

3448-30/5 01-15
Irrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtrop
Abt. HL - Fr/Ma.

000557

12. März 1941.

INCORPORATION OF ACETYLENE

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

Betrifft: Kohlenwasserstoffsynthese.
Schreiben vom 8.3.1941.

Im Mai 1940 bekam ich von Herrn Prof. Martin den Auftrag, durch Anlagerung von Kohlenoxydwasserstoff an Acetylen zu versuchen, Dicarbonsäuren bzw. Dialdehyde herzustellen. Wie Ihnen vielleicht erinnerlich, hatte ich bei einer Rücksprache vor meiner Amerikafahrt mit Herrn Prof. Martin schon einmal das gleiche Problem mit Ihnen diskutiert. Die Versuche wurden im Juni 1940 aufgenommen. Im Rahmen dieser Versuche machte Herr Dr. Rottig etwa Ende September 1940 oder Anfang Oktober 40 den Vorschlag, auch einmal eine ganz normale Gasphasenzusammensetzung in Gegenwart von Acetylen bei normaler Temperatur durchzuführen. Die ersten Versuche darüber sind datiert vom 14.10.1940 und brachten gleich sehr interessante Ergebnisse hinsichtlich Erhöhung der Olefinsahl der entstehenden Produkte. Wir haben daraufhin die Untersuchungen weiter fortgeführt, leider allerdings mit gewissen Unterbrechungen und konnten die ersten Beobachtungen bestätigen und weiter verhärteten. Darauf habe ich über dieses spezielle Gebiet eine Patentanmeldung veranlaßt.

Ddr. Rg.

geg. Schmidt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Rg/Mm.

000558

27. April 1942.

J.-Nr. 42/4/21.

Herrn Professor M a r t i n .

Betrifft: Acetylenzusatz bei der Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase und Normaldruck. -
Schreiben vom 24.3.42.

Schon früher war die Vermutung geäußert worden, daß der "olefinbildende Einfluß" des Acetylens mindestens zum Teil darauf zurückzuführen sei, daß durch die Bindung von 1 oder 2 Mol. Wasserstoff eine Veränderung des CO-H₂-Verhältnisses im Sygas eintritt. Z.B. könnten 5 Vol.-% C₂H₂ im Sygas (vergl. Versuch Ac 44 im 2. Bericht) bei vollständiger Hydrierung zu Äthan 10 Vol.-% Wasserstoff binden, wodurch das Kohlenoxyd-Wasserstoff Verhältnis von ca. 29 : 55 auf ca. 29 zu 45 sinken würde. Doch kann diese Möglichkeit keinesfalls der alleinige Grund der gesteigerten Olefinbildung bei der Synthese sein, denn bei Anwendung von Wassergas anstelle von Sygas unter denselben Bedingungen ohne Acetylen werden weniger Olefine in allen Siedelagen erhalten als mit beispielsweise 5 % C₂H₂ im Sygas, obwohl das Verhältnis CO : H₂ gerade für die Olefinbildung noch erheblich günstiger liegt. (Wassergas-zusammensetzung: 39 Vol.-% CO und 45 Vol.-% H₂).

Weiter wird die Möglichkeit einer Deutung des Acetylen einflusses noch dadurch kompliziert, daß die eingesetzte Menge an C₂H₂ in keinem Falle wiedergefunden wird (auch nicht als C₂H₄ oder C₂H₆), stets erhält man weniger an diesen Kohlenwasserstoffen. Dieses deutet mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß - wie ebenfalls schon vermutet - ein Teil des eingesetzten C₂H₂ mit in die Synthese eingeht. Z.B. kommt dies bei Versuch Ac 44 ziemlich eindeutig zum Ausdruck: von 1160 g C₂H₂, die im Ausgangsgas vorhanden waren, erhält man nach der Bilanz 970 g Kohlenwasserstoff mit einer C-Zahl von 2 und tiefer zurück. Da die durchschnittliche C-Zahl bei ungefähr 1, ^{1,5} liegt, dürften ^{1,5} ~~es~~ vor diesen 970 g Äthan sein, d.h. 630 g. Hinzukommen noch ca. 100 g Äthylen. 1160 g Acetylen müßten aber bei

Durchschrift

- 2 -

der Hydrierung mindestens 1250 g C_2H_4 oder sogar 1330 g C_2H_6 ergeben. Es verbleibt in jedem Falle ein Minus von 500 - 600 g an C_2 -Kohlenwasserstoffen, dies kann nur im Sinne eines Aufbaues zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen gedeutet werden. Die Durchrechnung von Versuch Ac 45 zeigt ein ähnliches Bild, nur ist der Mindergehalt an C_2 -Kohlenwasserstoffen nicht so groß wie beim vorangehenden Versuch, was evtl. in dem gegenüber Ac 44 von 5 auf 3 Vol.-% verringerten C_2H_2 -Zusatz seine Erklärung findet.

