

3451 - 30/5.01 - 24

MINUTES, ETC. COVERING DEVELOP-  
-MENT OF FE MEDIUM

PRESSURE SYNTHESIS

Herrn Prof. M a r t i n .

Bezt.: Eisenkontakt.

Nachstehend überreichen wir Ihnen eine kurze Beschreibung unserer beiden Eisenkontakte:

Eisenkontakt für Normaldruck, 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 30 Kgr

225

6200 g Soda in 50,4 l Wasser lösen

1,8 kg Eisen, das zugehörige Kupfer und Kalium als Nitrate in  
50,4 l Wasser lösen

siedende Eisenlösung langsam in siedende Sodälösung laufen lassen  
ständig rühren bis  $CO_2$ -Entwicklung beendet

540 g Kieselgur zugeben

kurz aufkochen, filtrieren, mit 100 l Wasser waschen

feuchten Kuchen mit 1,5% KOH bezogen auf Fe verkneten,  
100 g KOH in Liter

bei  $105^\circ$  trocknen, wie üblich kühlen

bei  $300^\circ$  mit 300 l  $H_2$  je 50 ccm Kator eine Stunde lang reduziert

Eisenkontakt für 10 atü im Kreislauf

Fällung ebenso, jedoch 6400 g Soda

nach Auswaschung mit 100 l Wasser aufschlämmen, filtrieren  
verkneten mit 3% KOH

Betrieb bei  $200 - 225^\circ$  mit Wassergas.

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Lemke

Durchdruck an: Lurgi  
Ma.  
Fg.  
Ge.  
D.  
Rec.

in Holten am 7.3. 48

Anwesend die Herren:

Dr. Herbert Lurgi  
Dr. Bönen  
Dir. Dr. Hagemann RCH  
Dr. Roelen  
Dr. Jährke zeitweise  
Dr. Dahm  
Dr. Lemke

Zeichen: Datum:

Abtg. FL Lm/Fu. 15.3.1944.

### Bericht Erprobung und Herstellung von Eisenkatalysatoren.

Es wurden die Ergebnisse der mit den Austauschkontakten durchgeführten Kreislaufversuche besprochen; bei der Erprobung des von der RCH gelieferten Kontaktes mit 5 Kgr stellte Lurgi die inwischen auch von der RCH erkannte Tatsache fest, dass nach kurzer Betriebsdauer Verstopfung durch Zerfall des Korns eintrat. Über den zweiten von der RCH im großtechnischen Maßstabe hergestellten Kontakt mit 10 Kieselgur konnte die Lurgi zu keiner klaren Beurteilung kommen, da die örtlichen Verhältnisse infolge der letzten Luftangriffe zu zahlreichen Betriebsstörungen Anlass gegeben hatten. RCH legt die Ergebnisse über die beiden von der Lurgi gelieferten Kontakte und den oben erwähnten großtechnisch hergestellten Kontakt mit 10 Kieselgur vor. Roelen stellt fest, dass von den drei Kontakten, die unter gleichen Bedingungen gefahren wurden, die Umsätze beim RCH-Kontakt um einige Prozente höher liegen als bei den beiden Lurgi-Kontakten. Die Methanbildung und das Aufarbeitungsverhältnis sind bei den drei Kontakten annähernd die gleichen. Das beim RCH-Kontakt anfallende Paraffin ist schwach gelb gefärbt, während das von den Lurgi-Versuchen erhaltene von grauer Farbe ist. Herbert führt die Färbung des Lurgi-Paraffins auf den höheren Sauerstoffgehalt der niedrig siedenden Anteile des Reaktionsproduktes zurück, wodurch Eisen aus der Apparatur gelöst wird. Es wird aber bei der Lurgi Versuche in Gang, durch Erhöhung des Cu-Gehaltes im Kontakt die Säurebildung herabzusetzen. Dahm, der in der DVA den RCH-Kontakt mit 10 Kieselgur ebenfalls untersucht hat, bestätigt die Ergebnisse des FL. Dieser Ofen hat zur Zeit eine Temperatur von 218°, der Umsatz liegt bei annähernd 70%. Das Paraffin ist hellgelb gefärbt. Hagemann fasst als Ergebnis zusammen, dass die Kontakte der Lurgi und der RCH nach den vorliegenden Kreislaufversuchen als ungefähr gleichwertig zu betrachten sind. Da der RCH-Kontakt bereits in technischen Maßstabe hergestellt wurde und seine Eignung für die Kreislauf-

15.3.1944.

Synthese erwiesen ist, hält Hagemann es für angebracht, diesen als ersten in einem Ofen des Grossbetriebes zu fahren. Sobald der Lurgi-Kontakt seine grosstechnische Herstellbarkeit erwiesen hat, soll auch er in einen Grossofen eingesetzt werden. Hagemann betont wiederholt, dass er die Inbetriebnahme der Kreislauf-Synthese für sehr dringlich hält, um den daran interessierten Stellen möglichst bald ein Ergebnis über die Synthese mit Eisenkatalysatoren aus dem Grossbetrieb vorlegen zu können. Hagemann rechnet damit, Anfang Mai mit der Kreislauf-Synthese in Betrieb gehen zu können, so dass mit der Herstellung des für den ersten Ofenfüllung erforderlichen Kontaktes sofort begonnen werden müsste, um noch genügend Zeit für die Erprobung in kleineren Versuchsdüfen zu haben. Herbert verpflichtet, sich für die beschleunigte Fertigstellung der Kreislauf-Anlage einzusetzen.

Über die Herstellung des Eisenkontaktes für die Lurgi nach deren Angaben wurde mit Dr. Gehrke im einzelnen folgendes besprochen und festgelegt: nach Ansicht von Gehrke wird die Herstellung des Kontaktes mit den in der Anlage vorhandenen Mitteln voraussichtlich durchführbar sein. Fällung und Auswaschung entsprechen in wesentlichen den auch für den RGH-Katalysator angewandten Arbeitsgängen. Die Herstellung der Eisennitratlösung und der Aluminiumnitratlösung, die aus reiner Tonerde bereitet werden wird, wird einige Zeit in Anspruch nehmen. Gehrke bittet, für die Imprägnierung des Kontaktkuchens mit Kaliumwasserglas einen Herrn der Lurgi nach hier zu senden um diese nach dessen Erfahrungen durchzuführen. Die Fertigung des Kontaktes soll in der Katorfabrik erfolgen. Die Reduktion soll so vorgenommen werden, dass in möglichst kurzer Zeit ein Gehalt von etwa 25 - 30% met. Fe erreicht wird. Die Vorschrift zur Bestimmung dieses Fe-Gehaltes, wobei mit Quecksilberchlorid gearbeitet wird, wird die Lurgi alsbald übersenden. Es sollen hergestellt werden:

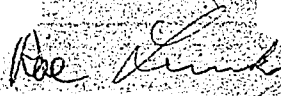
- 200 l eines Kontaktes mit 10 Cu unreduziert
- 200 l eines Kontaktes mit 10 Cu reduziert
- 200 l eines Kontaktes mit 25 Cu unreduziert
- 200 l eines Kontaktes mit 25 Cu reduziert.

Ausserdem soll von den beiden Kontaktarten noch eine genügende Menge für das PL und die DVA hergestellt werden, um auch bei der RGH die Eigenschaften der in technischen Massstab hergestellten Lurgi-Kontakte zu erproben. Lurgi wird vier gut verschlossene 200 l-Fässer übersenden. Der Termin für die Lieferung der Kontakte wird zwischen vier bis acht Wochen liegen.

Auf Anfrage von Herbert sagt Hagemann zu, eine 8 qm-Ofenfüllung für einen Versuchsofen der Lurgi in Eschen herzustellen, sofern die jetzigen Versuche der grosstechnischen Herstellung keine Schwierigkeiten entgegenzusetzen. Hagemann hält es für angebracht, in PL einen kieselgurfreien Kontakt der RGH mit Kaliumwasserglasimprägnierung herzustellen und dessen Eigenschaften zu untersuchen.

Bei der Besprechung der Regenerierbarkeit von Eisenkatalysatoren nach dem neuen Verfahren hält er Herbert für angezeigt, dass sich die RGH weitgehend ihre Verfahrensgänge patentrechtlich schützen lässt, da seines Wissens bisher dieses Gebiet noch nicht von anderen Firmen mit Ansprüchen belegt ist.

Durchschrift



Niederschrift über die Besprechung am 10.1.1944.

Anwesend: Roelen, Büchner, Hanisch, Jacob, Lemke, Heckel.

Die beginnende starke Methanbildung in dem Mannesmannrohr-Ofen 2 mit gemischtem Kontakt, Versuch 656, den Lemke gegenwärtig fährt, gibt Roelen Veranlassung festzustellen, dass keiner unserer augenblicklich besten Kontakte für die Reichsamtversuche einsetzbar sei. Roelen fragt Heckel, was er bei verantwortlicher Entscheidung nun tun würde. Heckel erklärt: Kreislaufkontakt nach Schwarzheide senden. Roelen stellt demgegenüber fest, dass ein derartiges glattes Eingeständnis unzureichender Leistung gar nicht in Frage käme. Es müsse vielmehr mit allen Mitteln an den Katalysatoren für geraden Durchgang weiter gearbeitet werden.

Die Erörterung ergibt, dass Unterschiede zwischen den bei den Reichsamtversuchen betriebenen Öfen und unseren Ein-Rohröfen wahrscheinlich nicht bestehen. Vorausgesetzt, dass die Ofenbedingungen gleich sind, bleiben als mögliche Ursachen für das Durchgehen der zur Zeit erprobten Katalysatoren: 1. konzentriertere Kontakte nach Zusammensetzung und Herstellung, 2. empfindlichere und konzentriertere Kontakte durch Änderung der Reduktion.

Nach Angaben von Hanisch und Heckel sind z.B. die von der Katorfabrik hergestellten Kontakte mit 30 Kgr nach der Reduktion ebenso verdichtet wie labormässig hergestellte Kontakte mit 5 Kgr.

Zur Verminderung der  $CH_4$ -Bildung schlägt Heckel vor, anstelle der Karbonatfällung wieder die Hydroxydfällung mit KOH durchzuführen, die hinsichtlich der Vergasung immer günstigere Kontakte geliefert hat und früher zum Teil aus wirtschaftlichen Gründen aufgegeben wurde. Den Vorteil der karbonatgefällten Kontakte, grössere Aktivität bei tieferen Temperaturen, kann man vielleicht durch grössere Fe-Konzentration ausgleichen.

Roelen ist damit einverstanden und fasst zusammen:

1. Die Ergebnisse der Versuche in den kurzen 16 oder 42 Rohröfen sind nicht übertragbar auf Mannesmannrohröfen. Es ist daher notwendig, mehr MR-Öfen aufzustellen. Diese sollen im Gebläsehaus an der Stelle der früheren Methanisierungsapparatur-Aufstellung finden.
2. Für die nächste Entwicklung sollen ohne Rücksicht auf wirtschaftliche Gesichtspunkte mit KOH gefällte Kontakte hergestellt werden. Um den Anschluss an den Reichsamtversuchskontakt der ROH zu bekommen, wird ein Kontakt vereinbart mit der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 50 Kgr, gefüllt mit KOH, normale Auswaschung, Imprägnierung mit 3% KOH.

Von diesem Kontakt sollen zwei Ofenfüllungen für Lemke hergestellt werden, von denen eine 1 Stunde bei  $325^\circ$  reduziert werden soll, die zweite (nach Besprechung am 11.1.44) 24 Stunden bei  $400^\circ$ .

Anschliessend legt Roelen eine neuartige Berechnungsweise der zur Erfassung von Reinformethan in Endgasen mit solchen  $CH_4$ -Werten, bei denen eine C-Zahl gefunden wurde.

Hanisch wird von Roelen beauftragt, Vergleichsversuche zur Prüfung der Analysemethoden zur Bestimmung von  $CH_4$  und C-Zahl durchzuführen.

D. He

U. Druck. P.

31 Kator Chemie

Roelen

Hanisch

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit

*Dr. Herber*

Verfasser: Dr. Herbert und  
Dr. Roelen

Durchdruck an:

Dr. Herbert  
Prof. Martin  
Dir, Hagemann

in Holten am 5.1. 1944

Anwesend: die Herren:

Dr. Herbert	Lurgi
Dr. Roelen	RCH
Dr. Heckel	RCH
Dr. Lemke	RCH

*1926*

Zeichen:

Datum:

Abtg. FL Roe/Fu. 7.1.1944

Betrifft: Eisenkatalysatoren.

Zweck der Besprechung war die Einleitung gemeinsamer Massnahmen zur baldigen Durchführung von Grossversuchen mit neuen Eisenkatalysatoren.

1. Roelen schlug vor, sich zunächst über die Beurteilung der Versuchsergebnisse auszusprechen. Er erläuterte, dass die Kenntnis von Umsatz, Methanbildung und Aufarbeitungsverhältnis gestatte, ein Urteil über die Menge der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe zu bilden. Diese drei Werte sollen daher für den näherungsweisen Vergleich von Katalysatoren ausreichend sein. Zur Beurteilung des Syntheseverlaufs müssen jedoch ferner die flüssigen Produkte erfasst und untersucht werden. (Siedelage, Sättigungsgrad, Gehalt an Sauerstoffhaltigen).

Somit ist für die näherungsweise Betrachtung die aus den drei genannten Kennzahlen errechnete theoretische Ausbeute ausreichend, um die Leistungen bzw. Fehlleistungen der Synthese zu kennzeichnen.

Herbert stimmt diesen Ausführungen zu und betont lediglich, dass die Ermittlung von prozentualen Paraffingehalten, bezogen auf flüssige Produkte, zu Tragschlüssen führen kann, wenn die Vergleichskontakte hinsichtlich ihrer Gasolbildung stark verschieden sind. So ergab beispielsweise der I.G.-Kontakt bei den Reichsamtversuchen mit 45% eine relativ gute Paraffinausbeute, bezogen auf flüssige Produkte. Wegen der hohen Gasolbildung dieses Kontaktes liegt jedoch die wirkliche Paraffinbildung ausgedrückt in g je Norm Idealgas relativ niedrig.

Aus diesem Grunde wurde vereinbart, den Vergleich von Paraffinausbeuten in g je cbm auszudrücken, bezogen auf einen noch zu bestimmenden Umsatz.

2. Die Auswahl der angewendeten Katalysatoren ist abhängig von der Art der Aufgabenstellung. Diese wurde daher noch einmal genauer erläutert. Herbert machte darauf aufmerksam, dass im gegenwärtigen Zeitpunkt und unter Berücksichtigung aller tatsächlichen Umstände es sich lediglich darum handeln könne, die praktischen Erfordernisse der vorhandenen Synthesanlagen zu befriedigen. Dabei sei es aber so, dass mit Ausnahme von Schaffgotsch alle Werke, welche für Eisenkontakte in Frage kommen, in kurzer Zeit mit Kreislauf fahren würden. Bei Schaffgotsch dagegen käme nur ein kleiner Teil der vorhandenen Öfen zur Füllung mit Eisenkontakten in Frage, weil der grössere Teil die bekannten grossen Rohrdurchmesser besitze, und selbst für diesen kleinen Ofenanteil ist bei Schaffgotsch die Einrichtung dieses Kreislaufs im Bau. Unter diesen Umständen bestünde die praktische Aufgabe, zunächst in der Verwirklichung der Kreislaufsynthese mittels Eisenkontakt.

Darüber hinaus, betonte Herbert, würde das Reichsamt seine Zustimmung nicht dazu geben können, dass die Gesamtausbeute eines Werkes wesentlich absinke, sofern die praktische Möglichkeit bestünde, dies zu verhindern. Diese Möglichkeit besteht darin, in mit Kreislauf betriebenen Anlagen die gesamte erste Stufe, so lange der Kreislauf noch nicht eingerichtet ist, etwa zu dreiviertel mit Eisenkontakten zu betreiben. In diesen Anlagen könnte dann die Konvertierungsanlage ausgeschaltet werden. Die nachgeschalteten Stufen würden wie bisher mit Kobaltkontakten arbeiten. Eine solche Umstellung wird nach übereinstimmender Auffassung zu keiner Ausbeuteverminderung der Werke, dagegen zu einer Steigerung der Hartwachsproduktion führen, was für die einzelnen Werke einen wirtschaftlichen Anreiz zur Umstellung auf Eisenkontakte bietet. Würde man dagegen die Gesamtanlagen auf Eisenkontakte umstellen, so würde nach den bisherigen Versuchsergebnissen die Gesamtausbeute an flüssigen Produkten von ca. 160 auf 120 g abfallen (maximale theoretische Ausbeute, welche mit dem Rheinpreussen-Kontakt erreicht werden könnte, berechnet für 90% Umsatz, vorausgesetzt, dass der Rheinpreussen-Kontakt während der ganzen Laufzeit die Ergebnisse seiner Anfangszeiten beibehalten würde).

Die zusätzliche Kobaltersparnis bei Füllung der 2. und 3. Stufen mit Eisenkontakt ist aber so gering, dass das Reichsamt unmöglich einen Ausbeuteabfall von 40 g je NCBM Idealgas zulassen könnte. Auch die Synthesewerke würden sich aus wirtschaftlichen Gründen hiergegen sträuben. Es besteht daher Übereinstimmung, dass zunächst die Lösung angestrebt werden soll, dass die Versuche zur Verbesserung des Verhältnisses fortgesetzt werden mit dem Ziel, einmal eine völlige Umstellung der Mitteldruckwerke auf Eisenkontakte ohne Abfall der Gesamtausbeute zu ermöglichen. Um andersartigen Auffassungen und etwaigen Bestrebungen, die Entwicklungen in falsche Richtungen zu leiten, mit Sicherheit begegnen zu können, soll nach aussen hin herausgestellt werden, dass die Einführung des Eisenkontaktes nicht zu einer Ausbeuteverminderung führen darf, d.h. also, dass die Werke weiterhin 160 g je obm erzeugen müssen, und dass fernerhin durch die Einführung des Eisenkontaktes die Konvertierung eingespart wird. Das sind zwei Bedingungen, welche beispielsweise Rheinpreussen heute mit seinem Kontakt nicht gleichzeitig erfüllen kann.

3. Austausch von Probekatalysatoren.

Am Vortage war vereinbart worden, dass wir gegenseitig Eisenkatalysatoren austauschen, welche für den Betrieb mit Kreislauf in Frage kommen. Ruhrchemie wird zu diesem Zweck zur Verfügung stellen:

1. 2 l des Katalysators F 2093. Dieser Katalysator hat jetzt rund 3300 Betriebsstunden mit befriedigenden Ergebnissen erzielt (bei 220° Endtemperatur, rund 65% CO + H<sub>2</sub> Umsatz, Verbrauchsverhältnis ca. 1,1 H<sub>2</sub> : 1 CO, berechnete Ausbeute rund 100 g höherer Kohlenwasserstoffe als Methan je cbm).
2. Eisenkatalysator F 2188, welcher im Mannesmannrohröfen ähnliche Ergebnisse bei 205° bereits im geraden Durchgang brachte.

Lurgi wird zur Verfügung stellen:

1. 2 l eines Kontaktes, der etwa dem bei der Brabag eingesetzten Kontakt entspricht.
2. 2 l eines Kontaktes von ähnlicher Zusammensetzung, jedoch mit Soda gefällt.

Dieser Katalysator austausch soll möglichst bald erfolgen.

#### 4. Herstellbarkeit in unserer Katorfabrik.

Um zu entscheiden, ob die von Lurgi angewendeten Arbeitsverfahren in unserer Katorfabrik durchführbar sind, wurde die Katalysatorherstellung im einzelnen durchgesprochen. Das Ergebnis ist, dass mit Ausnahme der Fällung kieselgurfreier Kontakte mit Alkalihydroxyd alle Arbeitsgänge, welche die Lurgi bisher angewendet, voraussichtlich in unserer Katorfabrik ohne Schwierigkeit durchgeführt werden können.

Um die Schwierigkeiten, welche mit der Hydroxydfällung verknüpft sind zu vermeiden, will Lurgi jetzt die bereits früher von ihr mit gutem Erfolg angewendete Sodafällung näher heranziehen.

5. Bei der Aussprache über die Katalysatorherstellung stellte sich heraus, dass hinsichtlich der Vorbehandlung bei ROH noch Entwicklungsarbeiten im Gange sind, welche zur Zeit noch nicht genügend abgeschlossen und noch nicht angemeldet sind. Da diese Arbeiten für die Kreislaufkontakte jedoch nicht benötigt werden, wurde vereinbart, die Vorbehandlung von dem Erfahrungsaustausch einstweilen auszusetzen.
6. Die für die Kreislaufversuche in Aussicht genommenen Katalysatoren wurden zwecks Vergleich der Herstellungsarten im einzelnen besprochen.
  - a) ROH verwendet Katalysatoren, welche auf 100 Teile Eisen 2 - 5 Teile Kupfer, 5 - 20 Teile Kalk, 5 - 50 Teile Kieselgur enthalten und je nach den Umständen nachträglich mit Alkali imprägniert werden, z.B. mit 1 - 5% Kaliumhydroxyd. ROH hat alle Karbonate und Hydroxyde der Alkalien, sowie auch Gemischtedderselben als Fällungsmittel herangezogen und verwendet zur Zeit vorwiegend Soda, vor allem im Hinblick auf die großtechnische Anwendung (bessere Filtrierbarkeit, geringere Kosten). Das getrocknete Korn wird mit Wasserstoff in der üblichen Weise reduziert. Wichtig ist, dass ein Teil der angewendeten Kieselgur vor der Fällung zugegeben wird. Beispielsweise werden 10 - 20% in die kochende Sodatlösung gegeben, darin ein bis zwei Minuten gekocht. Dann wird die heisse Nitratlösung eingegossen bis zum pH-Wert 8 - 9. Der Rest der Kieselgur wird dann zugegeben.
  - b) Lurgi verwendet Katalysatoren von der durchschnittlichen Zusammensetzung 100 Fe, 5 - 10 Cu, 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9 K<sub>2</sub>O, 24 SiO<sub>2</sub>. Die kochende Lösung der Nitrate von Eisen, Kupfer und Aluminium wird in kochende Kallilauge oder neuerdings auch Soda bis zum pH-Wert 9 eingegossen. Der Schlamm wird anschließend auf einer Zentrifuge abgeschleudert. Hierauf wird Kaliwasserglas eingeknetet, worauf der Schlamm nochmals mit kochendem Wasser verrührt und ein zweites Mal abgeschleudert wird. Soweit kieselgurhaltige Kontakte hergestellt werden, wird die Kieselgur vor der Fällung 1,5 Minuten gekocht, wobei eine zusätzliche Wasserglasbildung einsetzt. Die Auswaschungsbedingungen und der Wasser-



glaszusatz werden so variiert, dass die oben angegebene Zusammensetzung des Kontaktes erreicht wird. Die Reduktion erfolgt bei 250 - 300° mit einer Wasserstoffmenge von 1 cbm je Liter Kontakt und Stunde über eine Zeitdauer von 40 Minuten. Es liegen auch günstige Erfahrungen vor mit der Verwendung von Atakalk als Fällungsmittel. Die Arbeiten zur Feststellung der optimalen Bedingungen sind noch im Gange. Lurgi hat neuere Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Vorbehandlung im Gange, über die eine Aussprache erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen soll.

Lurgi hat Eisenkontakte aus Chloridlösungen gefällt, die sich durch besonders geringe Methanbildung auszeichneten, bei denen aber bisher ein starker Paraffinabfall nicht verhindert werden konnte.

*Rohrer*

Oberhausen-Holten, den 17.11.1943.  
Abg. FL Roe/Fu.

*Druck. Fr.*

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Eisen-Synthese.

1.

Am 25.10.43 haben Schuff und Neweling die Anforderungen im einzelnen bekannt gegeben, welche der Eisenkatalysator beim Einsatz in die Mitteldruck-Synthese im grossen erfüllen soll. Diese Anforderungen lassen sich in zwei Gruppen teilen, nämlich

1. in die physikalischen Bedingungen der Synthese und der Gasanarbeitung, sowie
2. in die Wünsche hinsichtlich der Natur der gebildeten flüssigen Produkte:

Gruppe I: Betriebsbedingungen.

1. Temperatur unter  $225^{\circ}$ .
2. Umsatz von  $(CO+H_2)$  mindestens 60%.
3. Endgas:  $CO : H_2$  wie 1 : 1,8.
4. Kreislauf: 1 + 3, besser aber und möglichst ohne Kreislauf.

Gruppe II: Beschaffenheit der Produkte.

Fall A: Die Produkte sollen ebenso beschaffen sein, wie sie die Kobaltkreislauf-Synthese liefert, also:

— $200^{\circ}$	65%	mit 55 - 60% SPL
200 - $320^{\circ}$	20%	" > 40% "
> $320^{\circ}$	15%	

Fall B: Man erzeugt vorwiegend Paraffin und aus diesem die nötigen Olefine durch Krackung.

2.

- a) Die Prüfung der vorstehend beschriebenen, gestellten Anforderungen hat ergeben, dass mit den Bedingungen der Gruppe I der Ablauf der Synthese im wesentlichen bereits festgelegt ist. Insbesondere besteht für die Gasanarbeitung bei Einhaltung aller genannten Bedingungen nur eine einzige Möglichkeit. Der Beweis hierfür, sowie die Zahlenwerte, sind im einzelnen aus der Anlage zu entnehmen.
- b) Als einzige Freiheit, welche von den Betriebsbedingungen verbleibt, hat man die Wahl, mit oder ohne Kreislauf zu fahren. Wenn aber gleichzeitig verlangt wird, dass die benutzten Eisenkatalysatoren in der vorhandenen grosstechnischen Katorfabrik erzeugt werden sollen, so entfällt auch diese Freiheit. Mit den vorhandenen Einrichtungen kann die Katorfabrik lediglich eine einfache Wassaratoffreduktion durchführen. Derartige Katalysatoren haben bisher jedoch bei einfachem Durchgang nach nicht den gewünschten Umsatz bei den tiefen Temperaturen gebracht. Somit ist für den Fall der Anwendung sofort grosstechnisch herstellbarer Katalysatoren die Benutzung des Kreislaufs unumgänglich.

- c) Damit ist der gesamte Syntheseverlauf soweit festgelegt, dass hinsichtlich der Beschaffenheit der Produkte eine freie Wahl nach dem jetzigen Stand der Entwicklung nicht mehr möglich ist. Wenn alle vorgenannten Bedingungen erfüllt werden sollen, so muss man die Produkte hinnehmen, wie sie anfallen.

3.

- a) Die Frage, ob die Bedingungen der Gruppe I mit den heutigen Katalysatoren erfüllt werden können, kann ohne weiteres bejaht werden, auch mit Benutzung von grosstechnisch sofort herstellbaren Katalysatoren, und zwar bei Anwendung von Kreislauf. In diesem Fall ergibt die Synthese, soviel wir heute sehen, zwangsläufig vorwiegend Paraffin. Damit wäre der Fall B der Gruppe II verwirklicht.

Die genaue Verwirklichung der Bedingungen der Gruppe I, insbesondere hinsichtlich der Zusammensetzung des Endgases, ist noch nicht erfolgt, da die Aufgabenstellung bisher eine andere war. Die Züchtung eines dafür geeigneten Katalysators ist aber lediglich eine Frage der Zeit.

