rae

Rubbenzgin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 17. Februar 1939.
RB Abt. BVA. Ros/Op.

Herrn Dr. H e c k e l ,
Herrn Dr. L a n d g r a f ,

Rosch-S.

1e besonders.

Betr.: Paraffin-Synthese.

Gelegentlich unserer früheren Synthesversuche mit aufgeschlämtem Katalysator wurde auch bereits ein Kobalt-Thorium-Katalysator ohne Kieselgur mit Erfolg angewendet (im K.W.I., Mülheim). Damals wurde jedoch die Natur der gebildeten Produkte nicht näher untersucht.

Nach-dem wir nun erkannt haben, dass die Paraffinausbeute proportional der Kobaltdichte ist und das dementsprechend mit kieselgurfreien Katoren besonders hohe Paraffinausbeuten erreicht werden können, so sollten wir bei den heute beschlossenen Versuchen mit aufgeschlämtem Katalysator auch einmal einen kieselgurfreien Kobalt-Katalysator einsetzen, sobald die experimentelle Seite des Versuchs unter Benutzung eines normalen Katalysators geklärt ist.

Da von der DVA die erforderliche Synthesegasmenge in Höhe von etwa 15 cbm/Stunde bei z.B. 7 atü zur Verfügung steht, so können wir auf diese Weise binnen kurzem grössere Mengen Produkte erhalten und den Syntheseverlauf einwandfrei führen.

Ddr.: Lohm,
BU,
Hanisch.

Rosch

Herrn Dr. H e c k e l,
Herrn Dr. L a n d g r a f,

Druck h
10 besonders.

Bez.: Paraffinherstellung.

Als paraffinbildende Reaktionsbedingungen haben wir bisher erkannt:

- 1.) relativ niedrige Temperatur,
- 2.) hohe Kohlenoxyd-Konzentration,
- 3.) hohe Aufenthaltsdauer, bewirkt durch
 - a) geringe Strömungsgeschwindigkeit,
 - b) relativ hohen Druck,
- 4.) andere Träger als Kieselgur 120, z.B. gereinigte Kieselgur oder Asbest.

Wir haben bisher keineswegs alle diese Bedingungen systematisch verwirklicht, insbesondere nicht diejenige der Katalysator-Zusammensetzung. Untersucht wurde einerseits das Mischungsverhältnis Kobalt zu Kieselgur wie 1 : 1 und mehr sowie Mischungen ohne Kieselgur. Die Kurvenmässigen Aufzeichnungen der Kobaltdichten zeigt aber gerade in der dazwischen liegenden Lücke einen charakteristischen Verlauf.

Ich schlage daher vor, Mischungen mit einem Kobalt-Kieselgur-Verhältnis zwischen 1 : 0 und 1 : 1 zu prüfen.

In unserer gemeinsamen Besprechung hierüber wurden folgende Versuche verabredet:

- 1.) Co 15 ThO₂ + x ger. Kgr. mit Co-Dichte 200, 10 atü, 6 Ltr. Sy-Gas/Stü, 70 cm,
- 2.) wie 1, jedoch Co-Dichte 300,
- 3.) wie 2, jedoch Wassergas,
- 4.) Co 15 ThO₂ + x Asbest, mit Co-Dichte 300, Sy-Gas,
- 5.) wie 4, jedoch nach dem Auswaschen mit Pottasche imprägniert 1 - 2% K₂O/100 Co,
- 6.) wie 2, jedoch mehr als 10 atü, beginnend bei 20 atü.

Anschliessend müsste die optimale Mischung dieser sechs Fälle bei verschiedenen Durchsätzen, Temperaturen und CO_2 - Verhältnissen untersucht werden.

Rae

Produktionsbericht

vom 30. 12. 1938

1938

Versuchsanlage

Kem. Dr. Rochem

Offen-Nr. **II** Stufe Betriebsstunden Gasdruck

Durchgesetztes Sygas Nm³ Ofendruck atd Ofentemp. °C
 Nm³/h Restgas Nm³ *30.12.38*
 Nm³/h *Ba*

Analysen	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Zahl	Litergew.
Sygas									
Endgas									

H₂ CO Gesamt-Inerte (Idealgas) %
 Kontraktion nach Menge %
 CO₂ %
 Feinbest. N₂ %
 CO umgesetzt % CO verflüssigt Analyse % Verflüssigungsgrad Analyse %
 Produkt % Produkt %

R

Dampferzeugung

Co-Inhalt kg kg/1000 Nm³
 Belastung Nm³/kg Co₂ kg/t Prod.

Speisewasserverbrauch m³/Tag

Abschlammung m³

Dampfverbrauch kg

Produkte

Paraffin kg/l kg = %

Öel-Kondensat = %

A. K.-Benzin = %

Fl. Produkte = 100,0 %

Gasol kg/Nm³

Ges. Produkt

Sywasser = kg = × flüss. Produkte = g/Nm³ Sygas

Säurezahl mg/ltr.

Kondensat SB. °C bis 320 % SZ Ölefin %

A. K.-Benzin-SB °C bis 140 °C % SZ

Ausbeute

Paraffin g Nm³ Sygas g Nm³ Idealgas

Kondensat

A. K.-Benzin

Fl. Produkte

Gasol

Ges. Produkte

Bemerkungen:

Bitte wenden!

1) He M
2) Handgraf Wf
3) Filiale Drucken
Aktennotiz

W. He M
Ree

über die Besprechung mit

Verfasser: Schuff

Durchdruck an:

in Holtzen am 17.10. 1938

Anwesend: Martin
Alberts
v. Asboth
Görke
Heweling
Schuff

PA 14 11.38

Behr
Feist
Meier
Roelen
Wilke

Zeichen:
Schu./Mi.

Datum:
16.11. 1938

Betrifft: Folgerungen aus den Erfahrungen mit Grossöfen der Drucksynthese.

In Folge von Stillständen treten bei den Grossöfen Störungen auf, die sich darin äussern, dass infolge gestörter Gasverteilung Kontraktion und Gasaufarbeitung nicht mehr oder nur durch anormale Temperatursteigerung erwidert werden konnten. Es sei daran erinnert, dass diese früher bei Verwendung der staubhaltigen T-Kontakte in unserer Versuchsanlage in gleicher Weise auftreten, bei Verwendung von physikalisch einwandfreien Kontakten, wie T-Fadenkorn oder Mischkontakt neuerdings nicht mehr beobachtet werden.

Es liegt in der Eigenart der Drucksynthese, dass die vorzugsweise hochsiedenden Produkte unter Druck flüssig sind, es sich also praktisch um eine Synthese in flüssiger Phase über festengeordnetem Kontakt handelt. Die im Gegensatz zur drucklosen Synthese vorhandenen grossen Kondensatmengen erfordern offenbar bei der Drucksynthese und hier insbesondere bei einer Unterbrechung der Synthese besondere Beachtung.

Im Folgenden sind die Gesichtspunkte kurz zusammengestellt, die sich aus den bisherigen Erfahrungen mit den Grossöfen der Drucksynthese ergeben haben.

1.) Grundlegende Betrachtungen. Die abzuführende Kondensatmenge hängt ab vom Gasdruck und der Belastung.

Massgebend für den störungsfreien Ablauf im Rohr ist diejenige Kondensatmenge, die am Ende des Rohres d.h. dem abschliessenden Sieb auftritt. Nach Unterbrechung der Synthese wird das aus den oberen Kontaktschichten ablaufende Kondensat durch Oberflächenspannungen in den unteren Kontaktschichten festgehalten. Bei erneuter Gasbeaufschlagung wird der Durchgang in den einzelnen Röhren verschieden, da die Widerstände durch die festgehaltene Flüssigkeit verschieden sind. Beeinflusst wird diese Erscheinung durch die Kondensatmenge sowie durch Staubgehalt, Staubbildung infolge Abriebs des Kontaktes oder durch die Kontaktform selbst.

Vergleicht man Ofen 8 der Druckversuchsanlage mit Rohrelementen von 2,4 m und einem Betriebsdruck von 9 atü mit denen der Grossanlage von 4,5 m und 11 atü, so ergibt sich für die Grossöfen eine Erhöhung der Kondensatmenge im Einzelrohr von 128 %, davon 38 % (11 : 8) als Auswirkung der Druckerhöhung und 90 % (4,5:2,4) infolge Erhöhung der Rohrlänge. Es ergibt sich also das Bauart und bisherige Betriebsbedingungen den gefährlichen Rohrquerschnitt um mehr als das Doppelte an Kondensat belasten, was allein schon Ursache von Störungen sein kann.

2.) Massnahmen für den Grossbetrieb. Aus den angestellten Betrachtungen folgt, dass man die Kondensatmenge verringern und die Oberflächenspannung brechen muss.

a) Es ist vorgesehen mit 5 atü statt mit 10 atü zu arbeiten. Durch Drucksenkung auf 5 atü wird die Kondensatmenge um 25 % geringer als bei 7 atü d.h. die durch die grössere Rohrlänge bedingte grössere Kondensatmenge wird von 90 auf 65 % herabgedrückt. Eine gewisse Verringerung der Kondensatmenge ergibt sich bei Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Zusammensetzung der Produkte mit sinkendem Druck nach leichtersiedenden verschiebt. Das Ausmass dieser Verschiebung ergibt man aus folgender Tabelle, die aus Ergebnissen des KFI zusammengestellt ist. Im Bereich von 5-10 atü ist diese Verschiebung gering z.B. von 7,5 auf 5 atü um 3 - 5 % bezogen auf das gesamte Produkt. In der Tabelle ist die Ölmenge hälftig verteilt auf leichtsiedende und Schwereisiedende.

Gasdruck atü	0	5	7,5	10
g/m ³ Syg./Idg.	95/106	118/131	120/133	121/134
Paraffin Gew. %	11	36	42	45
Oel " "	37	34	31	30
Benzin " "	52	30	27	25
Par.+Oel " "	48	70	73	75
Benzin " "	52	30	27	25
Schwersiedendes	30	53	58	60
Leichtsiedendes	70	47	42	40

b) Als Hilfsmittel zur Brechung der Oberflächenspannung sollen die Rohre unten mit einer Schicht von indifferentem Material gefüllt werden z.B. Glasperlen. Diese Massnahme wird an einem Block durchgeführt. Die praktisch nicht zu verhindernden Staubmengen werden in jedem Falle herausgespült, wobei die Glasperlen ein Verstopfen der Siabchlitze verhindern sollen. Da es nur auf die Brechung der Oberflächenspannung ankommt, kann die Schichthöhe der Glasperlen gering sein. Es sind zunächst 30 mm vorgesehen. Bei einer Preis von 3.— RM pro kg. betragen die Kosten für eine Ofenfüllung 360.— RM. Die Durchführung dieser Massnahme hängt von der Beschaffung des Materials ab.

c) Von den heute verfügbaren Kontakten erscheint der Firichkontakt 2-3 mm am besten geeignet und ist zunächst ausschliesslich für die Füllung der Drucköfen vorgesehen. Die Herstellung von Firichkorn muss beschleunigt werden.

d) Ferner ist bei Stillständen in der Grossanlage vorgesehen, während des Kondensatablaufs eine Gasströmung aufrecht zu erhalten, die durch Entspannung des Endgases erzielt werden kann. Bei 10 atü Betriebsdruck beispielsweise stehen 100 m³ Gas im Ofen zur Verfügung, deren Entspannung entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 600 m³/h in etwa 10 Minuten zu erfolgen hätte. Dabei muss die Temperatur im Kontakt aufrecht erhalten werden, damit der Entspannung eine Verdampfung von Produkten d.h. ein Wärmeverbrauch verbunden ist.

e) Der zur Wärmeabfuhr nötige Wasserumlauf ist bei den Grossöfen in Ordnung, da bisher beim Anfahren keine Schwierigkeiten irgendwelcher Art aufgetreten sind. Wohl denkbar ist dagegen nach einem Stillstand, dass an den durch Kondensatablauf

Luftdruck !!

freigelegten oberen Kontaktschichten bei plötzlicher Aufgabe der gesamten Gasmenge eine so starke Reaktion einsetzt, dass die Wärmeabfuhr unzureichend wird. Wir werden daher in der Grossanlage mit einer kleinen Gasmenge anfahren, bis der Wasserumlauf gewährleistet ist bzw. diesen Umlauf durch Aufheißdampf fördern.

3.) Weitere Vorschläge.

a) Eine gleichmässige Gasbeaufschlagung der Rohre nach Stillständen kann durch Erhöhung des Vorwiderstandes mittels Drosselvorrichtungen über jedem Rohrelement erzwungen werden, da hierdurch die Widerstände in den einzelnen Elementen relativ gering werden. Diese Vorrichtung besteht aus einer Kappe, die durch einen Aluminiumring gegen das äussere Rohr und den konischen Schaft der Kappe abdichtet. Die Kappe hat eine der gewünschten Drosselung entsprechende seitliche Bohrung. Ein Ofen soll vereinzelt mit solchen Kappen ausgerüstet werden. Die technische Ausführung dieses Vorschlages für alle Grossöfen dürfte auf Schwierigkeiten stossen.

b) Die Aufrechterhaltung einer Strömung im Ofen bei Stillständen kann auch durch Fremdgas erfolgen, z.B. H_2 oder H_2/N_2 . Dieser Vorschlag scheidet aus im Hinblick auf die Beschaffung und Stapelung dieser Gase, sowie auf die Vielzahl der Öfen, auf die eine Verteilung in kurzer Zeit praktisch unmöglich ist.

c) Es wurde weiterhin vorgeschlagen, bei Stillständen sämtliche Öfen auf dem Weg über die Endgassammelleitung mit einer geeigneten Gelfraktion zu füllen. Die Stapelung des Oels muss in einem entsprechend grossen Behälter und seine Förderung durch eine Dieselpumpe erfolgen. Die Ausführung dieses Vorschlages dürfte ebenfalls auf praktische Schwierigkeiten stossen.

W. 77

Aktennotiz

über die Besprechung mit

In Holten am 17.8. 1938.

Anwesend: Prof. Martin,
Dir. Dr. Hagemann,
Dr. Bahr,
Dr. Hechel,
Heger.

Verfasser: Dr. Bahr.

Durchdruck an:

Alle Anwesenden und
Dir. Alberts,
Dr. Hechel. ✓

Zeichen:

Datum:

RB Abt. SVA Ea/Op. 18.8.1938.

Betrifft: Katalysator-Forschung.

Bahr berichtet über den gegenwärtigen Stand der Versuche in der Drucksynthese-Anlage. Martin betont erneut die Notwendigkeit, durch Änderung der Kontaktaus Zusammensetzung die Synthese zu lenken. Es wird die Frage einer vermehrten Benseinbildung eingehend besprochen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen scheint die Verwendung von Nickel-Kontakten günstige Aussichten für eine erhöhte Benseinbildung zu bieten. Hechel soll deshalb zunächst drucklos die Verwendung von Nickel-Kontakten erneut prüfen. Es wird zunächst folgender verdünnter Nickel-Kontakt in Aussicht genommen:

100 Nickel, 15 Magnesium-Oxyd, 1000 Kieselgur.

Sofern die Prüfungsergebnisse dieses Kontaktes aussichtsreich sind, wird der Kontakt auch in der Drucksynthese geprüft. Bei unbefriedigenden Ergebnissen erhält Hechel die Aufgabe, einen geeigneten Nickel-Kontakt auszubilden und u.a. auch die günstigsten Reaktionsbedingungen für Nickel-Kontakte zu ermitteln. Nach Möglichkeit soll ein kobaltfreier Nickel-Kontakt entwickelt werden. Als Ziel bezeichnet Martin ein Syntheseprodukt zu erhalten.

das 65 - 70 % Benzol anweist.

Es wird weiterhin über geformte Kontakte gesprochen. Besonderes Interesse bietet die vollständige Kugelform, wie sie im Eirichkorn vorliegt. Deshalb ist die Feststellung vordringlich, ob das gegenwärtig von der Katorfabrik hergestellte Eirichkorn katalytisch einwandfrei ist. Heckel soll etwa innerhalb einer Woche eine Beurteilung der bis jetzt vorliegenden Prüfungsergebnisse vorlegen und es soll festgestellt werden, ob das Eirichkorn noch irgendwelcher Abänderungen bedarf.

Bah

R

Betr.: Drucksynthese.

Gewinnung von Paraffin für die Fettsäure-Synthese.

Anfrage von Herrn Prof. Martin am 23.8.1938.

Für die Fettsäuregewinnung ist das von 320 bis 460° (bei Normaldruck) siedende Paraffin verwendbar. Wie hoch ist dieser Anteil bei Normalbetrieb der Drucksynthese im Gesamtprodukt?

Bahr gibt telefonisch an, dass bei Normalbetrieb etwa 20 Gew.% des Gesamtprodukts der Drucksynthese im Siedebereich 320 bis 470° liegen. Diese Angabe stützt sich auf die Untersuchungen des Drucksynthese-Paraffins mit Wasserdampf-Destillation und Vacuum-Destillation (siehe Bericht Lochmann Nr. 558). Dieser Bericht ergab, dass der Paraffin-Gatsch aus Ofen 3 von 17/18.5.38 (7 stü) 184,4°, 1260 Betriebsstunden, normaler Kobalt-Kontakt, normale Beanspruchung) folgende Zusammensetzung aufwies:

bis 320°	32,5 x 0,94 =	30,4 Gew.%
320° - 340°	32,5 x 0,085 =	2,8 "
340° - 470°	65,8 x 0,64 =	42,2 "
> 470°	65,8 x 0,36 =	23,7 "
		<hr/>
		99,5 Gew.%

Der Gatsch enthält also noch 30,4% Öl. Das Paraffin (oberhalb 320°) bestand aus:

320 - 340°	4,6 Gew.%	} 65,2 Gew.%
340 - 470°	60,6 "	
oberhalb 470°	34,1 "	
	<hr/>	
	99,3 Gew.%	

Da die normale Ausbeute an Paraffin nach den Richtzahlen (Bericht 551) 30 Gew.% beträgt, enthält das Gesamtprodukt

$$30 \times 65,2 = 19,5 \text{ Gew.}\%$$

der Fraktion 320 - 470°. Das Gesamtprodukt besteht also aus:

70 Gew.% bis 320°	
19,5 "	320 - 470°
10,5 "	> 470° und Verluste.

Ddr.: Ros.
Lohm.

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Bahr

Durchdruck an: Ma,
Hg
und Anwesenheit

In Holten am 19.8. 1938

Anwesend: A
B
F
Egger
Hg
Schk

Zeichen: Datum:

RB Abt. EVA Ba/Op. 27.8.1938.

Betrifft: Versuchsplan der Drucksynthese.

Für die Versuchsanlage wird folgendes vereinbart:

Ofen 1. Der Dauerversuch ist als beendet anzusehen. Der Ofen soll regeneriert und dann erneut angefahren werden. Als Regenerationsmethode werden angewandt:

1. Entparaffinierung durch Hydrierung.

2. Extraktion.

3. Langfristige Hydrierung (bis zu 6 Tagen), um eine evtl. Reduktion herbeizuführen. Der abgeschlossene Dauerversuch in Ofen 3 wird in einem Bericht zusammengestellt.

Ofen 4. Das plötzliche Nachlassen der Kontaktion lässt eine mechanische Störung vermuten. Der Ofen soll deshalb geöffnet und auf seinen Füllzustand untersucht werden.

Ofen 5. Die gegenwärtigen Belastungsversuche werden noch fortgesetzt, bis ausreichendes Zahlenmaterial über den Einfluss des Umsatzes auf die Verflüchtigung vorliegt.

Ofen 8 befindet sich gegenwärtig bei Krupp im Uban. Es werden die Rohrelemente wie beim Ofen 3 eingebaut. Sobald die Ofen dafür zur Verfügung stehen, wird ein Vergleichsversuch zwischen Thorium- und Nischkontakt durchgeführt und zwar in Ofen 3 und Ofen 8. Zur Verwendung kommt das Korn der Katorfabrik 1-2 mm

(auf Grund einer späteren Besprechung soll nicht das weiche 1 - 2 mm-Korn bei Thorium-Kontakt angewandt werden, sondern 2 mm-Fadenkorn).

In der Grossanlage sollen an Ofen 1/1 Druckmessungen vorgenommen werden, um den Widerstand in den einzelnen Rohren festzustellen.

Anschliessend wird nochmals die Frage erörtert, ob ^{durch} die Verwendung von kleinen Rohrdurchmessern und geringen Korngrössen die Methanbildung unter den gegenwärtigen Durchschnittswert gedrückt werden kann. In der Druckversuchs-Anlage weist weder Ofen 5 noch Ofen 4, die beide ein feineres Korn enthalten, eine geringere Methanbildung auf. Feist hat dagegen bei der Verwendung von Feinkorn wesentlich weniger Methan erhalten.

Paik

Aktennotiz

über die Besprechung ~~mit~~

in **Holtzen** am **21.7.** 19**38**.

Anwesend: **Martin,**
Hagemann,
Alberts,
Neweling,
Bahr,
Heger.

Verfasser: **Dr. Bahr.**

Durchdruck an: **Ma,**
Hg,
A,
Ne,
Ba,
Heger.

Zeichen:

Datum:

508 RB Abt. BVA Ba/Op. 22.7.1938.

Betrifft: Betriebsplan der Drucksynthese-Versuchsanlage.