Die gleichzeitige Zugabe von Acetylen und Äthylen in etwa denselben Mengen gestaltet die Vorgänge bei Normaldruck weiter undurchsichtig, da zu der vermehrten Olefinbildung nunmehr noch die Bildung geringer Mengen sauerstoffhaltiger Produkte nebenher läuft. Steigert man die C_2H_4 -Menge gegenüber der C_2H_2 -Menge wie z.B. Ac 49 zeigt (ca. 2 % C_2H_2 und 13 % C_2H_4), so treten größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte bei nach wie vor vermehrtem Olefingehalt auf. Eine Deutung der Einzelreaktionen erscheint bislang noch ausgeschlossen. Um hier sichere Aussagen machen zu können, müßte ein eingehendes Studium der Synthese mit Zusätzen in größerem Rahmen als bisher durchgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine vollständige Parallelität zwischen Olefinmehrbildung und C_2H_2 -Zusatz im Sinne eines Wasserstoffakzeptors nicht besteht, da zu dieser höchstwahrscheinlich ebenfalls ablaufenden Reaktion weitere Umsetzungen hinzutreten, die z.Zt. noch nicht zulassen, ein klares Bild über die verschiedenen Vorgänge zu geben.

K = *Acetylen*

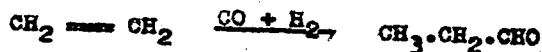
20. März 1941.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann

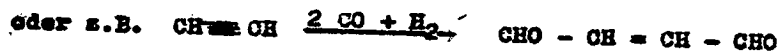
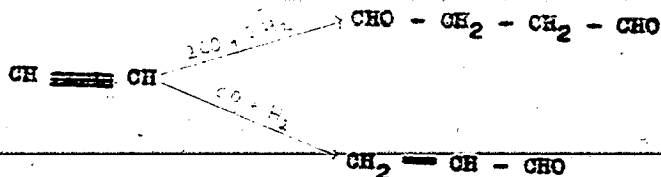
Betrifft: Versuche zur CO-Hydrirung bei Normaldruck und erhöhtem Druck in der Gas- und Flüssigphase unter Zugabe von C_2H_2 . (Vorläufiger Bericht).

1. Teil: Normaldrucksynthese in Gegenwart von Acetylen.

Die Ergebnisse bei der Oxo-Synthese, bei der mit Erfolg an Olefine unter Druck Wassergas - CO/H_2 - angelagert wird unter Bildung von Aldehyden und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen, haben auf Anregung von Herrn Prof. Martin Veranlassung zur Untersuchung der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung - speziell Acetylen - mit Wasser- bzw. Synthesegas. Da der Verlauf der Oxo-synthese sich formelmäßig etwa so darstellt:



so bestand die Aussicht, bei Verwendung von Acetylen zu Verbindungen von etwa folgendem Typus zu gelangen:



Ferner war die Möglichkeit vorhanden, daß in der Gas- und Flüssigphase verschiedene Ergebnisse erhalten werden konnten. Es ergaben sich daher vier verschiedene Versuchsgruppen:
1. Die Synthese mit Wasser- bzw. Synthesegas bei Normaldruck in der Gasphase, 2. dasselbe bei erhöhten Drucken, 3. die Synthese bei normal oder schwach erhöhten Drucken in der

Flüssigphase und 4. wie 3. bei Drucken beispielsweise über 20 atü und höher, alles unter Zusatz von Acetylen. Ergebnisse liegen bisher vor über 1. 3. und 4., über 1. soll zunächst berichtet werden, während über 3. und 4. in Kürze Näheres mitgeteilt werden kann.