- b) Was die Verwirklichung des Falles A angeht, so ist diese Möglichkeit nach dem heutigen Stand durchaus ungewiss. Wir haben zwar im Laboratorium seit kurzem die Möglichkeit, durch Anwendung der Kohlenoxyd-Aktivierung den hohen geforderten Umsatz auch ohne gleichzeitige Erzeugung von vorwiegend Paraffin zu erzielen. Ob aber dann Siedelage und Sättigungsgrad weitgehend dem gewünschten Fall A entsprechen, kann zur Zeit noch nicht gesagt werden.

*Ree*

Ddr. s Hg.  
Schu.  
New.

Kennzeichnung des Syntheseverlaufs aus der Analyse des Ausgangsgases,  
dem (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz, sowie dem CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis im Endgas, bzw. dem  
Aufarbeitungsverhältnis.

1. Die nachstehenden Ausführungen behandeln die Aufgabe, wie zu verfahren ist, wenn man aus der Analyse des Ausgangsgases, dem (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz und dem CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis im Endgas die Gasaufarbeitung berechnen soll.

Das zahlenmässig durchgeführte Beispiel geht aus von Wassergas mit folgender Zusammensetzung:

CO	38%
H <sub>2</sub>	48%
Inerte	14%

100%

Der Umsatz soll 65% betragen. Im Endgas sollen CO und H<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 1,8 enthalten sein.

2. Berechnung der nicht umgesetzten CO/H<sub>2</sub>-Anteile.

a) Man ermittelt zunächst die Summe (CO+H<sub>2</sub>), welche nicht umgesetzt wurde, als Differenz der Summe von (CO+H<sub>2</sub>) im Ausgangsgas und dem prozentualen Anteil hiervon, welcher nach dem als bekannt gegebenen Umsatz verbraucht wurde.

Beispiel:

(CO+H<sub>2</sub>) = 38+48 = 86. Hiervon werden bei einem (CO+H<sub>2</sub>)-Umsatz von 65% verbraucht 56. Als Differenz verbleiben 86 - 56 = 30 Teile nicht umgesetzt.

b) Dann teilt man die nicht umgesetzten Teile auf in dem als bekannt gegebenen CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis, wie es im Endgas sein soll.

Beispiel:

In den oben verbliebenen 30 Teilen sollen CO und H<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 1,8 enthalten sein. Es sind demnach 10,7 Teile CO und 19,3 Teile H<sub>2</sub> nicht umgesetzt.

3. Berechnung der umgesetzten CO/H<sub>2</sub>-Anteile und des Verbrauchsverhältnisses.

a) Die umgesetzten Anteile ergeben sich als die Differenzen aus dem ursprünglich vorhandenen Mengen und den wie vorstehend ermittelten nicht umgesetzten Mengen.

Beispiel:

	CO	H <sub>2</sub>
Ursprünglich vorhanden:	38	48
nicht umgesetzt:	10,7	19,3
verbraucht:	27,3	28,7

b) Aus den so gewonnenen Zahlen lässt sich sogleich das Verbrauchsverhältnis errechnen. In obigem Beispiel beträgt es: CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,05.

Hiermit ist klar gestellt, dass mit den drei eingangs genannten Bedingungen das Verbrauchsverhältnis bereits festgelegt ist.

#### 4. Berücksichtigung der Methanbildung.

Weil die Bildung von Methan wesentlich mehr Wasserstoff verbraucht als die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe, so müssen von den verbrauchten Anteilen die zur Methanbildung benötigten Mengen gesondert berechnet und abgezogen werden.

An Kobaltkontakten erfolgt die Methanbildung nach  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , also mit dem Verbrauchsverhältnis 1 : 3.

Da bei Eisenkontakten die Verbrauchsverhältnisse meist bei 1 : 0,5 bis 1 : 1,2, im Mittel also ungefähr bei 1 : 1 liegen, und da die Methanbildung mengenmässig meist nicht bedeutend ist, so begeht man keinen grossen Fehler, wenn man der Einfachheit halber bei Eisenkontakten annimmt, dass die Methanbildung nach



verlaufe. Bei Eisenkontakten muss man also von den unter 3 a ermittelten, verbrauchten CO- und H<sub>2</sub>-Mengen die prozentualen Anteile, welche CO als CH<sub>4</sub> angeben, in der doppelten Höhe abziehen.

Beispiel:

Vom umgesetzten CO sollen 8% als CH<sub>4</sub> gefunden werden. Dann müssen je 16% CO und 16% H<sub>2</sub> für die Methanbildung abgezogen werden, also:

	CO	H <sub>2</sub>
insgesamt verbraucht	27,3	28,7
hiervon je 16% für Methanbildung	4,4	4,6
für höhere Kohlenwasserstoffe verbraucht:	22,9	24,1

#### 5. Allgemeine Ableitung für die Bildung von Kohlendioxyd und Wasser.

Für die Berechnung der Kontraktion, der vollständigen Analyse des Endgases, sowie der theoretischen Ausbeute muss bekannt sein, in welchem Umfange Kohlendioxyd oder Wasser gebildet werden. Es lässt sich zeigen, dass dies mittels einer allgemein gültigen Ableitung ermittelt werden kann.

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe kann näherungsweise als die Bildung von (CH<sub>x</sub>)<sub>x</sub> betrachtet werden und erfolgt dann nach allgemeiner Gleichung:



(2) Hieraus folgt:  $a = y + 2z$

(3)  $a = x + z$ , oder  $z = a - x$

(4)  $b = x + y$ , oder  $y = b - x$

Setzt man die Werte für y und z in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$a = b - x + 2(a - x)$$

Hieraus ergibt sich:

$$(5) \quad \boxed{x = \frac{1}{3}(a + b)}$$

Setzt man diesen Wert für x in Gleichung (4) ein, so erhält man für y:

$$y = b - \frac{a+b}{3} \text{ oder}$$

(6)

$$y = \frac{1}{3} (2b - a)$$

Setzt man den Wert für x in Gleichung (3) ein, so erhält man für z:

$$z = a - \frac{a+b}{3} \text{ oder}$$

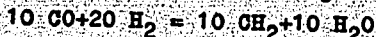
(7)

$$z = \frac{1}{3} (2a - b)$$

Mittels der drei Gleichungen (5), (6) und (7) lässt sich für jedes beliebige CO-H<sub>2</sub>-Gemisch ohne weiteres berechnen, in welchem Umfange neben (CH<sub>4</sub>) bei vollständiger Aufarbeitung Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden müssen, wenn kein CO oder H<sub>2</sub> übrig bleiben soll.

Beispiel:

a) 10 CO + 20 H<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O =  $\frac{40-10}{3} = 10$ ; CO<sub>2</sub> =  $\frac{20+20}{3} = 0$

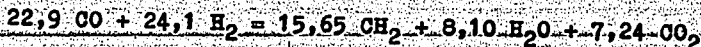


b) 20 CO + 10 H<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O =  $\frac{20-20}{3} = 0$ ; CO<sub>2</sub> =  $\frac{40-10}{3} = 10$ ;



c) 20 CO + 20 H<sub>2</sub> = 13,3 CH<sub>4</sub> + 6,7 H<sub>2</sub>O + 6,7 CO<sub>2</sub>.

d) In dem oben behandelten Zahlenbeispiel blieben für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe 22,9 Teile CO und 24,1 Teile H<sub>2</sub> übrig. Hieraus berechnet sich der Verbrauch wie folgt:



### 6. Berechnung der vollständigen Analyse des Endgases, der Kontraktion und der theoretischen Ausbeute.

a) Die in den Abschnitten 2 bis 5 ausgeführten Rechnungen haben alle Zahlen ergeben, welche für die Aufstellung der vollständigen Analyse des Endgases erforderlich sind.

Beispiel:

Aus den in 100 Teilen Ausgangsgas enthaltenen 38 Teile CO, 48 Teile H<sub>2</sub> und 14 Teilen Inertgas wurden erhalten:

Nicht umgesetztes CO	10,7 Teile	19,2 %
" " H <sub>2</sub>	19,3 "	34,6 %
eingebrachte Inertgase	14,0 "	25,1 %
gebildetes Methan	2,3 "	4,1 %
gebildetes Kohlendioxyd (Kohlenwasserstoff-Synthese)	7,2 "	12,9 %
gebildetes Kohlendioxyd (Methan-Synthese)	2,3 "	4,1 %
	<hr/>	
	55,8 Teile	100,0 %

- b) Aus vorstehendem ergibt sich, dass die Kontraktion in dem gewählten Beispiel  $100 - 55,8 = 44,2\%$  beträgt. CO und H<sub>2</sub> sind im Endgas mit  $19,2 : 34,6 = 1 : 1,8$  enthalten, also wie in der Aufgabenstellung verlangt wurde.
- c) Die theoretische Ausbeute ergibt sich aus der im Abschnitt 5 aufgestellten Gleichung. In dem gewählten Beispiel wurden aus 100 Raumteilen Ausgangsgas 15,65 Raumteile CH<sub>4</sub> gebildet, aus 1 cbm also 156,5 Liter = 6,99 Mole = 98 g.

#### 7. Festlegung des Syntheseverlaufs.

- a) Die vorstehenden Rechnungen zeigen, dass sich aus den drei Bedingungen:
- 1) Zusammensetzung des Ausgangsgases,
  - 2) Umsatz,
  - 3) CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis im Endgas,
- der Verlauf der Gasaufarbeitung, die Kontraktion und die Ausbeute vollständig und eindeutig berechnen lassen. Gleichseitig geht daraus hervor, dass mit den drei genannten Bedingungen, abgesehen von der Siedelage und dem Sättigungsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe, der Syntheseverlauf überhaupt im wesentlichen festgelegt ist. Lediglich in der Höhe der Methanbildung besteht theoretisch noch eine gewisse Freiheit.
- b) Von diesen Zusammenhängen kann man vorteilhaft Gebrauch machen, um mit möglichst wenig Zahlenwerten den Verlauf einer Synthese eindeutig zu kennzeichnen, z.B. bei Vergleichsversuchen.

Da die Zusammensetzung des Ausgangsgases in solchen Fällen bekannt und gleichbleibend ist, so kann sie wegfallen. Statt dessen gibt man den Umfang der Methanbildung an und nennt ferner statt des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses im Endgas zweckmäßiger das CO-H<sub>2</sub>-Aufarbeitungsverhältnis. Dann lässt sich der Syntheseverlauf mit nur drei Zahlenwerten eindeutig kennzeichnen:

- 1) U = CO+H<sub>2</sub>-Umsatz, in % vom vorhandenen (CO+H<sub>2</sub>),
- 2) M = gebildetes Methan, CO als CH<sub>4</sub> in % des ungesetzten CO,
- 3) X = Aufarbeitungsverhältnis, 1 CO : X H<sub>2</sub>.

Für diese drei Werte gibt es bei gegebenem Ausgangsgas jeweils nur eine, nicht mehrere Möglichkeiten der Gasaufarbeitung.

gez. Roelen

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

*Kreusch. G.*  
*R*

Über die Besprechung am Mittwoch, den 17.11.43.

Anwesend: die Herren

Dr. Hagemann  
Dr. Schuff  
Dr. Dahm  
Dr. Feisst  
Dr. Gehrke  
Dipl. Ing. Neweling  
Dr. Roelen  
Dr. Heckel.

Roelen verliest ein Schreiben an Martin, indem er dargelegt hat, dass bei der Festlegung der Eisensynthese auf einen bestimmten Umsatz (65%), eine bestimmte  $\text{CH}_4$ -Bildung (bis 8%) und ein bestimmtes  $\text{CO}/\text{H}_2$  Verhältnis im Endgas (1:1,8) die anfallenden Produkte zwangsläufig gegeben sind. Gegenwärtig entspricht den gestellten Anforderungen in dieser Hinsicht nur ein Kontakttyp, der mit Kreislauführung des Gases über 3 Monate hindurch bei 5%  $\text{CH}_4$ -Bildung einen durchschnittlichen Umsatz von 65% gegeben hat. Die anfallenden flüssigen Produkte bestanden zu über 75% aus weissem Paraffin, davon zwei Drittel Hartparaffin. Hagemann erklärt, dass das  $\text{CO}/\text{H}_2$  Verhältnis im Endgas nicht unbedingt festgelegt werden braucht, dagegen kann auf den Umsatz von 65% in Anbetracht der zur Verarbeitung kommenden Gasmengen nicht verzichtet werden. Eine Überschlagsrechnung von Hagemann und Schuff ergibt, dass bei Spaltung des mit dem vorgeschlagenen Kontakt erhaltenen Paraffins für die Oxosynthese mehr Olefine zur Verfügung stehen als bei der  $\text{CO}$ -Wassergas Kreislauf Synthese. Hagemann beauftragt abschliessend im Einzelnen

Schuff mit der genaueren Berechnung der aus dem Paraffin erhaltbaren Olefine;

Neweling mit der Überprüfung der Möglichkeit den Lamellenofen der Grossanlage durch einen Doppelrohrföfen zu ersetzen;

Gehrke mit der Herstellung von zunächst 500 L Kontakt 2093 als Grieselkorn unter Rückführung des Staubes, anschliessend Kontaktherstellung für den Grossföfen;

das F.L. mit der Prüfung des Kontaktes vor Einsatz in die D.V.A.;

Dahm mit der Erprobung des Kontaktes im 500 L Ofen bei möglichst betriebmässigen Bedingungen, besonders hinsichtlich Störungen und Wiederanfahrt.

*Kreusch. G.*



*(Druck)*

Niederschrift über die Besprechung am 25.10. in Holten.

Anwesend: Schuff, Neweling, Büchner, Heckel, Roelen

Es wurden die Anforderungen besprochen, welche an Eisenkatalysatoren zu stellen sind, die in die Mitteldruck-Synthese an Stelle des Kobaltkatalysators eingesetzt werden sollen. Schuff und Neweling fassten diese Anforderungen wie folgt zusammen:

1. Betriebsbedingungen:

Temperatur unter  $225^{\circ}$

(CO + H<sub>2</sub>)-Umsatz: 60% oder mehr

Anfahren: möglichst einfach (Einsatz reduzierter Katalysatoren)

Endgas: CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,8

Kreislauf: 1 + 3, besser aber ohne Kreislauf.

2. Beschaffenheit der Produkte:

Fall A: Man erhält sogleich Produkte, welche in den nachgeschalteten Betrieben ohne Änderung derselben verarbeitet werden können. Hierzu sind folgende Produkte erforderlich:

- $200^{\circ}$	65%	mit 55 - 60% SPL
200 - $320^{\circ}$	20%	" > 40% "
> $320^{\circ}$	15%	

Fall B: Man erzeugt vorwiegend Paraffin und aus diesem die nötigen Olefine durch Cracking, insbesondere die Olefine der Fraktion  $320 - 460^{\circ}$ .

Roelen erklärte, dass der Fall A darauf hinauslaufe, die Produkte der Kobaltkreislauf-Synthese unverändert nunmehr mittels Eisen zu erzeugen. Derartige Katalysatoren sind bisher jedoch noch nicht verwirklicht worden.

Es soll aus den vorhandenen Unterlagen ermittelt werden, ob bereits Anhaltspunkte über Synthesen, welche die obigen Bedingungen erfüllen, anzufinden vorliegen. Insbesondere soll festgestellt werden, ob das gewünschte Endgas erzeugt werden kann, sodass die Druckkonvertierung nicht gebaut zu werden braucht.

*Roe*

Ddr.: Hl.

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Verfasser: Dr. Heckel

Durchdruck an: Ma.  
Hg.  
Roe.

In Schwarzheide am 1.6. 1943

Anwesend: die Herren:

Dipl.-Ing. Kaaden  
Prof. Dr. Steinbrecher  
Dr. Sauter  
Dr. Weingärtner Brabag  
Dr. Kaupert  
Dr. Klein  
Dr. Meyer  
Gadenberger  
Dr. Wenzel I.G. Leuna  
Dr. Mauthner  
Dr. Scheuermann I.G. Ludw.  
Dr. Kolbel Rheinpr.  
Dr. Ruschenberg  
Dr. Herbert Lurgi  
Dr. Roelen RCH  
Dr. Heckel

740  
Zeichen: Datum:

Abtg. FL Hl/Fu. = 8.6.1943.

### Betrifft: Vereinbarung über Eisenkontaktpfprüfung.

Kaaden schlägt zunächst vor, für jedes Werk einen Vertreter zu bestimmen, der rasch zu benachrichtigen ist und beauftragt ist, für das betreffende Werk in der Sache der gemeinsamen/der Eisenkontakte Stellung zu nehmen. Für RCH wurde Roelen genannt.

Für Brabag schilderte zunächst Sauter die geplanten Öfen. Es handelt sich zunächst um fünf Öfen, die im geraden Durchgang gefahren werden sollen, jeder Ofen bestehend aus einem Rohr von 4/2 m Länge mit einem Fassungsvermögen von ca. 5 l Kontakt. Über die Frage Ölumlaufl oder Wasserumlaufl wird längere Zeit diskutiert. Schliesslich wird eine Einigung erzielt auf Wasserheizung ohne zwangsweise Führung.

An Hand der von der Brabag in ihrem Schreiben vom 17.5. zusammengestellten Materials, das für die Erstellung der fünf Öfen benötigt wird, erfolgt eine Verteilung des zu liefernden Materials auf die einzelnen Werke. RCH beteiligt sich an der Lieferung von Material nicht, da die eigenen Vorräte ausserordentlich knapp sind und jeder Zeit wieder mit neuen Störungen und weiterem Verbrauch der ohnehin knappen Vorräte gerechnet werden muss. Dagegen stellt Roelen in Aussicht, dass für die Wicklung der geplanten Öfen ab 15. Juni aus seiner Abteilung ein geeigneter Mann der Brabag für 2 - 3 Wochen zur Verfügung gestellt wird. Als endgültiger Termin für die Fertigstellung der Öfen wird der 1. August genannt.

Wenzel betont, dass von den Reichsstellen das erforderliche Kontingent für diese Versuche frei gegeben werden muss und die Werke nur auf diese Weise in der Lage sind, das Kontingent aus ihren eigenen Beständen zu bevorschussen. Wenzel will in diesem Sinne in Berlin die entsprechenden Verhandlungen führen.

Ausser den geplanten fünf Öfen für den geraden Durchgang sollen

gleichzeitig noch zwei weitere für den Kreislauf in Arbeit genommen werden. Man rechnet damit, dass diese Kreislaufversuche frühestens drei Wochen nach dem 1. August in Gang gebracht werden können.

Als Termin für die Anlieferung der zu prüfenden Kontakte schlägt Steinbrecher den 20. Juli vor, und zwar hält er eine Menge von etwa 12 l. für angebracht, um gegebenenfalls für unvorhergesehene Fälle eine Reserve zu haben. Herbert ist der Ansicht, dass es genügt, wenn jeder Versuchsteilnehmer seinen Kontakt zum Einfüllen selbst mitbringt. Für die Anfahrzeit wird von allen Werken die Anwesenheit eines Chemikers in Aussicht gestellt, für spätere Zeit die Mitarbeit eines Laboranten.

Über die Art und Weise, wie die Kontakte unter vergleichbaren Bedingungen gefahren werden sollten, konnte keine Einigung erzielt werden. Als gemeinsame Grundlage wurde zunächst nur angenommen die obere Temperaturbegrenzung mit  $225^{\circ}$ , Kontaktlaufzeit mit vier Monaten und die Gaszusammensetzung mit  $1,25 \text{ H}_2 : 1 \text{ CO}$ . Hinsichtlich der Beaufschlagung des Kontaktes konnte keine Einigung erzielt werden, da vor allen Dingen Rheinpreussen bemüht war, sich vollständig freie Hand zu wahren. Eine Einigung über die sen Punkt und überhaupt die Vergleichsmöglichkeit für die einzelnen Kontakte wurde daher auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Bezüglich der Versuchskontrolle wird allgemein das Vertrauen zum Ausdruck gebracht, dass diese von der Brabag in sachgemässer Weise durchgeführt wird. Über die Bestimmung der Olefine wird Roelen mit Sauter wegen der Auswahl und Anwendung geeigneter Untersuchungsmethoden noch Fühlung nehmen.

Eine Besichtigung der Versuchshalle während der Besprechung gab Gelegenheit, die gegenwärtig bei der Brabag im Betrieb befindlichen Versuchsofen und die Versuchsanordnung kennenzulernen. Als Hauptunterschied gegenüber der bei uns üblichen Versuchsanordnung fällt die Herausnahme der leichten Kohlenwasserstoffe durch Tiefkühlung anstelle von Aktivkohle auf. Hinsichtlich der Kondensation sind die bereits vorhandenen Öfen anscheinend nur auf geraden Durchgang zugeschnitten, so dass bei hohem Gasdurchgang eines Kreislaufs Schwierigkeiten zu erwarten wären. Für die neu geplanten Kreislauföfen sollen diese Punkte jedoch berücksichtigt werden.

Rac Nuhn

# BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT

WERK SCHWARZHEIDE

REPRÄSENTATION RUSSLAND  
HAMBURG/BERLIN

VERSENDER  
RUSSLAND 201 100

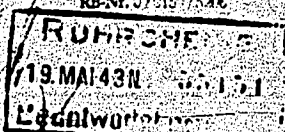
BEZUGSWERT  
BRAND SCHWARZHEIDE WERK

BRAUNKOHLE-BENZIN A.-G. WERK SCHWARZHEIDE

RB-Nr. 0/1917/1506

An die  
Ruhrochemie A.-G.

Oberhausen - Holten



SCHWARZHEIDE  
RUHRROCHEMIE

Unsere Zeichen: **FKU/Ltg/Stel.** Tag **17. Mai 1943/Ms.**

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

BETRIFFT:

Kontaktversuche.

Sie möglichst raschen Inangriffnahme der im Reichsanwalt am 7.5.43 beschlossenen Kleintechnischen Versuchs- mit 5 Eisenkontakten in unserer Versuchsanlage wurde versichert, am 18.5.43 eine weitere Besprechung der beteiligten Firmen in Schwarzheide über das für die Herichtung der Öfen erforderliche Material abhalten und gleichzeitig eine Besichtigung der Versuchsanlage durchzuführen.

Wie Ihnen durch Fernschreiben vom 13.5.43 bereits mitgeteilt wurde, mußte der Termin für diese Besprechung von 18.5.43 auf Dienstag, den 25.5.43, 10 Uhr vorverlegt, in unserer Werk Schwarzheide verlegt werden.

Für diese Besprechung und Besichtigung geben wir Ihnen nachfolgend eine Zusammenstellung des für die Herichtung von 5 gleichen Öfen für gerunden Gasrohrung und 2 Öfen für Kreislauf erforderlichen Materials mit der Bitte bekannt, schon vor der besichtigten Besprechung zu prüfen, was Sie uns von diesem Material zur Verfügung stellen können.

Für die 5 Öfen mit gerundem Gasrohrung ist folgendes Material erforderlich:

Gasrohr 1/2"	20 m
" 1"	30 "
schweißes Stahlrohr NW 60	40 "
Flansche 1/8", ID 40	20 Stück
" 1/8", ID 40	10 "
" 1/2", ID 10	10 "
" 3/4", ID 40	35 "
" 3/4", ID 10	20 "
" 1", ID 10	30 "
" NW 60, ID 10	5 "
" NW 50, ID 40	20 "
Stahlblech St 00.21, 1 mm	15 m <sup>2</sup>
" St 00.21, 8 mm	10 "
" St 00.21, 4 mm	5 "
Klingerversile NW 10, ID 40	5 Stück
" NW 15, ID 40	5 "
" NW 20, ID 40	5 "
" NW 20, ID 10	5 "
Schweißpumpen	5 "
Elektronenröhre 0,57 MW, 300 V, 1500 U/min	5 "

D.W.

VORSTAND DES AUFRICHTERBAUS: STAATSKONZERN WILHELM KIEFFLER  
VORSTAND:

GENERAL ALFRED VON VOLLAND-BOCKELMANN, DR. ERICH RÜTZIG, DR. ERNST BOCHSCHEWENDE, FRITZ KRANZFELD  
STELLV. MITGLIEDER DES VORSTANDES: DR. ERICH LINDENBERG, KURT FANKE, DR. ERICH WÖRNKE

Kontaktthermometer bis 250°	5 Stück
Schalterschütz (Dap)	5 "
Stromschalter, 10 Amp.	10 "
Heißdraht 0,6 mm, Ultrafil 10	500 m
Glimmer in beliebigem Stück	1000 g
Abbesteckrohr von 3-8 mm	40 kg
Kupfordraht 4 mm	100 m
Schaltendraht 1,5 mm Ø, isoliert	25 m
Isolierpapier 2 mm Dichtung	1 kg.

Hierzu ist zu bemerken, daß wir unter Heranziehung der vorhandenen Einrichtungen mit dem Bau der 5 mit Messensonden auszustattenden Öfen für die Versuche mit geradem Gasdurchgang bereits begonnen haben. Die benötigten Zahnradpumpen könnten eventuell in unseren Werkstätten hergestellt werden.

Für die Errichtung von 2 Öfen mit Radiallauf, die nach Fertigstellung der oben genannten 5 Öfen in Angriff genommen werden sollen, wird von dem aufgeführten Material noch als die Hälfte zusätzlich benötigt.

Die uns zur Verfügung stehenden Kompressoren reichen zur Durchführung der Versuche gerade aus. Es fehlt uns jedoch die für notwendig erachtete Reserve. Wir bitten Sie deshalb um Prüfung, ob uns aus Ihren Beständen noch zwei Kompressoren für je 10-20 m<sup>3</sup> Gasleistung pro Stunde, bei einem Enddruck von 25 atm im Dauerbetrieb, einschließlich der erforderlichen Motoren (500 Volt, Drehzahl 1000 U/min bei 3-5 kW) für die Verwechslung überlassen werden könnten.

Hoch Hitler!

BRANDBÜRO-HEINRICH ARBEITSGEMEINSCHAFT

*[Handwritten signature]*

*J. Ros*

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Aromaten im Eisenprodukt.

Wir haben gestern gefunden, dass in den mit einem vanadiumhaltigen Eisenkatalysator erhaltenen flüssigen Produkten wahrscheinlich nennenswerte Mengen Aromaten enthalten sind. Um mit diesem Überraschenden Befund keiner Täuschung zu unterliegen, habe ich zwar Feststellungen eingeleitet, ob etwa diese Aromaten nachträglich von aussen irrtümlich zugemischt wurden. Andererseits ist aber auch die direkte Aromatensynthese nicht durchaus unwahrscheinlich, wie folgende Überlegungen zeigen.

Wie erinnerlich haben Hanisch und ich bereits in KVI an Eisenkatalysatoren bei gewöhnlichem Druck Produkte gewinnen können, welche unzweifelhaft im wesentlichen aus Aromaten bestanden. Diese Versuche wollte ich vor kurzem wieder aufgreifen, und zwar bei erhöhtem Druck, weil ich mir hiervon Vorteile versprach. Diese inzwischen von Hanisch ausgeführten Versuche (bei 45 atü) haben uns nun allerdings zur Mitteldruck-Methanolsynthese geführt.

Als ich Sie bat, diejenigen Eisenkatalysatoren, welche bereits bei 10-20 atü stark sauerstoffhaltige Produkte bildeten, auch einmal bei höheren Drücken, z.B. 50 atü, zu prüfen, da war die Absicht hierbei, die Menge der sauerstoffhaltigen Anteile zu erhöhen. Das ist auch erreicht worden.

Gleichzeitig haben wir aber auch etwas anderes getan, ohne uns dessen bewusst zu werden. Wir haben nämlich erstmalig einen unserer neuen, hochaktiven Eisenkatalysatoren bei einem so hohen Druck (50 atü) geprüft. Es ist zwar denkbar, dass die besondere Zusammensetzung des Katalysators im Versuch 551, insbesondere die Anwesenheit des Vanadiums, die Aromatenbildung bewirkt hat. Es ist aber auch möglich, dass unsere hochaktiven Eisenfüllungskatalysatoren allgemein Aromaten bilden, wenn nur der Druck hoch genug und die Temperatur optimal gewählt werden!