Auf Wunsch von Martin sollen in Zukunft Monatsberichte über die Ergebnisse der Versuchsanlage herausgegeben werden und zwar soll die Berichterstattung nach den verschiedenen Aufgabengebieten orientiert sein. Die Einreichung der Wochenberichte bleibt bestehen. Alberts teilt das gegenwärtige Versuchsprogramm der Anlage mit (siehe Aktennotiz vom 22.7.1938), das von Martin genehmigt wird. Im besonderen betont Martin, die Aufgabe bei der Drucksynthese sei, den Benzanteil weiter heraufzutreiben und ein motorisch befriedigendes Produkt zu erzeugen. Im Hinblick hierauf ist Martin mit der Fortsetzung der Kreislaufversuche durch die Lurgi unter Verwendung eines verdünnten Kontaktes mit 14% Kobalt einverstanden. Auf Grund der laboratoriumsässig erzielten Ergebnisse sollen ferner alle Vorbereitungen getroffen werden, einen hoch-verdünnten Kontakt (mit etwa 5% Kobalt) in der Versuchsanlage einzusetzen. Bahr weist darauf hin, dass über die technische Formbarkeit derartig hoch verdünnter Kontakte noch Beobachtungsmaterial gesammelt werden muss. Martin schlägt vor, das Bindvermögen solcher hoch verdünnter Kontakte dadurch aufrecht zu erhalten, dass ein Teil des Kieselgutes durch Magnesium bzw. Magnesium-Thorium ersetzt wird bis zur Höhe ihres ursprünglichen Gehalts

in dem normalen Kobaltkontakt.

Martin ordnet an, dass Fahr die Verantwortung für die Druckversuchsanlage übernimmt. Er scheidet deshalb aus den Arbeiten des Forschungslaboratoriums aus.

Bahr

Rue

Aktennotiz

Über die Besprechung am

In Holten am 21.7. 1938

Anwesend: Alberts,
Bahr,
Heger,
Newling.

Verfasser: Dr. Bahr.

Durchdruck an: A,
Ba,
Heger,
Ne.

Zeichen:

Datum:

507 RB Abt. BVA Ba/Op,

22.7.1938.

Betrifft: Versuchsplan der Drucksynthese-Versuchsanlage.

In Ofen 1 und 5 werden bis auf weiteres die geplanten Bsaufschlagungsversuche durchgeführt. Unter Innshaltung der Temperatur wird durch Herabsetzen des Durchsatzes die Kohlenoxydaufarbeitung zunächst auf 83% und später auf etwa 93% gebracht. Als untere Grenze der Belastung gilt 72% der Normalmenge. Wird die erstrebte Kohlenoxydaufarbeitung bei dieser Belastung nicht erreicht, so wird die Ofentemperatur entsprechend heraufgesetzt. Bei Ofen 5 liegen bereits die ersten Ergebnisse der Belastungsversuche vor. Der Ofen gibt bei einer Bsaufschlagung mit 72% der Normallast und bei 187° einen 83%igen Umsatz des Kohlenoxyds; er weist einen analytischen Verflüssigungsgrad von 89 auf und erzielt 143 g flüssige Produkte je Nm³ Idealgas.

Ofen 5 wird nach Beendigung der Belastungsversuche als Dauerversuch weitergeführt.

Ofen 4 (10-mm-Ofen) wird mit Eirichkorn gefüllt. Der Ofen wird zunächst 5 bis 6 Tage nur analytisch überwacht und dann an die üblichen Kondensationsvorrichtungen angeschlossen. Zu diesem Zweck muss dann gegebenenfalls Ofen 1 stillgesetzt werden.

Ofen 3 wird weiterhin als Dauerversuch betrieben. Um die Aufarbeitung so halten darf die Temperatur, die gegenwärtig

197° beträgt bis auf 200° gesteigert werden.

Der Ofen ist insgesamt auf eine Laufzeit von 7 bis 8 Monaten zu bringen. Es soll später versucht werden, den Ofen auf seine früheren Umsätze (vor dem Wassereinbruch) dadurch zu bringen, dass die Menge auf 75% der Normlast herabgenommen wird.

Ofen 2 wird zur Zeit mit 40 cbm bei 75%iger Kohlenoxydaufarbeitung betrieben, um die gegenwärtige Aktivität des Ofens nach Beendigung des Hochtemperatur-Kreislaufes festzustellen.

Nach Beendigung der gegenwärtigen Versuche wird der Ofen entleert und entsprechend dem von der Lurgi vorgeschlagenen Programm mit einem verdünnten, 14% Kobalt enthaltenden Kontakt gefüllt. Da bei den verdünnten Kontakten die Besaufschlagung des Ofens nicht mehr nach dem Kobaltinhalt vorgenommen werden kann, wird festgelegt, daß der Ofen nach Kontaktvolumen zu belasten ist. Je 10 l Kontaktvolumen ist ein M^3 Synthesogas durchzusetzen. Anschließend wird über das Kohlenoxydwasserstoff-Verhältniss gesprochen.

Bach

Ke

Oberh.-Kolten, den 13. Juli 1938.
HB-Abtlig. EVA. Ba./Op.

J. B. K.

Minutenschrift über die Besprechung am 9.7.1938.

Anwesend: Bahr,
Dahn,
Feist,
Landgraf,
Lochmann,
Clar,
Martin,
Velda.

W. B.
A. B.

Martin erörtert den gegenwärtigen Stand der Benzol-Synthese und weist auf die Notwendigkeit ihrer vollständigen Beherrschung hin. Es werden folgende drei Aufgaben als vordringlich bezeichnet:

1. Die Synthese soll so geleitet werden können, dass mindestens 85% des Produkts aus Benzol (bis 195°) besteht. Das Benzol soll (evtl. nach billiger chemischer Nachbehandlung) eine ausreichende Cetanzahl aufweisen.
2. Die Synthese soll ferner als Paraffin-Synthese ausgebildet werden, wobei mindestens 30% des Produkts Paraffin sind. (Siedepunkt oberhalb 320 - 330°).
3. Eine weitere Aufgabe ist, eine Äthylen-Synthese zu entwickeln, bei der vorwiegend Äthylen neben Propylen entsteht. Das Äthylen hat im Hinblick auf die Schmierölerzeugung und die Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen größte Bedeutung.

Für eine wirtschaftliche Lösung einer der drei genannten Aufgaben im laboratorischen Maßstab wird den Beteiligten bzw. den Beteiligten eine Prämie von 5000.- RM zugesichert.

Die oben genannten drei Aufgabengebiete werden näher erörtert. Nach den bisherigen Ergebnissen ist es bereits möglich geworden, die Benzolmenge in gewissem Umfang zu vermehren (durch Kreislauf, durch verdünnte Kontakte, durch nickelhaltige Kontakte usw.). Dagegen sind auf dem Gebiete einer vermehrten Paraffinbildung bisher kaum Erfolge erzielt worden. Eine vermehrte Paraffinbildung tritt nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis unter folgenden Bedingungen ein:

1. beim Arbeiten mit Ruthenium-Kontakt, (Hilfsweise Ergebnisse

2. durch langsame Siedung,
3. durch tiefe Temperaturen,
4. durch erhöhten Druck, bzw. verlängerte Aufenthaltsdauer.

Über die Möglichkeit einer Äthylen-Synthese liegen bisher noch keine richtungsweisenden Ergebnisse vor. Es soll deshalb jeder Einzelne seine früheren und laufenden Ergebnisse daraufhin durchsehen, ob unter irgendwelchen Bedingungen eine erhöhte Äthylen-Bildung wahrzunehmen ist.

Es soll demnächst eine erneute Besprechung über die drei genannten Aufgaben abgehalten werden.

Bahr

Ddr. Nr.

7.

Lehm.

V.

Gl.

Dahr

Ldf.

Ba.

Rheinberger Metallgesellschaft
Oberhausen-Koblenz

Oberhausen-Koblenz, den 6. Juli 1938.
RB Abtlg. BVA - Ra/Stg.

von Dr. Pöhlen

Alle

Erstmalige Entleerung eines Fadens Korn-Kontakts bei
der Drucksynthese aus Ofen VII (2. Füllung).

Das eingefüllte Fadens Korn (40 kg Kontakt - 11,9 kg Kobalt) wurde in der Kontaktwerkstatt des BVA-Laboratoriums geformt. Es hatte die Zusammensetzung 100 Co : 15 ThO₂ : 200 Kgr 120.

Der Ofen wurde 1405 Stunden mit normaler Belastung und 75 %iger Kohlenoxyd-Aufarbeitung gleichmäßig gefahren. Die Endtemperatur betrug 187°. Zur Entparaffinierung wurde der Ofen 48 Stunden mit Stickstoff-Wasserstoff (15 Nm³/Std.) bei 200 - 205° hydriert. Nur während der ersten 16 Stunden wurde Hydrierprodukt ausgetragen (mangels einer Kondensationsanlage konnte nur das in die Paraffinvorlage gesammelte Produkt mengenmäßig erfäßt werden. Seine Menge betrug 34,9 kg = 87 % des eingesetzten Kontakts bzw. 292 % des eingesetzten Kobalts).

Die Entleerung des Ofens erfolgte bei 100°. Die Hauptmenge des Kontakts (26 kg = 63 %) wurde unter leichtem Klopfen des Ofens innerhalb 40 Minuten ohne Mühe ausgebracht. Das entleerte Korn rieselte, war trocken und in seiner Form vollständig erhalten geblieben. Der Paraffingehalt betrug 3,3 %.

Durch leichtes Stochern und stärkeres Klopfen wurden dann innerhalb von 2 Stunden weitere 13 kg (= insges. 91 %) des Kontakts ausgebracht. Das Korn wurde durch das Stochern zu einem Teil zu Staub zerrieben. Der Paraffingehalt dieser zweiten Menge betrug mit 3,5 % ebensoviel, wie der der Hauptmenge.

Die noch auf 16 Rohre (bei 253 Rohren insges.) verteilte Restmenge von 2 kg Kontakt war verhältnismäßig fest gebacken. Es mußte Rohr für Rohr durch planmäßiges Stochern entleert werden.

Das Fadens Korn wurde somit in seiner Hauptmenge praktisch innerhalb 3 Stunden entleert. Für das Ausbringen der aus normalem Korn (1 - 3 mm) bestehenden ersten Füllung des Ofens war s.Zt. eine Woche erforderlich gewesen. Muster des Original-Korns und der beiden Entleerungsmengen an folgen anbei.

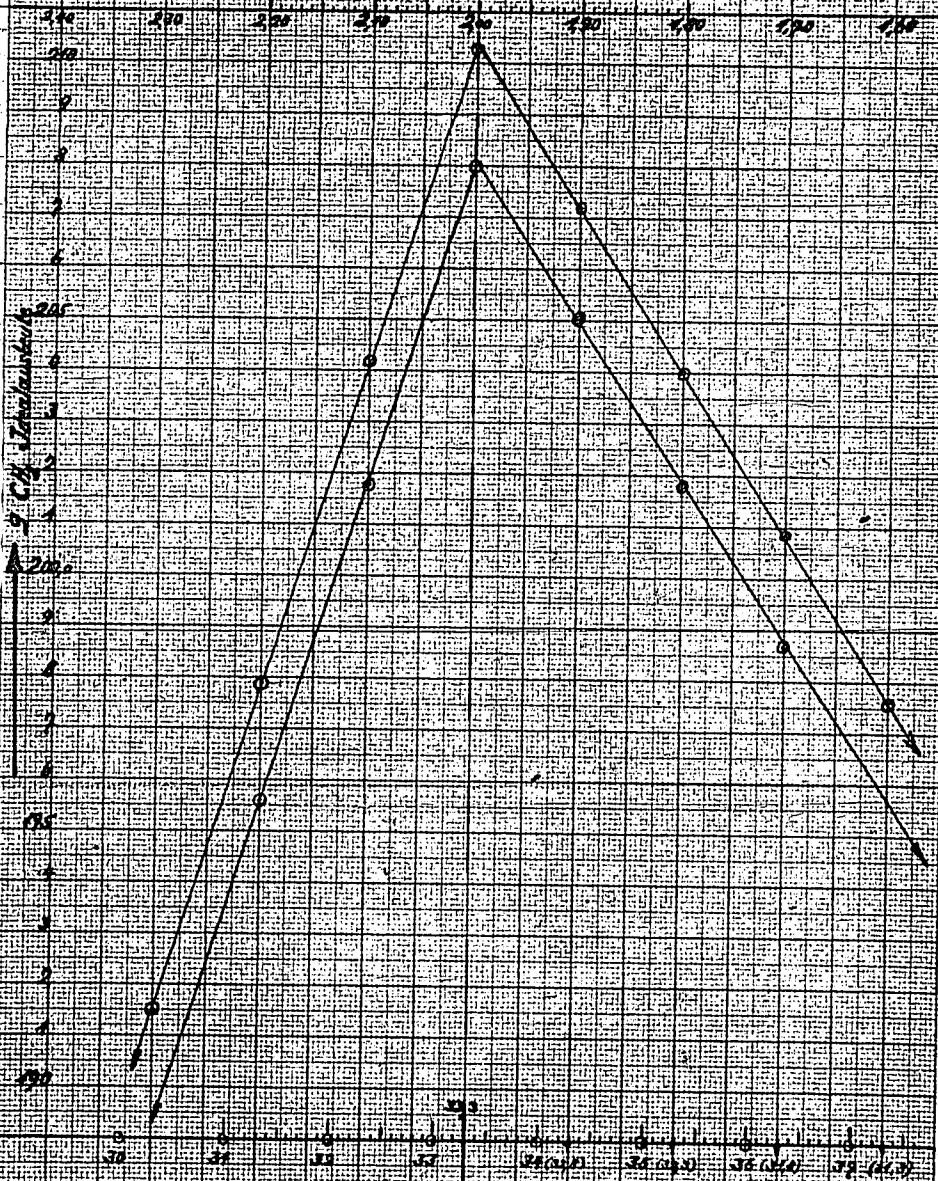
Durchschrift

Erreichbare Idealausbeute in Abhängigkeit vom
Verbrauchsverhältnis bei der Benzolsynthese

Nr. 571

Verbrauchsverhältnis

(Fischer-Tropsch)



$\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ mangan

2. 7. 38

Haus

Oberhausen-Holten, den 30. Juni 1938.
RE-Abtlg. BVA Lehm/Stg.

Herrn L a s s m a n n.

Betr.: Brief der Deutschen Bussan A.-G., Berlin,
vom 21.6.38.

Eine Analyse des an die Bussan gesandten Paraffin-
gatsches (im Schreiben der Bussan "Paraffinölgemisch" ge-
nannt) liegt bei uns nicht vor; wir möchten von einer nach-
träglichen Analyse der gesandten Probe auch absehen, da
uns bereits ein umfangreiches analytisches Material vorliegt.
Es ist mit folgenden Mittelwerten zu rechnen:

$d_{20} = 0,800 - 0,840$
 $N.Z. = 0,5 - 1,0$
 $V.Z. = 0,7 - 1,3$
Jodzahl (Wijs) = 1 - 3
Erstarrungspunkt = 70 - 80°C
Siedeanalyse: (Engler)
Siedebeginn: = ca. 250°C
- 300° = ca. 20 - 25 Vol.-%
320 = ca. 25 - 30 "
360 = ca. 45 - 50 "

Wir stellen Ihnen anheim, sich die Herausgabe dieser
analytischen Werte an die Bussan genehmigen zu lassen.

Das AK-Benzin der Drucksynthese hat nach der Stabili-
sierung eine Oktanzahl von etwa 25. Wir bitten Sie, auf je-
den Fall die Genehmigung einzuholen, ob diese Zahl der Bus-
san mitgeteilt werden darf. Eine Angabe der Oktanzahl für
das Kondensatöl erübrigt sich, da dessen Siedelage gröt-
enteils bereits in dem Bereich des Dieselloles liegt.

Der letzte Absatz des Schreibens hinsichtlich "höherer
Werte" kann in dieser allgemeinen Fragestellung nicht be-
antwortet werden.

Richtzahlen der Erzeugnisse der Drucksynthese.

No. 557

Druck: 7 at
 Temperatur: 185-330°C
 Benzofolung: 1-1 m³ Sy-Gas / kg Co u. b
 Zusatz: Normaler Sy-Gas mit 1,5-2,0 % Wasser
 normale Fahrweise (ohne Kreislauf)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	10 Gew. % des gesamten Produktes	d 15	Diesine Vol. %	S.A.Z.	Mittel Mittel Schwiel oz.	C-Alkyl in Mittel	Stick- punkt	Stick- punkt	Distillat- zahl C.F.R. Normaler	Cetanzahl (N.M.P.)	Cetanzahl
1. Gasol	-	-	30	-	-	(55% C ₁ 33% C ₂)	-	-	-	-	-
2. Benzin - 165°	35	0,685	20	110	100	C ₂ -C ₇	-	-	24 (50)	-	-
3. " - 200°	40	0,689	18	120	115	C ₂ -C ₇	-	-	20 (50)	-	-
4. Dieselföl 185-320°	35	0,760	10	240	120	C ₄ -C ₁₀	-7°)	-11°)	-	87	100
5. " 200-330°	35	0,766	8	255	205	C ₄ -C ₁₀	-2°)	-5°)	-	92	105
6. Satsch > 320°	30	0,90	(Zahl ~3)	-	-	> C ₁₀	-	ca. 80	-	-	-
7. " 7 330°	25	0,90	(Zahl ~2)	-	-	> C ₁₀	-	ca. 80	-	-	-

1) bestimmt im Stilling-Apparat

2) Die Werte ohne Klammern geben die Oktanzahlen des physikalisch stabilisierten die eingeklammerten Werte die O.Z. des chemisch stabilisierten Benzins an.

Ausbeute: 145 g fl. Prod. / m³ Nutzgas
 + 10 g Gasol

Lebensdauer des Kontaktes: 5 Monate

27.6.30

Ruhbanyer-Hilfsgesellschaft
Lehrstuhl für

Chem.-Kolleg, den 25. Juni 1938.
RE Abt. BYA KGS/HRM.

Herrn Prof. B a r t l e.

Bezug: Paraffin-Destillation.

Beiliegend überreichen wir die Ergebnisse der
Druckdestillation von Paraffin aus der Bruchsynthese.

Ddr.: Hg
W.

Koll

A 18. 10. 38 / 11

Durchschnitt

Druckdestillation von Paraffin aus der
Drucksynthese.

(Material aus Ofen I + II)

		I	II	I + II
<u>Einsatz:</u>	Paraffin kg	60	56	Ausbeute - 20° = 29,5 Gew. % 20-320° = 57,9 A7 320° = 16,6 Verlust = 6,2 100° Gew. %
	Rückstand ca 2 kg	-	10	
<u>Destillationsbedingungen:</u>	Druck at	8, at	8, at	2. Benzol - 200°
	Temperatur des Siedes °C	330°	360°	Gas = 0,280
	des Kopfes °C	340°	375°	Siede-Beginn = 52°C -100° = 22 Vol. % -150° = 63 -200° = 92 Ende = 206/96% S.F.Z. = 138% Olefine = 43 Vol. % Ubleist.
<u>Ausbeute:</u>	Destillat	59 kg = 98,5 Gew. %	60 kg = 91 Gew. %	2. Dieselöl 200-320° Gas = 0,270 Siede-Beginn = 183°C -200° = 1 Vol. % -320° = 28 -300° = 23,5 Ende = 340/97,5 Gew. % S.F.Z. = 255,6 Olefine = 19 Vol. % Paraffin = 7 Sesquiterpene = 5 Benzol (P.N.) = 61 Cetanezahl = 78
	Rückstand	10 = 16,5	6 kg = 9	
	Verlust	-	-	
<u>Destillat:</u>	Gas	0,264	0,264	
	Siede-Beginn °C	14	12	
	100° %	1,5	3,5	
	150°	7,5	12	
	200°	19,1	23	
	250°	39,0	45	
	300°	62,0	62	
	320°	70,9	82	
	380°	95,9	93,0	
Fraktion bis 200° ca	4,76	4,10		
<u>Fraktion 200-320° aus</u>				
	<u>Destillat:</u>			
Ausbeute 10 } bezogen auf Destillat	Gas	63,2	59	
	Ende	59,5	55,8	

Bei Aufarbeitung der restlichen 16,6 %
Rückstand sind zu erwarten
ca 55 % Benzol
24 % Dieselöl
5 % Verlust

24. 6. 39
P. O. Leibniz

*Reichsuniversität
Weimar*

Oberh.-Kohlen, den 17. Juni 1938.
RS Abt. 57A Sa/Has.

Vieberschrift

über die Besprechung vom 10. Juni 1938

Anwesende: Alberts,
Behr,
Hagemann,
Lechmann,
Yelde.

Die Besprechung galt der Festlegung von Richtzahlen auf dem Gebiete der Drucksynthese ferner des Braunkohlen- und Steinkohlenschwefelens.

1.) Drucksynthese.

Es wurden die Begriffe Primärbenzin, Dieselöl und Paraffingatsch festgelegt und die Produkte in allen massgeblichen Eigenschaften gekennzeichnet. Eine Reihe von analytischen Daten sind noch experimentell zu ermitteln. Sobald das gesamte Material vorliegt, wird eine Aufstellung über die Richtzahlen der Drucksynthese nachgereicht.

2.)