Die Versuche in der Gasphase bei Normaldruck wurden in einem senkrecht stehenden - ursprünglich für Aromatisierungszwecke gebrauchten - 1,30 m langen Ofen durchgeführt. Auf ein Eisenrohr von ca. 40 mm l.w. war, nach Isolation mit Glimmer, die Heizwicklung in 4 Abschnitten zu je 32 cm aufgewickelt worden. Jeder Sektor konnte für sich geregelt und gemessen werden, so daß auch ein mehrstufiger Betrieb möglich war, soweit eine solch kleine Apparatur etwas derartiges überhaupt zuläßt. Als Reaktionsrohre dienten zunächst Glasrohre von 30 mm l.w. - erst in jüngster Zeit wurden aus bestimmten Gründen wie Kontaktregenerierung bei erhöhten Temperaturen, Wärmeabfuhr usw. Eisenrohre verwendet -, durch die von oben nach unten ein Sillimanitrohr führte, in dem sich 4 Thermolemente befanden. Gemessen wurde jeweils auf der Mitte jedes Heizabschnittes. Das vorhandene Nutzvolumen belief sich auf ca. 750 cm³, zwei dieser Ofen wurden für die folgenden Versuche eingesetzt.

Während in einem Ofen anfänglich einige orientierende Versuche mit C₂H₄ als Zusatzgas gefahren wurden - die aber im wesentlichen das gleiche Ergebnis zeigten wie die Oxo-Synthese bei erhöhtem Druck, also beispielsweise starke Aldehyd- und Alkoholbildung - stießen die Versuche mit C₂H₂-Zugabe sofort auf eine Schwierigkeit, die auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen immer wieder beobachtet werden konnte, und zwar sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase. Durch den Zusatz von C₂H₂ findet der Beginn der Kontraktion - und damit das Anspringen des Kontaktes überhaupt - bei erheblich tieferer Temperatur statt als ohne Acetylen. Da z.T. der Reaktionsbeginn bei 120° - 130° beobachtet wurde, mußten die ersten Versuche stets schon nach kurzer Zeit infolge Rohrverstopfung durch Kohlenstoffabscheidung abgebrochen werden, da die Wärmeentwicklung auch durch Kühlung nicht zu

kompensieren war und die Reaktionstemperatur in einigen Fällen innerhalb von 15 - 20 Minuten auf über 300° anstieg. Um nun wenigstens einen Teil der Reaktionswärme abzuführen, wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen der Kontakt mit Inertmaterial gemischt, und zwar sowohl im Verhältnis 2 Vol. Kontakt 1 Vol. Inertmaterial als auch im Verhältnis 1:1. Warum sich diese Anordnung in der Praxis bewährt hat, ist ohne weiteres nicht zu sagen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß ein Überspringen der Wärme eines überhitzten Kontaktornes auf ein benachbartes, von dort wieder auf das Nächste usw., also eine Art thermischer Kettenreaktion, die man auch als Zünden bezeichnen könnte, unterbrochen und verhindert wird. So gelang es daher, auf einfache Weise - wenigstens im Versuchsbetrieb - die Schwierigkeit eines Durchschlagens der Reaktionstemperatur zu beheben. Möglicherweise kommt allerdings dem Inertmaterial bei der Synthese noch eine besondere Bedeutung zu, doch sind die Versuche darüber bisher nicht ganz eindeutig.

Bevor auf die erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird sei schon hier vorweggenommen, daß mit C_2H_2 als Zusatzgas der Verlauf der Synthese ein völlig anderer ist, als mit C_2H_4 , oder bei gewöhnlichen Bedingungen ohne eine 3. Reaktionskomponente.

Fällt bei der Normaldrucksynthese mit Wasser- oder Synthesegas unter Verwendung von Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakten ein vorwiegend aus paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch an, so enthält das Reaktionsprodukt bei Zugabe von C_2H_4 während der Synthese, wie schon erwähnt, bedeutende Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise Aldehyde und Alkohole. Wiederum ganz anders sind die Kondensate bei Zusatz von C_2H_2 beschaffen. Überraschenderweise entstehen bei Normaldruck nicht die zu Anfang diskutierten Di- bzw. ungesättigten Aldehyde oder Alkohole, sondern die Reaktion nimmt einen neuen, noch nicht völlig geklärten Verlauf. Es entstehen nämlich jetzt vorwiegend olefinische Kohlenwasserstoffe und nur ganz geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Der Olefingehalt des Gesamt-

