

000888

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Oberh.-Holtten, den 14. Juni 1939  
RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

3441 - 30/5.01 - 4

Herrn Dir. Dr. H ä g e m a n n .

Betr.: Hochschmelzende Paraffine.

Mit Auftrag vom 4.5. sollten wir versuchen, aus den Paraffinen unserer Mitteldruck-Versuche hochschmelzende Anteile (z.B. über  $120^{\circ}$ ) abzutrennen, nachdem Herr Dr. V e l d e derartige Anteile vergeblich aus den Produkten der Grossanlage zu erhalten versucht hat.

Unsere Versuche in dieser Richtung waren erfolgreich, allerdings erst, nachdem wir die präparativen Methoden verfeinert und speziell für diese Aufgabe abgeändert hatten. Selbst unter diesen Bedingungen betrug die Ausbeute an Paraffin mit einem Schmelzpunkt von über  $120^{\circ}$  nicht mehr als 2 % der gesamten flüssigen Produkte, woraus sich vielleicht erklärt, dass sie nicht in jedem Falle gewonnen worden sind.

Beiliegend überreichen wir eine Probe eines bei  $120^{\circ}$  schmelzenden Paraffins, welches 8 % der <sup>über</sup> $460^{\circ}$  siedenden Anteile aus Produkten der Mitteldruckversuche darstellt.

Ddr.: Ka.

Roe

Hartparaffin-Umwandlung.

Bekanntlich unterscheiden sich die Hartparaffine aus der Normaldruck-Synthese und aus der Mitteldruck-Synthese derart, dass das Mitteldruck- und Hartparaffin höher molekular ist. Diese Eigenschaft ist für die Verwendung zur Fettsäureherstellung unerwünscht. Man kann nur den Anteil von 320 bis 460° verwenden.

Da das Mitteldruck-Paraffin erhebliche Anteile oberhalb von 460° enthält, so müssen diese höheren Anteile jetzt abgetrennt werden und entweder gekrackt oder für andere Zwecke weggegeben werden. Dadurch wird die Ausbeute an Fettsäuren aus dem Mitteldruck-Paraffin erheblich herabgesetzt.

Es entsteht nun die Aufgabe, durch eine einfache Behandlung das Mitteldruck-Hartparaffin so umzuwandeln, dass die unbrauchbaren höheren Anteile vermindert bzw. ganz entfernt sind, wodurch gleichzeitig der erwünschte Anteil von 320 bis 460° entsprechend vermehrt wird.

Herr Professor M a r t i n schlug vor, das Paraffin ~~zusammen mit Wasserstoff~~ durch eine lange Katalysatorschicht bei z.B. 200° tropfen zu lassen, um auf diese Weise den bei der normalen Synthese eintretenden Abbau zu bewerkstelligen.

Mein Vorschlag ging dahin, diese Einwirkung einfacher dadurch zu bewerkstelligen, dass man das Paraffin schmilzt und dann darin Katalysator aufschlämmt. Diese Arbeitsweise erscheint zunächst einfacher.

Wir haben bereits Erfahrungen über den Abbau des Hartparaffins durch Destillation bei gewöhnlichem, höherem oder vermindertem Druck. Hierbei wurde aber bereits ein weitgehender Abbau bis zum Dieselöl erreicht. Daraus geht hervor, dass die Behandlung eine äußerst schonende sein muss, wenn der Abbau nicht zu weit gehen soll.

Man könnte also daran denken, das geschmolzene Paraffin bei verhältnismässig niedriger Temperatur, z.B. 150 bis 160° in Gegenwart geeigneter Katalysatoren lange Zeit zu belassen. Wenn man in der vorgeschlagenen Weise diskontinuierlich arbeitet, so hat man den Vorteil, dass man für die Umwandlung eine beliebig lange Zeit in Anspruch nehmen kann im Gegensatz zum kontinuierlichem Durchtropfen. Dann kann man mit der Temperatur soweit heruntergehen, dass man den Verlauf des Abbaues ganz willkürlich beeinflussen kann.