Es wurde beschlossen, die benötigten Richtzahlen über den Braunkohlen- und Steinkohlenschwefel sowie über die nach dem Fott-Broche-Verfahren entstehenden Produkte bei einschlägigen Firmen, wie der Lurgi-Gesellschaft in Frankfurt, der Mathias Stinnes usw. einzuholen, soweit sie dort zur Verfügung stehen. Ferner sollen im Forschungslabor Teeranarbeitungs-Versuche von Lechmann aufgenommen werden. Das benötigte Ausgangsmaterial soll beschafft werden, nachdem Hagemann und Alberts in Frankfurt hierüber eine Besprechung abgehalten haben.

Dür.: A.
Be.
Hg.
Lehm.
V

Sa
17
Re

Durchschnitt

*Reichsanstalt für
Oberhausen-Helten*

Oberhausen-Helten, den 3. Juni 1938.
RB Abtlg. BVA Loh/Stg.

Herrn Prof. M e r t i n .

Betr.: Drucksynthese.

In der Anlage überreichen wir Ihnen einen Bericht
über Wasserdampfdestillation ^{des} Paraffin aus der Druck-
synthese.



Ddr.: Hg.
W.
A.
Ec.
LH.
Wk.

Wasserdampfdestillation von Paraffin.

Ausgangsmaterial: Paraffin aus Drehsynthese B.H.A., Ofen III,
nr. 17. - 18.3.1938

Arbeitsweise: Wasserdampf überhitzt auf 190-200°C
+ 1g Paraffin im Kolben.
Temperatur im flüssigen Paraffin 225-230°C
Dahlbadtemperatur ca. 240°C
Versuchsdauer 2 1/2 Stunden

1. Wasserdampfdestillation.

	Ausgangs- Material	Destillat- Wasser	Destillat	Reststands- Paraffin
Ausbeute in Gew. %	-	533 g	32,5	65,8
Dichte bei 15°C	0,839	53,3 Gew. %	0,778	(Rest 1,2%) 0,896
20°C	0,836	der sogenannte Paraffin	0,767	0,893
Farbe	hell	-	farblos	hell
N.Z.	0,34	0,00	1,09	0
K.Z.	1,1	-	1,95	0
Jodzahl (Wijs)	3,0	-	4,0	1,83
Stockpunkt °C	-	-	14	-
Erfarrungspunkt °C	73/76	-	-	80
Olefin %	-	-	5,0	-
<u>Siede-Analyse</u>				
Siede-Beleg °C	234	-	107	317
- 200 °C	Vol. %	-	3	-
230	2	-	35	-
300	22	-	89	-
320	31	-	93,5	-
330	35	-	-	3
340	40	-	-	6
350	45	-	-	10
360	52	-	-	16
Siede-Ende °C/W. %	-	-	338/97,5	-
SKZ	-	-	265	-

D. Vacuumdestillation des bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rückstands-Paraffins.

Destillation aus Claisen-Kolben bei 15 mm Q.-S. Vakuum

Angewandt:	Ausgangsmaterial	Destillat			
		1.	2.	3.	4.
Stichtemp. bei Mandelsied. 15 mm Q.	-	-200	210-260	260-310	> 310
" " " " " 260 "	-	-335	335-370	370-420	> 420
Restante in Gew. %	-	4,7	33,6	25,5	36,0
Erstarrungspunkt °C	80	24	37	56	(Mol. = 427) 88

1) Umrechnung der Stichtemperaturen nach Beale u. Duchey, J. Inst. of Petrol. Technol., 21, 360 (1936).

Oberhausen-Holtten, den 2. Juni 1938.
RB Abtlg. BVA Ba/Stg.

N i e d e r s c h r i f t
Über die Besprechung am 2.6.38

Anwesend: He. Dir. Alberts,
" Dr. Bahr,
" Heger,
" Dipl.-Ing. Neweling,
später " Dr. Roelen.

Betr.: Drucksynthese.

Ofen II hat die Fahrperiode "Hochtemperatur-Kreislauf mit Wassergaszusatz" nach Erzielung konstanter Ergebnisse abgeschlossen. Gegenwärtig wird der Ofen mit Synthesegas im Hochtemperaturkreislauf gefahren und damit die erste Fahrperiode des Ofens aus der Zeit vom 30.4. bis zum 10.5. wiederholt. Diese Fahrperiode war s.Zt. abgebrochen worden, bevor gleichbleibende Versuchsergebnisse vorgelegen hatten. Die gegenwärtige Fahrweise wird eingehalten, bis konstante Verhältnisse vorliegen. Anschließend ist ein Hochtemperaturkreislauf vorgesehen mit benzinhaltigem Endgas. Das weitere Programm des Ofens wird noch festgesetzt.

Grundsätzlich hat für die Kreislaufversuche folgendes zu gelten:

Es muß in einer Stufe eine mindestens 95 %ige Aufarbeitung des Kohlenoxyds erzielt werden, wobei die Belastung nicht unter 70 % der Normalmenge betragen darf.

Ofen III wird in der bisherigen Weise weiter betrieben. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der am 19. Mai eingetretene Kontraktionsabfall von rund 10 % nicht auf eine Verstopfung des Ofens mit Paraffin-Kontaktstaub zurückzuführen ist, denn der Ofen ist in seinem Differenzdruck nicht angestiegen. Als Ursache wird vielmehr der Wassereinbruch ange-

nommen, der durch die undicht gewordenen Schweißstellen innerhalb des Ofens erfolgte. Das eindringende Wasser konnte sich auch deshalb so schädigend auswirken, weil der Ofen während der Zeit des Wassereintruchs nicht unter reduzierender Atmosphäre, sondern unter Stickstoff stand. Die gegenwärtige Methanbildung an Ofen III ist als unverhältnismäßig hoch zu bezeichnen.

Ofen I erhält das Restgas von Ofen III und wird dieses voll aufarbeiten, bezw. ist, da das Restgas von Ofen III nicht mehr das theoretische CO : H₂-Verhältnis aufweist, der Ofen auf 100 %ige Wasserstoffaufarbeitung zu fahren. Gegebenenfalls wird der Ofen anschließend mit Gas aus der ersten Stufe der drucklosen Synthese gefahren.

Ofen V wird gegenwärtig noch entleert. Er wird mit Magnesium-Thoriumkontakt in der Korngröße 0,5 - 1 mm gefüllt. Die betreffende Kornklasse wird durch Auslesen des Grünkorns und anschließende Reduktion hergestellt.

Ofen IV befindet sich ebenfalls noch in der Entleerung. Er wird anschließend mit normalem Thoriumkontakt der Kornklasse 0,5 - 1 mm gefüllt.

Ofen VII wird zunächst weiter gefahren. Sobald Ofen V in Betrieb kommt, wird Ofen VII stillgelegt, da die an den Ofen geschaltete A-Kohle für Ofen V benötigt wird.

Ofen VIII (früher IV, v. Asboth), wird ausgebaut.

Bei der Drucksynthese sind grundsätzlich die beiden folgenden Richtungen anzustreben:

Eine Benzinsynthese, bei der möglichst nur ein bis 180° siedendes Produkt mit der Oktanzahl 64 entsteht. Eine Parafinsynthese, mit einem möglichst hohen Anteil von oberhalb 320° siedendem Produkt.

Ddr.: A, 3 x
Heger,
Ne,
Roe.

Bahr

Oberhausen-Tecklen, den 31. Mai 1938.
RB Abt. DVA Ros/Stg.

Herrn Prof. Martia.

Betr.: Druckversuche mit Thorium-Magnesium-Kontakten.

Für die sofort anzustellenden Versuche unter Druck mit Thorium-Magnesium-Katalysator kommt Ofen I infrage (36 mm Rohrdurchmesser, Sternheiztafel). Dieser Ofen ist s.Zt. mit Fedenkorn gefüllt und läuft in der 2. Stufe nach Ofen III, rund 1800 Stunden.

Glatte Entleerung des Ofens vorausgesetzt, könnte der vorgesehene Versuch unverzüglich begonnen werden, da die Katorfabrik s.Zt. Thorium-Magnesium-Katalysator herstellt, wovon jederseits die erforderlichen 600 Liter erhalten werden können.

Ferner käme Ofen III (Doppelmantelrohre) infrage, welcher zwar s.Zt. für einen Dauerversuch in Betrieb ist, dessen Katorfüllung jedoch infolge einer vorübergehenden Betriebsstörung nicht befriedigend arbeitet.

Gegebenenfalls könnten auch beide Ofen (Ofen I u. Ofen III) gleichseitig mit Thorium-Magnesium-Katalysator gefüllt und angefahren werden.

89

Oberhausen-Höfen, den 23. Mai 1938.
RB Abtlg. BVA Pa/Stg.

Herrn Prof. M a r t i n

Durchschr.

Betr.: Kreislaufsynthese;
Ihr Schreiben vom 19.V.1938.

im günstigsten Fall
Bei der Kreislaufsynthese wurde bisher ein Gesamtprodukt
folgender Zusammensetzung erhalten:

	Benzin (bis 195°)	Mittelöl (195 - 320°)	Paraffin (>320°)
Gew.-%	60	31	9
Olefinzahl	35	15	-

Aufgrund seines Olefingehaltes ist für das Benzin nach Sta-
bilität und Raffination mit einer Oktanzahl von etwa
50 zu rechnen.

Das oben genannte Ergebnis wurde bei einer Versuchstempere-
tur von 200° und einem Synthesegas: Kreislaufgas-Verhältnis
von 1 : 2 erzielt.

Durch die Anwendung kobaltärmerer Kontakte (mit z.B. 14 %
Kobalt) und, dadurch ermöglicht, bei Versuchstemperaturen
oberhalb von 200° hoffen wir, das bisherige Ergebnis noch
weiter zu verbessern. Ob hierzu der Kreislaufbetrieb erfor-
derlich ist, oder die normale Fahrweise ausreicht, steht
noch nicht fest.

3a

Rae

*Rheinischen Metallgesellschaft
Bevern-Stein*

Oberhausen-Holteln, den 9. Mai 1938.
RB Abtlg. BVA Ba/Stg.

Abdruck

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

Betr.: Beschreibung der Drucksynthese.

Drucksynthese.

Erhöht man bei der Benzinsynthese den Druck auf z.B. 5 - 10 atü, so nimmt die Synthese in mehrfacher Beziehung einen neuen Charakter an. Die wichtigsten Merkmale der Drucksynthese gegenüber der normalen Synthese sind im folgenden aufgeführt:

1.) Verlängerung der Lebensdauer des Kontakts.

Durch die Anwendung von Druck wird die Lebensdauer der Syntheskontakte außerordentlich verlängert. Die Drucksynthese wird in etwa dem gleichen Temperaturbereich und mit der gleichen Gasbelastung durchgeführt wie die Normalsynthese. Ein Hauptmerkmal der Drucksynthese besteht nun darin, daß die zur Aufrechterhaltung des Umsatzes erforderliche allmähliche Steigerung der Ofentemperatur nur sehr langsam zu erfolgen braucht. Es wird der für die Synthese zur Verfügung stehende Temperaturbereich von etwa 175 - 195° bei der Drucksynthese in einer wenigstens drei mal so langen Zeit durchlaufen wie beim Arbeiten ohne Überdruck. Endgültige Zahlen über die höchst erreichbare Lebensdauer von Druckkontakten stehen uns gegenwärtig noch nicht zur Verfügung. Es werden zur Zeit Dauerversuche hierüber ange-
(stellt.)

2.) Erhöhung der durchschnittlichen Ausbeute.

Die Verlängerung der Lebensdauer beim Arbeiten unter Druck bewirkt eine wesentliche Erhöhung der durchschnittlichen Ausbeute an flüssigen Produkten. Es liegen auch hier noch keine abschließenden Zahlen vor. Doch ist bereits sicher-
gestellt, daß sich mit Druckkontakten bei 75 %iger Aufarbeitung des Kohlenoxyds im Synthesegas in drei-monatlicher

Betriebszeit durchschnittliche Ausbeuten von 125 g flüssige Produkte je Nm³ Idealgas erzielen lassen. Diese Ausbeute wurde in einem Fall auch noch mit einem bereits 6 Monate betriebenen Kontakt erhalten.

3.) Vollständige Ausnutzung des Synthesegases.

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit beim Arbeiten unter Druck gibt die Möglichkeit, bei der Drucksynthese das Synthesegas wesentlich weitergehend aufzuarbeiten als bei normalem Betrieb. Es ließ sich bei der Drucksynthese unter geeigneten Bedingungen ein 95 bis 99 %iger Umsatz des eingesetzten Kohlenoxyds erzielen, d.h. das Restgas verläßt in diesem Fall den Ofen völlig aufgearbeitet.

4.) Charakter der flüssigen Produkte bei der Drucksynthese.

Beim Arbeiten unter Druck tritt eine starke Erhöhung der Siedelage der flüssigen Produkte ein, und es wird aus dem Ofen festes Paraffin ausgetragen. Während das Gesamtprodukt der normalen Synthese etwa enthält

Benzin (bis 200°)	Mittelöl (200-320°)	Paraffin (>320°)
Gew.-% 65	25	10

weist das Drucksyntheseprodukt etwa auf

33	27	40
----	----	----

Der Mittelölanteil bleibt unter Druck annähernd gleich, die Benzinfraktion nimmt auf etwa die Hälfte ab, und der Paraffinanteil steigt bis auf das Vierfache. Die Synthese bietet also ausreichende Möglichkeit, festes Paraffin zu erzeugen.

Der Druck macht sich im Charakter der flüssigen Produkte auch insofern noch bemerkbar, als das Benzin der Drucksynthese stärker abgesättigt ist als das drucklos gewonnene. Während ein normales Benzin (AK-Benzin) etwa 40 Vol.-% Olefine enthält, kommt das Benzin der Drucksynthese auf nur etwa 10 bis 15 Vol.-%

5.) Lenkbarkeit der Reaktion bei der Drucksynthese.

Die Versuche, die Reaktion bei der Drucksynthese in bestimmte Richtung zu lenken, stehen noch in den Anfängen. Es hat

sich aber schon gezeigt, daß es möglich ist, das Verhältnis von Benzin, Mittelöl und Paraffin in weiteren Grenzen zu variieren, sodaß sich die Aussicht bietet, auf mehr Benzin oder mehr Paraffin hin die Synthese durchzuführen.

6.) Optimale Bedingungen der Drucksynthese.

Die Drucksynthese wird gegenwärtig in halbtechnischem Maßstab bei einem Druck von 7 atü durchgeführt. Diese Druckstufe ist durch die praktischen Verhältnisse (Druckleistung der verwendeten Kompressoren usw.) bedingt, sie liegt nahe bei dem bisher als optimal geltenden Druckbereich von etwa 10 atü. Soweit bisher bekannt ist, wird durch eine Steigerung des Drucks über 20 atü und mehr hinaus die Ausbeute an flüssigen Produkten nicht mehr wesentlich erhöht, die Lebensdauer der Kontakte jedoch verkürzt. Es sind Versuche in Vorbereitung, die Synthese auch in höheren Druckbereichen durchzuführen.

7.) Aufgaben der halbtechnischen Versuchsanlage.

Die Arbeiten der halbtechnischen Versuchsanlage dienen der Entwicklung einer geeigneten Druckofenbauart, der Ausbildung des Syntheseverfahrens und der Erprobung spezieller Drucksynthesekontakte.

Als eine geeignete Ofenbauart hat sich der die Form eines Röhrenkühlers aufweisende Druckwasserofen erwiesen. Der zulässige Durchmesser des Einzelrohrs und seine besondere Form stehen noch nicht endgültig fest.

Für die Drucksynthese wurden bisher die gleichen Kontakte verwendet wie für die normale Synthese. Auf Grund der mit diesen Kontakten gewonnenen Erfahrungen sind nunmehr Versuche eingeleitet, speziell für die Drucksynthese hergestellte Kontakte zu erproben.

Ddr.: A,
Ne,
Roe.

Bak

Roe

Druck Sp

Herrn Dir. H a g e n a n n .

Betr.: Paraffingatsch der Drucksynthese.

Auf Ihr Schreiben vom 19.4. teilen wir Ihnen nachstehende Werte für den bei der Drucksynthese anfallenden, über 320° siedenden Gatsch mit:

<u>1.) Spez. Gewicht:</u>	$d_{15/A}$	0,876	} bestimmt in einem besonderen für Paraffin-Untersuchungen bestimmten Pyknometer
	$d_{20/A}$	0,873	
	$d_{50/A}$ ca.	0,853	
	$d_{100/A}$	0,760	bestimmt mit der Mohrschen Waage

2.) Spez. Wärme:

bei 15°C	:	c = 0,454 cal/g°C
" 50°C	:	c = 0,485 " " "
" 100°C	:	c = 0,517 " " "

Diese Werte sind den Veröffentlichungen des Bureau of Standards entnommen, die Dr. Lochmann zusammengestellt und Übertragen hat (Petroleum 1935, Nr. 38, S. 13). Die Genauigkeit dieser Werte dürfte für vorliegende Zwecke ausreichend sein.

Wegen der unter Umständen noch benötigten Angaben über Wärmehalt und Lösungswärme von Paraffin weisen wir auf Tafel 18 einer von Dr. Lochmann angefertigten Arbeit hin, deren Schaubilder wir in der Anlage beifügen.

<u>3.) Stockpunkt:</u>	Stockpunkt	= 85/86°C
	(am rotierenden Thermometer)	
	Stockpunkt nach Shukoff	= 84,8 "

<u>4.) Viskosität bei 100°C</u>	= 1,32°E
---------------------------------	----------

Ra *Lohm*

Oberhausen-Holtan, den 14. April 1938
RB Abtlg. BVA Ba/Stg.

B i e d e r s c h r i f t
Über die Besprechung am 12.4.1938.

Anwesend: Alberts,
Bahr,
Heger,
Neweling.

Frederick

Die in der letzten Besprechung festgelegten Modellversuche an Ofen 2 sind in den Anfängen stehen geblieben; es gelang bisher nicht, übereinstimmende Messungen der eintretenden und austretenden Gasmenge zu erzielen. Die Ursachen waren auf der einen Seite hartnäckige Undichtigkeiten am Kolbenkompressor. Nach ihrer Beseitigung wurden beträchtliche Unterschiede in der Anzeige der Gasmesser (Pintsch-Drehkolben, nasser Gasmesser) festgestellt, die bisher nicht beseitigt werden konnten. Um mit den geplanten Modellversuchen weiter zu kommen, sollen zunächst die Versuche über die Einführung von Wasser und Benzin in den leeren Ofen durchgeführt werden.

Ofen 3 wird als Dauerversuch mit 75 %iger Co-Aufarbeitung weitergefahren. Der Ofen hat gegenwärtig eine Lebensdauer von 1710 Stdn. Da nach der Co-Bilanz durchschnittlich 10 g flüssige Produkte je Nm^3 Sygas fehlen, sind bei dem Ofen alle Messvorrichtungen erneut zu nachsprühen.

Ofen 1 ist mit normalem Kobalt-Kontakt in Fadenform gefüllt. Der Ofen wird zunächst normal mit Synthesegas betrieben, anschließend mit CO_2 -gewaschenem Gas und später mit Wassergas.

Anschließend werden die Temperaturverhältnisse im Kontakt bei der Drucksynthese mit geradem Durchgang und mit Kreislauf besprochen.

Ddr.: A, Hg, Heger, Ne, Roc.

Bc

Roc

Druck: 10

B.V.A.
Drückgasanalyse
No 509

Proben an Hydrin
Produkten bei der Hy-
drinierung des Kontakts.

100

Ofen	1 1. Füllung	1 2. Füllung	2 1. Füllung	3 1. Füllung
Kg Kontakt	138.5	140	138	290
Kg Kobalt	42.0	42.0	42.0	89.5
Reife Be- trachttemperatur	185°	187°	196°	189°

Hydrinierung

Belastung	119.37	171.38	223.38	26.11.39
Temperatur	185°	187°	201.5°	189°
Nm ³ N ₂ H ₂ /Std	33	48	47	93
Dauer	15	20	16	12
Öl Paraffin kg	84.7	90.0	28.4	165.4
CH ₄ + Gas kg	97.9	61.6	4.2	152.0
Hydrinprodukt in % Co	182.6	151.6	32.6	317.4
Ums. Prod. gasf. Prod.	1:0.9	1:1.5	1:0.15	1:0.9

Hydrinprodukt in % Co	435	362	78	354
in % des Kontakts	132	108	24	109

Bemerkungen
Bei Ofen 2 (1. Füllung) verlief die Hydrinierung sehr unvollständig. Der hydrolyt. Kontakt enthielt nach 50 % Paraffin die Paraffinbeladung des Kontakts bei Versuchende berechnet sich zu 470 % bei Co in 125 % für Kontakt, d. h. er enthält den normalen Wert.

*Rudolf-Benzin Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten*

Oberh.-Holten, den 6. April 1938.
Abt. EVA Rce/Hdm.-

Herrn Dir. A l b e r t s .

Betr. Katoxen für die Drucksynthese.

Beiliegend überreiche ich eine Aufstellung über die vorhandenen Mengen von 8 verschiedenen Kator.-Arten, welche für die Drucksynthese zur Verfügung stehen.

Sowohl der Katorfabrik als auch uns wäre erwünscht zu wissen, welche dieser Katormengen etwa nicht mehr in Frage kommen und nicht mehr auf Lager gehalten zu werden brauchen.

Dir.: Ma,
Hg,
W.,
Gr.,
Ba.

Kontakte für Drucksynthese.