Es wäre daher folgendes zu versuchen:

1. Wiederholung von 551, wie bereits besprochen.
2. Anwendung unserer beiden normalen P.- und TT.-Eisenkatalysatoren bei 50 atü.
3. Eisenkatalysatoren bei höheren Drücken als 50 atü, z.B. 150 atü.
4. Veränderung der Betriebstemperaturen bei 1. - 3. nach unten und nach oben.
5. Da die Aromatenbildung aus (OH), nicht aus (CH<sub>2</sub>) erfolgt, also weniger Wasserstoff verbraucht, so können die Katalysatoren bei gleicher Zusammensetzung des angebotenen Gases stärker alkalisiert werden.

Es wäre nun festzustellen, wie weit Alkalisierung die Aktivität, die Bildung der sauerstoffhaltigen und etwa auch die der aromatischen Produkte begünstigt, oder ob etwa weitgehende Alkalifreiheit geradezu eine Bedingung für die vorwiegende Bildung von Aromaten ist.

ges. Roelen

Ddr.: Hg.

Bü.

Hanisch

Durchschri.

den 3. März 1943

*Druck. Pz*

Herrn Prof. Dr. M a r t i n.

Betrifft: Alkohole in Eisenprodukte;  
zur Anfrage der MÖB vom 18.2.43.

Die Zahlen 5 %, bzw. 10 % stellen obere Grenzwerte dar, welche zu einem sehr frühen Stand für die damaligen Katalysatoren galten. Die heutigen Werte liegen bei etwa 3 - 5 % in beiden Fraktionen.

Die im Dieselöl befindlichen Alkohole sind nicht wasserlöslich. Lediglich von den im Benzin befindlichen Alkoholen könnte ein Teil beim Waschen herausgelöst werden.

Die wasserlöslichen, sowie zum kleinen Teil auch höhere Alkohole finden sich im Reaktionswasser sowie im Abtreibwasser der A-Kohlen. Ihre Menge ist in den 140 g nicht enthalten.

Eine Ausbeuteverminderung infolge nachträglichen Waschens von Benzin und Dieselöl ist daher in nennenswertem Umfang nicht zu erwarten.

*Roe*

Durchschrift

*Druck 9*

**Aktennotiz**

über die Besprechung mit Verfasser Heger am 5. 2. 43

Durchdruck an:

Hr. Heger

Hr. Heger

Hr. Heger

Hr. Heger

Hr. Heger

Anwesend:

Heger

Heger

Heger

Heger

5/0

Zeichen:  
Hr./Vg.

Datum:  
8. 2. 43

Betrifft: Fe-Kontakt

Heger berichtet über Fe-Kontakte spezieller Herstellung geeignet zum Betrieb bei niedrigen Temperaturen von 200 - 225°C und Gasdrücken von 15 atü, wobei in einem Falle 32 % CO-Umsatz bei 205°C, in einem anderen Falle 86 % CO-Umsatz bei 220°C erzielt wurde. Die Ausbeute war hierbei nicht hoch und betrug, bezogen auf 90 %igen Umsatz, 72 g flüss. PP. Alle diese Versuche wurden mit Wassergas im geraden Durchgang durchgeführt. Bei Kreislauf werden die Ergebnisse gemäß einem anderen Verbrauchsverhältnis besser sein. Vorerst ist die Richtung der Versuche zur Kontaktherstellung erkannt; die Versuche werden weiter durchgeführt, wobei für die Synthesbedingung entsprechend der Großanlage als obere Temperaturgrenze 225°C und als Höchst-Gasdruck 12 atü festgelegt wird.

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

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

b.w.



Altkennzitz

Auch das Dampfen von Salzsäure erfordert große Mengen an Energie, Wärmeaustauschern etc.

Es macht keinen Unterschied, bei Verwendung von Salzsäure Kühl-Schlangen in den Ofen hineinzulegen, die der Wärmeabfuhr unter Durchsatz von Wasser dienen sollen. Altkennzitz wird die Möglichkeit sein solches Aggregate in oder an den vorhandenen Ofen prüfen.

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

Datum 12.11.54

Ort Berlin



Befehl

Das folgende Schreiben ist ein Kopie des Originals. Es enthält die Besondere Anweisung, dass die in demselben bezeichneten Gegenstände nur für den persönlichen Gebrauch der in demselben bezeichneten Person zu verwenden sind. Es ist nicht gestattet, diese Gegenstände an Dritte weiterzugeben oder zu kopieren. Die in demselben bezeichneten Gegenstände sind Eigentum der in demselben bezeichneten Person und sind unter Beachtung der in demselben bezeichneten Bestimmungen zu behandeln.

M.H.

Oberhausen-Holtten, d. 1. 2. 1943  
Abtg. FL. Roe/Alb.

*Bruch*

Herrn Professor Martini.

Betr.: A R G E S O.

Wie ich den Mitteilungen von Herrn von Asboth entnehme, kann in Arezzo neuerdings ein kohlenoxydreiches Gas geliefert werden. Hierbei müssen wir darauf aufmerksam machen, dass die von uns gelieferten Eisenkontakte auf ein ganz bestimmtes Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis eingestellt sind. Dieses muss daher vorher festgelegt und später eingehalten werden. Wird die Gaszusammensetzung gegenüber dem Verbrauchsverhältnis des Katalysators geändert, so führt das zwangsläufig zu einer Ausbeuteverminderung. Bisher haben wir Eisenkontakte für Arezzo entwickelt, welche etwas mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd verbrauchen (ca. 1 CO : 1,25 H<sub>2</sub>). Wenn hiervon absiehend nun zu einem Gas mit geringem Kohlenoxydüberschuss übergegangen werden soll, so muss dies 1. für alle Teile verbindlich festgelegt werden und 2. uns so rechtzeitig bekannt gegeben werden, dass wir den entsprechenden Katalysator entwickeln und seine Herstellungsmethode der Katorfabrik bekannt geben können.

Die Anwendung eines kohlenoxydreichen Gases wird voraussichtlich den Olefingehalt und den Paraffinanteil erhöhen. Die Farbe des Paraffins wird wahrscheinlich nicht mehr rein weiss bleiben, sondern je nach dem Kohlenoxydüberschuss gelb bis braun werden können.

Es ist zu prüfen, ob unter diesen Umständen eine Änderung der Gaszusammensetzung für Arezzo von Vorteil sein wird. Falls wir experimentelle Unterlagen beibringen sollen, muss uns zuvor die neue Gaszusammensetzung bekannt gegeben werden.

Ddr.: von Asboth

*Roe*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

Oberhausen-Holtien, den 28.1.1943.  
Abtg. FL Ros/Fa.

Herrn Prof. Martin.

*Druckh. G.*

Betr.: Eisenkatalysatoren.

Beiliegend überreiche ich den gewünschten Entwurf zur Beantwortung der Fragen, welche der Gebechem. mit Schreiben vom 16.1.43 an uns gerichtet hat.

*R*

Eisenkatalysatoren für Kohlenwasserstoff-Synthese  
nach dem Stand vom Januar 1943.

**a) Eisenkontakte mit gleichen Eigenschaften wie Kobaltkontakte:**

Eisenkontakte mit gleichen Eigenschaften wie die Kobaltkontakte sind bisher weder bei uns noch an irgend einer anderen Stelle bekannt geworden. Die wesentlichsten Unterschiede liegen in der Richtung des Gasverbrauches, wobei Kobalt mehr Wasserstoff und Eisen mehr Kohlenoxyd verbraucht, sowie in der Temperaturlage, wobei Kobalt bei Temperaturen unter 200° und Eisen bei höheren Temperaturen arbeitet. Ausserdem ist es bisher nicht gelungen, Eisenkontakte zu entwickeln, welche bereits bei normalem Druck hinsichtlich der Syntheserichtung und des Umsatzes befriedigen. Alle Eisenkontakte werden daher zweckmässig bei Drücken von 10 - 20 at angewendet.

Für die Mitteldruck-Synthese stehen jedoch bereits eine ganze Anzahl von hochaktiven und sehr leistungsfähigen Eisenkontakten zur Verfügung. Sie unterscheiden sich sowohl hinsichtlich des benötigten Temperaturgebietes, als auch hinsichtlich der erforderlichen Gasszusammensetzung, sowie der gebildeten Produkte. Wir haben z.B. Eisenkontakte, welche bereits im Temperaturgebiet von 200 - 225° arbeiten und dabei vorwiegend Benzin und Schweröl liefern. Diese Produkte unterscheiden sich nicht sehr von den Produkten einer mit Wassergas gefahrenen Mitteldruck-Synthese bei Anwendung von Kobaltkatalysatoren.

Andere Eisenkatalysatoren arbeiten bei Temperaturen von 225 - 250° und liefern dabei maximale Mengen Paraffin oder auch Benzin, je nach Zusammensetzung und Herstellung des Katalysators, sowie in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen.

**b) Bestandteile ausser Eisen.**

Die von Ruhrchemie entwickelten Eisenkontakte werden durch Fällung auf Kieselgur hergestellt und enthalten ausser Eisen geringe Mengen Kupfer und Kalk.

**c) Zusammensetzung und Rohstoffe.**

Wie unter 1 a) bereits ausgeführt, hat die Entwicklung auf dem Gebiete der Eisenkatalysatoren im Gegensatz zum Kobalt nicht zu einem einzigen optimalen Katalysatormischungs geführt, sondern zu einer Vielzahl von Katalysatoren mit wechselnden Zusammensetzungen je nach den Anforderungen an Gasart, Synthesbedingungen und Zusammensetzung der Produkte. Die mittlere Zusammensetzung liegt hierbei etwa in folgenden Grenzen:

*der RHM-Katalysator*

2	-	100	Fe
5	-	5	Cu
10	-	30	CaO
30	-	150	Kieselgur.

Die hieraus erkennbaren Änderungen der Zusammensetzung allein genügen jedoch nicht, um die gewünschte Syntheselenkung zu erreichen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist ferner die Art der Herstellung, hierbei insbesondere auch die verwendeten alkalischen Fällungsmittel. Als solche kommen infrage Soda, Pottasche, Natronlauge und Kalilauge.

Dementsprechend werden als Rohstoffe für die Herstellung folgende Stoffe benötigt:

Durchschrift

Eisen als Metall oder Nitrat,  
Kupfer als Metall oder Nitrat,  
Kalk als Kalkstein oder Nitrat,  
Salpetersäure,  
alkalische Fällungsmittel wie oben genannten,  
Kieselgur.

d) Einrichtungen für die Herstellung.

Die Herstellung der RCH-Eisenfällungskatalysatoren verläuft im wesentlichen ebenso wie die der Kobaltkatalysatoren. Daher sind die vorhandenen Katorfabriken zur Herstellung der neuen Eisenkatalysatoren in der Lage, falls geringfügige Änderungen vorgenommen sind.

2. a) Ausmass der bisherigen Versuche.

Im Labormassstab sind bei RCH bisher mehr als 2000 Versuche ausgeführt worden. Die wichtigsten der für die grosstechnische Anwendung infrage kommenden Katalysatorarten sind auch bereits in zahlreichen Betriebsperioden in halbertechnischen Öfen erprobt worden.

b) Versuche in Betriebsöfen.

Wie bereits oben erläutert ist zu unterscheiden zwischen Eisenkatalysatoren, welche bei Temperaturen über 225° und solchen, welche oberhalb von 225° arbeiten. Diese Temperaturgrenze hat ihre Ursache in der Konstruktion der grosstechnischen Öfen.

Die vorhandenen Mitteldrucköfen lassen sich, wie dies bei RCH geschehen ist, durch verhältnismässig einfache Umbauten so verändern, dass sie bis 225° betrieben werden können. Dies ist einstweilen als die maximale Temperatur anzusehen für die vorhandenen Mitteldrucköfen. Für den Betrieb derjenigen Eisenkatalysatoren, welche höhere Temperaturen benötigen, also vorwiegend für die paraffinbildenden Eisenkatalysatoren, wurde bei RCH eine neue Ofenkonstruktion entwickelt, von welcher eine Einheit kurz vor der Inbetriebnahme steht. Die hierfür benötigte Katalysatormasse ist bereits hergestellt und in halbertechnischen Versuchen als voll aktiv erprobt. Bei RCH wird also binnen kurzem in einem besonderen Ofen von Betriebsgrösse die Paraffin-Synthese mit Eisenkatalysatoren in Gang gebracht werden.

Die Synthese mit Eisenkatalysatoren im Gebiet von 200 - 225° ist ebenfalls in Vorbereitung zum Einsatz im Grosbetrieb.

3. a) Zusammensetzung der Produkte.

Herrührend von der geringen Hydrierfähigkeit des Eisens gegenüber dem Kobalt sind die mit Eisenkatalysatoren erhaltenen Produkte selbst bei gleichem Ausgangsgas, z.B. Wassergas, stärker olefinisch als die mit Kobaltkatalysatoren erhaltenen Produkte. Dies ist der wesentlichste Unterschied gegenüber den Kobaltprodukten.

Die in dem Temperaturgebiet von 200 - 225° mit Eisenkatalysatoren erhaltenen Produkte können der Siedelage nach ziemlich genau dieselben Produkte liefern wie die Kobaltwassergas-Synthese bei Mitteldruck, wobei nur der Gehalt an Sauerstoffhaltigen eine geringfügige Erhöhung zeigt. Der Paraffingehalt ist ebenfalls nahezu der gleiche.

Im Temperaturgebiet oberhalb von 225° können erheblich höhere Paraffinmengen erzielt werden, nämlich als Durchschnitt über eine Betriebsdauer von vier Monaten 40% über 320° siedende Anteile.

Dieses Paraffin fällt vollkommen farblos an und besteht aus ungefähr gleichen Teilen Weich- und Hartparaffin.

b) Ausbeuten.

Die Gesamtausbeuten liegen ebenso hoch wie bei den Kobaltkontakten.

4.

Patentschutz. *weiter*

RCH hat zahlreiche Anmeldungen auf dem Gebiet der Herstellung von Eisenkatalysatoren getätigt. Patente sind jedoch bisher noch nicht erteilt worden.

Die besondere Lage auf dem Patentgebiet der Kohlenoxydhydrierung bringt es mit sich, dass ein spezieller Schutz für einen einzelnen Eisenkatalysator noch nicht erlangt werden konnte, daher sind unsere bisher nicht bekannt gemachten Betriebserfahrungen, welche für das technische Gelingen der Arbeitsweise unerlässlich sind, ebenso bedeutungsvoll wie die in den Patentanmeldungen niedergelegten Arbeitsweisen. Wenn also derartige Eisenkatalysatoren auch in anderen Katorfabriken hergestellt und in anderen Synthesewerken betrieben werden sollen, so müssen nicht nur unsere Anmeldungen sondern auch unsere Betriebserfahrungen zur Verfügung gestellt werden.

R

*Handwritten:* Herr Professor Martini  
*Handwritten:* 13/10

*Handwritten:* Druck 87  
VERWALTUNG I.  
2091  
Betr. DVA. Hr./Ng.

Betr.: Monatsbericht September 1942 der Druckversuchsanlage.

1. Olefinsynthese:

Die in Ofen 10 - 4 m Doppelrohröfen - durchgeführten Anfahrversuche mit Restgas KW im geraden Durchgang unter Normaldruck bei 70 % der Normalbelastung ergaben in beiden Fällen bei Umschalten auf den Wassergaskreislaufbetrieb unter Normalbelastung Kohlenstoffabscheidung. Solange unter 50 %iger Belastung bei Wassergaskreislaufbetrieb eine geringe Kontaktbeanspruchung vorlag, war das Ergebnis in beiden Fällen gut; sobald aber die Wassergasbelastung auf 1,00 heraufgesetzt wurde, zeigte der Ofen zunächst ein normales Verhalten, um dann aber plötzlich unter Kohlenstoffabscheidung "durchzugehen". Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Fahrweise mit Restgas KW im geraden Durchgang unter Normaldruck und die damit verbundene schwache Absättigung des Kontaktes mit Paraffin, die Ursache für das "Durchgehen" der Öfen bei Aufgeben von Wassergas ist.

Die Versuchsreihe der Olefinsynthese-Anfahrversuche wird fortgeführt.

2. Eisensynthese:

Ofen 15 - 4,5 m Doppelrohröfen - wurde im abgelaufenen Berichtmonat mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,5 bei normaler Belastung und unter einem Gasdruck von 20 atü betrieben. Der Ofen brachte in den ersten 45 Betr.-Tagen bei einem  $CO+H_2$ -Umsatz von 70,6 % eine Ausbeute an flüss. Produkten von

114 g/Nm<sup>3</sup> Nutzas (CO+H<sub>2</sub>),  
hinzu kommen rd. 10 g Gasol,  
sodaß die Gesamtausbeute 124 g/Nm<sup>3</sup> Nutzas (CO+H<sub>2</sub>)  
beträgt.

Ein kurzer Vergleich dieser Daten mit dem Ergebnis aus den ersten 60 Betr.-Tagen von Ofen 14a, 3. Füllg. - 4,5 m Lamellenofen - ,

CO + H<sub>2</sub>-Umsatz 72,2 % ,  
Ausbeute einschl. Gasol 130 g/Nm<sup>3</sup> Nutzas,  
läßt erkennen, daß der in Ofen 15 eingesetzte Eisenkontakt, jedenfalls in den ersten 45 Betr.-Tagen, eine nicht so gute Ausbeute erbrachte, wie der s. Zt. in Ofen 14a eingesetzte Eisenkontakt über 60 Betr.-Tage.

Überdies zeigt der in Ofen 15 eingesetzte Eisenkontakt gegenüber den früher bei uns erprobten paraffinbildenden Eisenkontakten ein grundsätzlich anderes Verhalten:

Während bisher von uns die konstante Temperatur gerade für den Eisenkontakt als besonderes Charakteristikum herausgestellt wurde, zeigt der in Ofen 15 eingesetzte Kontakt ein kobaltähnliches Verhalten, indem zur Aufrechterhaltung des Mindestumsatzes von 70 % eine stete Temperaturerhöhung notwendig ist. So lag z.B. die Temperatur

in den ersten 5 Betr.-Tagen	bei 225°C,
bis zum 13. Betr.-Tag	" 230°C,
" " 25. " "	" 235°C
" " 43. " "	" 240°C

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

Erfreulicherweise, auch wiederum für diesen Kontakt charakteristisch, fiel der Paraffingehalt gegenüber den Versuchen mit früheren Eisenkontakten wesentlich schwächer ab. So lag z.B. der Paraffingehalt oberhalb 320°C siedend am 40. Betr.-Tag noch bei 53 % vom Gesamtflüssigprodukt, während dieser beim früheren Eisenkontakt (Ofen 14a, 3. Füllg.) zur gleichen Zeit nur noch 42 % vom Gesamtflüssigprodukt betrug.

Seit einigen Tagen wird das benzinhaltige Endgas dieses Ofens als Sygas II über Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen -, der ebenfalls paraffinbildenden Eisenkontakt enthält, gefahren, wobei wir den Zweistufen-Betrieb in jeder Richtung näher untersuchen wollen.

Ddr.: Hg.,

A.



Obh.-Holten, den 19. Januar 1942.

Abt. DVA. Hr./Wg.-

*H. K. v. M. Rüdiger*  
*D. K.*  
Herrn Direktor Dr. H e g e m a n n.

Betr.: Paraffin bei der Eisensynthese.

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

Ofen 11, 7. Füllung.

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

Ofen 11, 9. Füllung.

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

Ofen 14a, 2. Füllung.

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

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

Ddr.: Ma.,

Hgw.

Durchschrif

Holten, den 22. Dezember 1941



*Durchsch*

DA 2/47

7.12.41

Herrn Prof. Dr. M a r t i n

Betr. Eisenkontakt Schwarzeide

Gelentlich meines Besuches bei Herrn Dr. Wagner in Carburol-Sachen habe ich mich auch mit ihm bzw. Herrn Dr. Meier über die Weiterentwicklung des Eisenkontaktes unterhalten. Die mir angegebenen Zahlen sind immerhin ausserordentlich interessant, sodass ich sie hier kurz festhalten möchte.

Es ist bekannt, dass Ruhland den Eisenkontakt sowohl auf Benzin als auch auf Paraffin hauptsächlich anwenden kann. Lediglich die Zuschläge zu dem Eisenkontakt sind andere. Die Herstellungskosten sind nach Ansicht von Ruhland grössenordnungsmässig wohl die gleichen wie bei Kobalt. Die Arbeitsbedingungen der Synthese sind folgende:

15 atm. Gasdruck,

max. Temperatur nach über 3 Monate Laufzeit 220°C.

Es wird ein Ideal-Gas, bestehend aus reinem CO und H<sub>2</sub> verarbeitet, d.h. ein praktisch inertfreies Gas und zwar in einem Verhältnis von 1:0.6-0.8 CO/H<sub>2</sub>.

Die Synthese wird einstufig in geradem Durchgang mit normaler Belastung gefahren.

Der Umsatz beträgt ca. 80 % des CO, die Vergasung etwa 5.6 %.

Der Anfall an Paraffin war im Durchschnitt der ganzen Laufzeit bisher etwa 70 % über 320° siedend; zurzeit beträgt der Anfall der über 320° Siedenden etwa 75 %.

Die Temperatur liegt noch unter 220° bei gleicher Aufarbeitung von 80 % des CO.

Ein Abfall der Aktivität des Kontaktes ist noch in keiner Weise festzustellen.

Von den über 320° Siedenden sind etwa 25 % Paraffin-gatsch von 320-450° siedend und etwa 75 % Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von etwa 105°C.

Durchschrift

Am interessantesten erscheint mir die ausserordentlich niedrige Temperatur bei einer relativ hohen Aufarbeitung des Nutzgases. Dies kann letztendlich nur auf das weitgehend inertfreie Synthesegas zurückzuführen. Es wäre daher sehr interessant festzustellen, wie gross der Einfluss des Inertgehaltes auf die notwendige Synthesetemperatur ist bei Einhaltung der gleichen Aufarbeitung des Nutzgases. Da andererseits der Paraffinanteil wesentlich abhängig ist von der Synthesetemperatur, würde bei Vorliegen klarer Erkenntnisse die Möglichkeit bestehen zu kalkulieren, wie weit es sich lohnt, ein Synthesegas von seinen Inerten zu befreien, da auf der anderen Seite die hochsiedenden Produkte evtl. einen höheren Wert darstellen als die niedrigsiedenden.

Das Problem der Befreiung des Synthesegases von Inerten scheint mir im Laufe der Entwicklung nicht mehr schwierig zu sein. Falls man grundsätzlich mit einer Drucksynthese arbeitet, dürfte die Abscheidung der Inerten - sowohl der Kohlensäure als auch gegebenenfalls des Stickstoffes - durch Zerlegung des Gases in einer Fränkl-Anlage möglich sein, ohne dass das Synthesegas hierdurch mehr belastet wird als normal. Bei dieser Arbeitsweise würde man natürlich auch die Grob- und Feinreinigung ersparen können, da in der Zerlegung der Schwefel restlos herausgenommen wird.

Ich habe diesen Punkt bereits früher einmal mit der Fa. Linde eingehend bearbeitet und bei meinem jetzigen Besuch das Problem wieder neu aufgenommen. Das besonders Vorteilhafte bei der Weiterverfolgung dieses Problems ist, dass man auf diese Weise in der Zerlegung mit Leichtigkeit ein CO-reicheres Gas herstellen kann, vorausgesetzt natürlich, dass man den freiwerdenden Wasserstoff später für die endgültige Aufarbeitung des Gases wieder restlos benötigt. Eine andere Möglichkeit, ein CO-reicheres Gas herzustellen und trotzdem später durch Tiefkühlung sowohl die Kohlensäure als auch den Schwefel etc. herauszunehmen, ist die, dass man den Wassergasgeneratoren während der Gaseperiode Sauerstoff zusetzt.

Die hierfür erforderlichen Sauerstoffmengen, um das umgekehrte Verhältnis von  $\text{CO:H}_2$ , wie es das normale Wassergas aufzeigt, zu erhalten, sind so gross, dass die dabei anfallenden Stickstoffmengen mehr als ausreichend sind, um die für die Fränkl-Anlage erforderliche Spülgasmenge zu decken. Eine ausreichende Spülgasmenge stand bisher nicht zur Verfügung, sodass man hätte Luft anwenden, was jedoch aus Sicherheitsgründen sowohl von Linde als auch von mir abgelehnt wurde.

Nachdem nunmehr grundsätzlich, wahrscheinlich wohl auch für die Zukunft, das kohlenoxydreichere Gas aus Koks durch Verwendung von reinem Sauerstoff gewonnen werden kann, kann damit auch das Problem der Gasserlegung bzw. der Gasreinigung durch Kälte wieder aufgenommen werden.

~~See~~ Alberts

Co. Hagemann  
Roelen

Durchschrift

Aktennotiz

*Druckerei*

Alberta

über die Herstellung der Internaltube mit  
Herrn J. & W. Franzmann D'Idon

Verfasser:

Durchdruck an:

- Herrn Prof. Dr. Martin
- Herrn Dr. Weiss
- Herrn Lager
- Herrn Dipl. Ing. Gerding
- Herrn Fehst
- Herrn Dr. Hoelen
- Herrn Dr. Schuff

12. Febr. 41

In \_\_\_\_\_ am \_\_\_\_\_ 19\_\_

Anwesend:

Zischen/Dr.

Datum: 2. 41

PROJEKTVEREINBARUNG

Betrifft:

Nach Rücksprache mit Herrn Obering. Jaan von Wankmann ist die Arbeitsgemeinschaft nun zu einem gewissen Abschluss bezüglich der in engere Wahl gezogenen 2 Konstruktionen des Ringkontaktovens gekommen. Seitens der Arbeitsgemeinschaft ist heute formell folgende Angelegenheit mitgeteilt worden:

- 1) Der Ofen stehender Bauart mit etwa 4 m Längsabmessung und 12,5 m Kontaktvolumen. Der Ofen wiegt etwa 65 t und würde, nach inflationären Richtpreisen gerechnet, etwa RM 85 000,- kosten, d.h. die reine Material kostet etwa RM 1500,-. Die Arbeitsgemeinschaft glaubt, diesen sehr hohen Sonderpreis mit den vielen Schwierigkeiten der verbindenden Arbeiten im Hinblick auf den Ofen und der schwierigen Montage des Ofens im Hinblick auf Räume, so kostet ein dieser Ofen der 2. Konstruktion RM 6700,- bestehend aus 5,25 t Ringgewicht *1/2 t Ringgewicht*
- 2) Der Ofen liegender Bauart mit einer Längsabmessung von nur etwa 1,7 m, jedoch als Doppelfuhr nach dem Verschieben aus Mittelstahl gebaut, wobei 71,5 m Kontaktvolumen haben. Das Gewicht dieses Ofens beträgt etwa 160 t, der Preis RM 184 000,-. Bei Ausführung der Bauweise als Vierfeld-Sauerstoffarm-reicht sich der Preis um etwa RM 10 000,-

Der Eisenpreis beträgt hiernach etwa RM 955.-/t,  
der Preis pro m<sup>3</sup> Kontaktvolumen " " 4900.-  
das Eisengewicht pro m<sup>3</sup> 5.05 t.