Das Studium des Verhaltens des Hartparaffins neben unserem Katalysator ist auch im Hinblick auf die Synthese am aufgeschlämten Katalysator von Interesse. Diese Versuche müssten nämlich Aufklärung darüber bringen, ob bei der NAsynthese fortlaufend grössere Mengen der Aufschlagskohlenwasserstoffe abgebaut werden, im <sup>un</sup>günstigsten Falle beispielsweise unter Methanbildung.

Sowohl diese letzteren Versuche als auch die Versuche über die Hartparaffinumwandlung müssen naturgemäss unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff ausgeführt werden bzw. in Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff.

Als Umwandlungskatalysatoren kommen in Frage:

- 1.) unser normaler Kobalt-Katalysator mit Thorium bezw. Magnesium,
- 2.) Kobalt-Katalysatoren ohne Kieselgur,
- 3.) Nickel- oder Eisen-Katalysatoren,
- 4.) feinverteilte, schwerreduzierbare Oxyde wie z.B. des Magnesium, Thoriums, Chroms sowie insbesondere des Aluminiums,
- 5.) Alkalien wie z.B. Soda oder alkalisierte Katalysatoren anderer Art, wie z.B. die vorstehend beschriebenen.

Ddr.: Hl,  
Ldf,  
Bü,  
Lchm.

*Ree*

*Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft*  
Oberhausen-Holtten

A b s c h r i f t .  
(Roe/Stg. 30.6.37.)

Kaiser-Wilhelm-Institut  
für Kohlenforschung.

Mülheim-Ruhr, den 28.6.1937  
Fernspr.: 40541/42

An die  
Ruhrchemie A.-G.,  
Oberhausen-Holtten.

*Hartmann*

Durch Ihren Wagen wurden heute 5 kg Paraffin bei uns abgeholt. Zu Ihrer Orientierung teilen wir Ihnen mit, daß es sich hierbei um ein Gesamtrohprodukt der bei 10 at durchgeführten Mitteldrucksynthese handelt (ohne ca. 20 % A-Kohlenbenzin). Das Produkt wurde nicht vorbehandelt oder gereinigt Oberhalb 300° destillieren 57 %. Der Paraffingehalt des Rohproduktes beträgt nach der Butanol-Methode 53 - 54 %. Der Schmelzpunkt des Gesamtrohproduktes beträgt 91°, der des oberhalb 300° siedenden Rohproduktes 98°, wobei unter Schmelzpunkt der Punkt verstanden wird, bei welchem die letzte Trübung verschwindet.

Zur Herstellung eines für die Seifenindustrie geeigneten Fettsäuregemisches kann bekanntlich dieses Paraffin nicht direkt Verwendung finden, sondern es müssen die hochschmelzenden Anteile einer einfachen Nachbehandlung unterworfen werden.

Mit deutschem Gruß !

gez.: Unterschrift.

*Paraff*

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

Betr.: Paraffingatsch der Drucksynthese.

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

<u>1.) Spez. Gewicht:</u>	$d_{15/4}$	0,876	} bestimmt in einem besonderen für Paraffin-Untersuchungen bestimmten Pyknometer
	$d_{20/4}$	0,873	
	$d_{50/4}$ ca.	0,853	
	$d_{100/4}$	0,760	bestimmt mit der Mohrschen Waage

2.) Spez. Wärme:

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

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

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

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

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

*RM*

000893

*Ruhrbenzin-Aktiengesellschaft*  
*Oberhausen-Holtten*

Oberhausen-Holtten, den 30. Dez. 1937.  
RB Abtlg. EVA Ba/Stg.

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

Über die telefonische Besprechung mit Herrn  
Prof. Martin am 29.12.37

Über die Erhöhung der Paraffinausbeute bei  
der Drucksynthese.

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

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

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

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

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

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

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

*Bahr*

*R*

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

Vorw. II
Nr.: 1708
Einz.: 1708
18.12.37

Herrn Prof. M a r t i n .

---

Betr.: Briefwechsel über Paraffin.

A.