Nr.	Lager:	Zusammensetzung:			Form:	Menge:	Bemerkung:
		Co	ThO ₂	MgO			
1	Katarfabrik	100	45	-	100	Stichtahn	-
2	"	100	-	15	200	"	-
3	B.-H.-A.	100	5	10	200	Kontakuro 2,5mm	reduziert und mit Öl getränkt
4	"	100	5	10	200	"	-
5	"	100	45	-	200	"	Mind. tiefend hergestellt
6	"	100	-	45	200	" 2mm	-
7	"	100	5	10	600	" 4,5mm	-
8	"	100	45	-	100	"	wurden 2 Nadel hergestellt

Nr. 504

Hand
6.4.30

Oberhausen-Holtm, den 25. März 1938.
RB Abtlg. BVA Ba/Stg.

Drucksynthese

N i e d e r s c h r i f t
über die Besprechung am 22.3.1938

Anwesend: He. Dir. Alberts,
" Heger,
" Dr. Herbert,
" " Velde,
" " Bahr.

Es werden zunächst Überlegungen über die Kosten des Kreislaufs angestellt und es wird eine Besprechung mit den Herren der Lurgi hierüber vereinbart.

Weiterhin wird die Versuchsfolge für Ofen II besprochen. Bahr legt eine Reihe von Kurvenblättern vor, in denen die Ergebnisse des Ofens II mit und ohne Kreislauf zusammengefaßt sind. Wie bekannt, wird die Beurteilung der meisten Versuchsabschnitte bei Ofen II dadurch beeinträchtigt, daß mehr oder weniger große Bilanzverluste vorhanden sind. Immerhin ist in qualitativer Beziehung ein Vergleich der Fahrweise mit und ohne Kreislauf durchaus möglich. Bahr wird in Gemeinschaft mit den Herren der Lurgi einen Bericht über die bisher vorliegenden Ergebnisse abfassen.

Um die Verlustquellen bei Ofen II und überhaupt bei der Drucksynthese endlich eindeutig festzustellen, sollen mit Ofen II folgende Modellversuche vorgenommen werden:

Es wird in den leeren Ofen bei Versuchstemperatur

- 1.) - Synthesegas,
- 2.) Wasserdampf,
- 3.) Benzin,
- 4.) Gasol,
- 5.) die genannten Stoffe zusammen,

in einem Mengenverhältnis, wie sie bei der Synthese durchgesetzt werden bzw. entstehen, eingeführt und es wird festgestellt, ob eine vollständige Wiedergewinnung der eingeführten Produkte möglich ist.

Der Ofen II wird zu diesem Zweck entleert, nachdem er zunächst hydriert und evtl. dann noch extrahiert worden ist. Mit Ausnahme des Dauerversuchs Ofen III, werden sämtliche andern Ofen für die Zeit der Dichtheitsprüfungen stillgelegt.

Im Anschluß an die genannten Modellversuche wird Ofen II mit einem normalen Kobalt-Thorium-Kontakt in Padenform gefüllt. Die Lurgi wird mit diesem Kontakt einen sog. Hochtemperaturkreislaufversuch vornehmen, der der ausschließlichen bzw. vornehmlichen Bildung von Benzin gilt. Hierbei wird der Kontakt mit Stickstoff im Kreislaufversuch angefahren und der Stickstoff allmählich durch Synthesegas verdrängt.

Der für die Füllung des Ofens notwendige Kontakt wird in der bisher üblichen Weise einem Kübel der Großanlage abgezweigt. Sollte jedoch bei der Großanlage im gegebenen Zeitpunkt kein Kontakt eingefüllt werden, so soll der Kontakt im BV-Labor durch kontinuierliche Reduktion des vorhandenen Padenkorns hergestellt werden.

Ddr.: A,
Hg,
V,
Herbert,
Hezer.

Bals

Rue

Herrn Dr. S c h e n k . .

Betr.: Katalysator für Drucksynthese.

Nachdem nun einige Kübelfüllungen Padenkorn für die drucklose Synthese hergestellt worden sind, muß nun eine Füllung magnesiumhaltiger Kontakte für die Versuchs-Drucksynthese hergestellt werden, bevor mit der weiteren Herstellung von Katalysator für die normale Drucksynthese fortgefahren wird.

Ich bitte daher, eine größere Menge Katalysator von folgender Beschaffenheit herzustellen:

100 Co : 5 ThO₂ : 10 MgO : 600 Kgr 120,

in 0,5 - 1 kg-Chargen zu fällen, Padenformgebung, kontinuierlich zu reduzieren.

Die herzustellende Menge ist so zu bemessen, daß nach Abzug aller Probechargen für die Füllung des Druckofens 500 Liter fertig reduziertes Korn zur Verfügung stehen.

Ddr.: Ha,
W,
A,
Hg.

*Rubikonen Aktiengesellschaft
Holtzen, Köln*

Holtzen, den 18. Februar 1938

*D. B. K. D.
H. P. R.*

Be

Bericht No. 3 der Lurgi über Drucksynthese-Versuche

Die am Schluss der Seite 1 angeführte Inbetriebsetzung des Versuchsofens ist für den Grossbetrieb nur sehr schlecht durchführbar bzw. mit grossen Kosten verbunden. Man sollte n.B. auch bei diesen Versuchen im Labor die Anfahrweise nehmen, wie sie der Grossbetrieb erfordert, d.h. der Gasdruck auf dem Ofen muss von vornherein in voller Höhe vorhanden sein. Ob man dann mit den Temperaturen langsam oder schnell steigt, bzw. mit kleiner Gasmenge oder Inertgas arbeitet, ist für die Anfahrweise ohne Bedeutung.

Bei Zugrundelegung gleicher Haumsattausbeuten müsste der Presskontakt doppelte Lebensdauer haben, d.h. es müssen pro Einheit Co die gleichen flüssigen Benzinkohlenwasserstoffe erzeugt werden wie beim Normalkontakt. Ist dies nicht der Fall, so kann nur ein Vorteil erreicht werden, wenn die Ausbeuten spezifisch höher liegen. Bei Umsetzung der gleichen Kohlenoxydmenge/Einheit Co wird ein solcher Kontakt, da er zu diesem Zwecke dann mit höherer Temperatur gefahren werden muss, wesentlich schlechtere Verflüssigung und kürzere Lebensdauer zeigen.

Ich sehe in diesen Versuchen keine Vorteile. Derartige Massnahmen, um die gewinnbare Paraffinmenge um 10 % zu erhöhen, dürften den Aufwand niemals lohnen.

gez. Alberts

Co. Martin
Hagemann
Roelen

21.2.38

*Platzbörger Aktiengesellschaft
Werkmann*
1) Bald Ba.
y. Poe

Halten, den 18. Februar 1938

Poe

Bericht No. 4 der Lurgi über Drucksynthese-Versuche

Der auf Seite 2 angeführte Gasdurchsatz von 1 - 1.2 l/g Co/h bezieht sich nicht auf das gesamte in Kreislauf befindliche Gas, sondern lediglich auf den Frischgasanteil sodass demnach die Belastung des Katalysators normal ist.

Die Anarbeitung des Kohlenoxyds bei dieser Fahrweise in einer Höhe von 96 % hat zu relativ schlechter Ausbeute geführt. Macht man einen Vergleich zwischen dieser Abbeute und der bei der 2-Stufen-Fahrweise zu erwartenden, so verhalten sich diese Zahlen wie folgt:

- 142 g/m³ I-Gas bei Kreislauf und hoher Temperatur
- = 132 g Fertigenzin mit relativ niedrigem spez. Gewicht,
- 160 g, 2-Stufen-Fahrweise bei niedriger Temperatur
- = 134 g Fertigenzin mit hohem spez. Gewicht.

Dieser Vergleich zeigt, dass keinerlei Vorteil vorhanden ist. Die Anlagekosten dürfen die gleichen sein, ob man im Kreislauf fährt oder in 2-Stufen und erhöhtem Spaltstock.

gez. Alberts

Jo. Martin
Hagemann
Reelen ✓

1938-21-2-36

Aktennotiz

Über die Besprechung mit
Kontakttherstellung
für Drucksynthese.

in Holten am 9.2. 1938

Anwesend:

Hr. Dir. Hagemann,
" Dr. Hoelen,
" " Heckel, Ruhrbessin,
" " Bahr,
" " Herbert, Lurgi,

345

Verfasser: Dr. Bahr.

Durchdruck an:

Hr. Prof. Martin,
" Dir. Naibel,
" " Alberts,
" " Hagemann,
Lurgi.

Zeichen:

Datum:

RB Abtlg. BVA Ba/Stg. 11.2.1938.

Betrifft:

Im Rahmen ihres Arbeitsprogramms beabsichtigt die Lurgi, in Ofen II der halbtechnischen Anlage einen sog. verdünnten Kobaltkontakt einzusetzen und im Kreislauf zu betreiben. Die Herstellung dieses Kontakts soll das Forschungslabor übernehmen. Es gilt zunächst festzustellen, welche optimale Zusammensetzung der Kontakt besitzen muß. Die von der Lurgi verwendeten Laborkontakte waren mit Kaliumcarbonat gefällt und enthielten 14 % Co (100 Co : 18 ThO₂ : 615 Kgr). Heckel hat Kontakte dieser Zusammensetzung, jedoch mit Soda gefällt, inzwischen untersucht. Bei einer Beaufschlagung von 1 Liter Synthesegas/g Kobalt zeigten diese Kontakte bei 185° drucklos betriebs normale Wirkungsweise. Wurden sie jedoch, wie erforderlich, nach Kontaktvolumen beaufschlagt, so war die Leistung unbefriedigend. Es ist noch zu untersuchen, ob die verdünnten Kontakte ohne schädliche Methanbildung dann mit vollem Durchsatz betrieben werden können, wenn man mit der Temperatur entsprechend heraufgeht. Das Forschungslaboratorium stellt für die zunächst stattfindenden Probeversuche folgende Kontakte probenmäßig her:

1.) 100 Co, 15 ThO₂, 615 Kieselgur,

- 2.) 100 Co, 15 ThO₂, 1000 Kieselgur (ein derartiger Kontakt wurde bereits im Drucklaboratorium von Bahr bei 10 atü eingesetzt und ergab bisher interessante Ergebnisse).
- 1.) 100 Co, 15 ThO₂, 2000 Kieselgur.

Alle Kontakte werden doppelt hergestellt und zwar je einmal mit Kieselgur 120 und 3 II. Falls der 2000er Kontakt nicht formbar ist, soll versucht werden, ihn durch Pressen zu verdichten.

Die Prüfung erfolgt bei gewöhnlichem Druck durch Heckel, unter Druck durch Bahr, im Kreislauf unter Druck durch die Lurgi. Die Beanspruchung soll 1 Liter /g Kobalt betragen. Das Prüfergebnis entscheidet darüber, welche Kontaktart dann zur Füllung des Ofens II hergestellt wird.

Besprechung des Arbeitsgebiets Druckverfahren.

Angesichts der zahlreichen Aufgaben erstrebt Hagemann die Zusammenarbeit mit der Lurgi systematisch zu ordnen und die Bearbeitung der verschiedenen vordringlichen Fragen zu verteilen. Es wird zunächst das Arbeitsgebiet "Herstellung von Primärbrensin mit einer Oktanzahl von etwa 64" besprochen.

- a) Die Verwendung von Kobaltkontakten verschiedener Dichte wird von dem Forschungslabor und der Lurgi gemeinsam verfolgt. Beide Teile haben sowohl verdünnte wie verdichtete Kontakte eingesetzt, wobei die Lurgi speziell die Untersuchung nach dem Kreislaufverfahren vornimmt. Die Lurgi soll auch Versuche über die Verwendung von Kieselgurfraktionen bzw. wenig Kieselgur enthaltenden Kobaltkontakten im Kreislauf anstellen. Sie erhält von dem Forschungslabor Probenmengen folgender Kontakte:

- 1.) 100 Kobalt, 15 ThO₂, 0 Kieselgur.
- 2.) 100 Kobalt, 15 ThO₂, 50 Kieselgur.

Diese Kontakte haben sich bei 10 Atmosphären nach Bahr wegen erhöhter Methanbildung ungünstig verhalten.

- b) Die Lurgi setzt ihre Versuche über die Eisenkontakte fort, während das Drucklaboratorium über Eisenkontakte zunächst nicht arbeitet, da bereits im KWI in Mülheim ein umfangreiches Material hierüber vorliegt.
- c) Das Drucklabor nimmt seine früheren Versuche über nickelhaltige Kobaltkontakte (10 - 20 % Nickel) wieder auf. Diese nickelhaltigen Kontakte hatten s. Zt. einen erhöhten Anteil an leicht Siedenden, wenn auch vorwiegend gesättigter Natur ergeben. Möglicherweise bringt hier das Arbeiten mit kohlenoxydreichen Gasen Vorteile.
- d) Das Drucklaboratorium führt Versuche über die Synthese bei höheren Temperaturen und entsprechend erhöhten Drucken aus. Nachdem der bis 60 atü arbeitende Haage-Kleinkompressor eingetroffen ist, können derartige Versuche nunmehr angestellt werden.
- e) Die Kreislaufverfahren werden zunächst von der Lurgi allein weiterverfolgt, bis im Drucklaboratorium Kreislaufapparaturen betrieben werden können.
- f) Das Drucklabor stellt Versuche an über die Wirkung erhöhter Gasbeaufschlagung, wie sie bei dem Arbeiten nach dem Stufenverfahren infrage kommt.
- g) Sowohl das Drucklabor wie die Lurgi stellen Versuche an bzw. setzen ihre Versuche fort über die Beeinflussung der Synthese durch Änderung der Gasszusammensetzung in der Richtung auf kohlenoxydreiches Gas bei erhöhter Temperatur, wasserstoffreiches Gas bei erniedrigter Temperatur und auch inertenreiches Gas.
- h) Hagemann betont die Wichtigkeit von speziellen Anfahversuchen und Zwischenhydrierversuchen in der halbtechnischen Anlage. Diese sollen in Ofen I durchgeführt werden. Es kommt darauf an, das Anfahren und Zwischenhydrieren möglichst schonend vorzunehmen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man mit Restgas anfährt und dieses allmählich mit Synthesegas verdrängt. Ähnlich soll bei der Zwischenhydrierung vorgegangen werden. Die Lurgi hat in letzter Zeit erfolgreich Versuche angestellt, das Anfahren mit einem Stickstoffkreislauf vorzunehmen, der allmählich in einen Synthesegaskreislauf verwandelt wird. Schließlich könnte der Kreislauf abgestellt und im geraden Durchgang gefahren werden.

Roe

Bahn

Oberhausen-Holten, den 10. Februar 1938.
RB Äbtig. BVA Ba/Stg.

H i e d e r s c h r i f t
Über die Besprechung: Drucksynthese.

Anwesend: Dir. Dr. Hagemann,
Dr. Bahr.

Es wird der Arbeitsplan besprochen, nach dem die halbtechnischen Drucköfen der BV-Anlage gegenwärtig gefahren werden bzw. gefahren werden sollen.

Ofen I befindet sich z.Zt. in der Entleerung. Der Arbeitsplan sieht bisher vor, eine Untersuchung über den Einfluß der Inerten und der Belastung. Diese Versuche sind nach Hagemann zu erweitern auf Anfahrversuche mit Inerten bzw. inertenreichem Gas (z.B. Restgas), ferner durch Regenerierungsversuche. U.a. soll versucht werden, den Kontakt mit wasserstoffreichem Synthesegas (z.B. mit einem Barhamax durch Zusatz von Stickstoffwasserstoff auf ein $CO : H_2$ -Verhältnis von 1 : 4 gebrachten Synthesegas) zu regenerieren.

Ofen II ist der Lurgi freigegeben. Er wird z.Zt. bei 200° mit Synthesegas im Kreislauf gefahren. Daran anschließen soll sich ein Wassergasversuch usw.

Ofen III fährt z.Zt. als Dauerversuch. In diesen Ofen sollte nach Abschluß der gegenwärtigen Versuche ein Magnesiumkontakt eingesetzt und im Dauerversuch erprobt werden.

Ofen IV ist sobald wie möglich in Betrieb zu nehmen, um seine Eignung zu erproben.

Ofen V wird, um Ofen IV betreiben zu können, stillgesetzt. Zunächst soll er aber mindestens eine Woche auf volle Aufarbeitung gefahren werden.

Ofen VI hat seine Probe bereits erfahren und ist abgesetzt worden.

*Ruhleben Metallgesellschaft
Werkraum Kottow*

Ofen VII wird seit dem 26.1.38 erstmalig gefahren. Es liegen hier noch keine Ergebnisse vor. Dieser Ofen würde sich bei Bewährung hinsichtlich seiner Konstruktion nach Bahr besonders dafür eignen, chemische Versuche durchzuführen, z.B. den Magnesiumkontakt, nickelhaltige Kontakte usw. zu erproben, da der verhältnismäßig kleine Kontaktinhalt des Ofens in kurzer Zeit hergestellt werden kann.

Ofen VIII wird z.Zt. aufgestellt.

Um den Arbeitsplan in der BV-Anlage erfüllen zu können, ist nach Bahr die Aufstellung einer weiteren AK-Anlage erforderlich.

Ddr.: Hr. Dir. Hagemann.

Roe

Durchschrift

Entwurf für das Arbeitsgebiet:

Druck. G.

Druckverfahren.

- I. Herstellung von Primärbenzin mit einer Oktanzahl von etwa 64:
- a) mit Kobaltkontakten verschiedener Dichte,
 - b) mit Eisenkontakten,
 - c) mit nickelhaltigen Kontakten,
 - d) bei höheren Temperaturen und entsprechend erhöhten Drücken,
 - e) durch Kreislaufverfahren,
 - f) durch höhere Gasbeaufschlagung (Stufenverfahren),
 - g) mit inertenreichem Gas,
 - h) mit Co-reichem Gas bei erhöhter Temperatur,
 - j) mit H₂-reichem Gas bei erniedrigter Temperatur.
- II. Herstellung von Paraffin (zu etwa 80 Gew.% oberhalb 320° siedend).
- a) mit Co-reichen Gasen,
 - 1.) bei niedriger Temperatur und geringer Beaufschlagung,
 - 2.) bei niedriger Temperatur und erhöhten Drücken
 - b) mit spazifischen Kontakten
von geeignetem Gehalt an Thorium-, Magnesium-, Manganoxiden usw.
 - c) mit alkalihaltigen Kontakten, wie z.B. Eisenkontakten,
 - 1.) mit ursprünglichem Alkalizusatz,
 - 2.) mit nachträglicher Alkaliimprägnierung im Zustand des Fertikorns oder reduzierten Korns.
 - d) mit alkalisierten Gasen,
 - 1.) mit Ammoniak,
 - 2.) mit organischen Basen.

- III. Hocholefinische Leichtprodukte
(etwa C_2 bis C_9 umfassend).
- a) unter den gleichen, jedoch verschärften Bedingungen wie I,
 - b) mit speziellen Katalysatoren.
- IV. Drucksynthesen unter Zusatz geeigneter Stoffe zum Ausgangsgas.
- a) von olefinischen Stoffen,
 - b) von Alkoholen, Benzin, Benzol u. anderen Stoffen.
- V. Direkte Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen (Anschluß an die früheren Syntholversuche) aus CO oder CO_2 -haltigen Gasen.
- VI. Synthese an ablaufgeschlammten Katalysatoren unter Druck.
- a) Kreislauf im Öl,
 - b) mit kieselgurfreien Kontakten,
 - c) mit Eisenkontakten bei hoher Temperatur.
- VII. Hochdruckversuche im Druckbereich bis 1000 atü.
(Diese Versuche können erst nach Erhalt des Hofer-Hochdruckkompressors begonnen werden - Juni 1938 -.)
- a) CO - und CO_2 -Reduktion mit Wasserstoff- bzw. an Kohlenstoff-Oxyden reichen Gasen,
 - b) Umsetzung von CO mit CH_4 und höheren Paraffinen,
 - c) Umsetzung von CO mit Olefinen.

Dr. Hagen

Baker

Kee

Ruhlmann Aktiengesellschaft
Werkzeugmaschinen

Oberhausen-Eolten, den 7. Januar 1938.
RB Abtlg. EVA Lehm/Stg.

Herrn Prof. Martin.