Es ist also festzustellen, dass gewichtsmäßig diese beiden Konstruktionen, bezogen auf den m<sup>3</sup> Ofenraum, nur einen Unterschied von etwa 4 % haben, dieser also praktisch vernachlässigt werden kann. Der gesamte Unterschied liegt also im Tonnenpreis und beträgt etwa 35 %.

Wir haben in der letzten Besprechung bereits über den Einfluss einer geringeren Kontaktfläche uns ausgiebig unterhalten und sind dabei zu dem Schluss gekommen, dass man ohne Versuche nicht ohne weiteres voraussagen kann, ob bei der Verringerung der Geschwindigkeit am Kontaktesen Änderungen in der Durchführung der Reaktion eintreten können. Da wir einen entsprechenden Versuchsofen zurzeit nicht haben, wäre es wünschenswert, auf die Konstruktion senkrechter Bauart mit etwa 4 m Lamellenblechhöhe übergeben zu können, auch hier vorausgesetzt, dass der in der Montage befindliche Versuchsofen die erwarteten Resultate ergibt.

Die bisherigen Versuche wurden grundsätzlich an Röhrenöfen gemacht mit einer Länge von ca. 4,5 m. Die Geschwindigkeiten in diesen Öfen betragen normalerweise im Betriebszustand etwa 4,8 cm/sek.; die Urden bei einem Kreislauf von 1,5, wie vorgesehen, dann etwa 19-20 cm/sek. betragen. Bei dieser Geschwindigkeit haben wir also im Versuchsbetrieb die Produkte erhalten, auf Basis derer die Produkte für die Eisenkontaktsynthese ausgearbeitet sind.

Bei der Konstruktion stehender Bauart, wie sie von mir vorgeschlagen wurde mit einer Lamellenblechhöhe von 4 m, ergibt sich eine Geschwindigkeit beim Kreislauf von 1,5 und den Betriebstemperaturen von etwa 17 cm/sek., also praktisch die gleiche Geschwindigkeit wie beim Röhrenofen. Es ist also nicht

zu erwarten, dass dieser Ofen sich grundsätzlich anders verhalten sollte, falls überhaupt die Geschwindigkeit am Kontakt eine ausschlaggebende Rolle spielen sollte.

Bei der Ofenkonstruktion liegender Bauart, also dem v/a Mittelstahl vorgeschlagenen Doppelofer, ergibt sich bei einem Kreislauf von 1+5 und der entsprechenden Betriebstemperatur eine Geschwindigkeit von nur etwa 7 cm, d.h. die Geschwindigkeit am Kontakt ist trotz vierfacher Gasmenge nur etwa 50 % höher als beim Drucköfenofer in geradem Durchgang bei normaler Belastung.

Bei der Übersetzung sowohl unserer Niederdruck- als auch der Drucköfen von halbertechnischen in den großtechnischen Maßstab, somit jeweils eine Erhöhung der Geschwindigkeit am Kontakt verbunden war, war bezüglich des Reaktionsverlaufes als auch der Zusammensetzung der Produkte praktisch kein Unterschied festzustellen. Man könnte also hieraus den Rückschluss ziehen, dass auch beim Kreislauf die Geschwindigkeit am Kontakt kein ausschlaggebender Faktor ist.

Andererseits muss natürlich berücksichtigt werden, dass bei diesen Übersetzungen die Geschwindigkeit nur um max. 80% erhöht wurde, dagegen beim Kreislauf um 400%. Rein gefühlsmäßig möchte ich sagen, dass die Anwendung einer Konstruktion mit relativ kleiner Gasgeschwindigkeit nurzeit ein solches Risiko darstellt, dass ich persönlich hierfür keine Verantwortung übernehmen würde. Demgegenüber steht natürlich die Verbilligung der Ofenkonstruktion von etwa 35%. Man muss natürlich berücksichtigen, dass bezüglich Platzbedarf und sonstigen Konstruktionsanforderungen die liegende Bauart größere Kosten erfordert als die stehende. Ich möchte diese mit etwa 10% des Ofenpreises veranschlagen, sodass noch ein Mehrpreis der stehenden Bauart von 25% verbleibt. Für die Manipulation der Entleerung und Füllung schätze ich eine weitere Vertenerung auf Seiten der liegenden Bauart, die - umgerechnet auf das Anlagekapital des Ofens - weiter 3% mindestens anmachen wird, sodass - rechnungs-mässig erfasst - ein Mehrpreis von etwa 20% für die Konstruktion senkrechter Bauart verbleibt.

Vom betriebstechnischen Standpunkt aus ist nach allen Richtungen hin die senkrechtstehende Bauart der liegenden vorzuziehen.

Um jedoch die Frage der Gasgeschwindigkeit nochmals zu prüfen, habe ich Herrn Jann vorgeschlagen, den bei uns befindlichen Lamellenrückofen viereckiger Bauart, 4 oder 4,5 m Höhe, der bisher an oberen Deckel nicht dicht zu bekommen war und deswegen ausser Betrieb ist, zu verkürzen auf die vorgesehene Lamellenhöhe von etwa 1,72 m und mit diesem dann in aller Kürze Versuche anzustellen. Da Hannemann die Zeichnung dieses Ofens hat, wird es sich sofort mit uns über die Verwendbarkeit des Ofens für den vorgesehenen Zweck in Verbindung setzen.





Rudolf-Werke AG  
Düsseldorf

1) Kc im 19. 9. 40.

4) Schenk im 18. 9. 40.

den 9. September 1940

Rec  
19. 9. 40.

V/Sche

3) Ablager. Druck-Synthese

Herrn Dr. R o e s l e n !

Betrifft : Eisenbenzin Versuch 328.

Sie übersandten mir am 2.8.1940 Benzin, Öl und Paraffin aus Versuch 328. Es handelt sich nach Angaben von Herrn Dr. Schenk um einen Eisenkontakt der auf Granosil aufgetragen ist. Die mir übersandten Mengen entsprachen direkt dem Anfallverhältnis und waren folgendermaßen vermischt.:

Benzin	684 g = 17,25 Gew. %
Kondensatöl	1695 g = 42,75 " %
Paraffin	1587 g = 40,0 " %

Die Aufteilung in Fraktionen hatte folgendes Ergebnis.:

Benzin - 200°	38,3 Gew. %
Dieselöl 200/320°	31,4 " %
Paraffin oberh. 320°	30,3 " %

Zur Vermeidung von destillativer Spaltung wurde die Dieselölfraction oberhalb 250° in Vakuum abdestilliert.

Die Untersuchung des Gesamtbenzins und der Dieselölfraction ist in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Auffällig ist am Benzin die hohe Oktanzahl, die etwa 10 - 12 Punkte höher liegt, als bei einem Eisenbenzin normaler Herstellung mit gleichem Olefingehalt. Es müßte demnach durch den Zusatz des Granosils bereits in der Synthese eine Veränderung der Olefine zu höher klopfesten Produkten eingetreten sein.

Zur etwas genaueren Charakterisierung des Benzins habe ich noch eine Feinfraktionierung bis 200° durchführen lassen, und die C-Fractionen auf Jodzahl, Spez.Gew. und Olefingehalte untersuchen lassen. In Figur 1 ist der Verlauf der Feinfraktionierung dargestellt; während bei C<sub>5</sub> + C<sub>6</sub> noch die geradkettigen KW-Stoffe vorherrschen, erscheinen von C<sub>7</sub> ab in zunehmender Menge verzweigte Produkte, die sich durch Verwischung des von unserem normalen Primärprodukt her bekannten stufenförmigen Aufbaus der Destillatkurve kenntlich machen. Auch der Unterschied im Siedeverlauf gegenüber normalem Eisenbenzin gleichen Olefingehalts, läßt deutlich die stärkere Verzweigung des über Granosil hergestellten Benzins

*Ruhibonnen Aktiengesellschaft*  
*Eberhausen-Holzm*

- 2 -

erkennen.

Es wäre recht interessant noch weitere Produkte dieser  
Herstellungsart zu untersuchen.

Ddr. Prof. Martin  
Dir. Dr. Hagemann  
Dr. Schenk

*Kun*

Datum \_\_\_\_\_

Erzeugnis: Versuch 328

Anlage \_\_\_\_\_

Frakt. = 200<sup>o</sup>

Weg. Nr. \_\_\_\_\_

Farbe: 1,881 wasserhell

Siedeverhalten (A. S. T. M.)  
(Engl. Ubbelohde)

Geruch: \_\_\_\_\_

Beginn 41 °C — 200 52,0 % 59 59 °C

Spez. Gew.: 0,712/15<sup>o</sup>

— 30° % — 210° % 15% 74 °C

Olafine: 67,0 %

— 40° % — 220° % 25% 90 °C

Anilinpunkt (Orig): 50,0 °C

— 50° 1,0 % — 230° % 35% 104 °C

Jodzahl: 190

— 60° 5,5 % — 240° % 45% 119 °C

Abblasetest: \_\_\_\_\_

— 70° 12,0 % — 250° % 55% 136 °C

Bombentest bei: \_\_\_\_\_ °C

— 80° 18,0 % — 260° % 65% 148 °C

Induktionszeit: \_\_\_\_\_

— 90° 25,0 % — 270° % 75% 161 °C

Abblasetest: \_\_\_\_\_

— 100° 32,5 % — 280° % 85% 176 °C

Neutralisationszahl: 0,184 mg KOH/g

— 110° 40,0 % — 290° % 95% 200 °C

Trübungspunkt: \_\_\_\_\_

— 120° 45,5 % — 300° % K.Z. = 126,7

Ausflockungspunkt: \_\_\_\_\_

— 130° 51,0 % — 310° %

Stockpunkt: \_\_\_\_\_

— 140° 58,5 % — 320° %

Dampfdruck: 0,50 kg/cm<sup>2</sup>

— 150° 67,5 % — 330° %

Oktanzahl: 72,2 (OFR)

— 160° 74,5 % — 340° %

— 170° 81,0 % — 350° %

Bemerkungen: \_\_\_\_\_

— 180° 88,0 % — 360° %

Heißzahl: 1,4089/20<sup>o</sup>

— 190° 92,5 %

0,2 am T.G. Motor am 23.8.40

wiederholt = 70,5

207 °C 96,0 %

Nachlauf: 0,5 % °C %

Rückstand: 2,0 % °C %

Dest. Verlust: 1,5 % °C %

Betriebslaboratorium, den \_\_\_\_\_

19 \_\_\_\_\_

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft      Tabelle 2  
 Oberhausen-Hohen

Datum \_\_\_\_\_

Erzeugnis:      Versuch 328

Anlage: \_\_\_\_\_

Frakt.: 200-320<sup>o</sup>C

Wag. N: \_\_\_\_\_

		Siedeverhalten (A.S.T.M.) (Engl.-Ubbelohde)	
Farbe:	gelblich	Beginn:	215 °C
Geruch:			200 °C
Spez. Gew.:	0,781/15 <sup>o</sup>		225 °C
Olefin:	55,0 %		230 °C
Anilinpunkt (Orig.):			235 °C
Jodzahl:	89,5		239 °C
Abblasezeit:			245 °C
Bombentest bei:			252 °C
Induktionszeit:			260 °C
Abblasezeit:			270 °C
Neutralisationszahl:	0,141 mg KOH/g		282 °C
Trübungspunkt:			290 °C
Ausflockungspunkt:	-1,080		300 °C
Stockpunkt:	-20,5 °C		310 °C
Dampfdruck:			320 °C
Oktanzahl:			330 °C
			340 °C
			350 °C
Bemerkungen:			360 °C
			370 °C
Geranz:	59,0		380 °C
Flammpunkt (P.M.):	+82,0 °C		390 °C
			400 °C
			410 °C
			420 °C
			430 °C
			440 °C
			450 °C
			460 °C
			470 °C
			480 °C
			490 °C
			500 °C
			510 °C
			520 °C
			530 °C
			540 °C
			550 °C
			560 °C
			570 °C
			580 °C
			590 °C
			600 °C
			610 °C
			620 °C
			630 °C
			640 °C
			650 °C
			660 °C
			670 °C
			680 °C
			690 °C
			700 °C
			710 °C
			720 °C
			730 °C
			740 °C
			750 °C
			760 °C
			770 °C
			780 °C
			790 °C
			800 °C
			810 °C
			820 °C
			830 °C
			840 °C
			850 °C
			860 °C
			870 °C
			880 °C
			890 °C
			900 °C
			910 °C
			920 °C
			930 °C
			940 °C
			950 °C
			960 °C
			970 °C
			980 °C
			990 °C
			1000 °C
			1010 °C
			1020 °C
			1030 °C
			1040 °C
			1050 °C
			1060 °C
			1070 °C
			1080 °C
			1090 °C
			1100 °C
			1110 °C
			1120 °C
			1130 °C
			1140 °C
			1150 °C
			1160 °C
			1170 °C
			1180 °C
			1190 °C
			1200 °C
			1210 °C
			1220 °C
			1230 °C
			1240 °C
			1250 °C
			1260 °C
			1270 °C
			1280 °C
			1290 °C
			1300 °C
			1310 °C
			1320 °C
			1330 °C
			1340 °C
			1350 °C
			1360 °C
			1370 °C
			1380 °C
			1390 °C
			1400 °C
			1410 °C
			1420 °C
			1430 °C
			1440 °C
			1450 °C
			1460 °C
			1470 °C
			1480 °C
			1490 °C
			1500 °C
			1510 °C
			1520 °C
			1530 °C
			1540 °C
			1550 °C
			1560 °C
			1570 °C
			1580 °C
			1590 °C
			1600 °C
			1610 °C
			1620 °C
			1630 °C
			1640 °C
			1650 °C
			1660 °C
			1670 °C
			1680 °C
			1690 °C
			1700 °C
			1710 °C
			1720 °C
			1730 °C
			1740 °C
			1750 °C
			1760 °C
			1770 °C
			1780 °C
			1790 °C
			1800 °C
			1810 °C
			1820 °C
			1830 °C
			1840 °C
			1850 °C
			1860 °C
			1870 °C
			1880 °C
			1890 °C
			1900 °C
			1910 °C
			1920 °C
			1930 °C
			1940 °C
			1950 °C
			1960 °C
			1970 °C
			1980 °C
			1990 °C
			2000 °C
			2010 °C
			2020 °C
			2030 °C
			2040 °C
			2050 °C
			2060 °C
			2070 °C
			2080 °C
			2090 °C
			2100 °C
			2110 °C
			2120 °C
			2130 °C
			2140 °C
			2150 °C
			2160 °C
			2170 °C
			2180 °C
			2190 °C
			2200 °C
			2210 °C
			2220 °C
			2230 °C
			2240 °C
			2250 °C
			2260 °C
			2270 °C
			2280 °C
			2290 °C
			2300 °C
			2310 °C
			2320 °C
			2330 °C
			2340 °C
			2350 °C
			2360 °C
			2370 °C
			2380 °C
			2390 °C
			2400 °C
			2410 °C
			2420 °C
			2430 °C
			2440 °C
			2450 °C
			2460 °C
			2470 °C
			2480 °C
			2490 °C
			2500 °C
			2510 °C
			2520 °C
			2530 °C
			2540 °C
			2550 °C
			2560 °C
			2570 °C
			2580 °C
			2590 °C
			2600 °C
			2610 °C
			2620 °C
			2630 °C
			2640 °C
			2650 °C
			2660 °C
			2670 °C
			2680 °C
			2690 °C
			2700 °C
			2710 °C
			2720 °C
			2730 °C
			2740 °C
			2750 °C
			2760 °C
			2770 °C
			2780 °C
			2790 °C
			2800 °C
			2810 °C
			2820 °C
			2830 °C
			2840 °C
			2850 °C
			2860 °C
			2870 °C
			2880 °C
			2890 °C
			2900 °C
			2910 °C
			2920 °C
			2930 °C
			2940 °C
			2950 °C
			2960 °C
			2970 °C
			2980 °C
			2990 °C
			3000 °C
			3010 °C
			3020 °C
			3030 °C
			3040 °C
			3050 °C
			3060 °C
			3070 °C
			3080 °C
			3090 °C
			3100 °C
			3110 °C
			3120 °C
			3130 °C
			3140 °C
			3150 °C
			3160 °C
			3170 °C
			3180 °C
			3190 °C
			3200 °C
			3210 °C
			3220 °C
			3230 °C
			3240 °C
			3250 °C
			3260 °C
			3270 °C
			3280 °C
			3290 °C
			3300 °C
			3310 °C
			3320 °C
			3330 °C
			3340 °C
			3350 °C
			3360 °C
			3370 °C
			3380 °C
			3390 °C
			3400 °C
			3410 °C
			3420 °C
			3430 °C
			3440 °C
			3450 °C
			3460 °C
			3470 °C
			3480 °C
			3490 °C
			3500 °C
			3510 °C
			3520 °C
			3530 °C
			3540 °C
			3550 °C
			3560 °C
			3570 °C
			3580 °C
			3590 °C
			3600 °C
			3610 °C
			3620 °C
			3630 °C
			3640 °C
			3650 °C
			3660 °C
			3670 °C
			3680 °C

Versuch 328.

Feinfraktionierung des Benzins.

Angewandte Menge = 141,69 g = 200 cm<sup>3</sup>

Gefunden :

C-Bereich	Siedeschnitt	D15	Jodzahl	Olefine		
C <sub>4</sub>	-	-	-	62,4	3,4	Gew. %
C <sub>5</sub>	+3-52°	0,646	223,8	66,0	10,2	" %
C <sub>6</sub>	52-82°	0,684	211,6	62,5	12,3	" %
C <sub>7</sub>	82-110°	0,709	198,9	63,5	15,9	" %
C <sub>8</sub>	110-136°	0,726	184,2	65,0	14,9	" %
C <sub>9</sub>	136-160°	0,742	164,0	65,0	17,0	" %
C <sub>10</sub>	160-180°	0,751	143,8	64,5	13,7	" %
C <sub>11</sub>	180-190°	0,761	127,2	63,0	5,7	" %
	(-190° 4°C)					
Rückstand					2,5	" %
Verlust					4,4	" %

### Versuch 325

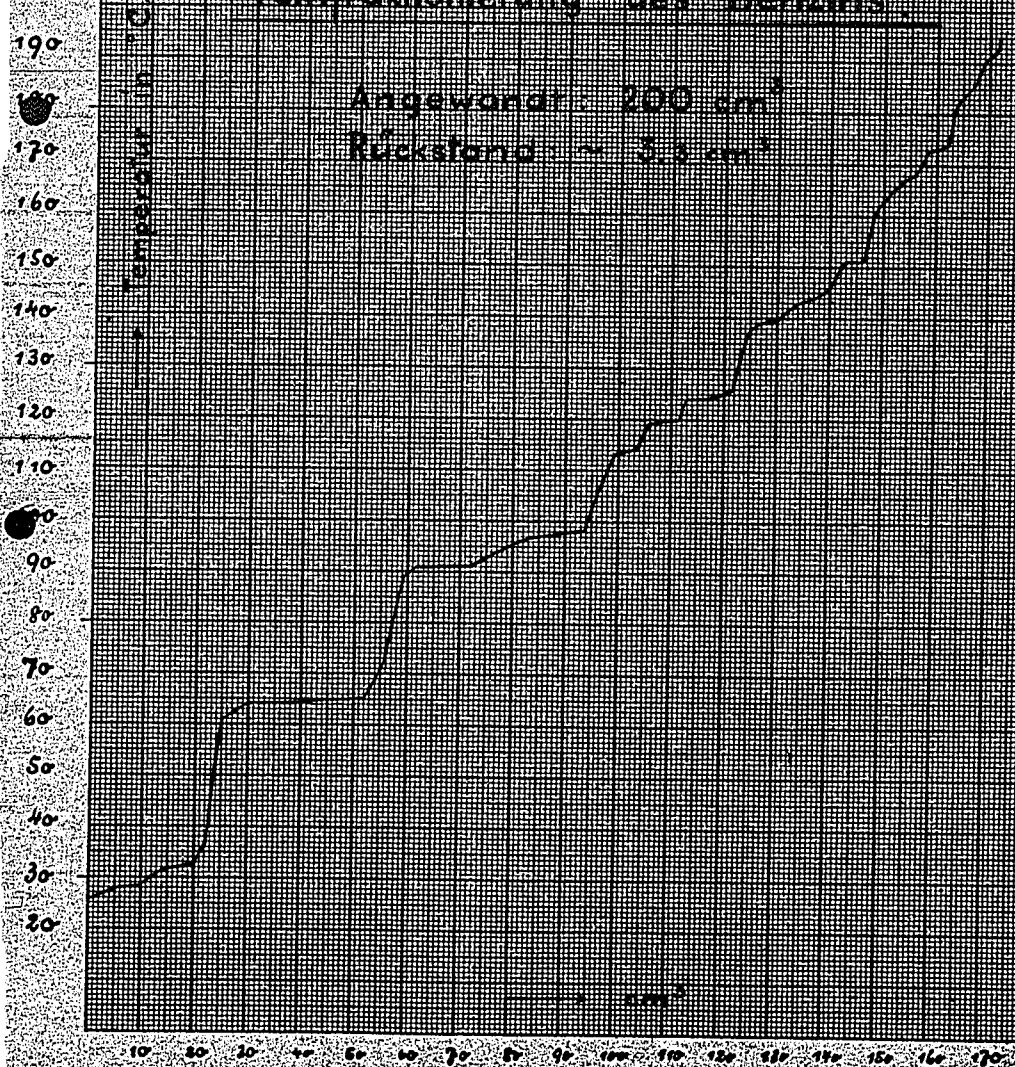
(Dr. Schenk)

27 August 1907

### Feinfraktionierung des Benzins

Angewandt: 200 cm<sup>3</sup>

Rückstand: ~ 3.5 cm<sup>3</sup>



*Druck G*

Herrn Prof. M a r t i n .

BaSR: Anwendung von NaK: zur Schmelze von 26.0.

1.) Wir haben die Aktennotiz von Wilke vom 22.5. dieses Jahres über Synthese mit Eigenkontakten Projekt Falkenau durchgesehen und festgestellt, dass die darin enthaltenen Angaben mit den von uns damals gemachten übereinstimmen mit Ausnahme der nachfolgend in einzelnen aufgeführten Abweichungen.

2.) In Seite 1 : Die in Iltahendorf vorhandenen Einrichtungen dürften vollständig sein für die Fällung mittels Kalilauge. Auf diesen Fall beziehen sich auch <sup>dje</sup> auf Seite 3 benannten Kosten. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Katalysatorkosten gesenkt werden könnten, wenn zusätzliche Einrichtungen für die Imprägnierung geschaffen würden, sodass die Fällung mit Natronlauge statt Kalilauge ausgeführt werden kann.

Über die Regenerierung mit Wasserstoff liegen inzwischen einige Erfahrungen vor, jedoch waren alle Versuche ohne Erfolg. Die Stellungnahme in der Aktennotiz bleibt daher richtig.

Zu Seite 2 : Die Temperaturgrenzen im Kühlmittel der Kontaktöfen werden von Wilke mit 200 - 230° angegeben. Dies erscheint völlig ungenügend und muss mindestens auf 200 - 250° erweitert werden. Beispielsweise erfordern Kontakte, welche mit Natronlauge gefüllt sind, schon gleich zu Betriebsbeginn 230° selbst in Labortöfen.

Zu Seite 3 : Ob mit zunehmender Ofengröße immer eine Verschiebung der Siedelage zu leichteren Produkten hin eintreten muss, erscheint uns nach den inzwischen gewonnenen Ergebnissen mit unserem neuen 50 l Ofen fraglich. Bei diesem Ofen konnten wir eine solche Verschiebung bisher nicht feststellen. Richtig erscheint es uns, diesen Einfluss in der Rohrweite bzw. in dem Lamellenabstand zu suchen.

Zu Seite 3/4 : Das Mengenverhältnis von Benzol zu Öl wird mit 20% zu 30% angegeben. Es dürfte aber nach zahlreichen Versuchen bis zum umgekehrten Verhältnis variabel sein.

In Heite 4 - Die Paraffinanteilung wird mit 50% Weichparaffin zu 50% Hartparaffin angegeben. Wir haben damals ja doch einen geringeren Gehalt an Weichparaffin angegeben und meistens ein Verhältnis von 33 zu 66 erhalten. Allgemein überwiegt das Hartparaffin sobald der Gesamtparaffinanteil hoch ist.

Wir haben heute Herr Dr. Velds 2 kg Gesamtprodukt aus Kreislauf-Synthese mit Fällungskontakten übersittelt zur Durchführung der noch fehlenden Untersuchungen.

*Pell*



*Yuck, G.*

**Aktennotiz**

über die Besprechung mit

**der Erbag**

In Schwarzhöhe am 26.8. 1940

Anwesend: die Herrrn

- Dr. Wagner Erbag
- Prof. Steubacher "
- Dr. Heier "
- Dr. Sauter "
- Dr. Roelen ROH

401

Verfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an:

Nr.  
Hg.

Zeichen: Datum:

Abb. 78 Roelen/Dr. - 28.8.1940.

Betrifft: Eisencatalysatoren.

Zweck der Aussprache war eine Vörlungnahme über die Mitteilungen, welche Erbag und ROH auf der demnächst stattfindenden Arbeitstagung über Eisencatalysatoren machen werden. Beide Seiten waren einig darüber, dass knaierfcl Eisencatalysatoren über die Katalysatorherstellung mitgeteilt werden. Es wurde lediglich festgesetzt, dass an beiden Stellen Füllungskatalysatoren hergestellt und bewirkt werden. Heier deutete an, dass besonders die trägerfreien Katalysatoren gute Ergebnisse gebracht hätten.

Roelen gab bekannt, dass man in Holten erreicht habe, mittels Eisencatalysatoren die Siedelage der Produkte willkürlich von vorwiegend Gasol oder Benzol bis vorwiegend Paraffin zu verschieben. Als Höchstausbeute seien rund 70 % Paraffinanteile erhalten worden. Als Gesamtausbeute sei in Holten einstufig in Labor bei über 150 g erreicht worden, während man als technisch gesichert 140 - 145 g je eine Idealgabe zweistufig betrachten könne.

Die gleichen Ergebnisse wurden von Erbag bestätigt, sodass in dieser Beziehung Übereinstimmung herrschte.

Sauter schlug vor, in einzelnen die Methanbildung, den Verflüchtigungsgrad zu diskutieren bzw. bekannt zu geben.

26.8.1940.

Realen lehnte dies ab und schlug vor, zunächst eine Kingung darüber zu erzielen, auf welche Weise der Verflüchtigungsgrad berechnet und Angaben hierüber gemacht werden sollen. Diese Kingung soll baldmöglichst brieflich erfolgen.

Realen gab weiter bekannt, dass es gelungen sei, durch Variation der Katalysatoren jedes gewünschte  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Aufarbeitungsverhältnis willkürlich zu erzeugen, insbesondere auch dasjenige des Wassergases, sodass ohne Korrektur der Gaszusammensetzung eine vollständige Gasumformung möglich sei. Hierin konnten die Herren der Erbag keine besonderen Erfahrungen bekannt geben.

Über die Lebensdauer gab Realen bekannt, dass als technisch gesichert drei Monate angesehen werden können, dass jedoch in Labor längere Laufzeiten erreicht werden seien. Hier berichtete, dass bei der Erbag ein Eisenkatalysator bereits seit acht Monaten in Betrieb sei. Näheres über Restaktivität und Ausbeuten wurde nicht besprochen. Dagegen wiesen die Herren der Erbag darauf hin, dass auch bei Verwendung von Eisenkatalysatoren vermutlich eine Feinstreinigung ihres Gases die Lebensdauer verlängern könne.