flüssigprodukten - die Siedekennziffer liegt meistens zwischen 220 und 260° - beträgt je nach der Höhe des C_2H_2 -Zusatzes zwischen 40 und 80 %. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen ist es anscheinend nicht sehr wesentlich, ob Wassergas oder Synthesegas Verwendung findet; unter sonst gleichen Bedingungen sind die Olefingehalte nicht erheblich voneinander verschieden. Aus versuchstechnischen und analytischen Gründen wurde mit nicht sehr hoher Kontraktion gefahren - meistens bis zu 40 %, aber auch weniger - wobei sich zeigte, daß das Acetylen mit in die Reaktionsprodukte eingebaut wird, denn im Endgas waren weder C_2H_2 noch C_2H_4 und C_2H_6 nachzuweisen. Die Reaktionstemperaturen betragen im Mittel 170 - 185°.

Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit 3 und 4 C-Atomen kann, was die Menge und Konstitution anbetrifft, bisher nur wenig gesagt werden. Zeitweilig war die Gasolbildung überhaupt sehr gering - speziell bei Kontraktionen von 40 % und tiefer - andererseits liegen einige Versuche vor, die eine Gasolbildung eindeutig erkennen lassen.

Weiterhin wurde versucht, einen Teil des Acetylens durch Äthylen zu ersetzen. Konnte man erwarten, daß hierbei sowohl sauerstoffhaltige Verbindungen als auch olefinische Kohlenwasserstoffe auftreten würden, so ergaben die Versuche eine neue Überraschung: bei 5 % C_2H_2 - und 5 % C_2H_4 -Zusatz waren praktisch keine sauerstoffhaltigen Verbindungen nachzuweisen. Dagegen trat - im Vergleich zu den Versuchen, die nur mit 5 % C_2H_2 gefahren worden waren - eine vermehrte Olefinbildung ein. Über die Art der bei C_2H_2 - und bei $C_2H_2 + C_2H_4$ entstehenden Kohlenwasserstoffe kann noch nichts Näheres gesagt werden. Die analytische Bearbeitung wird längere Zeit in Anspruch nehmen. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Die nachstehende Tabelle bringt eine erste Übersicht über die bisher durchgeführten Versuche. Sie stellt einen Auszug der erhaltenen Ergebnisse dar. Auf die Wiedergabe von Einzelheiten muß zunächst noch verzichtet werden.

Wie man sieht, genügen schon kleine Mengen C_2H_2

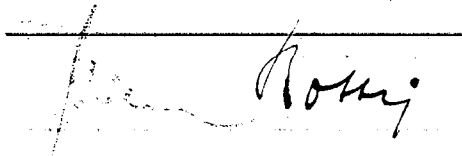
- ca. 2,5 - 3 % - um den Olefingehalt des Gesamtproduktes bedeutend zu steigern, man erhält auf diese Weise im Kondensat ca. 45 - 50 Vol.% Olefine, bei einer Siedekennziffer von 200 - 250°. Der Prozentgehalt an Olefinen - errechnet aus Siedekennziffer und Jodzahl - ist in fast allen Fällen bedeutend höher. Zwei Faktoren können hierbei eine Rolle spielen: nach der Kattwinkel Methode besteht die Möglichkeit, daß infolge von Polymerisation eines Teiles der Olefine der in H_2SO_4 lösliche Anteil sinkt, wodurch sich eine Zunahme der gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt. Der Olefingehalt wurde also nach dieser Methode zu tief gefunden. Ferner ist es aber nicht ausgeschlossen, daß bei der Jodzahlbestimmung eine teilweise Substitution eingetreten sein kann, besonders wenn verzweigte Paraffine vorhanden sein sollten. In diesem Falle ergäbe sich eine zu hohe Jodzahl; der Olefingehalt wurde also zu hoch gefunden. Schließlich könnten evtl. noch vorhandene Diolefine als Erklärung für eine zu hohe Jodzahl dienen, da jede Doppelbindung 1 Mol Brom addiert. Analytische Methoden zur Klärung dieser Diskrepanz sind in Vorbereitung.