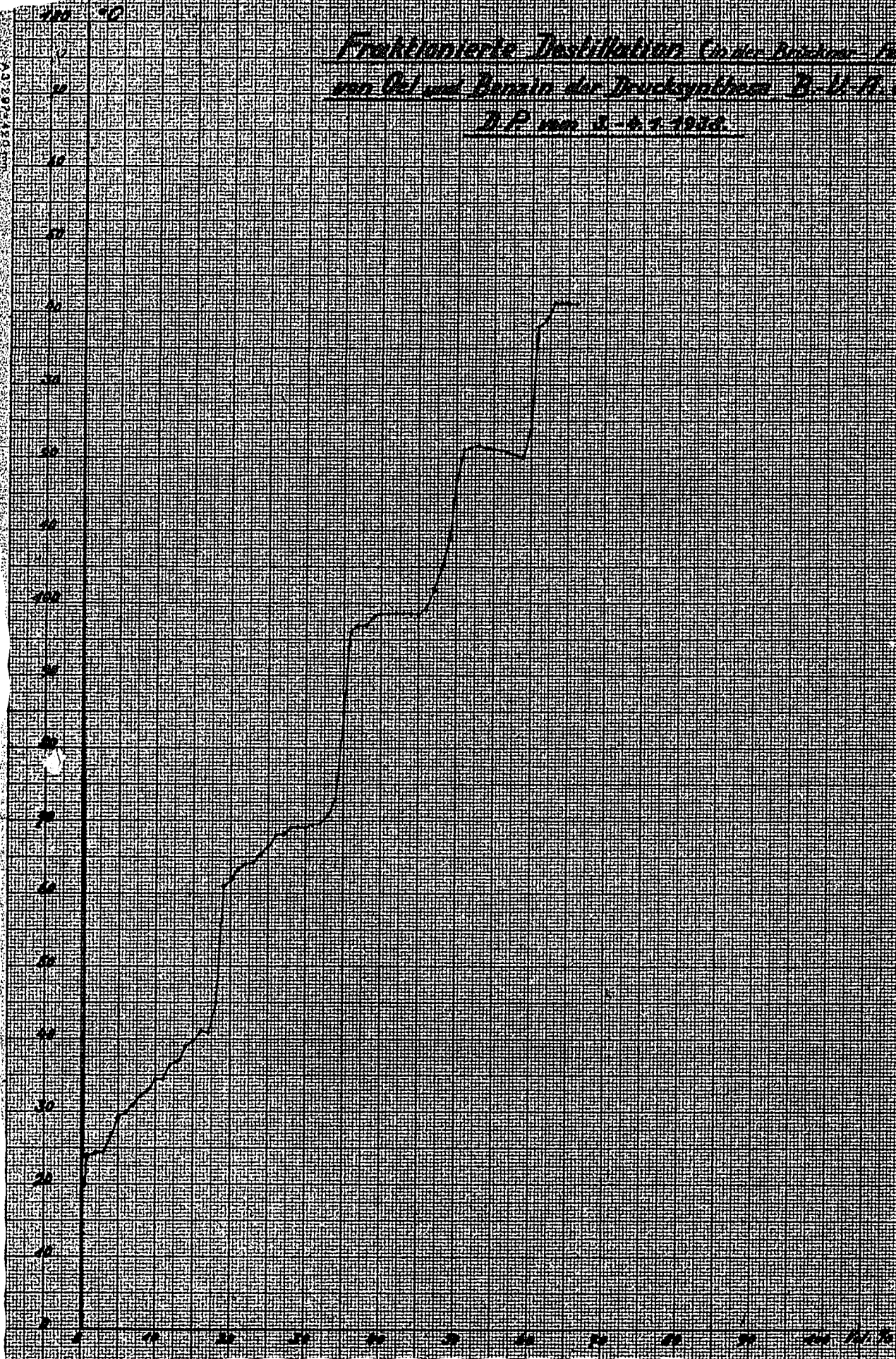
Betr.: Erucksynthese.

Ihrer durch Herrn Dr. Velde geäußerten Bitte entsprechend, überreichen wir Ihnen in der Anlage Kurvenblatt Nr. 436, in welchem die Ergebnisse der Feinfraktionierung von Öl und Benzin der Erucksynthese EVA aus Ofen 1, Durchschnittprobe vom 3./4. Januar 1938 eingetragen sind.

Herrn Dr. Velde.

*Fraktionierte Destillation (in der Brückner-Methode)
von Öl und Benzin der Drucksynthese B. H. N. am 04.12.*

D.P. vom 3.-4.1.1934.



11.12.34
1934

Andreas Hofer

Konstruktionszeichner

Werkzeugmaschinenfabrik G. M. & K.
Mühlheim, Ruhr

Befestigung des Einsatzrohres

S 427

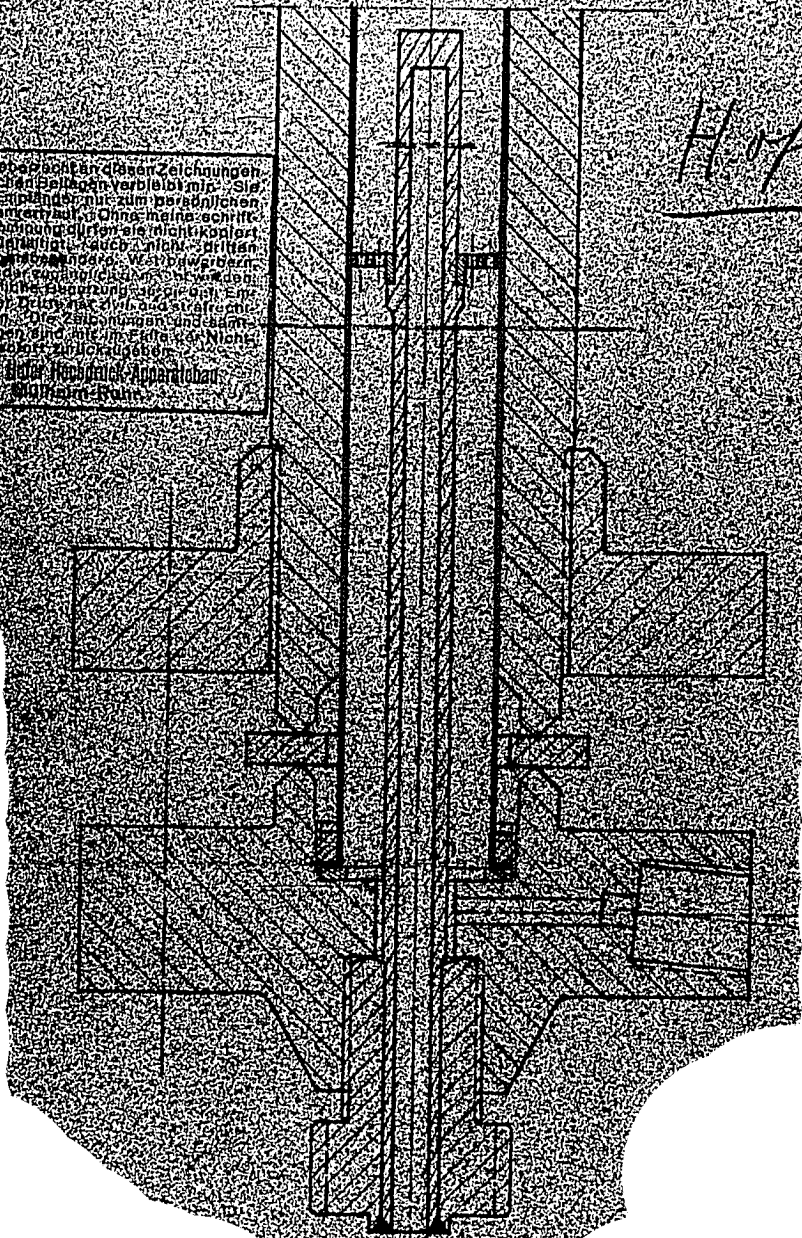
Blatt Nr. 1/1

Datum: 2.11.1927

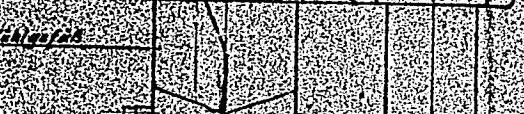
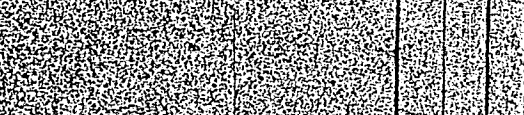
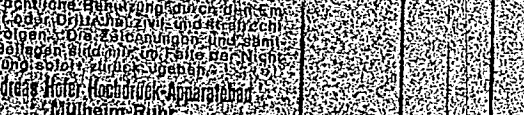
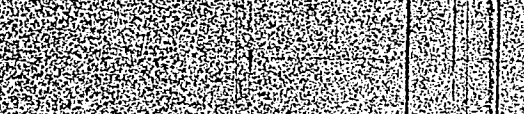
Hofer

Das Urheberrecht an diesen Zeichnungen und sämtlichen Belegen verbleibt mir. Sie dürfen ohne meine Erlaubnis nur zum persönlichen Gebrauch amertauglich. Ohne meine schriftliche Genehmigung dürfen sie nicht kopiert, vervielfältigt, ausbezogen, abgeschrieben, abgedruckt, weiterverbreitet oder in irgendeiner Weise öffentlich bekanntgemacht werden. Die Bestimmungen sind dem Empfänger dieser Zeichnungen und Belegen schriftlich mitzuteilen. Nicht gezeichnet von mir.

Andreas Hofer, Konstruktionstechniker
Mühlheim, Ruhr



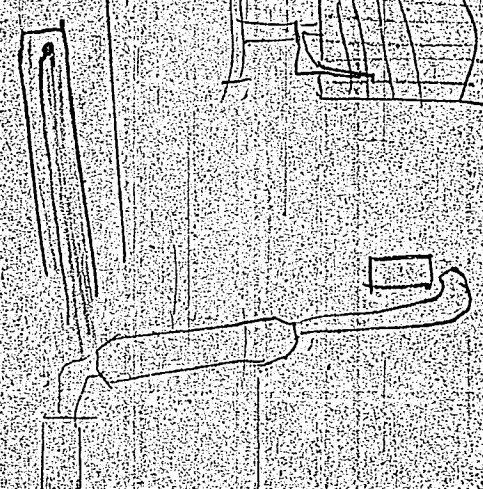
Druck-Druckmessung



Das Uebertricht an diesen Zuführungen und sämtlichen Befüllungen verbleibt mit Sie und dem Empfänger nur so lange im Gebrauch anvertraut, ohne seine gewöhnliche Genehmigung dürfen sie nicht kopiert oder verändert werden. Auch nicht durch Personen, insbesondere Arbeiter, welche mittelst oder unmittelbar gemacht werden. Die richtige Handhabung dieser Empfänger oder Drückmessung und sämtliche Befüllungen sind im Falle der Nichtbestellung sofort zurückzugeben.
 Andreas-Hofer-Hochdruck-Apparatebau
 München-Ruhr

Druckmessung

Kontaktrohr mit elektr. Heizung



Druck	150 atü	Temperatur	bis 600°C
Druck	6.136 bar	Temperatur	bis 600°C
Andreas-Hofer-Hochdruck-Apparatebau München-Ruhr			
15 Kontaktapparat		18A13	
150 atü		bis 600°C	

N i e d e r s c h r i f t

über die telefonische Besprechung mit Herrn
Prof. Martin am 29.12.37

über die Erhöhung der Paraffinausbeute bei
der Drucksynthese

Prof. Martin fragt an, ob inzwischen irgendwelche Maßnahmen bekannt geworden sind, den Paraffinanteil bei der Drucksynthese über das bisher übliche Maß zu steigern. Bahr erwidert, daß die bisher angewandten Maßnahmen einen Erfolg in dieser Richtung nicht haben erkennen lassen.

- 1.) Durch Senken der Versuchstemperatur läßt sich zwar, wie bekannt, der Paraffinanteil im Gesamtprodukt erhöhen, bisher jedoch nur unter Verminderung der Raum-Zeit-Ausbeute.
- 2.) Eine Erhöhung des Paraffinanteils wird erzielt beim Arbeiten mit kohlenoxydreicherem Gas als Mischgas, wenn man bei den üblichen Temperaturen von 180 - 185° arbeitet. Bei diesen Temperaturen wird das kohlenoxydreiche Gas jedoch nicht ausreichend aufgearbeitet, so daß man, um auf eine dem Mischgas gleichwertige Aufarbeitung zu kommen, die Reaktionstemperatur erhöhen muß. Bei der erforderlichen erhöhten Versuchstemperatur wird das erhaltene Gesamtprodukt jedoch wiederum leichter und es wird ein höherer Paraffingehalt offenbar nicht erzielt. Auch die Methanbildung, die bei 180 - 185° bei Verwendung von kohlenoxydreichen Gasen nur gering ist, nimmt bei der erforderlichen höheren Versuchstemperatur zu. Ferner macht sich auch eine gewisse Kohlensäurebildung bemerkbar, sodaß die Vorteile bei der Verwendung des kohlenoxydreichen Gases in dieser Beziehung dadurch teilweise eingebüßt werden.

3.) Über die Wirkung eines erhöhten Drucks auf die Paraffinbildung liegen bisher noch keine Versuche vor.

Prof. Martin kennzeichnet folgende Aufgabe bei der Drucksynthese als vordringlich:

Der Paraffinanteil muß bis auf etwa 70 % des Gesamtprodukts gesteigert werden. Am günstigsten erscheint hierfür das Arbeiten bei relativ niedriger Temperatur und bei einem mäßigen Druck von 7 - 10 atü. Die Paraffinbildung wird möglicherweise durch Verwendung von Kontakten mit höherer Kobaltdichte gefördert.

Bahr weist darauf hin, daß bisher beim Arbeiten mit Kontakten von höherer Kobaltdichte, d.h. solchen mit geringerer Kieselsurbeimengung, sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch bei erhöhtem Druck, eine verstärkte Methanbildung beobachtet wurde. Nach der Auffassung von Bahr wird diese erhöhte Methanbildung dadurch bedingt, daß bei dichteren Kontakten (in der Form, wie diese bisher verwendet wurden) je Raumeinheit der arbeitenden Kontaktschicht eine größere Wärmemenge frei wird, die bei der verwendeten Apparatur nicht ausreichend abgeführt werden kann.

Martin weist darauf hin, daß Kontakte mit höherer Kobaltdichte vielleicht dann günstigere Eigenschaften erhalten, wenn sie unter angepaßten Reduktionsbedingungen, sei es z.B. bei höherer oder niedrigerer Temperatur, reduziert werden.

Bahr

R

John Stg.

Oktansahlen der Produkte aus der Drucksynthese.

Bei normalem Betrieb der Drucksynthese wiesen Benzinfraktionen mit verschiedenen Siedenden durchschnittlich folgende Oktansahlen auf:

Fraktion	Anteil an Gesamtprodukt		d_{20}	O.Z.
	Vol. %	Gew. %		
- 100°C	17,5	17,7	0,637	60,5
- 120°C	14,5-23,0	14,9 - 22,0	0,646 - 0,662	46,5 - 52
- 140°C	18,5-28,0	18,4 - 27,0	0,655 - 0,671	42 - 44
- 160°C	23,5-34,0	22,1 - 31,1	0,663 - 0,677	33 - 35
- 195°C	26,0-32,0	28,4 - 28,6	0,687 - 0,691	16 - 16

1) He M
2) Bal Ba
3) Lohm Lohm
4) Rse

Drucke für M...
23/12/37
Rse

Aktennotiz

über die Besprechung mit den Herren der Lurgi, Frankfurt a.M. und Besichtigung des Laboratoriums.

Verfasser: Velde

Durchdruck an:

Herrn Professor Dr. Martin
Herrn Direktor Vaibel
Herrn Direktor Alberts
Herrn Dr. Roelen
Herrn Dipl. Ing. Neweling.

In Frankfurt a.M. am 6.+13.12.37

Anwesend:

Dr. Herbert Lurgi
Dr. GroB
Dr. Eisenlohr
Fr. Dr. Schall
Dr. Velde Ruhrchemie

} zeitweise

Zeichen: Veru. V/Ko.
Datum: 21.12.1937

Betrifft: Besichtigung des Laboratoriums der Lurgi in Frankfurt a.M.

Bei meiner Anwesenheit in Frankfurt wurde mir von den Herren der Lurgi bereitwilligst alles gezeigt und mir auch alle Versuchsprotokolle zugänglich gemacht. Ich habe mich in wesentlichen darauf beschränkt mich über die laufenden Versuche der Lurgi zu orientieren, da über die früheren Versuche schriftliche Berichte fortlaufend erscheinen von denen der erste am 7.12.37 geschrieben ist.

Z.Z. sind 5 Ofen mit je 1-2 Rohren in Betrieb. Ein 6. Ofen für Hochdruckversuche wurde gerade am 13.12. in meiner Anwesenheit gefüllt und dann am nächsten Tag in Betrieb genommen. Er soll vorläufig bei 50 atm betrieben werden, später bei 200 atm. Es handelt sich dabei darum festzustellen, ob irgendwelche Unterschiede zwischen Kupfer und Eisen als Wandmaterial bestehen. Der eingefüllte Kontakt war normaler Ruhrchemie-Kontakt; Einfüllung unter Kohlensäure. In den ersten Tagen des Januar wird noch ein 7. Ofen in Betrieb gesetzt. Es handelt sich hierbei um einen Rührantoklaven, in dem Versuche in flüssiger Phase bis zu 30 atm ausgeführt werden sollen.

In einzelnen ist von den in Betrieb befindlichen Ofen, die, soweit nichts anderes bemerkt bei 7-8 atm betrieben werden, folgendes zu sagen:

Ofen 1.

Rohr A. Rohr A ist mit Preßkontakt gefüllt (Hergestellt bei Brüch und Kretschel, Osnabrück). Der Kontakt war erst 6 Tage in Betrieb

Personal

und hatte sich noch nicht genügend eingelaufen. Er schien normale Ausbeute zu geben.

Rohr B. Rohr B wird mit umgekehrter Gasrichtung betrieben, d.h. der Gasstrom geht von unten nach oben. Der Versuch wird im einzelnen nicht genau erfasst, da sich die Temperatur nach dem Preßkontakt richtet.

Ofen 2.

Rohr A. Rohr A ist mit Ruhrchemie-Kontakt gefüllt und wird mit einem verdünnten Gas betrieben, d.h. mit einem Gas, das 70% Inerts enthält. Dabei soll festgestellt werden, ob die Verdünnung allein bereits eine wesentliche Verschiebung im Siedeverhalten der Produkte hervorruft. Dieser Versuch wird im Zusammenhang mit den Kreislaufversuchen unternommen, da dort auch von Anfang an ein verdünntes Gas vorliegt, während allerdings die mittlere Konzentration gegenüber der Arbeitsweise ohne Kreislauf nicht sehr verschieden ist. Die Ausbeute ist gut; eine Verschiebung dagegen nicht klar zu erkennen.

Rohr B. Rohr B ist mit Ruhrchemie-Kontakt gefüllt und wird mit normalem Gas betrieben. Die Gasmenge ist allerdings etwa doppelt so groß als es der Kontaktmenge entspricht. Die Ausbeute ist schlecht die Kohlenoxydbilanz geht nicht besonders gut auf, so daß jetzt auch genaue Gasolbestimmungen gemacht werden sollen um festzustellen, wo die Lücke in der Kohlenoxydbilanz liegt.

Ofen 3.

Beide Rohre sind mit 14 %igem Kontakt gefüllt (100 Kobalt, 15 Thorium, 600 Kieselgur).

Rohr A wird mit Kreislauf betrieben.

Rohr B ohne Kreislauf.

Die Gasmenge beträgt etwa 3 Ltr./g Kobalt. Die Ausbeute ist bei Rohr A normal, bei Rohr B schlecht. Auch hier sollen genaue Gasolbestimmungen noch durchgeführt werden, um, vor weiteren Schlüssen, die Lücke in der Bilanz zu schließen. Eine Verschiebung im Siedeverhalten der Produkte war noch nicht klar zu erkennen, da die Kontakte noch nicht lange genug in Betrieb und vor allem Rohr B anscheinend noch Paraffin aufnahm. Am letzten Berichtstag wurde zum ersten mal bei Rohr B eine stärkere Paraffinbildung festgestellt.

Ofen 4.

Der Kontaktraum in Ofen 4 ist in Taschenform ausgebildet. Er wird mit Berieselung betrieben und die frühere Beobachtung der ersten Paraffinbildung bei Berieselung mit den flüssigartigen Produkten

der Synthese zu bestätigen. Die Versuche haben bisher noch keine Bestätigung der früheren Ergebnisse gebracht. Doch ist allerdings zu bemerken, daß auch die Kohlenoxydbilanz noch nicht aufgeht, so daß nichts abschließendes gesagt werden kann, bevor diese Lücke nicht geschlossen ist.

Ofen 5.

Der Ofen 5 enthält nur ein einziges Rohr, das 32 mm ϕ hat. Der Ofen wird bei 50 atm allerdings nur bei einem Drittel Belastung betrieben. Für ihn ist charakteristisch eine außerordentlich starke Labilität, d.h. er neigt plötzlich zu sehr starker Methanbildung die nur durch Absinken der Temperatur zum verschwinden gebracht werden kann.

Bei dem Ofen wurde eine weitere sehr interessante Beobachtung gemacht, da durch Messen der Temperatur im Innern des Reaktionsraumes festgestellt wurde, daß sie bis zu 45° über der Temperatur des beheizten Aluminiumblockes, in dem das ~~ein~~ eigentliche Reaktionsrohr eingebettet ist, lag. Diese Temperaturerhöhung ist offensichtlich auf die starke Reaktionswärme zurückzuführen. Ganz klar liegen die Verhältnisse allerdings nicht, da auch bei ganz schwacher Reaktion dauernd Temperaturunterschiede von etwa 20° beobachtet wurden. Auch hier werden erst weitere Beobachtungen endgültige Klärung bringen.

Diese Versuche bestätigen bisher frühere von anderer Seite gewonnene Ergebnisse, daß die Reaktion sich in Rohren mit größerem Durchmesser nur schwer beherrschen läßt.