Übereinstimmung herrschte über die Beschaffenheit der flüssigen Produkte hinsichtlich der hohen Olefingehalte und der Anteile an Weich- und Hartparaffin. Es schien jedoch so, als ob die Erbag Schwierigkeiten hat, ein Paraffin von genügender Reinheit zu erzeugen; denn die Herren der Erbag konnten nicht bestätigen, dass sie wie wir farbloses Paraffin erhalten. (Dies wird verständlich durch die Verwendung von trägerlosen Katalysatoren).

Auch hinsichtlich der erzielten Aktivität, ausgedrückt durch die niedrigste Reaktions Temperatur konnten die Herren der Erbag gegenüber unseren Angaben (ab  $220^\circ$  aufwärts) keine Fortschritte bekannt geben.

Bemerkenswert war eine Mitteilung von Steinbrecher, wonach die I.G. der Erbag einen Kobaltkatalysator für Mitteldrucksynthese zur Verfügung gestellt hatte, welcher frei von Nickel war und frei von Aktivator war. Er enthält nach der Analyse Nickeloxide oder Silikate und hatte eine gute Aktivität.

Bezüglich der Base-Synthese teilte Realen mit, dass die Versuche bei der EOH infolge in der nächsten Störungen in der letzten

Seit nicht wie ursprünglich beabsichtigt vorwärts getrieben werden konnten und dass daher vorgesehen sei, das Referat hierüber ausfallen zu lassen oder aber an die Erabag abzutreten. Wagner schlug vor, das Referat ausfallen zu lassen, da sowohl bei der Erabag die Versuche noch nicht sehr weit gediehen seien, als auch nach seiner Meinung das Programm für die Arbeitstagung schon reichlich besetzt sei.

Einzelheiten über unsere Ergebnisse wurden nicht bekannt gegeben. Von den Mitteilungen der Erabag nur bemerkenswert, dass Kobalt-Theorietalkatalysatoren sich für die Mass-Synthese besser eignen als Kobalt-Nickelkontakte. Eisenkontakte hat die Erabag offenbar noch nicht eingesetzt. Es wurde offenbar erst ein einziger Versuch gefahren und zwar unter Verwendung einer Heizpumpe d.h. also mittels Spannung der Suspension. Über die bei der RWI angewendete Oxydant machte Neelen keine Einzelangaben.

Ein Angebot von Wagner zur Besichtigung der Versuchsabteilung, insbesondere eines Kreislaufsystems wurde unter Hinweis auf die Zugverbindungen abgelehnt.



Oberhausen-Selten, dem 19.8.1940,  
Herrn H. Eng/Wa.

Herrn J a c h s.

20.8.1. Arbeitsprogramm August 1940.

- 1.) Herstellung von Alkoholen aus der Dazig übermittelten Red-Glykole.
- 2.) Einseite von Vinylchlorid; Versuche sowohl des Aldehyd als auch des Alkohols rein herzustellen.
- 3.) Einseite der aus zur Verfügung gestellten Probe des Ventilationsergebnisses von Polybenzin; Untersuchung der Wasseraufnahme in Verhältnis zum Siedepunkt; desgleichen Feststellung der Hydranzahl im alkoholischen Produkt in Verhältnis zum Siedepunkt.
- 4.) Einseite hochmolekularer Glucose zwecks Überführung in Aldehyde für die Fettsäureherstellung; Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit.
- 5.) Durchführung der Druckoxydation von Aldehyden.
- 6.) Versuche zur Glucosebestimmung durch Überführung in Alkohole und Ermittlung der Hydranzahl.

Herr: H.  
Laf.

10000/4

Herrn Dr. Hagenmann.

Herrn Dr. Hagenmann.

Die Patentabteilung bittet mich um Unterlagen für eine Anmeldung, nach welcher aus Primärproduktion eines Wassergaskreislauf-Synthese Olefine bzw. Ole-Produkte erhalten werden sollen, deren besonderes Merkmal die Existenzmöglichkeit der reaktionsfähigen Gruppe sein soll.

Hierzu möchte ich erwidern, dass wir diese Unterlagen nicht zur Verfügung stellen können. Vielmehr scheint es nach unseren Versuchsgeheimnissen genau umgekehrt zu sein.

Hier haben bereits vor einiger Zeit Primärprodukt der B.V.A. auf Alkohole verarbeitet (Wassergaskreislauf mit Eisenkatalysator). Die so gewonnenen Alkohole unterscheiden sich in ihren physikalischen Daten unmerklich charakteristisch von demjenigen Alkoholen, welche aus Knackolefinen gewonnen wurden. Die Richtung dieser Unterschiede lässt vermuten, dass die Knackalkohole weniger verzweigt sind als die Alkohole aus den Wassergaskreislauf-Primärolefinen. Genane Konstitutionsangaben sind hier schwierig, zumal die Angaben der Literatur über Einzelindividuen kaum vorliegen und vielleicht sogar zweifelhaft sind.

Somit geben unsere verhältnismäßig umfangreichen Versuchsresultate bis jetzt keine Unterlagen für die eingangs geschilderte Patentbegründung.

Ich halte es jedoch für möglich, dass die Primärprodukte aus Wassergaskreislauf-Synthese einen anderen Vorteil für die Verarbeitung zu Ole-Produkten haben, nämlich den des geringeren Gehalts an sauerstoffhaltigen Primärprodukten gegenüber anderen Synthese-Verfahren, nämlich Synthesegaskreislauf oder Wassergasgasolfermentation. Unterlagen hierüber werden zur Zeit zusammengestellt. Ein Grund wäre also der Gehalt an sauerstoffhaltigen Nebenprodukten bei annähernd gleich grossem Gehalt an Olefinen.

Dr. Hagenmann

Ros

Rührchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

Oberh.-Holtien, den 27.4.1940.  
Abtg. FL HL/Dr.

Herrn Dr. B a h r .

Zu den von uns gelieferten Eisenkontakt F 404 (Ofen 11) sind noch die folgenden Angaben zu ergänzen: Reduktionswert 53,7% (essigsäurelösliches Eisen) Schüttgewicht 620g/ltr.

Hr. Hg.

*Nieder*

*Brückensynthese*

Herrn Dr. B a h r .

Betr.: Anfahrbedingungen für den vom Forschungslabor gelieferten Eisenkontakt F 404.

Der im reduzierten Zustand angelieferte Kontakt wird unmittelbar bei 20 Atü Druck und einem Wassergaskreislauf von 1,1,5 (Eingang = 13 Nm<sup>3</sup>/Std; Kreislauf = 32 Nm<sup>3</sup>/Std.) angefahren. Die Aufheizdauer beträgt etwa 30 Stunden; 20 - 150°C = 6-7 Stunden, 150-245 etwa 24 Stunden (nach Angaben der B.V.A.) Im Vorversuch des Forschungslabors wurde unmittelbar nach Erreichen einer Synthesetemperatur von 245°C folgender Zustand erreicht :

Kontraktion	61,1%
CO-Umsatz	90,0%
CO als CO <sub>2</sub>	30,6%
CO als CH <sub>4</sub>	5,7%
CO-verflüssigungsgrad	63,7%

Ausbeute ca 110g flüssige Produkte je Nm<sup>3</sup> Wassergas.

Analyse:

	CO <sub>2</sub>	Ca Hn	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CS
<u>Eingang:</u>	6,3	0,0	0,0	39,8	48,2	0,4	6,3	—
<u>Ausgang:</u>	43,6	1,6	0,0	9,9	22,6	6,1	16,2	1,00

Ddr.: Hg.

Oberh.-Holten, den 22.4.1940.  
Abtg. PL Hoo/Ur.

Niederschrift

Telephonische Unterredung Martin-Roelen am 20.4.40.

Betr.: Eisen-Katalysatoren.

Martin wies darauf hin, dass die I.O. eingehend über Eisen-Katalysatoren arbeite und bereits gewisse Erfolge erzielt habe. Insbesondere gebe die I.O. an, dass ihre Eisen-Katalysatoren unempfindlicher seien gegen kleine Mengen Schwefel und dass infolgedessen eine derartige Synthese ohne Feinreinigung arbeiten könne.

Diese Verhältnisse müssen mit unseren Katalysatoren ebenfalls geprüft werden.

Weiterhin wies Martin darauf hin, dass es für die weitere Errichtung von Synthese-Anlagen von entscheidender Bedeutung sei, dass die Katalysator-Herstellung so billig wie möglich werde, sowie dass eine bessere Gesamtnutzung (wenig Methan, hohe Aufarbeitung) erreicht werde.

Nach den von F.-Labor bis jetzt vorliegenden Unterlagen sind Lössmasse-Katalysatoren einstweilen noch nicht so aktiv wie Phällung-Katalysatoren. Da nun die Herstellung der Phällung-Katalysatoren zu verbilligen soll versucht werden, bei der Herstellung der Eisen-Katalysatoren an Stelle von Salpetersäure Schwefelsäure anzuwenden. Da es denkbar ist, dass bei der Aktivierung mit Kalk die Ausscheidung von Gips Schwierigkeiten bereitet, so soll insbesondere versucht werden, Eisen-Katalysatoren aus schwefelsaurer Lösung mit Magnesia zu aktivieren.

Weiterhin gab Martin an, dass als Ausbeute 145 g flüssige Produkte ohne Gasol je noch Idealgas in 2 Stufen erreicht werden müsste. Eine Herabsetzung der Gasbelastung der Synthesewärmer sei in einem Betrage bis zu 10% gegenüber der Normalleistung möglicherweise erträglich.

Es sollen baldigst alle Vorkehrungen getroffen werden, damit in der D.V.A. zu dem in Aufbau begriffenen Ofen 12 eine zweite Stufe gefahren werden kann.

Ddr.: Ha,  
Hgo.  
Hl.  
Schn.



Aktennotiz

Über die Besprechung mit

*Wichig ablesen*

Verfasser: Dr. Heeseler.

Durchdruck an:

Hs.  
Hg.  
Hw.  
Sohn.

In Heften am 17.4. 40.

Anwesend:

Prof. Martin  
Dr. Heeseler  
Dr. Schenk  
Dr. Hecke

Zeichen:

Datum:

Abtg. PL SR/Dr.

19.4.1940.

Betreff: Paraffin-Synthese mit Eisen-Kontakten.

Hieseltanz gibt Heeseler an Hand einer Zusammenstellung eine Übersicht über die bisher mit Eisenkontakten erzielten Ausbeuten und Produkte. Martin ist der Ansicht, dass der mit Eisenkontakt erzielte Paraffinanteil von 6% in Grenzbetrieb wohl auf etwa 5% heruntergehen dürfte. Gleichzeitig betont Martin die Notwendigkeit einer sorgfältigen Gesamtanwertung mit Rücksicht auf die Kosten der Erzeugung.

Hinsichtlich der Gesamtanwertung berichtet Heeseler von der Möglichkeit durch Abtimmung des Kontaktes nach  $p_2$ -Wert die Art der erzeugten Produkte zu beeinflussen und damit auch die Richtung der Gesamtanwertung. Das GCH<sub>4</sub>-Verhältnis soll nach den bisherigen Erfahrungen mindestens 1:1,2 betragen, günstiger wäre für eine stärkere Olfabinbildung 1:1. Die Paraffinbildung wird nach den Versuchen von Schenk durch den höheren CO-Gehalt nicht erheblich beeinflusst. Er steigt lediglich die Menge der gebildeten Olfine.

Für die Planung neuer Anlagen wünscht Martin die folgenden Angaben jeweils für die erste und zweite Stufe:

- Menge und Zusammensetzung der Produkte,
- Wärme des Umsetzens
- Zusammensetzung von Eintrittsgas Gas und Hartgas

**Art der Fahrweise.**

Als Ziel sei anzustreben, möglichst vollständige Gesamtverarbeitung und eine Ausbeute von 100g pro m<sup>3</sup> Wassergas einschließlich Gasöl durch 100g flüssige Produkte.

Die Regeneration eines überwiegend Luftpresse enthaltenden Kontaktes lehnt sich nach Ansprache von Martin nicht. Das darin enthaltene Cu könnte an anderen Stellen zurückgewonnen werden.

Sobald der neue Ofen 12 in der D.V.A. mit Eisenkontakt in Betrieb kommt soll der Versuch gemacht werden, mit dem Restgas eines 42 Rohrefen zu betreiben um einen Überblick über die noch ungeklärten Fragen des Arbeitens in der zweiten Stufe zu gewinnen. Allgemein soll die erste Stufe auf höchste Paraffin-Ausbeute gefahren werden, die zweite zur Maximal-Ausbeute ohne Rücksicht auf die Art der Produkte.

Für die geplante Verbesserung bei Krupp dürften sich keine Schwierigkeiten ergeben, da normales Hoch-Wassergas zur Verfügung steht, und die zweite Stufe mit Co Kontakt gefahren werden kann. Die Kontaktanstellung für Krupp könnte vorwiegend in der Katalfabrik ohne besondere Änderungen durchführbar werden. Lediglich die Neuschaffung einer Kühle zur gleichmäßigen Verweilung der Luftpresse dürfte notwendig sein.

Martin berührt die Frage einer Öl-Synthese unter Vermin-derung des Anfalles an Benzol und Paraffin. Healen weist auf die Ansätze hin, die sich aus gewissen Versuchsversuchen ergeben so- wie auf die neuen Möglichkeiten der Ess-Synthese, bei der erstun-terlich in der D.V.A. Eisenkontakt erfolgreich eingesetzt wurde. Healen berichtet ferner über die Lehren aus der Öl-Synthese stan-denen Produkte. Martin empfiehlt eine besondere Beachtung des Ölen mit tiefem Siedepunkt zu wissen, da hierofür unter Umständen ein guter Ersatz gefunden werden kann.

Hr. Ha,  
Hr.  
Hr.  
Hr.  
Hr.

Ree

Kuhw

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Vorfasser: Dr. Rosler

Durchdruck an:

In Holtzen am 17.4.40. 19

Es,  
Hg.

Anwesend:

Dir. Schwabe, Ess. Steinkohle  
Dir. Ritter, Krupp-Treibstoff  
Herr Loeser " "  
Prof. Martin ROE  
Dr. Roelen ROE

Zeichen:

Datum:

221  
Abtl. PL Ros/Dr. 18.4.1940.

Betreff: Erweiterung der Synthes-Anlagen.

Anlass zu der Besprechung gab eine Unterredung zwischen Ritter und Altyster worin letzterer erklärte, es müssten nun baldigst die Unterlagen für die Erweiterung und für die Baupläne seitens der ROE beigebracht werden.

Bei Krupp-Treibstoff ist die Erweiterung derart vorgesehen, dass ein Teil des Wassergases vor der Konvertierung abgezweigt und einer Eisen-Mitteldrucksynthese zugeführt wird. Das Endgas der vorhandenen Co-Mitteldrucksynthese soll ebenfalls komprimiert und gemeinsam mit dem Endgas der Eisen-Mitteldruck-Synthese einer zweiten Stufe zugeführt werden, welche als Co-Mitteldruck-Synthese vorgesehen ist.

Bei Essener-Steinkohlen liegen die Verhältnisse schwieriger wegen der Gaseschaffung. Man beabsichtigt daher dort zunächst die Produktionssteigerung durch Ausbau und Verbesserung der vorhandenen Anlagen zu erreichen. So sollen zu den vorhandenen 96 Öfen weitere 8 aufgestellt werden, deren Fundamente bereits vorhanden sind. Ferner soll zur Beseitigung des organischen Rest-Schwefels eine Aktiv-Kohle-Anlage angebaut werden da hiernach nach den Angaben von Schwarzhilde längere Laufzeiten zu erwarten sind.

Eine weitere Vergrößerung würde Essener-Steinkohle

zur dann vornehmen, wenn ein entsprechender Verdienst in Aussicht stünde, was Schwanke im Dezember Altpeter schon mitgeteilt hat.

Martin wies darauf hin, dass eine weitere Möglichkeit zur Produktionssteigerung der vorhandenen Anlagen in dem Ausbau von Kreislaufführung der Synthesegase gegeben sei. Für die Mitteldruck-Synthese seien derartige Versuche bei Hoesch durchgeführt worden und hätten gezeigt, dass mittels Kreislauf die Reaktions-Temperatur höher gehalten werden kann, was eine höhere Gasbelastung zulässt, und eine grössere Ausbeute zu bringt. In Schwarzheide seien ferner Versuche in Gänge, einen schwachen Kreislauf (1:0,8 - 1,3) auch bei der Formaldruck-Synthese anzuwenden. Es hat den Anschein, als ob auf diese Weise eine grössere Sicherheit der Synthese-Führung erreicht werden könne. Da ausserdem keine grossen geldlichen Aufwendungen erforderlich seien, so hat man die Anwendung eines schwachen Kreislaufs für die Niederdruck-Synthese für RH vorgesehen. Es sei empfehlenswert, wenn sich möglichst viele Stellen über diese Erprobungs-Versuche zu unterrichten versuchen. Wir würden darüber einen zusammenfassenden Bericht erbitten.

Rätter wies darauf hin, dass die Kreislananwendung für Krupp nicht in Frage käme, weil dort eine zweite Stufe vorhanden sei, und wegen der damit verbundenen Nachteile. Krupp kann z.Zt. seinen Bessin von der Mitteldruck-Qualität gerade unterbringen jedoch nicht mehr. Da nun der Kreislauf die Bessinmenge erhöht und den Paraffinanteil herabsetzt, so ist eine derartige Arbeitsweise für Krupp unerwünscht. Ausserdem werde die Dampferzeugung geringer und man benötige eine A-Kohle-Anlage.

Über die Synthese mit diesen Katalysatoren berichtet Marti zusammenhängend. Er wies zunächst darauf hin, dass die in der Besprechung am 20.1.40. gemachten Mitteilungen zu Wesentlichen auch heute noch zutreffen. Man solle bei etwa 20 Atü fahren und verhältnismässig robuste Katalysatoren anwenden, welche gute Ausbeute ergeben und auf Wunsch der Reichsstelle für die Anwendung von Falkenau so entwickelt worden sind, dass sie viel Paraffin bilden. Im Laboratorium-Versuch wird heute ein Paraffinanteil von 60% und mehr erreicht, sodass man beim Grossbetrieb im Mittel mit 50% rechnen kann. Dabei ist das Verhältnis von Reich- zu Hart-Paraffin

etwa 1:2. Die übrigen flüssigen Produkte bestehen zu etwa gleichen Teilen aus Bensen und Mittelöl, wobei der Bensenanteil wahrscheinlich vorherrscht, mit etwa 50-70% Olefinen, und einem Sauerstoffgehalt von etwa 2% im Mittelöl. Die Reaktions-Temperatur wird 270°C nicht überschritten, während wir andererseits bereits heute schon Katalysatoren haben, welche bei 230°C vollen Umsatz geben, sodass man bei Neuanlagen als niedrigste Temperaturgrenze mit rund 200°C rechnen muss. Es ist vorgesehen, die Syntheseflan mit synthese-eigenem Öl zu kühlen. Da man damit im Kreislauf von ca 14,15 - 2 Jahren wird, so ist wahrscheinlich die Dampfbildung gering. Die zu erwartende Dampfaenge wird a.Zt. in unserer Anlage geprüft.

Die RCE hat zur Durchführung der Mitteldruck-Synthese mit Eisen-Katalysatoren einen neuen Ofen konstruiert. Da die bisherigen Röhrenöfen schlechte Gasverteilung und andere Nachteile zeigten, ist man nun wieder dazu übergegangen die Kühlung in die Röhre und den Katalysator ausserhalb derselben einzubringen.

Die Eisen-Katalysatoren selbst sind ebenfalls Füllungs-Katalysatoren. Im Gegensatz zum Co wird jedoch keine Regeneration in der Katorfabrik erforderlich sein, womit die Rücksendung der Masse wegfällt und die Kosten geringer werden. Voraussichtlich wird eine Ofenfüllung mit Eisenkatalysatoren in der Herstellung halb so teuer sein wie die gleiche Menge Co-Katalysatoren, während ausserdem noch die Rohstoffe billiger sind.

Die Masse enthält nur wenig Kieselsäure und ist fester als unsere bisherigen Co-Katalysatoren. Man kann diesen Eisenkatalysator zwar mit Wassergas in Gang bringen, besser ist es jedoch ausserhalb des Synthese-Ofens mit Wasserstoff zu reduzieren. Diese Reduktion ist nicht so empfindlich wie die der Co-Katalysatoren. Deshalb wird man die Reduktion in der Katorfabrik oder aber auch in den Synthese-Anlagen selbst vornehmen, sodass man die Masse in unreduziertem Zustand verschicken kann.

Durch Änderungen der Katalysator-Zusammensetzung kann man beispielsweise mehr oder weniger Paraffin einseitig oder Bensen plus Öl andererseits ertragen ohne dass Änderungen an der Anlage nötig sind. Die Syntheseführung ist wahrscheinlich nicht sehr empfindlich, weil man mit einem relativ grossen Kreislauf arbeiten wird.

Als Lebensdauer können wir zunächst 6 Monate annehmen.

Als Ausgangsgas kommt normaler Wassergas in Frage, bei dem sich <sup>dann</sup> im Endgas Wasserstoff anreichert. Daher kann man entweder in 2 Stufen mit Eisen-Katalysatoren fahren, wobei durch Wahl eines geeigneten Katalysators für die 2. Stufe dafür sorgt, dass darin mehr Wasserstoff verbraucht wird, oder aber man sendet in der ersten Stufe Eisen in der zweiten Stufe Co an. Die gesamte Ausbeute kann man in der 1. Stufe mit 125 g mit <sup>dem</sup> grossen Betrieb annehmen, wobei man für das gesamte Primärprodukt einen Erlös von im Mittel RM 240.- je Tonne annehmen kann.

Nähere Angaben über Ausbeuten und Gasszusammensetzungen werden wir machen können, sobald die Betriebsergebnisse von Ofen 12 der D.V.A. vorliegen werden.

Koelen gab die in der Anlage beiliegenden Zahlen in Einzelnen bekannt, als derzeitige Versuchsergebnisse mit Eisen-Katalysatoren. Hierbei ist zwischen der 1. und 2. Stufe eine Kohlensäure-Wäsche vorgesehen.

Ritter wies darauf hin, dass nach ihren Berechnungen bei derartigen Gasen eine Kohlensäure-Wäsche keinerlei Vorteile bringt.

Nach diesen Mitteilungen glaubt Schwenke, dass eine Gas-spaltung zur Versorgung einer Synthese mit Eisen-Katalysatoren nicht anwendbar sei. Daher müsste für den Fall einer Vergrößerung von Essener-Steinkohle unter Anwendung von Eisen-Katalysatoren eine vollständig neue Gaserzeugungsanlage gebaut werden, einschliesslich Generatoren, Gasbehältern, Grob- und Feinreinigung, usw. Hierbei wird vorausgesetzt, dass es nicht möglich ist, das Restgas der Co-Synthese für die Eisen-Katalysatoren brauchbar zu machen.

Martin wies darauf hin, dass es in diesem Fall vorteilhaft sein könnte, statt der normalen Wassergas-Erzeugung eine Sauerstoffvergasung zu bauen. Schwenke fasst das Ergebnis der Erläuterungen dahin zusammen, dass sich <sup>bei</sup> Essener-Steinkohle für den Fall einer Vergrößerung, auf der Grundlage der Eisen-Katalysatoren, die Notwendigkeit ergeben würde, eine vollständig von der Co-Anlage getrennte neue Synthese einzurichten.

Anschließend wurden die Kitteldruck-Versuchsböden des  
Forschungslabors und der D.V.A. besichtigt.

Ddr. : Ma,  
Hä.

\* Anlagen





c) Gaszusammensetzung.

(Kontakt 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 100 Egr.)

	Wassergas	Erdgas 1. Stufe	Eintritt 2. Stufe	Erdgas 2. Stufe
CO <sub>2</sub>	6,6	38,8	CO <sub>2</sub> Aus- waschung	22,3
CmHn	0,0	0,1	0,3	0,1
O <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1
CO	38,0	16,9	27,6	4,5
H <sub>2</sub>	48,3	24,4	40,0	6,1
CH <sub>4</sub>	0,3	2,9	4,7	11,9
H <sub>2</sub>	6,7	16,8	27,5	55,0
CO = H <sub>2</sub>	1,27	1,44	1,45	1,36

CO-Umsatz 1. Stufe 80-90%  
2. Stufe 80-80%

*flm*

Herrn Dr. H a n p e l  
\*\*\*\*\*

Betr.: Unabhängige Ausführungsform der Kohlenoxyd-Hydrierung.

Zu der mir übermittelten Aufstellung über diejenige Ausführungsform der Kohlenoxyd-Hydrierung, welche von den Schutzrechten der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft unabhängig ist, teile ich mit, dass wir bis auf Abschnitt 4,7 und 8 keine Einwendungen zu erheben haben.

Zu Abschnitt 4 :

Die angegebene Mindesttemperatur von 235° liegt zu hoch. Wir haben bereits jetzt Eisenkatalysatoren, welche bei 235° schon vollständigen Umsatz, dabei viel Methan geben. Wir würden vorschlagen, die Temperaturenspanne mit 200° - 270° anzugeben.

Zu Abschnitt 7 :

Die angegebenen Mengenverhältnisse des Eisenkatalysators sind nicht ganz zutreffend. Ausserdem dürfte es zweckmässig sein, sich für die Zusammensetzung der Eisenkontakte einen weiteren Spielraum frei zu lassen, teilweise weil diese Katalysatoren noch in lebhafter Entwicklung begriffen sind, teilweise weil Eisenkatalysatoren im Gegensatz zu den Co-Katalysatoren viel weitgehendere Schwankungen der Zusammensetzung aufweisen können.

Nach dem heutigen Stand dürfte die Zusammensetzung der Eisenkatalysatoren etwa in den folgenden Grenzen liegen:

100 Teile Eisen

2 - 5 Teile Kupfer *Kalzinioxyd*

5 - 20 Teile Kieselgur

Von dem Eisen bestehen 50 - 100% aus Luxmasse. Der Rest aus gefälltem Eisennitrat. s.B.!

100 Teile Eisen ( aus Luxmasse)

5 Teile Kupfer (

10 Teile Kieselgur

Oder :

50 Teile Eisen ( gefällt aus Nitrat)

100 Teile Eisen (aus Luxmasse)

5 Teile Kupfer und 20 Teile Kieselgur.

Zu Abschnitt 6 :

Mit Rücksicht auf die Fischer-Anmeldung P 31 dürfte eine etwaige Vorbehandlung der Katalysatoren, falls diese mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen (Wassergas, Synthesegas) erfolgt, nur bei dem nachfolgenden Synthesedruck, nicht aber auch bei niedrigeren Drücken, durchgeführt werden. Unter Bezugnahme auf Abschnitt 3 heisst das also, dass wir beispielsweise bei Wassergas mit 20 Atü angefahren haben. Dies führt aber nach unseren bisherigen Erfahrungen in allen Fällen zu unzureichenden Aktivitäten, gelegentlich sogar zu völlig inaktiven Kontakten.

Nicht versucht ist bisher bei nachfolgendem Synthesedruck mit hoher Gasgeschwindigkeit anzufahren. Dieser Versuch wird sofort nachgeholt.

Andererseits kann man ohne Benutzung der Fischer Anmeldung P 31 diese Kontakte unterhalb des Synthesedruckes vorbehandeln, falls man kohlenoxydfreie Gase anwendet. Es ist bekannt, dass man hierfür Wasserstoff verwenden kann, also den Katalysator vorher regelrecht reduziert. Die in dem üblichen Reduktions-Wasserstoff enthaltenen sehr geringen Mengen Kohlenoxyd (unter 1%) dürften nicht in den Bereich von P 31 fallen.