Ganz eindeutig wird der "Olefinisierungseffekt" bei höheren C_2H_2 -Zusätzen, wie aus der Tabelle klar hervorgeht. Bei 10 % Acetylengehalt im Reaktionsgemisch - Synthesegas - werden nach Kattwinkel 60 % Olefine erhalten, steigert man die C_2H_2 -Menge auf 25 Vol.% anteilmäßig, so resultieren bei Anwendung von Wassergas 90 Vol.% Olefine. Allerdings zeigt gerade dieser Versuch eine etwas anomale Verschiebung der Gesamtsiedelage des Flüssigproduktes in den Bereich hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, kennzeichnend an der hohen Dichte von 0,826 und daran, daß bis 200° nur 30 Vol.% vorhanden sind. Ob hier ein spezieller Effekt vorliegt, kann z.Zt. noch nicht gesagt werden. Der Kontakt war schon ziemlich alt, als er für diesen Versuch eingesetzt wurde, ob das Ergebnis reproduzierbar ist bzw. die Norm darstellt, muß noch geprüft werden. Auch wurde bei diesem Versuch das Acetylen nicht restlos aufgearbeitet und in die Reaktionsprodukte eingebaut wie sonst.

Der Effekt einer gleichzeitigen Zugabe von C_2H_2 und C_2H_4 ist aus 2 Beispielen ersichtlich. Bei Wassergas wird

mit 10 5 % praktisch derselbe Olefingehalt erreicht wie mit 25 % C_2H_2 . Bei Synthesegas sind die Prozentgehalte an ungesättigten Kohlenwasserstoffen des mit 5 % C_2H_2 + 5 % C_2H_4 - Zusatzgas gefahrenen Versuches annähernd dem des mit 10 % C_2H_2 -Zusatz gefahrenen Versuches gleich. 5 % C_2H_2 allein ergeben bei Synthesegas einen erheblich geringeren Olefingehalt. Die geringe Menge der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen ist in allen Fällen zu beachten. Die CO-Zahlen dürften teilweise etwas überhöht sein, da in den meisten Benzinproben Spuren von Kobalt festgestellt werden konnten, ^{katalytische} wodurch eine Zersetzung des Hydroxylamins eintritt, das zur Identifizierung von CO-Gruppen verwendet wird. Hierdurch wird eine "scheinbare" CO-Zahl vorgetäuscht.

In den angegebenen Versuchen ist einige Male Aromatisierungskontakt als Inertmaterial angegeben worden. Manches spricht dafür, daß auch das verwendete Inertmaterial einen Einfluß auf den Gang der Synthese ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse sind allerdings noch zu unsicher, als daß man Genaueres darüber angeben könnte. Die Versuche werden jedoch auch in dieser Richtung fortgesetzt, es ist beabsichtigt, außer Inertmaterialien noch katalytisch aktive Substanzen, die bei anderen Verfahren Verwendung finden, auf ihre Eignung zu prüfen.



000566

Tabelle.

Bil. Bezeichnung	Bil. Bezeichnung	S. 27	Bil. Nr.	Stück-Z.	Anzahl	Gesamtkonten		G-201	G-202	G-203	G-204
						Bil. Nr. mit S. 27-29	Bil. Nr. mit S. 27-29				
Bil. 100 - Bilanz	Bil. 100 - Bilanz	10	0,70	176	29	01	01	0	0	0	0,2
Bil. 101 - Bilanz	Bil. 101 - Bilanz	3	0,20	20	01	02	02	2	0	0	0
Bil. 102 - Bilanz	Bil. 102 - Bilanz	3	0,70	20	10	05	05	0	0	0	0
Bil. 103 - Bilanz	Bil. 103 - Bilanz	25	0,20	0	24	0	0	0	0	0	0
Bil. 104 - Bilanz	Bil. 104 - Bilanz	5	0,20	177	12	08	08	20	0	0	0,3
Bil. 105 - Bilanz	Bil. 105 - Bilanz	5	0,70	22	10	04	04	11	0	0	2,7
Bil. 106 - Bilanz	Bil. 106 - Bilanz	5	0,20	222	127	78	01	0	0	0,17	1,35
Bil. 107 - Bilanz	Bil. 107 - Bilanz	2,5	0,70	200	02	07	01	0	0	0	0,2

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtén
Abt. HL - Rg/Km.

4/10/4

000567

7. Oktober 1941.

Herren Prof. Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

Betrifft: Versuche zur Kohlenoxydhydrierung durch Zusatz von Acetylen in der Flüssigphase unter Druck.