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

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

Wir sind mit diesem Vorschlag einverstanden und haben keine Abänderungswünsche.

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

B.

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

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

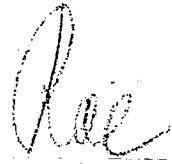
Abgesehen von der dem Brief beigehefteten Zahlentafel über die Eigenschaften des früheren Gatsches, eingereicht von Herrn Dr. Walther-Brabag, haben wir über die Herkunft des früheren Gatsches nichts Näheres feststellen können. Auf Grund der Zahlenangaben vermuten wir, daß es sich um ein Produkt aus der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

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



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

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



000897

Nr. 431

# Destillation von Paraffin der Drucksynthese B.-V.-A. aus Ofen I vom 15.12.37

Daten des Paraffines:  $d_{100} = 0,748$ ; Erweichungspunkt =  $90^{\circ}\text{C}$ . 16 - 24 h.

1. Fraktionierte Destillation bei normalem Druck.

Angewendet: 200 g Paraffin

Siedebeginn: ca.  $140^{\circ}\text{C}$

250 - 300 "	- 250°C	6,8 Gew. %	"
300 - 320 "	"	12,9 "	"
320 - 360 "	"	6,5 "	"
7 360 "	"	25,7 "	"
Verlust	"	47,9 "	"
		<u>0,2</u>	"
		<u>100,0</u>	"

2. Vakuum-Destillation nach der <sup>von</sup> Keppler-Schneider vorgeschlagenen neuen Einheitsmethode für Paraffin (vergl. Schreiben vom 15.11.37.)

Kp 15 mm beobachtet ca. °C	entspricht Kp 760 mm °C	Ausbeute in Gew. %	Erstarungspunkt der Fraktion °C	Für reine <sup>Paraffin=</sup> KW-Stoffe entsprechen die Daten	
				C-Atome in Molekül	Sm-Punkte
60 - 190	170 - 330	30,0	-	Schranken	Mol.-Gew. Schranken
190 - 330	330 - 500	43,0	58 - 60	- 32 bis + 32	142 - 268
7 330	7 500	26,0	100	+ 32 " + 75	268 - 492
Verlust		<u>1,0</u>		C 27	843
		100,0		C 60	

20.12.37/.

000898

*Ruhbenzin-Aktiengesellschaft* Oberhausen-Holtent, den 8. November 1937.

*Oberhausen-Holtent*  
Paraffin-Anlage

Ld./Em.

*Paul Herz*

Herrn Dir. A l b e r t s !

Betr.: Untersuchung, Drucksynthese - Paraffin.

Ausgangsmaterial Drucksynthese - Paraffin. Stockpunkt D. 87,5° C. Das Paraffin wurde fraktioniert zerlegt. Die Zusammensetzung wie folgt:

Fraktion I	25,48%	Stockpunkt D.	99° C,
" II	9,77%	" D.	70° C,
" III	8,17%	" D.	61° C,
" IV	18,44%	" D.	50° C,
" V	4,17%	" D.	43° C,
" VI	11,00%	" D	35° C,
" VII	21,43%	" D	9,5° C Öl.
<u>98,46%</u>			

*Personen von Lube  
am 8. XI-37*

*R*

Paraffinwinnung bei der Drucksynthese. RKatalor: 100 Co.; 15 ThO<sub>2</sub>; 140 Kgr 120

Tränkkontakt Nr 1225 Red. II

Katormenge: 8 g Co.Druck: 10 atü.Durchsatz: 7-12 l Synthesegas/h.Dauer: 600 Stdn.Ausbeute: im Durchschnitt 100 g flüssige Produkte / m<sup>3</sup> Synthesegas.Zusammensetzung der flüssigen Produkte:

Leichtöl bis 200° 24 Gew. %

Mittelöl 200-320° 25 " "

Paraffin &gt; 320° 51 " "

Charakter des Paraffins (zerlegt mit Aceton)

50 Gewichts-% mit Erstarrungspunkt 47°

28 " " " " " 28°

22 " " " " " 101°

Bahr

Rse

21. 6. 37