Bei Normaldruck sind in der letzten Zeit Versuche gemacht worden, ob die Säurebehandlung der Kieselgur einen Einfluss auf die Aktivität der Kontakte hat. Die Kieselgur wurde dazu mit Salpetersäure ausgekocht und ausgewaschen. Die Kontraktionsmessungen ergaben, daß eine Besserung des Kontaktes durch die Auswaschung eingetreten ist, während die normalen Kontakte in der Kontraktion bei unter 30 und unter 20 % abfallen, fallen die Kontakte mit ausgewaschener Kieselgur nur auf etwa 50 % ab. Es ist allerdings dazu zu sagen, daß die normalen Kontakte noch nicht den Anforderungen entsprechen, die in Holten an Laboratoriumskontakte gestellt werden. Die Lurgi wird die Versuche wiederholen und dazu unsere Kieselgur verwenden. Bisher hat sie Kieselgur 120 verwandt, die sie von den deutschen Kieselgurwerken bekommen hat. Bei den großen Unterschieden, die in der Wirksamkeit der Kieselgur auftreten können, halte

Ich es auch für richtiger, die bei uns zu den Laborfällungen benutzte Kieselgur zu verwenden. Erst wenn gegenüber dem normalen Reaktionsablauf, d.h. 70 % Kontraktion bei Beginn und 60-65 % nach mehreren Wochen sich bei Auswaschungen der Kieselgur Unterschiede zeigen, kann von einem Einflusse der Auswaschungen gesprochen werden.

Vellu

Oberhausen-Holten, den 18. Dez. 1937.
RB Abtlg. BVA Roe/Stg.

Herrn Prof. M a r t i n.

Druckrey

Betr.: Briefwechsel über Paraffin.

A.

Schreiben des Herrn Dr. Schneider (Büro Keppler),
vom 15. Nov. 1937,
eingegangen BVA 4.12.1937.

Im zweiten Abschnitt dieses Schreibens wird vorgeschlagen, die Paraffinproben nach einer neuen Einheitmethode in Zukunft zu untersuchen. Diese Methode besteht in einer Vakuumdestillation unter bestimmten Bedingungen.

Wir sind mit diesem Vorschlag einverstanden und haben keine Abänderungswünsche.

Ob die vorgeschlagene Fraktionierung (190° , 330° , bei 15 mm) die günstigste ist zur Beurteilung des Paraffins für Fettsäurezwecke, müssen wir dahingestellt bleiben lassen.

B.

Schreiben von Herrn Dr. Koetschau vom 8.12. d.J.

Es wird der Vergleich eines früher gelieferten Gatsches mit einem neuen Gatsch gewünscht.

Abgesehen von der dem Brief beigehefteten Zahlentafel über die Eigenschaften des früheren Gatsches, eingereicht von Herrn Dr. Walther-Brabag, haben wir über die Herkunft des früheren Gatsches nichts Näheres feststellen können. Auf Grund der Zahlenangaben vermuten wir, daß es sich um ein Produkt aus der drucklosen Synthese gehandelt hat.

Was den neuen Gatsch angeht, so sind wir ebenfalls auf Vermutungen angewiesen und glauben, daß es sich hierbei um das Rohprodukt der Drucksynthese handelt.

Dementsprechend haben wir eine aus der Drucksynthese stammende Paraffinprobe durch Destillation zu charakterisieren versucht, und zwar haben wir die oben genannte neue Einheitsmethode nach Schneider angewendet. Die Ergebnisse sind aus der beiliegenden Zahlentafel zu entnehmen.

Auf Grund dieser Unterlagen müssen wir sagen, daß der neue Gatsch hinsichtlich seiner Siedelage von dem alten Gatsch abweicht, vorausgesetzt, daß wir eine für den neuen Gatsch charakteristische Probe untersucht haben.



Destillation von Paraffin der Drucksynthese B. U. A. aus Ofen I vom 15.12.37

16-29 h

Daten des Paraffins: $d_{400} = 0,948$; Erweichungspunkt = 50°C .

1. Fraktionierte Destillation bei normalem Druck

Angewendet: 200 g Paraffin

Siedebeginn: ca. 140°C

	ca. 230°C	4,8 Gew. %
250 - 300	-	12,9
300 - 320	-	4,5
320 - 360	-	2,5?
Verlust	7 360	47,9
		<u>9,2</u>
		<u>100,0</u>

2. Vakuum-Destillation nach der ^{mm} Kessler-Schneider vorgeschlagenen neuen Einheitsmethode für Paraffin (vgl. Schreiben vom 15.11.37)

Kp. 15 mm beobachtet ca. $^{\circ}\text{C}$	entspricht Kp. 760 mm $^{\circ}\text{C}$	Anteile in Gew. %	Erweichungs- punkt des Fraktion $^{\circ}\text{C}$	Für reine AN-Stoffe entsprechen die Daten	
				C-Menge in Molektl Gewozen	Sm - Punkte AN - Gew Gewozen
60 - 190	170 - 330	30,0	-	$\text{C}_{20} - \text{C}_{79}$	- 32,6 - 32 192 - 268
190 - 330	330 - 500	43,0	58 - 60	$\text{C}_{79} - \text{C}_{55}$	+ 32 - 7,5 268 - 492
7 330	7 600	2,6	700	C_{60}	101 693
Verlust		<u>1,0</u>			
		<u>100,0</u>			

20.12.37/

Cal

*Rubelstein-Alliengesellschaft
Oberhausen-Kolten*

Oberhausen-Kolten, den 16. Dez. 1937.
EE Abtlg. BVA 2a/87g.

Jean de Roule

10/21/37

Druck-Synthese

Ausbeuten bei der Drucksynthese.

1.) Bei normalem Betrieb der Drucksynthese zeigte das Gesamtprodukt in der HV-Anlage durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

A-K-Benzin	15 Gew.-%
Ol-Kondensat	29 "
Paraffin	56 "

2.) Bei einer Aufarbeitung des Synthesegases bis auf 6 - 8 % CO im Restgas ist bei normaler Betriebsweise mit etwa folgenden Ausbeuten zu rechnen:

A-K-Benzin	15 g/Sm ³ Sy-Gas
Ol-Kondensat	39 " " "
Paraffin	67 " " "
Insgesamt	120 g/Sm ³ Sy-Gas

3.) Die genannten Produkte zeigten durchschnittlich folgendes Siedeverhalten:

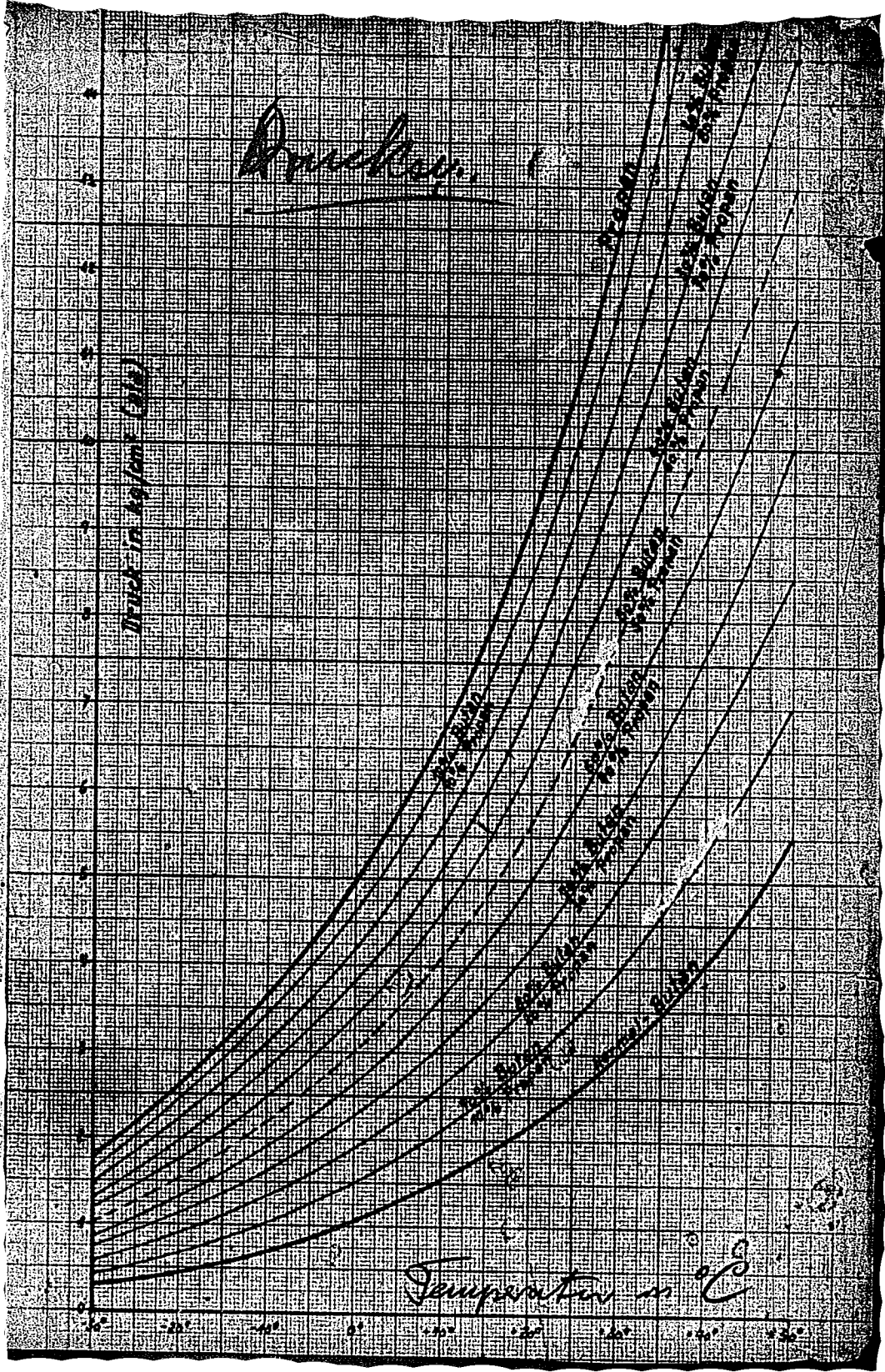
Siedebeginn °C bis	Vol.-%							
	40	60	80	100	120	140	160	
A-K-Benzin 25	14	45	59	78	85	90	93	
Ol-Kondensat 100	—	—	—	—	2	10	25	
Paraffin 200	—	—	—	—	—	—	—	
Restgas	bis 180	195	220	240	260	280	300	Rückstand +Nachlauf +Verlust
A-K-Benzin	—	95	97	—	—	—	—	3
Ol-Kondensat	—	42	53	67	78	85	91	4
Paraffin	—	—	—	—	2	6	10	80

Bals

Druck

Druck in kg/cm² (atm)

Temperatur in °C



Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Zusammensetzung der Produkte aus der Drucksynthese.

In der Anlage überreichen wir die durch Herrn Dr. Veldt angeforderte Zusammenstellung. Wir haben die Werte von Ofen III der Versuchsanlage (normaler Betrieb ohne Kreislauf) verwandt. Die Zahlen stellen Mittelwerte aus Oktober/November 1937 dar.

Nach den vorliegenden Erfahrungen schwankt die Zusammensetzung der Produkte mit der Ofenbauart und der Betriebsweise. Eindeutiges Zahlenmaterial liegt hierüber noch nicht vor. Die in der Anlage gegebenen Werte sind deshalb nur als Anhaltzahlen anzusehen.

Anlage: Zeichnung Nr. 416.

Ddr.: Hr. Dir. Waibel,
" " Alberts,
" " Neweling.

*Alberts
Baier*

Ru

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Drucksynthese.

I. Sasol

Gr. H₂ 23,6 %
 Gr. H₂O 7,6 %
 C-Zahl 3,10

II. AK-Benzin

ungefärbt und unstabilisiert
 spez. Gewicht bei 15°C = 0,653
 Siedeb.-Analyse (Engler):
 Siedeb.-Beginn: ca. 30°C

- 40°C -	1,5 Vol. %
50	32
60	48
70	60
80	71
90	79
100	85
110	88
120	91
130	92
140	95
150	96

Empunkt ca. 15,5°
 K.Z. 70
 Olefine 2,0 % (B₂O - H₂SO₄)
 N.Z. 0-0,3

III. Cel.-Kondensat

d. 15 0,750
 Siedeb.-Beginn: 105°C
 - 110°C : 1,21 %
 140 : 13
 160 : 30
 180 : 45
 200 : 55
 220 : 70
 240 : 80
 260 : 88
 280 : 93
 300 : 95
 Olefine (4,50% - B₂O) 92 %
 N.Z. 2,0-3,0

IV. Offen-Paraffin

d. 15 ca. 0,750
 Siedeb.-Beginn: 210°C
 - 240°C : 3 Vol. %
 260 : 7
 280 : 11
 300 : 16
 320 : 24

N.Z. 1,8-1,5
 Jodzahl (M₁J₂) ~ 2
 Erstarrungspunkt (ca. 10 Minuten) 64/65°C

V. Gesamtprodukt

d. 15 0,795 - 0,795
 Siedeb.-Beginn: 35-40°
 - 40°C : 6 Vol. %
 60 : 10
 100 : 15
 120 : 17
 140 : 22
 160 : 25
 180 : 30
 200 : 34
 220 : 39
 240 : 42
 260 : 45
 280 : 47
 300 : 52

VI. Reaktionswasser

d. 15 0,792 - 1,010
 N.Z. 1,00 - 3,0

22.11.37

(Abschrift eines Manuskripts; von Dr. Herbert)

Ruhlorenz-Motoren-Gesellschaft
Oberhausen-Kolten

Oberhausen-Kolten, den 19.11.1937.

RB Abtlg. EVA Ba/Stg.

Frankenmühlerei

Kupferhaltiger Kontakt.

(Herstellungsweise der Lurgi)

33 % Co. (18 % ThO_2 , 2 % Cu bas. auf Co).

Hergestellt wurde der Kontakt in 1 Portion von 180 g.
292,5 g Co $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck), 22,4 g Th $(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
(Merck) und 4,6 g Cu $(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1800 ccm kaltem dest.
 H_2O gelöst und 109 g Gur 120 (mit HCl und HNO_3 gereinigt)
eingedüht. Gefällt wurde in der Kälte durch Eingießen
einer Lösung von 199 g $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{OH}_2\text{O}$ in 1200 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ unter
Turbinieren. Nach der Fällung kurz aufgekocht, auf der
30 cm-Nutsche abgesaugt und 6 mal gewaschen durch Auf-
schlemmen des Kontaktes in jedesmal 1500 cm^3 heiß. dest.
 H_2O . Nach dem Körnen wurde bei 110° getrocknet, bis Kon-
takt trocken aussah.

Reduktion:

15 g Kontakt mit 4,2 g Kobalt in einer Schicht von
50 cm Länge (Glasrohr). 2 Stdn. oxydiert bei 230° durch
Durchsaugen von 4,3 Liter Luft/Std./g Co. Anschließend 5 St
bis 230° reduziert mit 4,4 Liter H_2 /Std./g Co. Unter H_2
abgekühlt ca. $\frac{1}{2}$ Std. und b. 190° mit Sy-Gas in Betrieb.

(Für die Richtigkeit der Abschrift: )

*Ruhbergener Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten*

(Abschrift eines Manuskriptes) von Dr. Herbert

Oberhausen-Holten, den 15. Nov. 1937.
RB Abtlg. EVA Es/Stg.

Herstellung von Kobaltkontakten

bei der Lurgi.

14 Kobaltkontakt mit 18 % ThO₂ bezogen

auf Kobalt.

Durchschnitt

Für den Versuch 37 wurde der Kontakt in Portionen von 30 g folgendermaßen hergestellt:

20,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (nickelfrei von Merck) und 1,58 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) wurden in 365 cm³ heißem dest. H₂O gelöst. In diese Lösg. wurden 25,8 g Kieselgur Nr. 22 aus Hannover eingeührt. Die Gur war mit HNO₃ gereinigt worden, Vorschrift unten. 13,45 g K₂CO₃ (wasserfrei) wurden in 95 cm³ heißem dest. H₂O gelöst. Vor der Fällung wurden die heißen Lösungen zum Kochen gebracht, dann vom Feuer genommen und die Fällung bewirkt durch Eingießen der Carbonatlösung in die Lösung der Nitrats. Fällung unter starkem Turbinieren, Dauer ca. 10 sec. Nach der Fällung kurzes Aufkochen und anschließendes Absaugen auf Porzellannutsche Durchmesser 15 cm. Gewaschen wurde in 4 Aufgüssen von je 250 cc heißem dest. H₂O auf der Nutsche, d.h. 250 cm³ H₂O auf den Kontaktkuchen gegeben und abgesaugt, dabei im Kuchen entstehende Sprünge glattgestrichen. Nach dem Auswaschen wurde der Kontakt geküret, 3 1/2 Stunden bei 110° im Trockenschrank getrocknet. Für die Ofenfüllung wurden 4 solche Portionen hergestellt.

Reduktion: 42,2 g Kontakt = 5,5 g Kobalt. Schichtlänge 200 cm. Anheizzeit 1 Std. 40 Min. Reduktion bei 350°, 4 Stdn. In dieser Zeit gingen 63,8 Liter H₂ durch das Rohr. Abkühlen auf 193° (Abkühlzeit 5 Stdn.) und Synthesegas angeschlossen. Gasbelastung 4 Liter/g Co, Kreislauf 1 : 3.

Auskochen der Gur 22.

200 g Gur 17 Stdn. mit ca. 1,14% conc. HNO₃ am Rheinflus gekocht, dann mit Leitungswasser auf 5% verdünnt, abgesaugt und nochmals mit 600 cm³ conc. HNO₃ 5 Stdn. lang

gekocht. Mit heißem Leitungswasser auf 5 Liter verdünnt, abgeseugt, wieder auf 5 Liter verdünnt, abgeseugt. Dann 2 mal mit je ca. 1,5 Liter dest. H_2O aufgekocht und wieder abgeseugt. Anschließend 3 Stdn. bei 110° getrocknet, gesiebt.

Ein guter Kontakt mit 14 % Co und 18 % ThO_2 war ferner in Versuch 52 eingesetzt. Versuchsdauer 49 Tage.

Bereitet wurde der Kontakt in 1 Portion von 180 g $124,2$ Co $(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Merck) und 9,5 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4 H_2O$ (Merck) in 1800 cm^3 kaltem dest. H_2O gelöst. 155 g Gur 120 (Hannover) in die Nitratlösung eingerührt. Die Gur war mit HCl und HNO_3 gereinigt worden. Vorschrift unten. 81 g $K_2CO_3 \cdot OH_2O$ in 1200 cm^3 kaltem H_2O gelöst. Kalte Fällung durch Eingießen der Karbonatlösung in die Lösung der Nitrats unter Farbinisieren. Fällungsdauer ca. 1 Min. Die Fällung wurde kurz aufgekocht und auf der großen Nutsche (Durchmesser 30 cm) abgeseugt. Der Kontakt wurde 6 mal gewaschen, indem der Kuchen jedesmal vom Filter genommen und in 1500 cm^3 heiß. dest. H_2O aufgeschlämmt wurde. Nach dem Körnen wurde im Trockenschrank bei 110° getrocknet, bis der Kontakt trocken aussah. Ca. 2 Stdn.

Reduktion: 40 g Kontakt mit 5,2 g Kobalt in einer Schicht von 200 cm. Anheisszeit 4 Stdn. mit $\frac{1}{2}$ Std. H_2 (Austritt) pro g Kobalt. Reduktionszeit 4 Stdn. Temp. $\approx 350^\circ$. Gaseschwindigkeit 4 Liter/g Co Austritt. 7 Stdn. abgekühlt mit 1 Liter H_2 /Std./g Co Austritt. Bei 175° mit Synthesegas in Betrieb. Bei dieser Fahrweise Ausbeute etwas besser als mit konz. Kontakt.

Reinigung der Gur Nr. 120.

150 g Gur werden ca. 3 Stdn. mit 800 cm^3 HCl (2 : 1) gekocht, etwas ausgewaschen und $1 \frac{1}{2}$ Std. mit HNO_3 , ebenfalls 2 : 1 verdünnt gekocht. Anschließend sehr gründliches Auswaschen, zuerst mit je ca. 4 Liter Leitungswasser (3 mal) dann mit je 1,5 Liter heißem dest. H_2O (3 - 4 mal). Trocknen bei 110° .

Herrn Prof. M a r t i n

Druck 84

Betr.: Erhöhte Paraffinausbeute.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Fahr und Herrn Dr. Heckel haben wir bezüglich der höchsten bisher erreichten Paraffinausbeuten folgendes festgestellt.

1.) Versuche bei gewöhnlichem Druck.

Es liegen keine Ergebnisse vor aus welchen hervorgeht, daß bei gewöhnlichem Druck mehr Paraffin entstanden sei, als bei den damals bei relativ niedrigen Temperaturen (170°) durchgeführten Versuchen, welche rund 40 % Paraffin brachten.

Hierzu ist zu bemerken, daß in der letzten Zeit auch keine Versuche mehr angestellt worden sind, um bei gewöhnlichem Druck mehr Paraffin zu erzeugen, da in Gegenteil die Arbeitsrichtung darauf hinausging, zur Verlängerung der Lebensdauer die Paraffinbildung hinten zu halten.

2.) Versuchs bei erhöhtem Druck.

Der s.Zt. in der Versuchsanlage in Gang befindliche Ofen 3 ergibt rund 40 Gewichtsprocente über 320° siedende Anteile der Reaktionsprodukte.

In der gleichen Größenordnung liegen auch alle Ausbeuten der im Labor durchgeführten Synthesversuche bei erhöhtem Druck. Nur bei einem Versuch wurde eine höhere Paraffinausbeute erhalten mit einem Katalysator:

100 Gg. 15 PbO_2 und 140 Ggr (Katerfabrik), wurden bei $170 - 190^{\circ}$ im Laufe der ersten 650 Betriebsstunden im Mittel 51 Gewichtsprocente von über 320° siedenden Anteilen der Reaktionsprodukte erhalten. Dieser Versuch wurde jedoch bisher nicht wiederholt, sodass

wir keine genauen Anhaltspunkte haben, worauf damals die vermehrte Paraffinbildung zurückzuführen war.