Nach unseren neuesten Versuchen jedoch scheint es möglich zu sein, die Vorbehandlungen statt mit Wasserstoff auch mit inerten Gasen erfolgreich durchzuführen wie z.B. mit Stickstoff oder Kohlendioxyd, möglicherweise auch mit Luft. Diese Versuche sind s.Zt. noch in Gange, und werden voraussichtlich in 1 - 2 Wochen zu einem gewissen Abschluss gebracht werden können.

*Krich: f*

*Entwurf Kauspell 8.10.40*

Von dem Schutzrechten der Studien- und Verwertungsgesellschaft unabhängig ist u.a. folgende Ausführungsform der Kohlenoxyd-Hydrierung:

1. Als Kontaktapparat findet der neue Synthesofen Verwendung, der mit profilierten senkrecht stehenden, unten geschlossenen Röhren arbeitet, denen das Kühlmittel durch ein eingeführtes inneres Rohr angeleitet wird. Das erwärmte Kühlmittel strömt an der Oberkante der Kühlrohre wieder ab.
2. Als Kühlmittel wird ein syntheseeigenes Öl (Dieselöl) verwendet, von dem etwa 5 - 10 % bei 240°C verdampfen. Das Kühlmittel wird unter atmosphärischem Druck abgezogen. Das erwärmte Öl erfährt infolge der teilweise verdampften Anteile eine weitgehende Verminderung seines spezifischen Gewichtes, so daß sich die Umsäulung des Kühlmittels nach dem Thermosyphon-Prinzip durchführen läßt. Zu diesem Zweck wird das erwärmte Öl durch eine lange Steigleitung einem mit Wasser betriebenen Wasserausstoßbohrer angeleitet, von dem es im abgekühlten Zustande zum Synthesofen zurückfließt.
3. Der Synthesedruck beläuft sich auf 20 at.
4. Die Synthesetemperatur liegt zwischen 235 - 260 - 270°C.
5. Als Synthesegas findet ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch Verwendung, welches neben etwa 17 % Inertgasen 0,8 - 1,2 Volumenteile CO auf 1 Volumenteil H<sub>2</sub> enthält.
6. Die Synthesegase werden im Kreislauf durch den Kontaktapparat geführt, wobei im ersten Durchgang ein etwa 75 - 80 % iger Umsatz erreicht wird.
7. Als Katalysator finden Eisenkontakte Verwendung, die aus etwa 100 Teilen Eisen, 5 Teilen Kupfer und 20 Teilen Kieselgur bestehen. Von dem Eisen bestehen etwa 66 Teile aus Lössess, während 34 Teile aus Eisennitrat gefällt sind.
8. Die ~~Kontakt~~<sup>Vorbereitung</sup> des Kontaktes ~~erfolgt~~<sup>erfolgt</sup> auf ~~unter~~<sup>fall</sup> Verwendung von CO-haltigen Gasen (Synthesegas), beim nachfolgenden Synthesedruck erfolgen, d.h. mit CO/H<sub>2</sub>-Gemischen ist der Kontakt bei 20 at anzufahren. Soll

*200° 215°*

*a) siehe K aus Krich*

*Jetzt gar nicht  
oder was ich nicht*

Vorschauf  
die ~~.../.../...~~ des Kontaktes unterhalb  
des Synthesedruckes erfolgen, so dürfen wegen der  
Fischer-Anmeldung St 56 856 IVa/12 o (P 31) nur CO-  
freie Gasgemische Verwendung finden, ~~...~~

H<sub>2</sub>

Wieder kommen nach eigenen  
Versuchen die verschiedenen  
Gase in Frage

N<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>

(Luft?)

Notwendig: Trockeneit?

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 18. März 1940.  
RCH.Abt.DVA. Ba/Vg.-

*Druck*

Bilderschrift über die Besprechung am 16.3.40 : Eisenkontakt.

Anwesend: Dr. Bahr,  
Dr. Hagemann,  
Dr. Heckel,  
Dr. Roelan,  
Dr. Schenk.

Betr.: Einsatz des Eisenkontaktes des Forschungslabors i.d. D.V.A.

Es wurden die einzusetzende Kontaktart und die einzuhalten-  
den Betriebsbedingungen besprochen. Das Forschungslabor stellt  
einen 20 % Kieselgur enthaltenden Eisenkontakt als Grünkorn her.  
Dieser wird am 27.3.1940 in Ofen 11 eingefüllt. Der Kontakt wird  
mit 400 Ltr. Wassergas je Liter Kontakt drucklos innerhalb 30 Stdn.  
auf 245° angefahren. Beim Übergang auf Druck wird zunächst die  
Temperatur auf 200° gesenkt, dann Kreislauf (1 : 2,5) und Druck  
eingestellt und an die Reaktionstemperatur herangegangen.

Da es sich um eine laboratorienmäßig noch nicht geprüfte  
Kontaktmischung handelt, sind die einzelnen Reaktionsbedingungen  
(Dauer des Formierens, Reaktionstemperatur) im Laufe der kommenden  
Woche zuvor im Forschungslabor zu ermitteln. Die am Ofen 11 an-  
zubringende Heiwicklung wird zu ihrer Fertigstellung etwa  
3 Wochen benötigen. Sie wird während einer Versuchspause am Ofen  
angebracht.

Die Überholungsarbeiten an dem Hochdruck-Kompressor sind  
gegenwärtig noch in Gang, sodaß über die Behebung des Nachlassens  
der Kompressorleistung noch nichts Endgültiges gesagt werden kann.

*Beck*

Ddr.: Hg.,  
Hl.,  
Roe.,  
Schn.

*Druck*

Niederschrift über die Besprechung vom 23.2.1940.

Anwesend: Dr. Roelen  
Dr. Bahr  
Dr. Büchner  
Dr. Schenk  
Firo

Es wurde festgestellt, dass der Lurgikontakt in Bezug auf Ausbeute und Produktausammensetzung den auf ihn gesetzten Erwartungen genügt. Um herauszufinden, welche Momente bei der Wirkungsweise dieses Kontaktes von ausschlaggebender Bedeutung sind, müssen folgende Fragen geklärt werden:

- 1.) PH-Wert des Kontaktes; Alkali nur in genau begrenzter Menge zufügen; also vorher vollständig auswaschen, dann Alkali zugeben und durchkneten (Alkalimenge = 0,2-1%, Bahr). Bei unserem bisherigen Verfahren der Alkaliimprägnierung im Durchlauf ergeben sich sehr unterschiedliche PH-Werte.
- 2.) Lurgikontakt kann nur mit geblühter Kieselguhr hergestellt werden; Kieselguhr - Vorlage.
- 3.) Fällung:
  - a.) Fällung mit KOH
  - b.) " " NaOH
  - c.) " "  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
  - d.) " "  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$
- 4.) Reduktion: Statt Wasserstoffreduktion bei 250°C. Vorbehandlung mit Stickstoff oder Luft.

Ddr.: Hl  
Sohn

*R*

Oberh.-Höften, den 13. Februar 1940  
RB Abt. BVA Roe/Hdm.-

*Muschler*

Herrn Dr. K a l k .

Betr.: Olefinsynthese.

Auf Ihre Anfrage über die Synthesebedingungen, welche zu olefinischen Kohlenwasserstoffen führen, teile ich folgendes mit.

Nach unserer jetzigen Kenntnis entstehen vorwiegend Olefine bei folgenden Synthesebedingungen:

- 1.) Anwendung von Eisenkatalysatoren; hierbei ist es offenbar ziemlich ohne Einfluss, welche Eisenkatalysatoren hier im einzelnen angewendet werden. Wir erhielten jedenfalls in allen Fällen hoch olefinische Produkte.

Im übrigen wurde auch mit dem sogenannten Lurgi-Katalysator ein stark olefinisches Benzin erhalten (77 % Olefine, Bericht Nr. 7 vom 29.9.39 der Lurgi).

- 2.) Olefingehalte von 60 bis 70 % und mehr erhält man bereits aus Wassergas. Wir haben gefunden, dass der Olefingehalt in den Produkten weiter gesteigert werden kann, wenn man statt Wassergas kohlenoxydreichere Gase verwendet, also z.B. Gase mit Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1,5 zu 1. Mit solchen Gasen erhielten wir Produkte mit 75 bis 90 % Anteil, welche in Phosphorschwefelsäure löslich sind.

Ich bemerke hierzu, dass es bereits bekannt ist und beschrieben ist, dass eine Erhöhung der Kohlenoxyd-Konzentration den Anteil an ungesättigten Produkten erhöht; Br. Ch. Bd. 16, Seiten 2 & 8 (1935).

- 3.) Eine geringe Erhöhung des Olefingehaltes der Produkte haben wir ferner festgestellt, wenn man ausser den <sup>oben</sup> genannten Bedingungen noch eine Kreislauführung des Gases anwendet und damit eine schnellere Entfernung des Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum bewirkt.

Andere spezielle ~~Verbindungen~~ Bedingungen sind uns nicht bekannt.

*Ra*



*H. Koubary*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Verwaltung: Hermann Schmitt, Vorstand  
Felix Oppauer, Heinrich Wietzel, August v. Schöner, Carl Neusch, Fritz von Harz, Wilhelm Schindler, Georg v. Schindler  
Elli Acker, Hans Böttgermann, Hans Ehrlich, Heinrich Hübner, Paul Kautzsch, Hans Kopp, Hans Kretschmer, August Fritzsche, Hans Hans, Hans, Carl L. Löffelholz, Wilhelm R. Mann, Heinrich Müller, Wilhelm Röh, Otto Röhler, Hermann Röhler, Hans Röhler, Edward Röhler-Johnson, Carl Röhler

DRAHTWORT  
Anilinfabrik Ludwigshafen

PERSONENSPECHER  
Nr. 9428

BAHNSTATION  
Ludwigshafen (Rhein) Anilinfabrik

GESCHÄFTSTAGEN  
8-17 Uhr  
Sonntags 9-12 Uhr

KONTEN  
Rohöl- und Öl-Verkauf  
Produktionskosten 1939

R u h r c h e m i e  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen - Holten.

1) Brn Brn  
2) Ma Ma  
3) He He  
4) Sch Sch  
5) Pw Pw

*Druck. P.*  
RUHRCH  
31. JAN 1940  
Beantw. 17

Ihre Zeichen  
Verw.Ma/Ge.

Ihre Nachricht vom  
2.1.40.

Unsere Zeichen (bei Antwort angeben)  
Dr. GW/M.

LUDWIGSHAFEN A. RH.  
den 30. Jan. 1940

Gebühr: Paraffin aus Wassergas über Eisenkontakte.

In der Anlage übersenden wir Ihnen den vorläufigen Untersuchungsbefund über das uns von Ihnen zur Verfügung gestellte Weichparaffin aus Wassergas über Eisenkontakte (Fraktion 1). Das Produkt ist für die Herstellung von Fettsäuren geeignet.

Wir würden gern noch Oxydationsversuche mit diesem Paraffin in etwas größerem Maßstab durchführen, um genaue Ausbeuten festzustellen, und möchten sich versuchen, die Qualität der erhaltenen Fettsäuren noch weiter zu verbessern, insbesondere durch Raffinations-Methoden, wie wir sie bei anderen Paraffinen mit Erfolg durchgeführt haben. Für diese Versuche benötigen wir noch 5 - 10 kg Material und möchten Sie bitten, uns dieses zur Verfügung zu stellen. (Anschrift: I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh. (Anilinfabrik), Werk Oppau, s. H. Herrn Dr. Wietzel.) Fraktion 2 ist z. Zt. noch in Bearbeitung; sobald die Versuche beendet sind, werden wir Ihnen berichten.

Heil Hitler!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Wietzel* *Mann*

Anlage.




Vorläufiger Untersuchungsbefund

Eingang der Probe am 19. Januar 1940.

Herkunft: Ruhrchemie A.G., Oberhausen-Holten

Bezeichnung: Synth. Weichparaffin 320 - 460°

Äußere Eigenschaften: Hellgelb. talgartig weich, ölhaltig

I. Analytische Untersuchung (Dr. Leine)

Erstarrungspunkt (rotierendes Thermometer) 43°

Dichte d<sub>20</sub> 0,775

Jodzahl (Kaufmann) 23

OH-Zahl 11

Säurezahl 1

Verseifungszahl 9

Gehalt an n-Paraffinen 50%, 54%

Elementaranalyse C: 84,10%, H 14,40%

Fraktionierung

Fraktion	Siedegrenzen (0,5 mm Hg)	Gew. %	Jodzahl	Molgew.	% Olefine berechnet	Säurezahl	Verseif. Zahl	OH-Zahl	Erstarr. Punkt	n-Paraffins
1	64 <sup>x</sup> -146	20,8	37	235	34	3	14	23		43
2	146-172	20,8	28	279	31	0	10	12	28,5	54
3	142-198	21,5	22	310	27	1	12	8	39,5	53
4	198-223	20,3	16	343	22	1	9	4	49,5	56
5	223-250	11,3	12	400	19	1	6	4	59,0	59
Rückstand		5,3	10						68,5	

x) Rasches Ansteigen auf etwa 100°.

Hydrierung

Hydrierbedingungen: 200 atü, 200°, 5% Nickelkontakt.

Eigenschaften und Analysenzahlen des Hydrierproduktes

Farbe: rein weiß

Erstarrungspunkt: 44°

Dichte:  $d_{70} 0,771$

Jodzahl: 0,5

OH-Zahl: 13

Säurezahl: 0

Verseifungszahl: 8

Gehalt an n-Paraffinen: 67%, 69%.

Elementaranalyse C: 83,90%, H: 14,41%

Fraktionierung des Hydrierungsproduktes

Fraktion	Siedegrenzen (0,5 mm Hg)	Gew. %	Mol- Gew.	Säure- zahl	Verseif. Zahl	OH-Zahl	Erstarr. Punkt	n-Paraf- fine	n-Paraf. nach d. Ent- ferng. d. O- halt. Verbdg. mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	56-150	21,2	249	1	12	28		62	74
2	150-176	21,3	282	0	11	16	30,0	67	80
3	176-195	21,1	306	1	9	11	39,5	68	89
4	195-224	20,9	324	1	8	5	49,0	70	
5	224-250	12,0	403	0	4	3	57,5		
Rückstand		3,5					68,5		

II. Oxydierbarkeit (Dr. Kürzinger)

Aus den bisher in kleinerem Maßstab durchgeführten Versuchen geht hervor, daß der übersandte Rohparaffingatsch ohne Schwierigkeiten in der üblichen Weise mit Luft oxydierbar ist. Hinsichtlich des Farbwertes befriedigen die erhaltenen Oxydationsprodukte noch nicht ganz. Dasselbe gilt auch für den hydrierten Paraffingatsch.

Nach einer Raffination mit Lösungsmitteln liefert sowohl der unhydrierte als auch der hydrierte Paraffingatsch Oxydationsprodukte, die auch hinsichtlich des Farbwertes vollkommen unseren Anforderungen entsprechen und die zur Gewinnung einwandfreier Fettsäuren sehr gut geeignet sind.

### Eigenschaften einer Seife aus oxydiertem Rohgatsch (Dr. L. 2)

Aus dem Oxydationsprodukt des nicht mit Lösungsmitteln behandelten Gatsches wurde durch Verseifung und Abtrennung des Unverseifbaren eine Seifenprobe hergestellt. Handwaschversuche ergaben normale Schaum- und Waschkraft. Hinsichtlich des Geruchs verhält sich die Seife eher besser wie die aus normalem Fischergatsch (drucklose Synthese mit Kobalt-Kontakten) gewonnenen Produkte, erreicht aber noch nicht die Qualität der Produkte aus gereinigten Braunkohlenparaffinen bzw. an Fischerparaffin der Mitteldrucksynthese (Kobalt-Kontakt).

### Zusammenfassung

Der übersandte Paraffingatsch stellt eine Paraffinfraktion dar, die hinsichtlich des Siedeverhaltens und der Molekulargröße im wesentlichen dem üblichen Fischergatsch entspricht. Es wäre angezeigt, etwa 10% niedrigsiedende Anteile nicht der Paraffinoxydation zuzuführen.

Die übersandte Probe enthält außer Paraffinkohlenwasserstoffen noch ca. 25% Olefine sowie etwa 10-15% sauerstoffhaltige Produkte (Alkohole und Ester), deren Anwesenheit aber für die Zwecke der Paraffinoxydation an sich nicht als Nachteil anzusehen ist. Die unbehandelte Probe enthält etwa 55% n-Paraffine, nach der Hydrierung der Olefine steigt der Gehalt an n-Paraffinen auf etwa 70% an, woraus hervorgeht, daß auch die Olefine überwiegend unverzweigt sind. Nach Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen im hydrierten Ausgangsprodukt wurden im Mittel ca. 85% n-Paraffine nachgewiesen. Der Rest d. s. etwa 15% sind als Isoparaffine aufzufassen. Dieser Gehalt an Isoparaffinen ist wesentlich niedriger wie bei dem bisher üblichen Fischergatsch, aber merklich höher als bei den Produkten der Mitteldrucksynthese mit Kobalt und bei gereinigten Braunkohlenparaffinen.

Die Produkte lassen sich ohne Schwierigkeit oxydieren. Die Oxydationsprodukte erreichen eine völlig einwandfreie Qualität, wenn man den Paraffingatsch mit Lösungsmitteln vorbehandelt hat.

Seifen, die aus nichtbehandeltem Paraffingatsch gewonnen wurden, zeigten bei der Handwäsche normale Wasch- und Schaumwirkung. Ihr Geruch ist - entsprechend ihrem Gehalt an Isosäuren - etwas besser wie bei Seifen aus

Fischergatsch, aber schlechter wie bei Produkten aus gereinigten Braunkohlenparaffinen oder Paraffinen der Mitteldrucksynthese mit Kobalt-Kontakten. Erfahrungsgemäß wird die Geruchsqualität der Seifen durch Lösungsmittelbehandlung des Ausgangsparaffins wesentlich verbessert.

Die vorliegenden Versuche haben demnach ergeben, daß die übersandte Probe Paraffingatsch sich zur Herstellung von Seifen mit Hilfe der Paraffinoxydation eher besser eignet wie der bei Normaldruck über Kobalt-Kontakten gewonnene Fischergatsch. Die Qualität gereinigter Braunkohlenparaffine bzw. synthetischer Mitteldruckparaffine (Kobalt-Kontakte) wird aber noch nicht erreicht.

Leithe Künze

*Rühlbongin Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten*

Druckversuchsanlage.

*1/11 He m  
y Scheute hkn*

Herrn Dr. R o e l e n ,  
Forschungslabor

Obh.-Holten, den 26. Januar 1940.  
RB.Abt. DVA. Ba/Wg.-

*(Druck) Gy*

*Rece*

Wie ich aus Gesprächen mit Herren der Lurgi entnehme, ist man sich dort der Tatsache bewußt, daß der bei den Eisenkontakten erforderliche Gasdruck von 20 atü technisch in mehrfacher Hinsicht eine Erschwerung bedeutet. Es hat den Anschein, als ob die Lurgi an der Entwicklung von Eisenkontakten arbeitet, die bereits bei Gasdrucken von 10 atü und weniger wirksam sind. Obwohl über die Aussichten solcher Bemühungen bis heute wenig gesagt werden kann, sollte bei der weiteren Entwicklung des Eisenkontaktes der Gesichtspunkt im Auge behalten werden, bei möglichst niederen Drucken zu arbeiten, zumal auch dadurch die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten verringert wird.

*Baker*

Ddr.: Hg.

1) He M. 1. 1. 1940

2) Druck - Sy

### Aktennotiz

Über die Besprechung mit  
Herrn Dr. Löpmann,

Vorfasser: Martin.

Roel

Durchdruck an: Herren  
Direktor Dr. Hagemann,  
Direktor Alberts,  
Dr. Roelen,  
Dr. Löpmann,  
Krupp-Freibstoff.

in Holten am 20.1. 1940.

Anwesend:

Dr. Löpmann, Essener  
Steinkohle,  
Prof. Dr. Martin,  
Alberts, RCH.  
Dr. Roelen.

Zeichen: Datum:  
Ma/So. 20.1.1940.

Betrifft: Vergrößerung der Benzolanlage bei Essener Steinkohle.

Herr Dr. Löpmann teilte mit, dass seine Anlage um ca. 30 000 t Produkte vergrößert werden soll. Zur Herstellung des nötigen Synthesegases ist zunächst vorgesehen, das Restgas aufzuspalten, da es ziemlich viel Methan enthält.

Zusammenfassend teilten wir Herrn Dr. Löpmann folgendes mit:

1. Für die Vergrößerung der Synthese in dem genannten Ausmaß kommt nur ein Betrieb mit Eisenkontakt infrage. Die umfangreichen Vorarbeiten bei uns haben zur Aufstellung eines augenblicklich in Betrieb befindlichen Ofens mit einer Gasbelastung von ca. 150 m<sup>3</sup>/Std. geführt. Ein zweiter Ofen ist in der Aufstellung begriffen. Die Resultate mit diesen Ofen, die im Dauerbetrieb dann gefahren werden, werden bis zum Frühjahr zur Verfügung stehen. Es dürfte dann auch nach Rücksprache mit der Mineralölbau noch Zeit genug ubin, die Ofen zu bestellen und die dafür notwendige Kontaktherstellung vorzubereiten. Unser Eisenkontakt ist ein solcher, der praktisch keine, oder höchstens geringe Mengen Kieselgur enthält, sodass wir von der Belieferung von Seiten der Kieselgurindustrie frei werden. Die

anderen Zugstoffe zu dem Eisenkontakt sind, soviel wir  
 überschauen, leicht zugänglich und billig. Ein Vorteil  
 des Eisenkontakts wird voraussichtlich auch der sein,  
 dass er in oxydischem Zustand von uns angeliefert und  
 in den Ofen gefüllt werden kann. Die Reduktion kann  
 wahrscheinlich mit Wassergas oder Synthesegas im Kontakt-  
 ofen selbst geschehen.

2. Der Betrieb der Synthese mit Eisenkontakt erfordert ein  
 Gas mit einem Kohlenoxydgehalt, der zum mindesten in der  
 Höhe vorhanden sein muss, wie Wassergas. Zweckmäßig ist  
 es, sich so einzurichten, dass der Kohlenoxydgehalt noch  
 darüber hinaus gesteigert werden kann.

3. Die Anlage wird mit größter Wahrscheinlichkeit im Kreis-  
 lauf gefahren. Es bleibt vorläufig noch offen, ob man ge-  
 gebenhauweise noch eine zweite Stufe vorsieht, um eine  
 möglichst vollständige Ausnutzung des Synthesegases herbei-  
 zuführen.

4. Die Natur der Produkte ist je nach Zusammensetzung des  
 Kontaktes und der Betriebsweise etwas variabel, d.h. man  
 kann so arbeiten, dass neben Benzin und Dieselöl bis zu  
 50 % Paraffin und darüber entstehen, oder auch so, dass  
 die Paraffinmengen gering sind. Es scheint der Wunsch  
 der Reichsstelle zu sein, aus dem Gesamtbetrieb möglichst  
 viel Dieselöl zu erhalten. Es wird zwar bei uns augen-  
 blicklich in der Synthese direkt ausprobiert, ob es mög-  
 lich ist, Dieselölmengen auf Kosten von Benzin und Paraf-  
 fin erheblich zu vergrößern. Auch dann, wenn das nur in  
 beschränktem Umfange möglich sein sollte, wird man so  
 verfahren, dass man das anfallende Paraffin nach den vor-  
 liegenden Erfahrungen so weit vercrackt, dass daraus vor-  
 zugsweise Dieselöl entsteht.

5. Die mit den Eisenkontakten erhaltenen Produkte enthalten  
 durchweg mehr Olefine als die mit Kobaltkontakten erzeug-  
 ten. Auch das Dieselöl ist olefinischer, besitzt aber im-  
 merhin noch eine genügend hohe Cetanzahl. Bemerkenswert  
 ist, dass nach den bisherigen Ergebnissen bei uns die Ver-  
 gasung, d.h. die Methanbildung gering ist und infolgedes-  
 sen ein guter Verflüssigungsgrad zu erzielen ist.



6. Der Eisenkontakt wird zweckmässig bei Drucken zwischen 20 und 25 Atm betrieben. Die Betriebstemperaturen liegen zwischen 230 und 270°. Entsprechend diesen Bedingungen ist die Ofenkonstruktion zu wählen. Es wird augenblicklich bei uns ausprobiert, ob die Kühlung des Ofens nicht zweckmässig mit syntheseeigenem Öl durchgeführt werden kann, um auf der Kühlseite um hohe Drücke herum zu kommen, die bei Kühlung mit Wasser bis zu 20 Atm. betragen würden.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Planung der Gesamtanlage unter Berücksichtigung der obigen Feststellungen sofort vorgenommen werden kann, dass lediglich die Ofenkonstruktion bis zum Frühjahr noch offen bleibt. Die Besichtigung unserer Versuchsofen und die Diskussion der bisher darin erhaltenen Resultate kann in 4 - 6 Wochen erfolgen.

*Ruhberg'sche Aktiengesellschaft  
Werkhaus Holten*

Oberh.-Holten, den 15. Januar 1940  
RE Abt. BVA Rce/Rdm.-

*Ruhberg'sche*

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Eisenkatalysator.

Wir haben die für den halotechnischen Einsatz vorge-  
sehene Menge Eisenkatalysator zum vereinbarten Zeitpunkt  
fertiggestellt. Für eine Ofenfüllung werden etwa 120 Liter  
benötigt. Vorrätig sind bereits 200 Liter in Form eines  
2 mm Fadens Kornes von guter Härte.

Bei der drucklosen Prüfung begannen die Proben unter  
normalen Bedingungen mit 40 % Kontraktion. Dies ist unso be-  
merkenswerter, als der grösste Teil dieser Katalysatormasse  
ohne jede Verwendung von Kondensat ausschliesslich mit Ruhr-  
wasser hergestellt wurde. Das gesamte verarbeitete Eisen  
war durch Lösen von technischem Eisen (Drehspäne aus der  
Verkstatt) in Salpetersäure in Form von Nitratlösung gewonnen  
worden.

Hdr.: Hg.  
Ba.

*Rce*

Oberh.-Holtzen, den 22. Dezember 1939  
RD Abt. DVA Bce/Edm.-

*Druck G.*

Herrn Dr. K a l k .

Wir haben eine vorteilhafte Möglichkeit gefunden, um unsere Kontaktöfen ohne Erhöhung des Dampfdruckes auf der Flüssigkeitsseite bei höheren Temperaturen fahren zu können. Ich bitte zu prüfen, ob das Nachstehende zur Anmeldung geeignet ist.

Bei gewissen Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, z.B. Eisenkatalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen so hoch, dass man bei Verwendung von Wasser als Kühlflüssigkeit sehr hohe Drücke im Flüssigkeitsteil der Kontaktapparatur erhält. Beispielsweise entspricht einer Temperatur von  $270^{\circ}$  ein Wasserdampfdruck von über 56 Atm. Dies hat zur Folge, dass die Kontaktapparaturen sehr schwer und teuer werden sowie dass diejenigen Kontaktapparaturen, welche für andere bei niedrigeren Temperaturen arbeitende Katalysatoren gebaut wurden, nicht mit solchen Katalysatoren betrieben werden können, welche erst bei höheren Temperaturen wirksam werden.