Die bereits in einem vorangegangenen Bericht (1. August 1941) geschilderten Ergebnisse über die CO-Hydrierung mit Acetylenzusatz in der Flüssigphase bei einem Betriebsdruck von 100 atü sollen nunmehr durch die Ergebnisse eines Versuches ergänzt werden, der dem vorhergehenden praktisch analog gefahren wurde mit dem Unterschiede, daß der Betriebsdruck während des Versuches auf nur 20 atü gehalten wurde. Die übrigen Zahlen seien nur ganz kurz erwähnt: mittlere Reaktionstemperatur 100°, Wassergas + 18 % C₂H₂; der mittlere Umsatz betrug von: Acetylen 85 %, CO 20 %, H₂ 40 %.

Die Versuchsanordnung war ebenfalls die gleiche wie beim vorherigen Versuch; als Einsatzprodukt für die flüssige Phase fand dieses Mal Heptan Verwendung, im Gegensatz dazu war früher Pentan eingesetzt worden. Der Versuch lief ca. 100 Std.

Das ausgebrauchte Flüssigprodukt wurde in einer kleinen Braun'schen Glockenbödenkolonne mit 20 Böden destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Vorlauf	bis 93°
Hauptfraktion	93 - 100°
Rückstand über	100°

Die Bestimmung der Konstanten der Hauptfraktion ergab, daß hier praktisch reines Einsatzprodukt, also Heptan vorlag. Auf eine weitere Untersuchung konnte daher verzichtet werden. Vorlauf und Rückstand wurden in einer Widmer-Kolonne erneut fraktioniert, und zwar so, daß 50 % als Vorfraktion abgenommen wurden, die restlichen 50 % wurden als Rückstand für sich untersucht. Ein Schema über den Destillationsverlauf ist dem Bericht als Anlage beigegeben.

Die Bestimmung der OH-Zahl, CO-Zahl, N.Z. und V.Z. der erhaltenen 4 verschiedenen Fraktionen ergab, daß praktisch der gesamte Vorlauf ebenfalls aus Heptan bestand. Die Destillation in der kleinen Bruun'schen Kolonne hatte also keine scharfe Trennung ergeben. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind, wenn man das der Siedelage entsprechende Molegewicht berücksichtigt, prozentual in nur geringen Mengen vorhanden. (1 - 2 % und tiefer). Auf eine Isolierung mußte daher verzichtet werden. Auch im Vorlauf des sogenannten Kolbenrückstandes liegen die Verhältnisse ähnlich; sauerstoffhaltige Verbindungen sind auch hier nur in minimaler Menge anwesend, eine Isolierung bzw. Identifizierung dieser Verbindungen konnte daher gleichfalls nicht durchgeführt werden. Die Dichten der bisher erwähnten Fraktionen zeigen ebenfalls eindeutig das Vorhandensein einer fast reinen C₇-Fraktion.

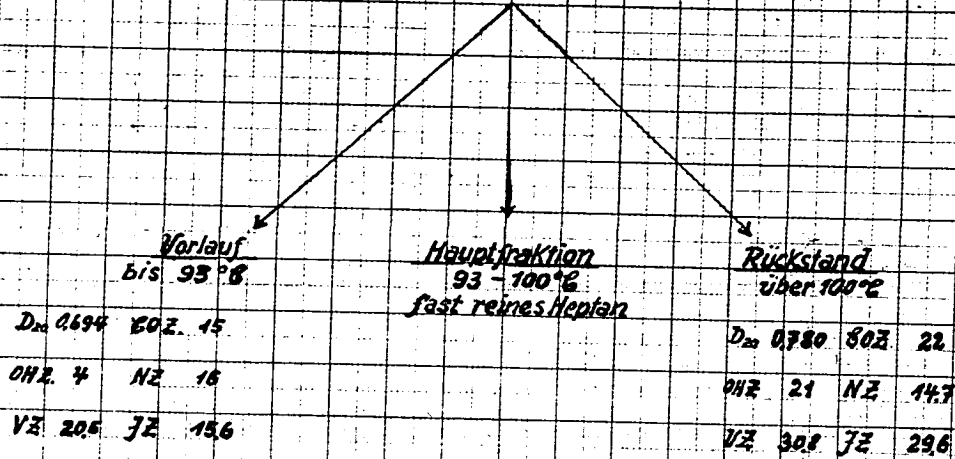
Lediglich die höher siedenden Anteile des Kolbenrückstandes enthielten sauerstoffhaltige Verbindungen in nennenswerter Menge. Anwesend sind Ester, Säuren, Alkohole und Aldehyde. Eine Aufarbeitung zwecks Reindarstellung dieser Substanzen war infolge der nur geringen Menge Ausgangsprodukt unmöglich. Jedoch läßt sich sagen, daß im Vergleich zu dem im vorigen Bericht geschilderten Versuch die Verringerung des Druckes von 100 auf 20 atü gleichzeitig eine starke Verminderung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte im Gefolge hatte. Dagegen liegt die Jodzahl als Kriterium für die Anwesenheit von Olefinen in diesem Versuch höher als im vorhergehenden, die olefinischen Anteile dürften allerdings mit ziemlicher Sicherheit den neu gebildeten Kohlenwasserstoffen zuzuordnen sein und nicht den sauerstoffhaltigen Produkten, wenn man gewisse Parallelen zu den Versuchen in der Gasphase zuläßt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß niedrige Drucke bei der CO-Hydrierung unter Zusatz von Acetylen in der Flüssigphase ebenfalls keine Anzeichen für die Bildung ungesättigter sauerstoffhaltiger Verbindungen gegeben haben, und daß im Gegensatz zu analogen Versuchen in der Gasphase auch die olefinischen Anteile der entstandenen Benzine erheblich zurückgegangen sind.