Auch für die Labor-Druckversuche gilt, daß sie bisher vornehmlich unter dem Gesichtspunkt der Benzinerzeugung angestellt worden sind. Seit kurzem ist jedoch ein Versuch bei tieferer Temperatur (170°) in Betrieb. Sicheres über den Syntheseverlauf unter Druck bei tieferer Temperatur kann jedoch erst in einiger Zeit gesagt werden.

..) Wenn man unsere bisherigen Erfahrungen daraufhin prüft, welche Maßnahmen eine merkliche Vermehrung der Paraffinausbeute gebracht haben, so kann man feststellen, daß ^{Weder} ~~Erhöhung~~ Veränderungen der Kator.-Zusammensetzung noch Änderungen der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit oder der Gaszusammensetzung einen nennenswerten Erfolg in der gewünschten Richtung gebracht haben. Die drucklose Synthese bei tieferer Temperatur hat sich als technisch bisher noch nicht befriedigend durchführbar erwiesen.

Lediglich die Steigerung des Druckes hat eine merkliche Vermehrung der Paraffinausbeute gebracht, welche auch technisch leicht zu verwirklichen war. Bei dieser Sachlage kann man vermuten, daß eine weitere Erhöhung des Reaktionsdruckes auch eine noch höhere Paraffinausbeute bringen wird. Hierfür spricht auch die Mitteilung von Harbert, wonach der Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe aus niederen durch Rückführung der letzteren merklich erst bei höheren Drücken als 10 atü zu verlaufen scheint.

Wir werden daher die Versuche zur vermehrten Paraffinbildung vor allem in Richtung des erhöhten Reaktionsdruckes fortsetzen.

*Ruhigens Aktiengesellschaft
Werkzeugmaschinen*

Oberhausen-Holten, den 11. Nov. 1937.
RB Abt. DVA H06/Stg.

Herrn Dr. B u c h n e r .

Druck Gz.

Betr.: Auswaschung der organischen Säuren aus dem Reaktionsgas.

Für die Synthesenanlagen, welche unter Druck arbeiten sollen, würde es eine große Belastung darstellen, wenn die Kondensationsanlagen gleichseitig druckfest und korrosionsfest gegen organische Säuren sein müßten. Es soll daher festgestellt werden, ob man die organischen Säuren aus dem heißen Reaktionsgas sogleich durch Auswaschen herausnehmen kann, beispielsweise mit wässrigen alkalischen Lösungen (Soda). Damit diese Lösungen nicht durch das beim Abkühlen des Reaktionsgases ausfallende Reaktionswasser verdünnt werden, muß man bei dem Taupunkt des Gases arbeiten. Dieser liegt vermutlich bei etwa 140° .

Es wäre also zunächst der Taupunkt der Reaktionsmischung in Abhängigkeit vom Syntheseverlauf und von den Synthesbedingungen zu ermitteln, sei es experimentell oder rechnerisch.

Ferner ist durch Versuch festzustellen, wie weit unter den oben genannten Bedingungen eine Auswaschung der sauren organischen Bestandteile möglich ist. Es ist denkbar, daß die Entfernung der letzten Spuren Schwierigkeiten bereitet, wodurch dann der Zweck des ganzen Verfahrens nicht erreicht würde. Die Versuchsanlage kann angeschlossen werden an einen der in der halotechnischen Anlage in Betrieb befindlichen Druckkufen. Die Versuche selbst sollen mit möglichst kleinen Mengen gemacht werden, damit keine zu großen Gas-mengen aus den im Gang befindlichen Druckversuchen entnommen zu werden brauchen.

Dir.: Hr. Dir. Alberts.

Ruc

Aktennotiz

über die Besprechung mit

In Hötten am 10. 11. 1937

Anwesend:

He. Dr. Herbert, Lurgi
" Dr. Roelen,
" " Heckel, Ruhrbensin
" " Bahr,

Nach Röntgen
Vorfasser: Dr. Roelen.

Durchdruck an:

He. Prof. Martin,
" Dir. Waibel,
" " Alberts,
" Dr. Herbert,
" " Heckel,
" " Bahr.

Zeichen:

Datum:

2/78
RB Abtlg. EVA Res/Stg. 10.11.37.

Betrifft: Lurgi-Versuche.

1.) Verdünnte Kontakte.

Herbert teilte die Herstellungsweise der verdünnten Katalysatoren mit, welche in Frankfurt angewendet worden sind. Diese wurden nach der Vorschrift hergestellt, welche Fischer und Koch in der Brennstoff-Chemie, Band 13, S. 62 (1932) angegeben haben. Kobalt-Thorium-Nitratlösungen wurden in der Kälte mit Kieselgur versetzt und in der Kälte mit Kaliumcarbonatlösung gefällt, zum Sieden erhitzt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Unterschied gegenüber unserer jetzigen Herstellungsweise liegt

- 1.) in der Anwendung von Kaliumcarbonat anstelle von Soda und
- 2.) in der kalten Fällung statt Fällung bei Siedehitze.

Es ist darauf hinzuweisen, daß diese Arbeitsweise in Mülheim zunächst auch für die Großerstellung versucht wurde, jedoch bei dem Übergang zu größeren Mengen nicht mehr mit Sicherheit aktive Kontakte lieferte. Die Ursache wurde in Mülheim in der verschiedenen Aufheizdauer zwischen Fällung

und Siedehitze gefunden. Das war der Grund, weshalb zum Fällen bei Siedehitze übergegangen wurde.

Es ist interessant zu hören, daß auch in Frankfurt ähnliche Beobachtungen hinsichtlich der mangelnden Reproduzierbarkeit bei Kaltfällung gemacht wurden.

Herbert wird die genauen Angaben über die Konzentrationen usw., wie sie in Frankfurt bei der Kator.-Herstellung verwendet wurden, noch nachreichen. Es wurde vereinbart, daß im BV-Labor genau nach diesen Vorschriften Kontakte hergestellt werden sollen, um den Anschluß an die Frankfurter Versuche herzustellen.

2.) Synthesebetrieb mit den verdünnten Katalysatoren.

Aus der Mitteilung von Herbert ging hervor, daß in einer Beziehung in Frankfurt wesentliche Unterschiede in den Arbeitsbedingungen gegenüber unseren bisherigen angewendet wurden. Es wurden nämlich gleichseitig verändert:

- a) die Konzentration des Kobalts im Katalysator wurde herabgesetzt;
- b) der Gasdurchsatz wurde erhöht (bis auf 4 bzw. 16 Liter Gas in der Stunde über 1 g Kobalt);
- c) die Temperatur wurde solange erhöht, bis auch bei diesen gesteigerten Durchsätzen ein ausreichender Umsatz erreicht wurde.

Bemerkenswert ist hierbei, daß die Temperatur unter den genannten Bedingungen bis auf 200 - 220° gesteigert werden konnte, ohne daß eine unerträgliche Methanbildung eintrat und ohne daß der Katalysator schnell erlahmte. Es ist denkbar, daß dies eine Folge der geringen Kobaltkonzentration im Katalysator ist. Diese Verhältnisse müssen daher nachgeprüft werden.

Die obigen Angaben beziehen sich insbesondere auf eine Versuchsreihe mit einem 14-tägigen Katalysator, welche als Durchschnitt über 5 Wochen bei einem Durchsatz von 4 Liter Gas über 1 g Kobalt je Stunde und bei einer Temperatur von 220° eine

Ansichte von 120 g ergab (senkrechte Schicht, Kupferrohr von 1 cm Durchmesser eingesetzt in einem zölligen Eisenrohr, Zwischenraum mit Eisenfeilepänen ausgefüllt, das Eisenrohr war seinerseits in einem Aluminiumblockofen von 3 m Länge eingegossen, Kontakt-Schichtlänge $2 \frac{1}{2}$ m; elektrische Beheizung).

3.) Kupferhaltige Katalysatoren.

Herbert schildert die Beobachtungen über die Bildung von alkoholischen Bestandteilen im Syntheseprodukt an einem kupferhaltigen Katalysator. Auch hier werden die Arbeitsvorschriften über die Herstellung des kupferhaltigen Katalysators noch nachgereicht. Herbert betont jedoch, daß es sich hierbei noch nicht um besonders aktive Katalysatoren gehandelt habe.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten über die Einführung des Kupfers in die Kator.-Masse und die Behandlung derartiger Katalysatoren besprochen.

Roe

*Rudolf Bergmann, Abteilungsleiter
Oberhausen-Kattow*

Oberhausen-Kattow, den 20. Oktober 1937.
RE Abtlg. BVA. Ros/Stg.

Herrn Dr. B a h r .

Rudolf Bergmann

Betr.: Carbonylbildung.

Alberts weist darauf hin, daß wir schon jetzt Vor-
sorge treffen müßten gegen etwa später auftretende Störungen
durch Carbonylbildung infolge der Anwendung von Kohlenoxyd
unter erhöhtem Druck.

In dieser Richtung müßten wir zunächst feststellen,
ob bereits jetzt irgendwo, sei es bei den Laborversuchen,
sei es bei den halbbetrieblichen Versuchen, Carbonylbildung
feststellbar ist.

Die Prüfung auf Carbonyl kann erfolgen:

- 1.) durch Beobachtung der Flamme; bei Gegenwart von Eisen-
carbonyl entsteht zunächst eine leuchtende Spitze und
bei mehr Carbonyl eine kräftig gelbleuchtende Flamme;
- 2.) Durchleiten des Gases durch verdünnte Salpetersäure
bzw. verdünnte Schwefelsäure; direkte Titration;
- 3.) Auswaschen nach Mittasch mit Methanol, welchem 5 Vol.-%
30-%iges Wasserstoffperoxyd und 5 Vol.-% 25-%iges
Ammoniakwasser zugesetzt worden sind.

Alberts,
Dir.: Heckel,
Schenk.

R

Aktennotiz

Frankfurt/Main

Über die Besprechung mit

Herrn Dr. Herbert von der Lurgl

Verfasser: Alberts

Durchdruck an:

In Holten am 12.10. 1937
die Herren

Herrn Prof. Dr. Martin
Herrn Dipl. Ing. Neweling
Herrn Dr. Roelen

Anwesend:

Dr. Herbert
Alberts

13 10 37

Ru

- 1) Bal BA
- 2) He M
- 3) Dankwort

Zeichen:

Datum:

A/M.

12.10.37.

Betrifft: Drucksynthese

Um die Möglichkeiten der Drucksynthese nach allen Seiten schnell zu erschöpfen, ist es zweckmässig, Versuche durchzuführen sowohl im grösseren Labor-Massstabe, wie es in der Versuchsanlage der Lurgl in Frankfurt möglich ist, als auch im technischen Massstabe in unserer Benzolversuchsanlage. Für die nächste Zeit sind folgende Versuche vorgesehen:

A. Ruhrsensin-Versuchsanlage.

- 1) Nach Aufstellung des neuen Kompressors mit einer Leistung von rd. 200 m³ wird der Versuchsofen II mit 40 m³ Synthesegas belastet mit einem Druck von 7-8 atm. Zusätzlich wird stufenweise das Restgas als Kreislauf zugegeben in Mengen von 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Da die Reaktionswärme gegebenenfalls zur Aufheizung dieser Kreislaufgasmenge nicht mehr ausreichen wird, muss sofort ein Gasröhler hinter dem Kompressor vorgesehen werden.
Weiterhin ist ein Versuch so durchzuführen, dass man das Restgas einmal vor der A-Kohle, also mit seinem Gehalt an Leichtbenzin, zum Kreislauf führt, zum anderen nach der A-Kohle um festzustellen, ob im ersteren Falle gegebenenfalls Produkte

verlorengehen oder aber ob sich diese in ihrem chemischen Aufbau stark verändern.

187

- 2) Für den Versuchsofen I ist ein Kontakt herzustellen, der 14 % Co und 18 % ThO₂ enthält. Mit diesem Kontakt hat die Lurgi, um weitgehendst auf niedrigliegendes Benzin zu arbeiten, im Kreislauf mit einer hohen Olefinschl gearbeitet, sodass es zweckmässig ist, den Kontakt in dieser Zusammensetzung auch noch einmal bei uns in Ofen I einzusetzen. Mit diesem Ofen wären dann die gleichen Versuche zu machen wie unter 1).
- 3) Sobald der Versuchsofen III seine Brauchbarkeit in konstruktiver Hinsicht nachgewiesen hat, wird dieser mit reinem Wassergas gefahren und zwar bei einem Druck von 4-5 atü mit zwischenzeitlicher Druckerhöhung auf 10 atü, um die Auswirkung dieser beiden Drücke auf die Umsetzung der Produkte festzustellen.
- 4) Weiterhin sollte sobald wie möglich einer dieser Ofen mit dem Magnesium-Kontakt gefüllt werden, um dessen Brauchbarkeit für die Drucksynthese festzustellen.

B. Lurgi-Versuchsanlage

Die augenblicklichen Versuche der Lurgi bei verschiedenen Drücken laufen z.T. weiter.

- 2) Ein Ofen ist als 1. Stufe mit reinem Wassergas zu fahren und dem Endgas der 1. Stufe soviel Wasserstoff zuzusetzen, um auf Synthesegas zu kommen, das in der 2. Stufe weitgehend aufzuarbeiten ist. Hierbei ist die Ausbeuten bzw. das Verhältnis der Verflüssigung zur Kohlenoxydumsetzung festzustellen, da zu erwarten ist, dass dasselbe besser ist als bei normaler Durchführung der Synthese.

Der gleiche Versuch wird durchgeführt mit Magnesium-Kontakt.

Die Versuche der Lurgi werden mit einem Gas durchgeführt, das etwa 10 % Inerte hat. Es ist jedoch beabsichtigt, von uns laufend in Stahlflaschen fertiges Synthesegas bzw. Wassergas zu beziehen da sich dies erheblich billiger stellen wird als der heutige Kauf von reinen Gasen. Wir bemühen uns, zu diesem Zwecke für die Lurgi entsprechend grosse Stahlflaschen zu kaufen, bzw. einen Hochdruckkesselwagen anzumieten, ^{oder zu kaufen} der für Wasserstoff- und Sauerstoffversand benutzt wird. Die Kompression der Gase ist auf unserem Werk möglich.

Es dürfte zweckmässig sein, die Verbindung zwischen der Lurgi und uns dergestalt aufrechtzuhalten, dass ein Herr der Lurgi an unseren Versuchen teilnimmt und umgekehrt ein Herr von uns bei der Durchführung der Versuche in Frankfurt zugegen ist, sodass ein rascher Erfahrungsaustausch über die notwendigen Schlussfolgerungen, die hieraus zu ziehen sind, gewährleistet ist.

Handwritten signature or initials

Holten, den 7. Oktober 1937

Herrn Dr. Roelen

810-810.37

Roe Ba.

Betr. Drucksynthese

Ich habe bereits vor einigen Wochen den Herren Dr. Feist und Dipl. Ing. Neweling den Vorschlag gemacht, die Drucksynthese so durchzuführen, dass man in der ersten Stufe mit einem relativ niedrigen Druck, vielleicht 4-5 atm., und mit reinem Wassergas fährt, das Restgas der 1. Stufe auf 10 atm. aufkomprimiert und ihm gleichzeitig Wasserstoff zusetzt, um auf diese Weise zur weitgehendsten Aufarbeitung des Kohlenoxyds zu kommen.

Es dürfte als bekannt vorausgesetzt werden, dass bei Arbeiten mit Wassergas die Verflüssigung zur Kohlenoxydumsetzung relativ grösser ist als bei Arbeiten mit Synthesegas. Gleichzeitig steigt damit die Olefinzahl der Produkte, wodurch eine höhere Klopffestigkeit der zwangsläufig anfallenden Leichtbenzinmengen erreicht wird. Falls dieser Weg bis heute aus früheren Veröffentlichungen des KWI nicht bekannt sein sollte, was ich zu prüfen bitte, müsste eine entsprechende Patentanmeldung möglichst umgehend herausgebracht werden.

Dieses Verfahren bietet also folgende Vorteile:

- 1) Höhere Ausbeuten, bedingt durch geringere Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen,
- 2) eine höhere Klopffestigkeit der Leichtbenzinmenge durch die Bildung grösserer Mengen Olefinkohlenwasserstoffe,
- 3) die Bildung grösserer Mengen Olefinkohlenwasserstoffe mit Rücksicht auf die Verarbeitung derartiger Kohlenwasserstoffe zu Polymerprodukten bzw. auch zu Aromaten, wie dies in der letzten Zeit seitens der Amerikaner gefunden worden ist,
- 4) eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit dadurch, dass bei einer derartigen Arbeitsweise der Energieverbrauch nicht unwesentlich gesenkt wird,
 - a) bezüglich der Kohlensäurewäsche,
 - b) " " der Kompressionskosten,

da man nur die 2. Stufe unter erhöhtem Druck mit der halben Menge vorzusehen hat.

Durch Kreislaufbetrieb der Synthese und der dadurch vielleicht bestehenden, bewusst wahlweisen Herstellung leicht- oder schwerflüchtender Kohlenwasserstoffe besteht weiterhin die Möglichkeit, den Druck in der 2. Stufe nicht nur aus Gründen der Erhöhung des Partialdruckes zu erhöhen, sondern auch um die Anwendung eines Ejektors sicherzustellen, was betrieblich erhebliche Vorteile hat gegenüber den sogenannten Umwälzkompressoren.

Ich würde es für zweckmässig halten, wenn wir derartige Versuche auch im Labor sofort in Angriff nehmen, und ich bitte um Mitteilung, wie weit die Möglichkeit hierzu besteht.

M. Th.

Co. Martin
Waibel
Kalk

Deutscher Petroleum-Verband
Düsseldorf

Oberhausen-Holten, den 25. Aug. 1937.
RB. Abtlg. BVA Hoo/Stg.

Musch
Herrn Dr. L e o h m a n n

Betr.: Aufspaltung hochschmelzender Paraffine.

Wie aus den beiliegenden Kopien zu ersehen ist, hat für die Herstellung von Fettsäuren aus unseren Paraffinen die Umwandlung der hochschmelzenden Paraffine in niedriger schmelzende insofern Interesse, als die hochschmelzenden sich nicht so gut oxydieren lassen. Ich bitte daher, Versuche über das Verhalten unseres Hartparaffins beim Erhitzen anzustellen, zunächst qualitative, um schnell einen Überblick über das Verhalten zu gewinnen und dann folgende Bedingungen genauer zu untersuchen:

Erhitzen von hochschmelzendem Paraffin in geschlossenem eisernen Kessel unter Luftabschluss, beispielsweise in Stickstoffatmosphäre,

- a) ausgehend von HP "V",
- b) " " vom Rohprodukt der Drucksynthese,
- c) " " von steigendem Gasvordruck.

Erforderlich ist eine Herabsetzung des Schmelzpunktes bis auf rund 50°.

Reilapp

Rue

Bayerische Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten
Verw. V/Ko.

Oberhausen-Holtten, den 13. 8. 1937

Herrn Dr. Roelen.

1937

Betr.: Aufspaltung hochschmelzender Paraffine.

Herr Professor Dr. Martin bittet, Versuche über die Umwandlung der bei der Drucksynthese anfallenden hochschmelzenden Paraffine in niedrighschmelzende durchzuführen. Nach den Angaben des K.W.I. (Herrn Dr. Pichler) soll es möglich sein, Paraffin mit Schmelzpunkten von 90-100°C durch einfache Destillation, vermutlich im Vakuum, ohne Gasverlust, in Paraffin mit Schmelzpunkten von etwa 50°C umzuwandeln.

Aus dem beiliegenden Schreiben von Herrn Dr. P. Schneider ersuchen Sie, daß die hochschmelzenden Paraffine zur Oxydation ungeeignet sind. Leider sind uns keine genauen Ausbeuten angegeben worden, so daß man sich kein Bild über die wahre Oxydationsausbeute machen kann.

V. Müller

Ministerpräsident Generaloberst Göring
Beauftragter für den Vierjahresplan

Arbeitsgebiet Rappier
Zusatzstelle Fett und Öl

Berlin WD 8, den 10. August 1937
Schmiedstr. 20A
Telefon: 2 6 500
Dr. Schn. II/10.

Tgb. Nr. 203D



An die
Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen - Holten

Betr.: Paraffinoxidation - Ihr Zeh.: Verw. V/Ko.

Sehr geehrter Herr Professor Martin!

Ich erhielt Ihr Schreiben vom 29. Juli 1937 und unter dem 6. d. Mts. das Ergebnis der Oxydationsversuche mit den von Ihnen übersandten Paraffinproben. Es ergab sich, daß die Fraktionen 2 und 3 für die Oxydation durchaus geeignet sind. Die Ausbeute war befriedigend und solche Produkte werden sich ohne Schwierigkeiten in normalen Oxydationsansätzen verarbeiten lassen. Nicht geeignet war Probe 1 vom Schmelzpunkt 80 und die Paraffinmischung unter 4, die ja wohl eine Mischung der ersten drei Proben darstellt, wenn ich es recht verstehe.