Man hat zwar schon vorgeschlagen, in solchen Fällen organische Flüssigkeiten zu nehmen, welche einen höheren Siedepunkt als Wasser haben, z.B. Methylnaphthalin, Diphenyloxyd usw. usw., aber diese Stoffe sind sehr teuer und technisch nicht in beliebigen Mengen zu erhalten. Ihre Anwendung in Grossanlagen scheidet daher an der Kostenfrage und an der Beschaffungsmöglichkeit.

Es wurde nun gefunden, dass in unseren Falle gewisse Fraktionen der aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Synthese selbst anfallenden höheren Kohlenwasserstoffe mit Vorteil als Kühlflüssigkeit verwendet werden können. Dabei wird die Siedelage der Fraktion so gewählt, dass sie einerseits frei ist von so leicht siedenden Bestandteilen, welche den Dampfdruck unnötig erhöhen und andererseits möglichst frei ist von so hoch siedenden Bestandteilen, welche dann neigen, sich bei den Reaktionstemperaturen zu zersetzen, sowie ferner frei ist von höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen, welche sich bei Raumtemperatur fest ausscheiden. In allgemeinen haben sich die zwischen

200° und 300° siedenden Anteile als geeignet erwiesen.

Es kann von Vorteil sein, nicht die primär entstehenden Kohlenwasserstoffe direkt zu benutzen, sondern diese vorher einer Wärmebehandlung, bzw. Druckwärmebehandlung zu unterziehen und sie dadurch thermisch stabiler zu machen. Auch kann man die Primärfraction, bzw. die wärmebehandelten Kohlenwasserstoffe vor dem Einfüllen in den Kontaktofen mehr oder weniger vollständig hydrieren zur Beseitigung der zu Veränderungen neigenden Olefine.

Man musste bisher in der Technik davon absehen, derartige aliphatische Kohlenwasserstoffe als Wärmeüberträger zu benutzen, weil die Aufgabe in der Regel anders gestellt war. Meist handelte es sich nämlich darum, die Wärme einer energiereichen Heizquelle mittels der Flüssigkeit als Überträger bei bestimmten Temperaturen schonend an irgendeine Stelle hin zu übertragen. Dabei liefen die Kohlenwasserstoffe in den Erhitsern wegen der hohen Übertemperaturen durch Flammen oder dergleichen Gefahr, sich zu zersetzen. In dem vorliegenden Falle liegen die Verhältnisse jedoch umgekehrt, da man die Wärme aus einem Raum von sehr genau geregelter Temperatur mittels überdimensionierter Austauschflächen, nämlich dem Kontaktapparat, an kältere Teile überführen muss. Hierbei besteht, wie leicht einzusehen ist, an keiner Stelle die Gefahr der Überhitzung der an sich leicht zersetzlichen Kohlenwasserstoffe. Unsere Erfahrung hat denn auch gezeigt, dass für die vorliegende Aufgabe aliphatische Kohlenwasserstoffe aus der Synthese selbst ohne jede Schwierigkeit als Wärmeüberträger verwendet werden können.

An Stelle der stets in gleichmäßiger Beschaffenheit und in einheitlicher Zusammensetzung anfallenden, eigenen synthetischen Kohlenwasserstoffe kann man, ~~anstatt~~ wie Versuche gezeigt haben, nicht etwa andere Mineralöle von beliebiger Herkunft, z.B. aus Erdölen, verwenden.

Ausser dem Eingangs genannten Vorteil der Vereinfachung und Verbilligung der Apparatur entstehen aber ferner noch dadurch Vorteile von entscheidender Bedeutung, dass bei Undichtigkeiten innerhalb der Apparatur keine fremden Stoffe in den Reaktionsraum hineingelangen. Dies kann z.B. bei Öfen mit Wasserfüllung sehr unangenehm werden. Das Wasser steht unter einer

gegenüber dem Syntheseraum hohen Überdruck und strömt aus bereits geringen Undichtigkeiten in relativ grosser Menge in die Kontaktmasse ein, welche erfahrungsgemäss dadurch unbrauchbar wird. Ein Eintreten von Kohlenwasserstoffen aus dem Raum der K<sub>2</sub> K<sub>2</sub> Kühlflüssigkeit jedoch wird amhöchst wegen des Fortfallens des Überdruckes garnicht eintreten und würde ausserdem den Katalysator nicht schädigen. Aus letzterem Grunde bringt die Verwendung syntheseeigener Öle als Kühlflüssigkeit den weiteren Vorteil, dass man, falls wünschenswert, auf eine gasdichte Abtrennung des Syntheseraumes von K<sub>2</sub> K<sub>2</sub> überhaupt verzichten kann.

Unsere Versuche haben ergeben, dass die erfindungsgemäss ausgewählten synthetischen Kohlenwasserstoffe lange Zeit hindurch ununterbrochen als Ofenfüllung benutzbar sind.

Nach Betriebsdauern von einigen Monaten liessen sich beispielsweise ausser geringfügigen Erhöhungen der Siedelage keinerlei Veränderungen der Öle feststellen, welche zu Störungen Anlass gaben oder gar zum Auswechseln der Öle gezwungen hätten. Insbesondere traten keine Ausscheidungen von Harzen oder anderen festen Stoffen auf.

Von Zeit zu Zeit <sup>Wird</sup> kann man die als Kühlflüssigkeit gebrauchten synthetischen Öle ganz oder teilweise durch frisch erzeugte Öle ersetzen. Es hat sich gezeigt, dass man die als K<sub>2</sub> K<sub>2</sub> benutzten Kohlenwasserstoffe ohne weiteres zusammen mit den normalen Syntheseprodukten weiterverarbeiten kann, wenn man sie nicht übermässig lange in den Kontaktapparaten belässt. Man kann also die gebrauchten K<sub>2</sub> K<sub>2</sub> ohne Verlust in den Produktionsgang zurückführen. Man kann die betreffenden Öle aber auch laufend auf ihrem Wege zur Weiterverarbeitung durch die Syntheseböfen führen und auf diese Weise an allen Stellen des Betriebes Schwankungen in der Beschaffenheit der Öle vermeiden.

Zweckmässig lässt man das K<sub>2</sub> K<sub>2</sub> zwischen dem Kontaktapparat und einem Dampfkessel umlaufen, in welchen es seine fühlbare Wärme an Wasser abgibt. Auf diese Weise ist auch bei Verwendung synthetischer Öle als Kühlflüssigkeit die Ausnutzung der Reaktionswärme in Form von gespanntem Dampf möglich.

### Beispiel 1:

Aus der Primärproduktion einer Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H<sub>2</sub> wird durch Kondensation, fraktionierte Destillation usw. in der üblichen Weise ein Dieselöl mit den Siedegrenzen 200° bis 320° erzeugt. 10 % dieses Dieselöls werden laufend dem Röhrensystem der bei 230° betriebenen Kontaktapparate zugeführt, während gleichzeitig eine gleiche Menge des Kühlöls dem Röhrensystem wieder entnommen und in die Hauptmenge der Primärprodukte zurückgegeben wird.

Ein Synthesofen hat eine Füllung von 5,5 cbm = 4,1 t Dieselöl und erzeugt täglich rund 2 t flüssige Produkte mit 30 % Dieselöl. Werden hiervon 10 % = 60 kg täglich als Kühlöl durch den Ofen geführt, so wird der Ofeninhalt alle 70 Tage einmal erneuert.

### Beispiel 2:

Aus den Primärprodukten einer CO-Hydrierung wird eine Fraktion 230 - 260° herausgeschnitten und durch Behandeln mit H<sub>2</sub> in Gegenwart von feinverteiltem Kobalt oder Nickel hydriert, bis der Olefingehalt weniger als 0,5 Vol.-% beträgt. Dieses hydrierte Öl wird dann als Kühlflüssigkeit in den Kontaktofen eingefüllt, deren Reaktionstemperatur 270° - 280° beträgt.

### Beispiel 3:

Die über 140° siedenden Produkte einer Mitteldrucksynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden in einem üblichen Röhrenrührer bei rund 500° und bei einem Druck von 5 - 10 Atm einer Wärmebehandlung unterzogen. Aus dem Reaktionsprodukt wurde die Fraktion von 200° bis 230° herausgeschnitten und dann als Wärmeübertragungsflüssigkeit in einen Synthesofen eingefüllt. Bei einer Reaktionstemperatur von 245° betrug der Dampfdruck der Kühlflüssigkeit 1 - 2 atü. Auch im Dauerbetrieb zeigte diese Kühlflüssigkeit während mehrerer Monate keine Gasbildung, Zersetzung, Ausscheidung oder sonst irgendeine nachteilige Veränderung.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Wärmeabfuhr bei der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, wobei die Reaktionswärme von einem durch metallische Wände vom Reaktionsraum getrennten flüssigen Medium aufgenommen wird dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit Teile der bei der Synthese selbst entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
- 2.) Kühlflüssigkeit nach Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Kohlenwasserstoffe vor der Einföhlung in den Kontaktapparat einer Wärmebehandlung bzw. einer Druckwärmebehandlung unterzogen werden.
- 3.) Kühlflüssigkeit nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Kohlenwasserstoffe vorher hydriert werden.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1) bis 3) dadurch gekennzeichnet, dass die als Kühlflüssigkeit verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise laufend oder periodisch durch frisch erzeugte synthetische Ole erneuert, bzw. ausgewechselt und dann wieder neu in den Produktionsgang zurückgeführt werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass die als Kühlflüssigkeit verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffe ihre aus dem Reaktionsraum ausgekommene Wärme an einen Wasserdampfkessel abgeben, wobei sie zwischen Reaktionsraum und Dampfkessel umlaufen.

Ddr.: Ha,  
Hg,  
A,  
v. Asb.

Roe

*Rückmeldung*

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Eisenkatalysatoren.

1.) Katalysatorzusammensetzung.

Aus der grossen Zahl der hergestellten Katalysatoren haben wir nur diejenigen in grösseren Versuchen weiter verfolgt, welche sich halbtechnisch ohne Schwierigkeiten herstellen liessen und welche ein hartes Korn ergaben. Unsere neuen paraffinbildenden Katalysatoren enthalten ausser Eisen ganz bestimmte Aktivatoren, gegebenenfalls etwas Kieselgur sowie zumeist Kupfer. In letzterem Falle würden sich in den Syntheseöfen einer Anlage, welche 100.000 t0 flüssige Produkte im Jahr erzeugt, rund 20 t0 Kupfer befinden (ohne Reserve).

Die Kornfestigkeit unserer paraffinbildenden Eisenkatalysatoren ist sehr gut. Das Korn ist hart und staubfrei (im Gegensatz zu dem sogenannten Lurgi-Katalysator, welcher die Beschaffenheit eines üblichen Kieselgurkatalysators hat).

Zur halbtechnischen Prüfung haben wir nur solche Katalysatoren verwendet, welche in unserer halbtechnischen Apparatur in Chargen von etwa je 6 bis 10 kg Eisen hergestellt worden waren.

2.) Anfahren.

Die oxydischen Katalysatoren müssen, bevor sie zur eigentlichen Synthese befähigt sind, einer bestimmten Vorbehandlung unterzogen werden. Dies kann a.B. in einer Reduktion mittels Wasserstoff bestehen. Wir haben aber gefunden, dass diese Wasserstoffreduktion gewisse Schwierigkeiten bereitet und ausserdem nicht unbedingt erforderlich ist (im Gegensatz zu den Angaben der Lurgi).

Wir sind in der Lage, unsere Katalysatoren auch ohne Bedarf an gesondert hergestelltem Wasserstoff, mit Wassergas selbst oder mit wasserstoffreicheren Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen anzufahren. Allerdings müssen hierfür beim Bau der



der Anlage bestimmte Vorkehrungen getroffen werden. Das Anfahren selbst erfolgt bei einem niedrigeren Druck als dem späteren Synthesedruck und kann z.B. bei gewöhnlichem Druck durchgeführt werden.

Es ist möglich, dass beim Anfahren das Fahren im Kreislauf gewisse Vorteile bringt.

### 3.) Gasart.

Wir haben unsere Versuche bisher ausschliesslich mit Wassergas durchgeführt. Da die Katalysatoren aber so hoch aktiv sind, dass sie schon bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten, so wird der Sauerstoff zum grossen Teil als Wasser ausgetragen, beispielsweise zu mehr als 70 %. Infolgedessen sollten die Katalysatoren günstiger mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch gefahren werden, welches mehr Wasserstoff als das Wassergas enthält. Derartige Versuche sind gerade bei uns begonnen worden.

### 4.) Versuchsführung.

Die meisten Versuche haben wir im geraden Durchgang gefahren. Soweit wir Kreislauf angewendet haben, glauben wir erkennen zu können, dass der Kreislauf den Paraffinanteil herabsetzt, zu Gunsten der Bildung leichter siedender Kohlenwasserstoffe.

Die Temperaturen liegen zwischen 225 und 245° je nach Katalysator und Betriebsdauer.

Der Druck lag bei 10 bis 20 atü.

Der Durchsatz wurde normal gehalten, nämlich 0,1 Norm/Liter Katalysatormasse und Stunde.

Die längste Betriebsdauer, die wir bisher erzielt haben, betrug rund 1.000 Stunden, ohne dass dabei die katalytische Wirksamkeit erschöpft gewesen sei. Die Versuche wurden vielmehr wegen Ofenmangel abgebrochen.

### 5.) Reaktionsverlauf.

Unter den geschilderten Bedingungen erhielten wir bei einmaligem Durchgang in einer Stufe wiederholt Kohlenoxydumsätze von über 75 % bis zu mehr als 90 %.

Die Methanbildung betrug im ungünstigsten Falle etwa 10 bis 12 % und im günstigsten Falle rund 2 - 3 % vom umgesetzten Kohlenoxyd.

**6.) Ausbeuten.**

Die Ausbeuten betragen in einer Stufe bis zu 125 g flüssige Produkte einschliesslich Gasol je Norm Wassergas, oder bis zu 145 g je Norm inertenfrees Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch. Darin sind enthalten je nach den Versuchsbedingungen 10 bis 25 g Gasol je Norm Idealgas.

**7.) Siedelage der flüssigen Produkte (ohne Gasol).**

Unsere zahlreichen Siedeanalysen der flüssigen Produkte sind naturgemäss vorwiegend von Produkten aus den ersten Betriebsabschnitten gemacht worden, während nur Zeit von optimalen Verhältnissen in Bezug auf die Paraffinbildung noch keine endgültigen Zahlen über die Siedelage der flüssigen Produkte vorliegen, die nach langer Laufzeit von beispielsweise mehr als 1.000 Stunden und nach Erreichen eines Endzustandes erhalten wurden.

Zu Anfang überwiegt das Benzol. Sehr schnell aber nimmt die Menge der Hochsiedenden zu. Beispielsweise erhielten wir an Gesamtparaffin nach 100 Stunden 10 %, nach 200 Stunden 40 %, nach 260 Stunden 50 %. Bei anderen Katalysatoren erfolgte der Anstieg des Paraffinanteils erheblich schneller, z.B. wurden bereits nach rund 100 Stunden über 30 % Gesamtparaffin erhalten.

In den meisten Fällen betrug das Mengenverhältnis Weichparaffin zu Hartparaffin rund 1 : 1. Günstigere Ausbeuten an Weichparaffin (1 : 0,5) erhielten wir bis jetzt nur, wenn die Gesamtausbeute an Paraffin geringer war.

Als höchsten Gesamtparaffinanteil erhielten wir bisher 50 %. Dies war aber kein Endzustand, sondern die bisherigen Versuchsergebnisse lassen einen weiteren Anstieg erwarten.

Beispiel einer Gesamt-Siedeanalyse:

Bensin	- 200°C	34 %
Dieselöl	200 - 320°C	16 %
Weichparaffin	320 - 460°C	24 %
Hartparaffin	über 460°C	26 %
Gesamtparaffin		50 %

Ndr.: Hg.

Rau

- 1) He M
  - 2) Br Jn
  - 3) Schick Hn
  - 4) Paul
- Aktennotiz

*München, 4.12.1939*

über die Besprechung mit Herrn Geheimrat  
 Professor Dr. Fischer, KWI.

Verfasser: Martin  
Durchdruck an: die Herren  
 Dir. Dr. Hagemann,  
 Dir. Alberts,  
 Dr. Roelen,  
 Dr. Traub

in Holtzen am 2.12. 1939

Anwesend:

- |                   |     |
|-------------------|-----|
| Prof. Dr. Fischer | KWI |
| Prof. Dr. Martin  | RGH |

Zeichen: Datum:  
Verw. Nr./Ge. 4.12.1939

Betrifft:

Herr Fischer teilte mit, dass er sich umhören wollte, ob bei den Reichsstellen tatsächlich noch Interesse besteht, grössere Mengen Isooktan zu machen. Man sei im KWI mit Arbeiten beschäftigt, aus Kogasin Isooktan herzustellen und Herr Fischer wollte diese Arbeiten entsprechend fördern. Nachdem Herr Dr. Paul Schneider im Auftrage von Herrn Keppler bei ihm gewesen sei und ihm mitgeteilt hätte, dass bei der Synthese hauptsächlich Interesse für Paraffin vorhanden sei und zwar unter Verwendung von Eisenkontakten, seien ihm Zweifel gekommen, ob er die Isooktan-Arbeiten fortsetzen solle. Die Arbeiten mit Eisenkontakten wären im KWI bisher nur im kleineren Laboratoriumsmaßstab durchgeführt worden. Man sei vor allem damit beschäftigt, sehr aktive, d.h. bereits bei niedrigeren Temperaturen wirksame Eisenkontakte herzustellen, die gegebenenfalls in den gleichen Öfen gefahren werden könnten, in denen die Kobaltkontakte gefahren werden. Man sei jedenfalls ein gutes Stück weitergekommen und glaubt in kurzen soweit zu sein. Dagegen hätte man auf besondere Paraffinbildung bei Eisenkontakten hin nicht gearbeitet.

Ich teilte Herrn Fischer mit, dass die Isooktanfrage nach wie vor interessant wäre ferner ebenso die Frage der vermehrten Paraffinbildung. Ich sagte ihm, dass Veröffentlichungen,

wie sie Herr Pichler in dem Juli-Heft vor kurzen gemacht hat über Eisenkontakte, für unsere Verhandlungen schädlich sind, weil, wie z.B. jetzt die Russen in ihren Abschlüssen mit uns gehindert werden durch die Aussicht, vielleicht in einiger Zeit statt Kobalt die billigeren Eisenkontakte zu bekommen. Herr Fischer erwähnte nur, dass das ein wissenschaftlicher Bericht sei, den er der Öffentlichkeit glaubte schuldig zu sein, um die Leistungen des Instituts zu beweisen.

gez. Martin.

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit  
Herrn Dr. H e r b e r t  
(Lurgi Ges. für Wärmetechnik)  
Frankfurt

Holten am 2. Nov. 1939

in die Herren:

Anwesend:

Dr. Herbert	Lurgi
• Bähr	RGH
• Roelen	"
• Heckel	"
• Bühner	"
• Schenk	"

Vorfasser: Dr. Roelen

Durchdruck an:

ha  
H  
L  
Ba

Zeichen:

Datum:

RB. Abt. BVA Hde/Hda. 3. November 1939

Beriff:

### 1.) Lurgi-Eisenkatalysator.

Der von uns nach den Angaben der Lurgi hergestellte Eisenkontakt hat bei uns nicht die gleichguten Ergebnisse gebracht, wie die Lurgi vorausgesetzt hat. H e r b e r t teilte nun mit, dass ihre eigenen Versuche in Frankfurt mit dem gleichen von uns hergestellten Katalysator unsere Ergebnisse bestätigen. Auch in Frankfurt wurde mit dem von uns hergestellten Lurgi-Katalysator eine höhere Vergasung und eine erheblich geringere Paraffinabente erzielt.

Zur Klärung nimmt Herbert an, dass geringe Mengen Nickel in dem Katalysator die Ursache seien. Herr Dr. B e h n e hat in dem von uns hergestellten Katalysator qualitativ (nach dem H<sub>2</sub>S-Gang) mittels Diäthylglyoxin Nickel nachgerissen, wie uns bereits schriftlich mitgeteilt worden war.

B e h n e hat seinerseits unseren Lurgi-Katalysator auf Nickel untersucht (mittels elektrolytischer Trennung); dabei hat er jedoch keinerlei Nickel, auch nicht in Spuren, gefunden. Es wurde verabredet, dass Bühner die Nickelprüfung nach dem H<sub>2</sub>S-Gang wiederholt.

Für den Fall, dass Nickel nicht als Ursache des schlechteren Verhaltens des von uns hergestellten Lurgi-Katalysators angenommen werden kann, erklärte Herbert, einstweilen nicht in der Lage zu sein das abweichende Verhalten zu erklären. Infolgedessen kann auch zur Zeit von uns ein neuer Lurgi-Katalysator nicht hergestellt werden.

Auf Vorschlag von Herbert wird von uns bis auf weiteres kein Versuch mehr mit einem Lurgi-Eisenkatalysator ausgeführt, der von uns hergestellt worden ist. Die Lurgi will uns vielmehr in Laufe der nächsten Woche zwei Liter reduzierten Katalysator für einen neuen Versuch zur Verfügung stellen.

## 2.) Verdünnter Kobalt-Katalysator für Hoesch.

Herbert berichtet, dass der von uns hergestellte und bei Hoesch in Betrieb befindliche Kobaltkatalysator nicht als voll wirksam anzusprechen sei. Er benötige nach 70 Betriebstagen bereits eine Temperatur von  $216^{\circ}$  und werde vermutlich in kurzer Zeit auszufahren sein.

F o c k e l weist hierin nachdrücklichst darauf hin, dass der Katalysator bei uns zunächst auf Drängen der Lurgi mit grosser Beschleunigung hergestellt werden musste, danach aber nicht abgenommen wurde. Infolgedessen hat die Masse nunmehr im Freien in Papierstücken gelagert. Sie ist während dieser Zeit nachweislich geschädigt worden, was eindeutig aus unseren Laboratoriumsversuchen, mit Proben, die vorher und nachher genommen wurden, hervorgeht.

Oberh.-Holten, den 14. August 1939.  
RB Abt. BVA Ros/Edm.-

*Draufgehen*

Herrn Dr. Heckel,  
Landgraf.

Betr.: Eisenkatalysatoren.

Herr Prof. Martin wünscht zur Ergänzung des Berichtes über die Eisen-Katalysatorversuche eine Aufstellung aus welcher hervorgeht, wie hoch der Kohlenoxydumsatz, bzw. Die Ausbeuten gewesen sind, bezogen auf das betreffende Idealgas. Am zweckmässigsten wäre wohl die Umrechnung auf kg Kohlenstoff, welche zur Erzeugung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches bei theoretischer Vergasung benötigt werden.

Von besonderem Interesse sind die Versuche mit geradem Durchgang, da ein Kreislauf praktisch 1 : 8 nicht in Frage kommt.

*Ros*



*Frück-Lynske*

Druckversuche mit Fe-Kontakten.

Beim Arbeiten mit Fe-Kontakten unter Druck im einfachen Durchgang wird im allgemeinen die Beobachtung gemacht, dass der Kontakt die Neigung zu zerfallen besitzt und dadurch Verstopfungen der Apparatur eintreten, die zum vorzeitigen Abbruch der Versuche zwingen. Diese Beobachtung des Zerfalls würde beim Arbeiten im Kreislauf nicht gemacht.

Die sechs zur näheren Prüfung herangesogenen Kontakte waren:

- 1.) 90 Fe 10 Ca in geradem Durchgang (Blatt I) Versuch 154
- 2.) 50 Fe 50 Ca im Kreislauf (Blatt II) Versuch 163
- 3.) 50 Fe 50 Ca in geradem Durchgang (Blatt III) Versuch 194
- 4.) 20 Fe 80 Ca " " " (Blatt IV) " 196
- 5.) 100 Fe " " " " " " "
- 6.) 80 Fe, 20  $Ca_2O_3$ , 5 Cu.

Der unter 6.) genannte Eisen-Lanthankontakt ergab keine befriedigenden Umsätze und der reine Fe-Kontakt (Nr. 5.) zeigte selbst bei 50 atü und 285° C kein besonders ermutigendes Ergebnis. Diese beiden Versuche sind also nicht weiter zu erläutern.

Eine Reduktion des Kontakts wurde bei den Versuchen nicht angewandt. Der Kontakt wurde auf Temperatur gebracht und mit Wassergas ohne Druck an gefahren. War eine Kontraktion von 20-30% nach ca. 100 - 200 Stunden erreicht, so wurde der Druck auf das gewünschte Mass erhöht und im Bedarfsfalle die Temperatur gesenkt.

Bei allen bisher untersuchten Eisenkontakten war eine günstige Reaktionstemperatur von 270° bei rund 10 atü vorhanden.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen hatte sich eine Erhöhung des Druckes über 10 atü im allgemeinen als überflüssig erwiesen.

Man kann bei den Fe-Ca-Kontakten die Regeln für die

Fahrweise wie folgt zusammenfassen:

Der Kontakt wird unreduziert eingelegt und bei Temperaturen von 250 - 270° C mit Wassergas ohne Druck angefahren.

Beaufschlagung: Über 1 Ltr. Kontakt gehen 100 Ltr. Gas/Std. Ist eine Kontraktion (nach 100 - 200 Stunden) von ca. 30% erreicht, so erfolgt Umstellung auf Druck. Die Beaufschlagung bleibt die Gleiche, die Temperatur wird nötigenfalls gesenkt. Erfahrungsgemäss muss die Temperatur auf 270° C gehalten werden, um genügenden Umsatz und Produkte zu erhalten.

Beim Arbeiten im Kreislauf wird der Kontakt wie oben angefahren. Nach Erreichen der Kontraktion von ca. 30% wird auf 10 atü Druck erhöht und ein Kreislauf im 1 : 8 bis 1 : 9 eingestellt. Der gesamte Kreislauf geht durch die A-Kohle.

Beim Arbeiten im Kreislauf wurden bisher (siehe Blatt II) die besten Ergebnisse, was die Menge und Güte der Produkte anbelangt, erhalten.

Beigefügt sind vier graphische Übersichten. Versuche 194 und 196 sind noch nicht abgeschlossen.