Versuch 10

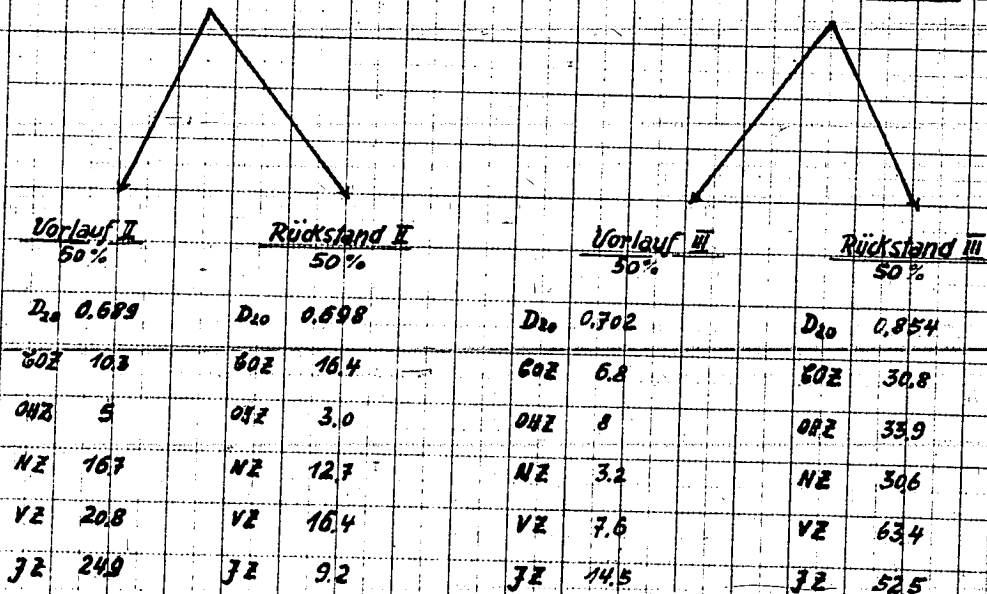
000569

Gesamtprodukt
Destillation: Kl. Bruntsche Kolonne



Destillation
in der Widmer-Kol.

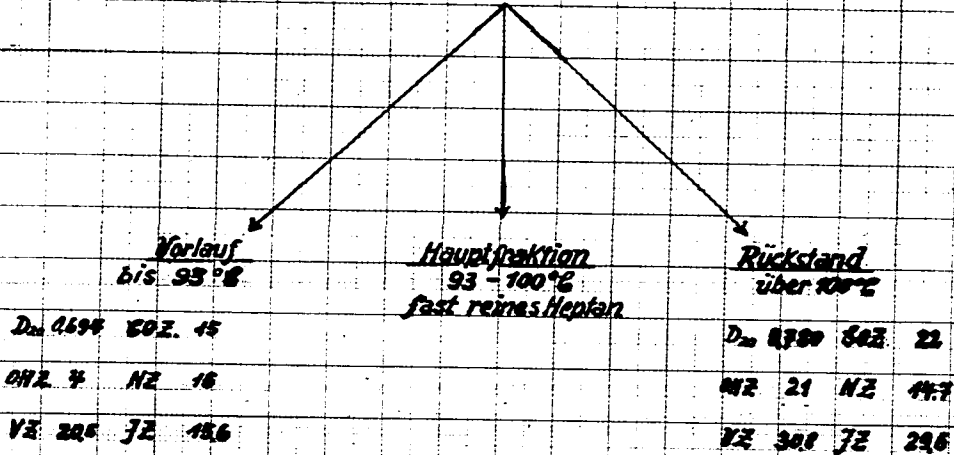
Destillation
in der Widmer-Kol.