Ich versuche nun, diese Probenbezeichnungen mit dem Versuchsprotokoll Nr. 296 vom 21. 6. 37 über Paraffingewinnung bei der Drucksynthese in Übereinstimmung zu bringen, das Sie mir liebenswürdigerweise am 28. 6. 37 hier in Berlin persönlich übergaben. Es heißt da:

Charakter des Paraffins (zerlegt mit Aceton)

50 Gewichts-%	mit Erstarrungspunkt	47°
28 " "	" "	78°
22 " "	" "	101°

Ich gehe wohl nicht fehl, wenn ich darin den Anteil mit dem Schmelzpunkt 47° parallel setze mit den Proben 2 und 3 in Ihrem Schreiben vom 29. 7. 37. Das würde bedeuten, daß wir zu einer für die Oxydation brauchbaren Paraffin-Ausbeute von etwa 25%, bezogen auf das Gesamtausbringen an synthetischen Produkten, gelangt sind. Von den anderen 50% muss ich anneh-

Immer!

<i>Martin</i>	<i>W.</i>
<i>Klein</i>	

nen

2
men, daß sie für die Herstellung von Fettsäure nach dem bisherigen Verfahren nicht geeignet sind. Es ist also ein gewisser Fortschritt erzielt; allerdings wird man die aus dem Druckofen ausgebrachte Paraffinmischung durch Destillation von den unbrauchbar, höheren 50% befreien müssen. Es würde mich interessieren, ob Sie eine Möglichkeit sehen, die Ausbeute an niedriger schmelzenden Anteilen zu steigern, etwa durch eine teilweise Krackung.

Herr Direktor Müller von Krupp teilte uns mit, daß der neue Druckofen nur noch geprüft werden müßte und dann zur Ablieferung bereit wäre. Hoffentlich können so bald die Versuche anfangen.

Heil Hitler!

I.A.

Dr. Paul Schneider

(Dr. Paul Schneider)

Oberhausen-Holten, den 26. August 1937.

Herrn Dr. R o e l e n .

Ich bitte, möglichst bald Versuche aufzunehmen mit dem Ziel

- a) die in der Drucksynthese anfallenden paraffinösen Massen in ein Paraffin zu verwandeln, das für die Fettsäureoxydation geeignet ist, also von Schmelzpunkten zwischen ca. 20 und 30°, *mit Siedepunkten ca. 310-380°*.
- b) daraus Dieselöl mit möglichst guter Ausbeute zu machen.

Die Behandlung des Paraffins müsste m.E. bei erhöhter Temperatur unter Druck geschehen. Technisch evtl. kontinuierlich würde das also ein mildes Crackverfahren sein, das nicht Bensen, sondern eben höhersiedende Öle in möglichst guter Ausbeute liefern muss.



Nr. 236

R

Paraffinergänzung bei der Drucksynthese

Katal: 100 Co, 15 ThO₂, 100 Mg, 100

Tankkontakt Nr. 1975 Bad. I

Katalmenge: 3 g Co

Druck: 10 at

Durchsatz: 7-12 l Synthesegas/h

Dauer: 600 Std.

Ausbeute: im Durchschnitt 100 g flüssige Produkte /
m³ Synthesegas

Zusammensetzung der flüssigen Produkte:

Leichtöl: bis 200° 24 Gew. %

Mittelöl: 200-320° 25 " "

Paraffin: > 320° 51 " "

Charakter des Paraffins (zerlegt mit Aceton)

50 Gewichts-% mit Erstarrungspunkt 47°

28 " " " " " " 72°

22 " " " " " " 101°

Im Juli 37 persönlich

Ma. W. Meyer

Baden

Roe

29. 6. 37

Aktennotiz

Über die Besprechung mit
im KVI für Kohlenforschung,
Mülheim/Ruhr.

Mülheim/Ruhr 17.6. 37
in am 19

Anwesend:

He. Geh.-Rat Fischer,
" Dr. Fichler,
" Dir. Keltling,
He. Dir. Alberts,
" Dr. Roelen.

Bruch synthese

Verfasser: Dr. Roelen.

Durchdruck an:

He. Prof. Martin,
" Dir. Waibel,
" " Alberts,
" " Keltling,
" Dr. ~~Esmer~~ Bahr.

Zeichen:

Datum:

130
HB Abtlg. BVA Res/Stg. 19.6.37.

Betrifft:

Zweck des Besuches war Besichtigung der neu in Mülheim in Betrieb gekommenen halbertechnischen Druckapparaturen zur Paraffin-Synthese.

A. Gasbeschaffung.

Bekanntlich wurde früher in Mülheim das Synthesegas durch Mischen von Wassergas mit Kokereispaltgas erzeugt. Diese Darstellungweise ist seit einiger Zeit verlassen. Das Kokereigas wird jetzt direkt dem Wassergasgenerator zugeführt und dort gespalten. Man erhält sehr regelmäßig ein Gas mit 29 - 30 % CO.

Die Schwefelreinigung dieses Gases erfolgt in bekannter Weise in zwei Stufen.

- 1.) mittels Luxmasse bei Raumtemperatur und
- 2.) mittels Feinreinigungsmasse bei 200 - 300°.

Diese Reinigung hat dort bisher nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitet. Der Endschwefelgehalt beträgt rund 0,3 g in 100 cbm.

Da es für uns von Interesse sein kann, die Reinheit dieses Gases im Vergleich zu anderen Synthesegasen zu prüfen, so wurde vereinbart, daß wir gelegentlich nach von uns näher zu kennzeichnenden Prüfungsmethoden dieses aus Kokereisgas gewonnene Synthesegas dort an Ort und Stelle auf seinen Schwefel- und evtl. Harzgehalt hin näher zu untersuchen.

B. Synthese-Apparatur.

Die Verdichtung des Synthesegases erfolgt in einem einstufigen Kompressor. Es sind 3 Synthese-Apparate nebeneinander aufgestellt, und zwar in Form senkrecht stehender, etwa 6 m langer Röhre, welche mittels einer Gaslaufheizung von außen beheizt werden. Um dem großen Wärmeverlust zu begegnen, sind in Abständen von etwa 1 m ringförmige Gasbrenner um diese Röhre angebracht.

Das Reaktionsrohr des ersten Syntheseforns enthält in einem Rohr von ca. 100 mm Durchmesser eine an der Außenwand liegende 7 mm dicke Kontaktschicht, welche innen von einer perforierten Rohr begrenzt ist, durch welches das Synthesegas von oben nach unten strömt. Der zweite Apparat ist ebenso gebaut, jedoch ist die Schicht 13 mm stark. Bei dem dritten Apparat beträgt die Schichtdicke 7 mm. Diese wird jedoch auch innen von einem Gasdurchflossenen Rohr begrenzt. Bei allen 3 Apparaten beträgt die Schichtlänge 5 m. Nr. 1 und 3 enthalten je 1 kg Kobalt. Der zweite entsprechend seiner größeren Schichtdicke 1,5 kg Kobalt.

C. Versuchs-Ergebnisse.

Die Betriebszeit betrug bei dem ersten Ofen etwa 7 Wochen, bei dem zweiten etwa 4 Wochen, bei dem dritten etwa 3 Wochen; der Druck des Synthesegases rund 10 Atmosphäre/7.

Es wurde gefunden, daß grundsätzlich, wie bei der Bannin-Synthese, der Gasdurchsatz proportional der wärmeableitenden Fläche erhöht werden kann. Dementsprechend arbeitete der Apparat Nr. 3, bei welchem die Schicht beiderseits durch Öl gekühlt wurde

zu besten. Weniger gut arbeitete Apparat Nr. 1, während bei dem 2. Apparat eine Schichtdicke von 1,5 cm bereits als zu groß bezeichnet werden kann. Ebenso wie bei der Benzol-Synthese, tritt bei unzureichender Wärmeabfuhr auch bei der Paraffin-Synthese unter Druck Methanbildung auf.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem weißen, weichen Paraffin, welches bei einer Destillation bei gewöhnlichem Druck und ohne Dampf bis 100° etwa 50 % Destillationsrückstand mit einem Schmelzpunkt von rund 100° liefert. Dieser Destillationsrückstand ist aber dann noch nicht stofffrei. Die Ausbeute an reinem Paraffin betrug beispielsweise 107 g je eine Synthesegabe (nicht reduziert). Außerdem enthält das Restgas etwa 15 g Gasbenzin.

Aus dem Hartparaffin lassen sich mit Äther etwa 30 % eines hochschmelzenden Paraffins gewinnen mit Schmelzpunkten von 118 bis 120° .

Über den Einfluß des Druckes läßt sich allgemein sagen, daß die Katalysatoren bei erhöhtem Druck viel weniger empfindlich sind. In Külheim ist z.B. in einem kleinen Versuch ein Katalysator bereits 7 Monate lang ununterbrochen ohne Regeneration in Betrieb, welcher noch immer gute Ausbeuten liefert.

Die vermehrte Paraffinbildung steigt bei Erhöhung des Druckes bis zu 5 Atmosphären stark an. Bei weiterer Druckerhöhung bis zu etwa 15 Atmosphären nimmt die Paraffinausbeute noch langsam weiter zu, bei weiterer Drucksteigerung dagegen nicht mehr. Ganz hohe Drücke, wie z.B. 150 Atmosphären, bewirken auch beim Kobalt schließlich Karbonylbildung und schnelles Erliegen des Katalysators.

Es hat sich ferner gezeigt, daß man ebenso wie bei der Reaktionstemperatur im Laufe des Betriebes bei einem gegebenen Katalysator wohl den Druck erhöhen, ihn aber nicht wieder erniedrigen kann, wenn kein Katalysatorrückgang erfolgen soll.

Versuche, auch unter Druck normale flüssige Produkte zu erhalten, sind in Külheim angeblich noch nicht gemacht worden.

Man müsse dafür andere Kataloren anwenden.

Es ist in Mülheim geplant, demnächst Versuche bei erhöhtem Synthesedruck in den vorhandenen GRA-Öfen mit Uldurchströmten Profiltröhen auszuführen.

D.

Die von der bei Krupp in Auftrag gegebenen neuen Röhrenöfen mit eingewalzten Rohreinsätzen wurden besprochen. Nach den neuen Ergebnissen in den Mülheimer Öfen ist zu erwarten, daß mit den gewählten Rohrausmessungen und Einsätzen brauchbare Ergebnisse erhalten werden können. Das gleiche gilt für die punktgeschweißten Plattenelemente für die Druckwasserkühlung.

E.

Die Versuche in den Mülheimer Öfen werden ausgeführt mit einem getränkten Kobalt-Katalor aus der April-Erzeugung der Katalor-Fabrik. Dieser Katalor wurde in Mülheim auch im drucklosen Versuch geprüft und zwar parallel mit einem in Mülheim selbst hergestellten Kobalt-Thorium-Kontakt. Dabei ergab sich, daß der selbst hergestellte Katalor dem von der Ruhrchemie im Bauversuch etwas überlegen war, jedoch war der Ruhrchemie-Kontakt nach einer Zwischenhydrierung nach einer Betriebsdauer von rund 5 Wochen wieder besser als der selbst hergestellte Kontakt. Da diese Ergebnisse für die Beurteilung unserer April-Erzeugung von Interesse sind so wurde vereinbart, daß uns die Zahlenwerte dieser Versuchsreihe übermittelt werden.

Reelle

Rudolf Bergmann, Chemiker
Dachau, Bayern

Oberhausen-Holten, den 1. 4. 1937,
Abt. BVA Hge/Stg.

H. - 411 A 22

Druckstoff

H i e d e r s c h r i f t
Über die Besprechung mit Herrn Prof. Martin
am 1. April 1937.

Est. 1. Herabsetzung Klopffester Benzins.

Martin erklärt, daß der Bau von Fischer-Anlagen in England davon abhängig gemacht werde, daß die Rührchemie eine Oktanzahl von 92 erreiche. Aus diesem Grunde seien Versuche erforderlich, um über die bisher bekannten Methoden hinaus Klopffeste Benzins zu machen.

Die I.-G. aromatisiere bekanntlich ihre Braunkohlen-teer aus der Dampfphase, indem sie dieselben bei 400 - 500° und sehr hohen Drücken, z.B. 400 Atmosphären und mehr zusammen mit Wasserstoff in Dampfform über giftfeste Kataloren leitet. Dabei werde eine erhebliche Aromatisierung erzielt.

Roelen erklärt, daß derartige Versuche mit unseren Ölen auch nicht annähernd bisher angestellt worden sind und daß es durchaus denkbar sei, daß auch unser Material in dem Gebiet der Anfruchttemperaturen (400°) durch gleichzeitige Anwendung von sehr hohen Drücken aromatisiert werden könnte. Martin bemerkt dazu, daß die Patentlage für uns insofern günstig sein könnte, als wir auf die Verwendung giftfester Kataloren verzichten könnten.

Außerdem wies Martin auf die Versuche von Ude, welche jetzt neuerdings von Schmalfeld in größerem Maßstab ausgeführt würden, hin, bei denen die wasserstoffreichen Fischerprodukte gleichzeitig mit Ferrolen bei ca. 400° über Kataloren gelistet wurden und auf diese Weise aromatisiert wurden, selbstverständlich unter Anwendung entsprechend hoher Drücke.

Roelen wies darauf hin, daß wir zwar einen Apparat besitzen, welcher das Arbeiten bis zu 450° bei Drücken bis zu 150 Atmosphären erlaube, daß aber für schärfere Bedingungen keine Vorrichtungen vorhanden seien. Martin war damit einverstanden,

*Plüßberger Anzeigebuch
Verleger: Kohn*

das solche beschafft werden.

Kehren wir darauf hin, daß die Ausführung von Druckversuchen der verschiedensten Art bereits zusammen mit Herrn Dr. Bahr in die Wege geleitet sei, u. a. auch der Versuch der Herstellung von Oerfinen oder sauerstoffhaltigen Produkten durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Frischprodukte bei höheren Drücken.

Versuche in dem obigen Sinne sollen also demnächst von Herrn Dr. Bahr ausgeführt werden. Man müsse versuchen, zunächst eine Oktanzahl von 75 - 80 ohne Blei zu erreichen.

Herrn Dr. Bahr,

P. K.

Oberhausen-Holten, den 1. 4. 1937.
Abtlg. BVA Roe/Stg.

B. - Anlage.

Drucksauf

N i e d e r s c h r i f t .
über die Besprechung mit Herrn Prof. Martin
am 1. April 1937.

Betr.: Synthese unter Druck.

Roelen erläutert, daß die bisherigen Versuche folgendes gezeigt haben:

Weder höhere Temperatur noch höhere Strömungsgeschwindigkeit unterdrücken die Paraffinbildung. Es sei daher jetzt zunächst vorgesehen, mit höherer Wasserstoffkonzentration zu arbeiten.

Martin regt an, Versuche mit grundsätzlich anderen Katalysatoren auszuführen, beispielsweise solche ohne Kieselgur, Ersatz des Thoriums durch andere Aktivatoren usw. Bahr wies auf die paraffinbildende Wirkung des Alkalis hin. Martin regte darauf hin an, saure Katalysatoren anzuwenden, beispielsweise durch Zugabe von Phosphorsäure in Form von Thoriumphosphat.

Roe

Ddr.: He. Dr. Bahr,
" " Rummel.

Oberhausen-Holten, den 1. März 1937.
Abtlg. BVA Rog/Stg.

B. - Anlage.

Herrn Dr. Hummel.

Betreff: Gewinnung von Dieselöl durch Drucksynthese.

Herr Prof. Martin hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die Gewinnung von Dieselöl mittels Drucksynthese beschleunigt untersucht werden soll und daß wir uns nicht länger mit der Herstellung von Paraffin aufhalten wollen.

Es handelt sich darum, den Ablauf der Synthese so zu verändern, daß erheblich mehr Schweröl entsteht, als dies bei der normalen Synthese ohne Druck bisher der Fall ist. Es liegt nahe daran zu denken, die Drucksynthese hierfür heranzuziehen, wobei die Bedingungen so zu verändern wären, daß man anstelle des hochschmelzenden Paraffins Schweröl erhält. Um diese Verhältnisse überblicken zu können, wäre als erstes erforderlich, daß Sie eine genaue Aufstellung darüber machen, in welchem Mengenverhältnis bei Ihren bisherigen Versuchen die einzelnen Fraktionen angefallen sind. Anders ausgedrückt würde dies bedeuten, Sie müßten einen Nachweis über den Verbleib des Kohlenstoffs erbringen. Ich bitte, diese Kohlenstoffbilanz bzw. Aufstellung der gebildeten Fraktionen, in Vergleich zu dem drucklosen Parallelversuch, möglichst bald zu machen.

Die Änderung des Syntheseverlaufs unter Druck gegenüber den bisherigen Versuchen zur Gewinnung von mehr Schweröl ist auf verschiedene Weise denkbar:

A. Nachträgliche Umwandlung des gebildeten Paraffins.

- 1.) in Gegenwart von Katalysator und Wasserstoff,
- 2.) durch Wärmespaltung.

B. Umwandlung des Paraffins in Öl während
der Synthese selbst.

- 1.) durch Temperaturerhöhung (Ma, Ro),
- 2.) durch Anwendung höherer Wasserstoffkonzentration (Ro),
- 3.) durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (Ma, Ro),
- 4.) durch Änderung der Katalysatorzusammensetzung (Ma),
- 5.) durch Anwendung von Nickelkatalysatoren (Ma),
- 6.) durch Anwendung nickelhaltiger Kobaltkatalysatoren (Ro).

Von den genannten Möglichkeiten bitte ich, gemeinsam mit Herrn Dr. Lochmann die nachträgliche Umwandlung zu untersuchen und hierfür nicht das im Druckversuch gewonnene Paraffin, sondern der Einfachheit halber normales Hartparaffin zu verwenden.

Von den Bedingungen, welche während der Synthese selbst mehr Öl versprechen, erscheint am aussichtsreichsten zunächst die Temperaturerhöhung, da bei den bisherigen Versuchen nur außerordentlich wenig Methan gebildet wurde. Es ist denkbar, daß die verminderte Methanbildung auf die 15mal höhere Dichte des Gases und damit bessere Wärmeableitungsfähigkeit des Gases zurückzuführen ist. Dann muß es möglich sein, die Synthese unter Druck auch bei soviel höherer Temperatur ohne vermehrte Methanbildung durchzuführen, daß das Hartparaffin bereits stark angegriffen wird. Ich bitte, diesen Versuch mit einem der beiden in Betrieb befindlichen Druckrohre sofort in Angriff zu nehmen und von vornherein laufend festzustellen, wieviel Prozent des Kohlenoxyds bei der bisherigen Temperatur und wieviel Prozent nach erfolgter Temperaturerhöhung in Methan umgewandelt werden. Aussichtsreich erscheint weiter noch die Anwendung eines wasserstoffreicheren Gases, z.B. mit 1 CO zu 3 H₂. Sie können derartige Mischungen ja leicht dem Kompressor zuführen.

*Nickelberg'sche Metallgesellschaft
Düsseldorf-Köln*

Einen Versuch mit nickelhaltigen Kobaltkatalysator könnten Sie sehr bald ausführen, da derartige Katalysator-Masse von früher her noch vorhanden ist, (unreduziert).

Mit der Herstellung von reinem Nickelkatalysator hat Herr Dr. Heckel begonnen, sodass Sie in der nächsten Zeit hiervon die für Ihre Versuche nötige Menge Nickelkatalysator erhalten können.

Ich weise nochmals darauf hin, dass über alle Versuche Karten in der gleichen Weise geführt werden sollen, wie bei unseren normalen Syntheserversuchen, einschließlich der Umrechnungen der Ausbeuten auf 1 cbm Synthesegas.

Aktennotiz

über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Roelen.

Durchdruck an: _____

In Holten am 31.12. 1936.

Anwesend:

He. Prof. Martin,
" Dr. Roelen.

Zeichen:

Datum:

Abtlg. BVA Roe/Stg. 31.12.36.

Betrifft:

M a r t i n teilte mit, daß gestern Geheimrat Fischer und Dr. Pichler die Ergebnisse von neuen Versuchen über die Durchführung der Synthese unter mäßig erhöhtem Druck vorgelegt hätten.

Danach sei neu gefunden, daß die Synthese in dem Gebiet zwischen 5 - 15 atü in charakteristischer Weise durch Wahl der richtigen Aufenthaltsdauer des Gases so gelenkt werden könne, daß 50% Ausbeute an Paraffin entstehen. Zu diesem Zweck müsse das Gas ganz langsam strömen. Das Paraffin tropfe dann von selbst heraus. Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit entstünden auch in diesem Druckgebiet die gleichen Produkte wie bei gewöhnlichem Druck. Katalysatoren mit Eisen und Nickel seien nicht erfolgreich gewesen.

Die entstehenden Paraffine seien so hoch molekular, daß sie z.B. für die normale Fettsäure-Oxydation nicht in Frage kämen wegen zu großer Molekülgröße.

Bei Drücken über 15 Atmosphären würde der geschilderte Reaktionsverlauf durch die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten, insbesondere Fettsäure, in bisher unübersichtlicher

Weiss gestört. Martin vermutet, daß die weitere Arbeiterichtung in Mülheim auf die direkte Synthese von Fettsäuren durch weitere Steigerung des Drucks hinausläuft.

Änderungen der Gas-Zusammensetzung sind bisher offenbar nicht vorgenommen worden. Es soll daher bei uns möglichst bald versucht werden, ob man durch Arbeiten mit wasserstoffreichem Gas bei erhöhtem Druck anstelle des Paraffins vielleicht einen erhöhten Anteil an schweren Ölen erhalten kann, da dieses für uns von besonderem Interesse ist.