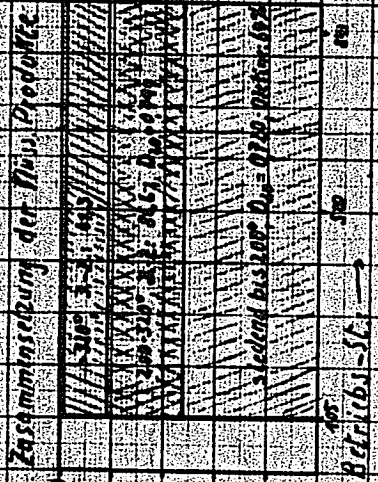
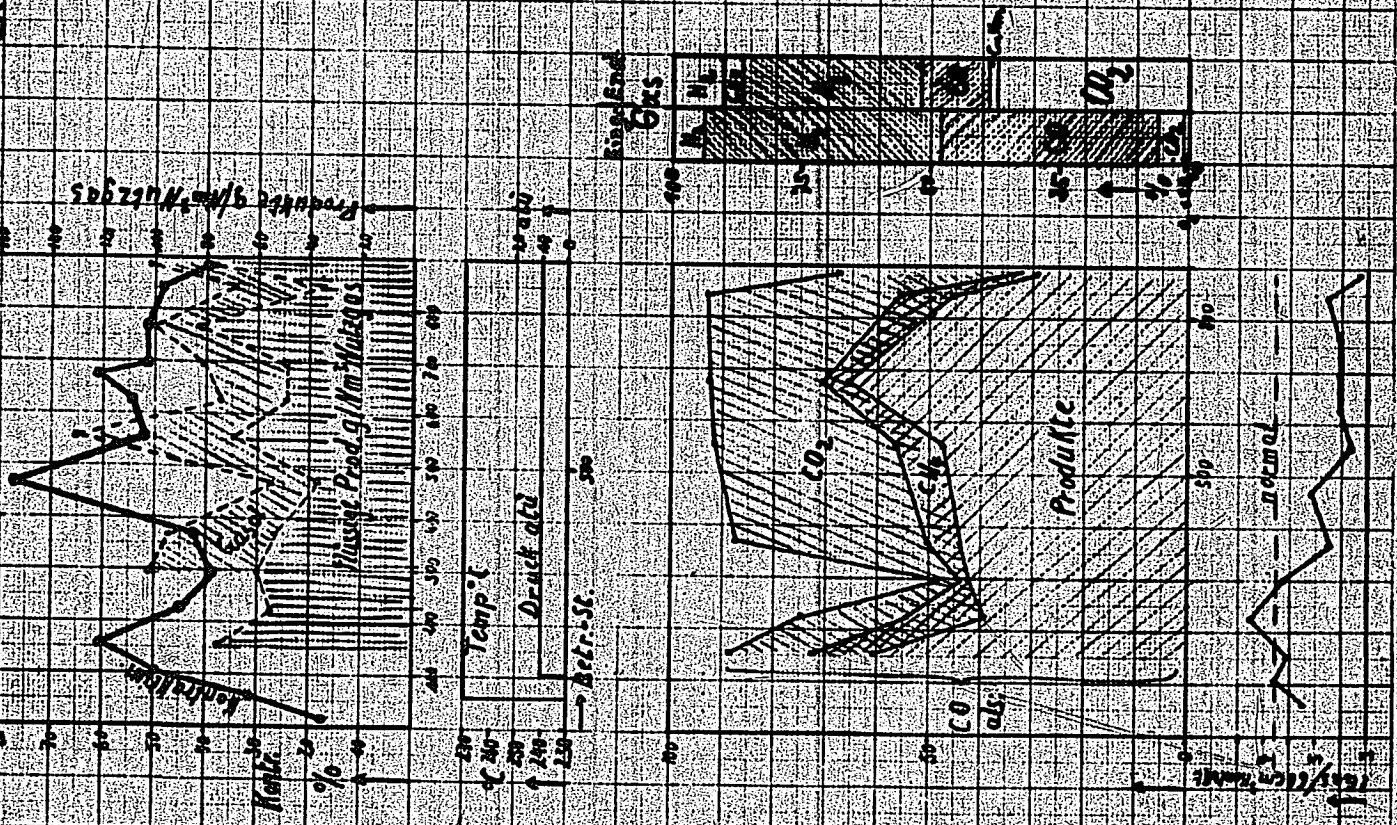
Ddr.: Mp,  
Hg.

gez. Landgraf.

*Reue*

Nr. 692

# Richt. I.



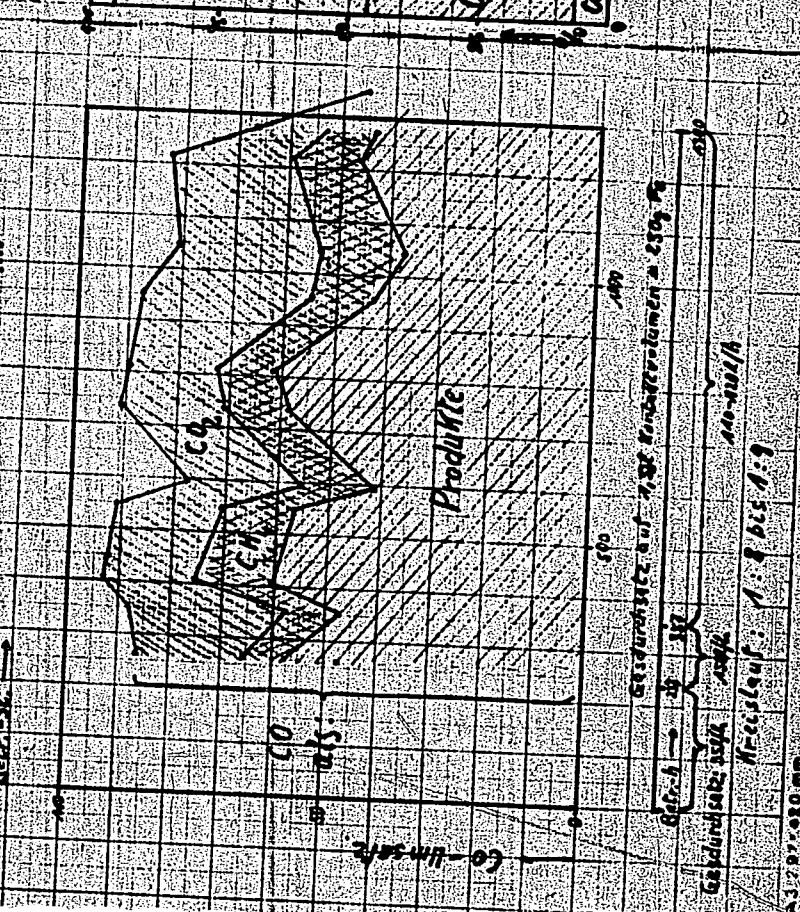
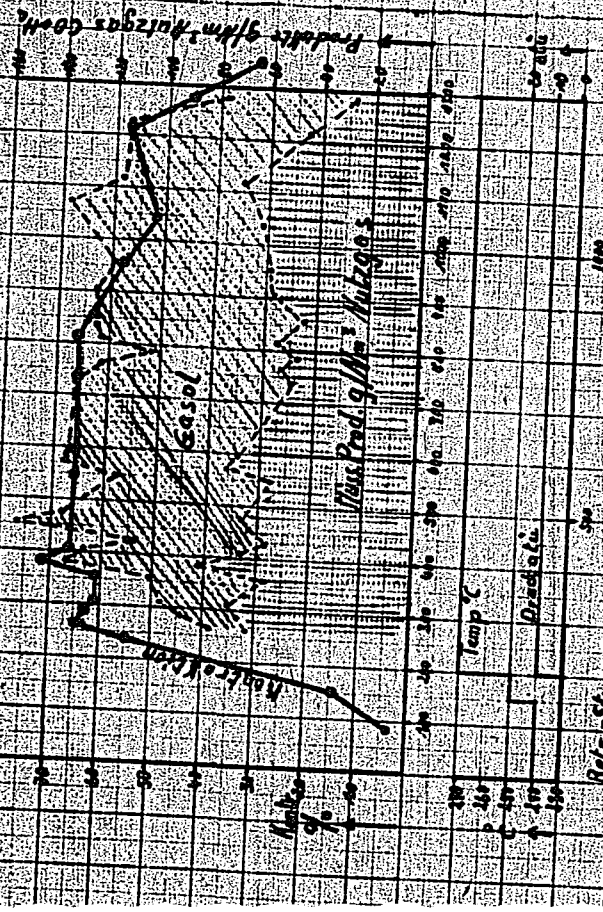
Versuch Nr. 154

Kontakt: 90 Fe - 10 Co - 66 cm

Gas: Wassergas MeEG

August 1914

Blatt I.



Zusammensetzung der flüssigen Produkte:  
 Kohlenstoff 72,2%  
 Wasserstoff 11,1%  
 Sauerstoff 16,7%  
 Stickstoff 0,0%  
 Stickstoff bis 100:  $A_0 = 0,185$ ,  $A_{100} = 0,1$   
 Kohlenstoff 99,2%  
 Wasserstoff 0,8%  
 Sauerstoff 0,0%  
 Stickstoff 0,0%

Versuch Nr. 133

Kontakte:  $50 Fe, 50 Ca, 1500 cm^3 = 1080 g, 1A Rohre$   
 $23\% Fe_2O_3 = 249 g Fe_2O_3$

Gas: Wassergas,  $1:8$  bis  $1:9$

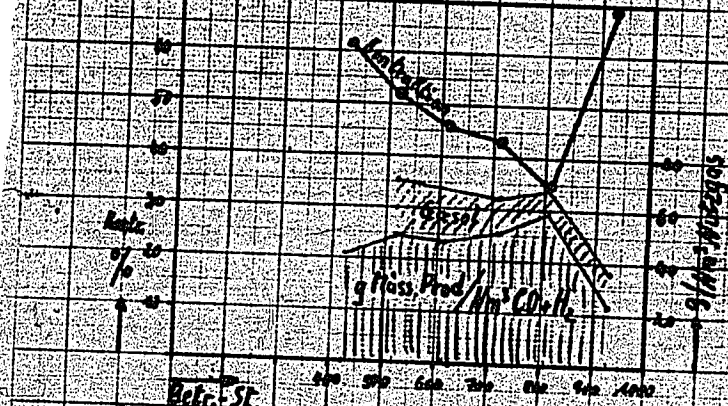
Handwritten signature

Gasanalyse:  
 CO 10,0%  
 H<sub>2</sub> 10,0%  
 CH<sub>4</sub> 10,0%  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 10,0%  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 10,0%  
 CO<sub>2</sub> 10,0%  
 O<sub>2</sub> 10,0%  
 N<sub>2</sub> 10,0%

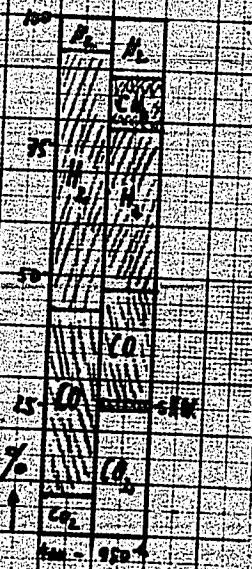
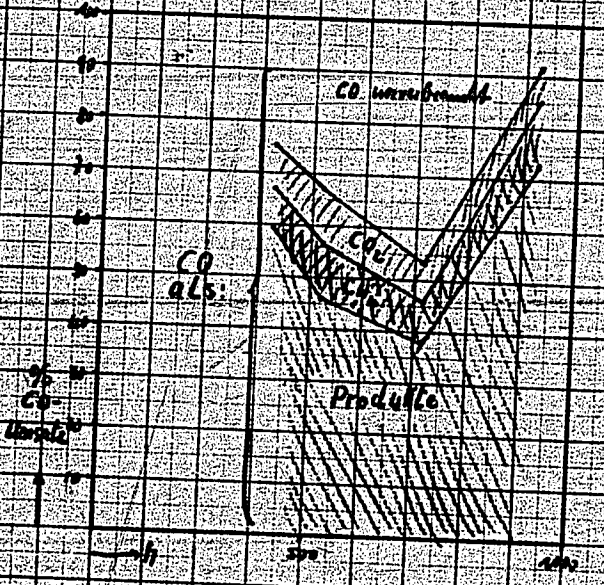
Blatt III

Versuch 114. Kontakt:  $50Fe \cdot 50Ca$  Wassergas. 10. Juni  
Einfacher Durchgang

№ 694



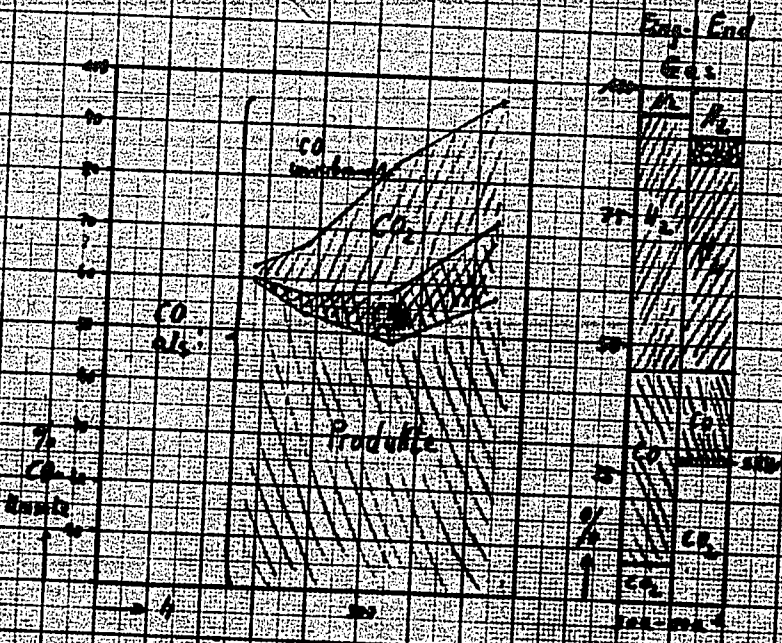
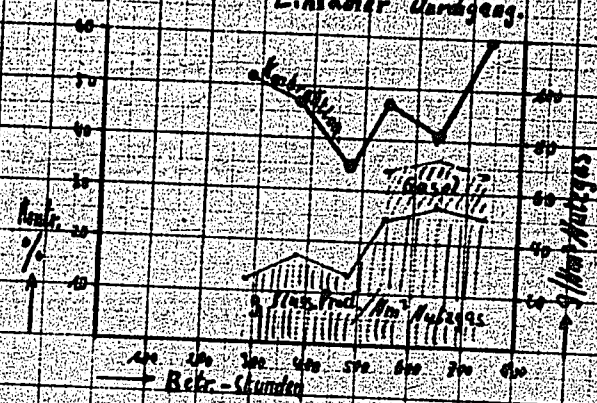
Betr.: St



Handwritten signature and date: 10. Juni 38

# Richt. IV

Versuch-196. Kontakt: 20Fe 80Ca Gas: Wassergas, Luft Nr. 695  
Einfacher Durchgang.



Handwritten signature or date.

*Rudolf-Werke AG*  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 28. Juli 1939.  
RB Abt. EVA Rce/Op.

*W. R. Rce*

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Eisenkatoren.

Wir sollten feststellen, was für Produkte man mit Eisenkatoren erhält, wenn man diese mit dem optimalen Gas fährt, nämlich  $2 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$ .

Es besteht die Möglichkeit, dass man mit einem solchen CO-reichen Gas noch mehr Olefine und weniger Gasole erhält, also insgesamt günstigere Benzin-Bildung.

*Ra*

Ddr.: Hl,  
BU.

*Ruhigens Metallgesellschaft  
Weiskamm Köln*

Oberh.-Köln, den 28. Juni 1939  
RD Abt. EVA Ros/Kdm.

*Von Dr. Heekel*

Herrn Dr. Heekel.

Betr.: Eisenkatalysatoren.

Es ist bekannt, dass bei den Kobalt-Katalysatoren die Reduzierbarkeit proportional der Kobaltdichte ist.

Setzt man nun voraus, dass bei den Eisenkatalysatoren ähnliche Verhältnisse herrschen dann wäre verständlich, dass stark verdünnte Eisenkatalysatoren, im Gegensatz zu hochkonzentrierten, nicht unmittelbar mit Wassergas bei Synthesetemperatur befriedigend in Betrieb gebracht werden können, man müsste diese vielmehr vorher reduzieren.

Ich bitte, einen derartigen Versuch mit durch Kieselgur verdünnten Eisen-Kalk-Katalysatoren zu machen.

*Ed. Sell*

*Ros*



**Aktennotiz**

Über die Besprechung mit  
der Lurgi

Frankfurt am 2. Juni 1935

Anwesend:

- Herr Dr. Grass
- Herr Dr. Harbert Lurgi
- Frl. Dr. Schall
- Herr Dr. Hagemann
- Herr Dir. Alberts

476

Vorsitz:

Alberts

Durchdruck an:

- Herrn Prof. Dr. Martin
- Herrn Dr. Hagemann
- Herrn Dir. Seibel
- ✓ Herrn Dr. Rosler

28.6.35

Zeichen:

A/H.

Datum:

28.6.35.

Betrifft:

Versuchs mit Eisenkontakt

Die von der Lurgi durchgeführten Versuche mit Eisenkontakt zeigen z.T. erfreuliche Resultate. Kenntlich wurden für die Versuche bisher Kohlenstaubkontakte, da Füllungskontakte sämtlich versagten. Zur Verarbeitung gelangte ein Gas mit folgender Zusammensetzung:

- 24.0 % CO<sub>2</sub>
- 60.0 % CO
- 30.0 % H<sub>2</sub>

Rest Methan und Stickstoff.

Bei etwa 270° und 30 atm. Druck wurden bei etwa 5%iger Kontraktion 80% des Kohlenoxyds angearbeitet. Dabei betrug die Ausbeute 15% d/aba Sulfur im Durchschnitt einer Betriebsperiode von etwa 4 Wochen. Die Methanbildung betrug nur 3-7% d/aba Sulfur. Von dem unfraktionierten Produkt wies man:

- etwa 30% bis 200° mit einem Spez. Gewicht von 0.750
- 70% " " 300°

Die über 300° siedende Fraktion hat einen Siedepunkt von 52°. Die Untersuchung eines aus diesen Versuchen stammenden Benzins, abdestilliert von 40-200°, ergab bei einem Diefingewicht von etwa 77% eine Oktanzahl von ca. 57, im Gegensatz zu dem normalen Benzol aus Kohlenkontakt, enthalten die höheren Fraktionen, beispielsweise

weise das sogenannte Kondensatöl bis  $320^{\circ}$ , praktisch ganz soviel  
Gleits wie die leichtsiedenden bis  $140$  bzw.  $200^{\circ}$ .

Es die Qualität der übrigen Produkte bezüglich der Ver-  
wendung als Dieselloil oder Ausgangsprodukt für die Fettsäureher-  
stellung untersuchen zu können, wird die Lurgi uns noch gewisse  
Mengen dieses Produktes zur Untersuchung zuschicken.

H.R. sind die Ergebnisse so gut, dass wir die erforder-  
lichen Ausgaben, um derartige Versuche in unserer Versuchsanlage  
durchführen zu können nicht scheuen sollten, vor allem da sowohl  
die I.G. als auch Rheinpreussen und, soviel ich weiß, auch  
Bauzel und sicherlich auch Ruhland sich mit dem Problem des  
Elektrokontaktes beschäftigen.



*Ruehrynkla*

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Eisen-Katalysatoren.

- 1.) Wir sollten versuchen, die Eisen-Kalzium-Katalysatoren durch Zufügen von Kieselgur noch weiter anzulockern. Da die Fällung mit Lauge erfolgt, so müsste man wie bisher zunächst Eisen und Kalzium ausfällen, auswaschen und dann in die Aufschlämmung des Filterkuchens die Kieselgur einführen. Man könnte beispielsweise folgende Mengenverhältnisse untersuchen:

Fe:	Ca:	Kgr:
100	50	20
100	100	50
100	200	100
100	300	200 u. mehr

- 2.) Wir sollten versuchen, die Eisen-Kalzium-Katalysatoren durch Zusatz von weiteren Aktivatoren noch zu verbessern. In Frage kommen Zink, Aluminium, Magnesium, Kupfer, Cer usw., naturgemäss vor allem bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselgur.

Beispiel: 100 Fe, 100 CaO, 10 ZnO, 200 Kgr.

- 3.) Wir sollten untersuchen, wie die Fällung von Eisen-Kalzium durch Einleiten von Ammoniak verläuft.
- 4.) Wir sollten möglichst bald Grossfällungen von Eisen-Kalzium-Mischungen ausführen, sowie hieraus Fadens Korn herstellen um festzustellen, ob bei den Eisen-Kalzium-Katalysatoren ähnliche Verhältnisse eintreten wie bei den reinen Magnesium-Kobalt-Katalysatoren oder den Kobalt-Katalysatoren mit hoher Metaldichte.

Ddr.: Ldf.

*Roe*

## Herstellung eines Eisenkontaktes.

Es werden benötigt :

*Wasser 1*  
Eine Lösung bestehend aus : 240 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$   
166 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$   
32 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$

Muster 2  
240 = 335 Fe  
166 =  
32  
110 Kipfen

wird in Wasser gelöst und auf 1 Ltr. aufgefüllt.

Eine Lösung von 224 g Ätznatron ( Linsenform) gelöst in Wasser und auf 1 Ltr. aufgefüllt,

40 g Kieselgur

1 Polienkolorimeter

1 Nutsche mit 30 cm  $\varnothing$ , Filter aus Leinen

1 eiserner Topf 4- 5 Ltr. Inhalt

1 Emailtopf 2 Ltr. Inhalt.

### Herstellung des Kontaktes:

Je 1 Ltr. der Nitratlösung und der  $\text{H}_2\text{O}$  werden zum Sieden erhitzt. Nun wird die Nitratlösung bis auf einen Rest von 20 cm in die kochende Lösung gegossen. Alsdann wird möglichst rasch durch Tupfeln auf eine Indikatorfolie der  $\text{p}_h$ -Wert festgestellt. Anschliessend gibt man so viel Nitratlösung zu, bis ein  $\text{p}_h$ -Wert von 9,2 erreicht ist. Dann werden in den Kontaktschlamm 40 g Kieselgur eingerührt, worauf die ganze Masse auf die mit Wasserdampf vorgewärmte Nutsche gegossen wird. Man saugt eine halbe Minute schwach, dann sehr stark bis die Flüssigkeit nahezu verschwunden ist, sodass bei weiterem Absaugen Risse entstehen würden. Dann gibt man 800 cm kochendes, destilliertes Wasser auf die Nutsche, knetet den Niederschlag mit diesem Wasser auf der Nutsche durch und wiederholt die Wäsche noch einmal mit wiederum 800 cm kochendem Wasser.

Der Filterkuchen wird nunmehr scharf trocken gesaugt, geht dann durch die Strangpresse und wird anschliessend bei  $110^\circ$

die zur oberflächlichen Trocknung ( Aufhellung ) getrocknet. Anschliessend wird bei  $250^{\circ}$  in dünner Schicht eine halbe Stunde lang mit Wasserstoff reduziert, wobei  $2 \text{ m}^3$  Wasserstoff stündlich auf 100 ccm Kontaktmasse anzuwenden sind. Der Reduktionswert des fertigen Kontaktes, soll, bezogen auf das theoretisch reduzierbare Eisen, ca. 2,5% betragen. Ein Betrag von 5% soll nicht überschritten werden. Kontakte, die Reduktionswerte von mehr als 20% haben, sind praktisch inaktiv. (Der Kontakt kann auch ohne Reduktion in Betrieb genommen werden, er braucht dann aber eine Formierungszeit bis zur Erreichung der normalen Ausbeute von mehreren Wochen.)

Nach obiger Vorschrift werden aus den angegebenen Chemikalienmengen ca. 200 ccm = 120 g Grünkorn erhalten. Der Fe-Gehalt beträgt ca. 27%.

Ffm., den 18.1.39.  
Blf./

gez. H e r b e r t.



Main body of handwritten text, appearing as a dense block of cursive script.

gez Martin

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit  
Dr. Blütfisch  
Dr. Pier.

In Berlin am 9.12. 1938

### Anwesend:

Dr. Blütfisch,  
Dr. Pier,  
Prof. Dr. Martin.

*J. Fischer*  
Verfasser: Martin

Durchdruck an:

Herren Direktor Dr. Hagemann,  
Dr. Roelen.

Vertraulich!

Zeichen:

Datum:

Ma/So.

10.12.1938.

### Betrifft:

#### Synthese u. Weiterverarbeitung von Primärprodukten.

Die Besprechung war ohne Sachbearbeiter vereinbart, um zunächst ungefähr den Stand obiger Dinge bei der I.G. festzustellen und Weiteres zu vereinbaren. Dabei ergab sich folgendes:

- 1.) Die I.G. arbeitet an der Synthese mit Eisenkatalysatoren unter Verwendung von Wassergas bei einem Druck von 20 Atm. im Kreislauf. Die aus dem Kontaktkessel kommenden Gase sollen über einen Dampfkessel gehen, dann über das Kreislaufgebläse, nach welchem ein Teil des Gasstroms jeweils abgezogen wird, während Frischgas nachträglich zugesetzt wird. Die erhaltenen Produkte sind Benzin, Gasole und Paraffine, sowie etwas sauerstoffhaltige Produkte. Die Oktanzahl des erhaltenen Benzins soll besonders gut sein. Sie soll über 70 liegen. Vor allem soll aber der Durchsatz durch den Ofen ein relativ grosser sein. Die Temperaturen sollen bei 500° liegen und die Kühlung des Kontaktes im wesentlichen durch die grosse Strömungsgeschwindigkeit bedingt sein. Das verlangt einen mechanisch festen Kontakt. Man will überdies festgestellt haben, dass bei dieser Arbeitsweise Isokohlenwasserstoffe entstehen, welche die hohe Oktanzahl bedingen. Weiteres



soll in einer Besprechung mit den Sachbearbeitern Anfang Januar erörtert werden.

- 2.) Die Frage der Aufarbeitung des Gasols sieht folgendermaßen aus. Es ist an und für sich ohne Zweifel, dass alle vorhandenen olefinischen Kohlenwasserstoffe in einfacher Weise polymerisiert werden. Bezüglich der Verarbeitung paraffinischer Kohlenwasserstoffe, vor allem Propan und Butan, ist noch nicht klar, welche Verarbeitungsmethode die wirtschaftlichste ist. Man kann Propan und Butan bei richtiger Arbeitsweise thermisch polymerisieren. Man kann aber auch diese Kohlenwasserstoffe dehydrieren zunächst und chemisch polymerisieren. Die Versuchsarbeiten darüber sind im Gange. Es wird aber noch wenigstens einige Monate besonderer Arbeit bedürfen, um hier klarer zu sehen.

gez. MARIN

Oberhausen-Holten, den 10. Dez. 1937.

RB Abt. E.V.A. Hoe/Stg.

*Druck G.*

Vortrag von Geheimrat Fischer E.V.T.  
Über Eisenkatalysatoren; 6. 12. 1937.

Es wurden zwei neue Eisenkatalysatoren vorgeweißt.

Der erste war ein kupferhaltiger Fällungskatalysator, welcher an Pastillen gepreßt wurde.

Der zweite war ein kupferfreier Fällungskatalysator; Fällung entweder mit Soda oder mit Ammoniak; kein oder fast kein Auswaschen; keine anderen Bestandteile als Eisen; hohes Schüttgewicht; Aussehen ähnlich Silicagel oder verkleinerter Koks; Farbe dunkelbraun.

Dieser Katalysator braucht eine Vorbehandlung, bzw. eine Anlaufzeit von 4 - 5 Stunden. Das theoretische Gasgemisch von  $2 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$  wird günstiger durch ein Verhältnis von  $3 : 2$  ersetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 4 Liter über 10 g Eisen, und ist damit, bezogen auf den gleichen Katalysatorraum, erheblich höher als bei den jetzt angewendeten Kobaltkatalysatoren. Dies liegt daran, daß der Katalysator bei einer wesentlich höheren Temperatur arbeitet, nämlich bei  $250 - 300^\circ$ .

Bei einem Druck von 5 - 15 Atmosphären soll die Ausbeute 100 bis 110 g je ohm betragen. Die Lebensdauer wird mit einem halben Jahr angegeben.

Das erzeugte Produkt besteht überwiegend aus leichtem Benzin. 80 % siedet unter  $180^\circ$ . Der Oleringehalt beträgt 40 - 70 %. Sauerstoffhaltige Bestandteile sind zwar durch den Geruch, aber nicht analytisch nachweisbar.

Die Beschaffung des kohlenoxydreichen Gasgemisches ist so gedacht, daß aus dem Endgas unter Druck Kohlensäure ausgewaschen wird und daß diese dem Generator anstelle von Wasserdampf zugeführt wird.

Där.: Pa, Hl, Lohm, Ru.

*Roe*