Versuch 10

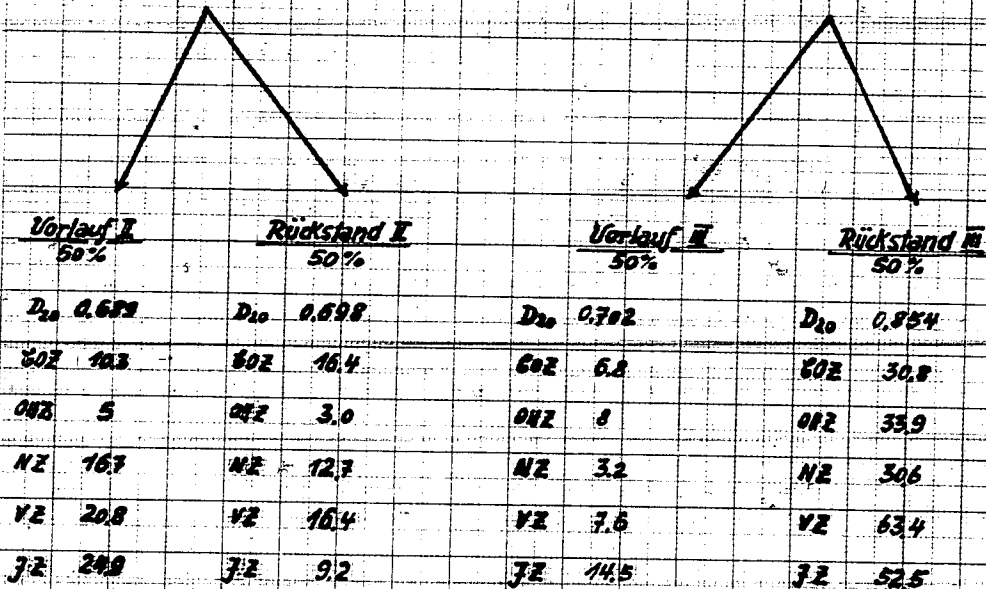
000570

Gesamtprodukt
Destillation: Kl. Brunische Kolonne



Destillation in der Widmer-Kol.

Destillation in der Widmer-Kol.



12. März 1942.

J.-Nr. 42/3/3.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts

Betrifft: Zweiter Bericht über die Kohlenoxydhydrierung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen bzw. Äthylen u. Äthylen.

Die Untersuchungen über die Kohlenoxydhydrierung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen, ferner Acetylen und Äthylen wurden inzwischen abgeschlossen. Die restlichen Versuche, über die anschließend berichtet werden soll, dienen der Bestätigung und Ergänzung der Ergebnisse im ersten Bericht, insbesondere war noch die Aufstellung genauer Bilanzen notwendig, auch mußte die Menge und Zusammensetzung der entstehenden Gasole festgestellt werden. Zum Schluß wurden einige Versuche von längerer Dauer durchgeführt mit kleinen Mengen Acetylen allein und als Parallelen dazu mit denselben geringen Mengen Acetylen + Äthylen. So konnten die Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte besser festgelegt werden, auch war für einige Spezialuntersuchungen genügend Material vorhanden.

Die Versuche wurden, wie bereits im ersten Bericht beschrieben, alle in einem senkrecht stehenden Ofen gefahren. Die Abmessungen seien nochmals kurz wiederholt: Ofenlänge 1300 mm, unterteilt in 4 Heizabschnitte, jeder für sich regelbar. Kontaktrohr Eisen, l.W. 30 mm. Nutzvolumen ca. 750 ccm. Weitere Einzelheiten siehe im 1. Bericht.

Es wurde auch hier mit "verdünnten Kontakten" gefahren, d.h., die Kontakte waren mit verschiedenen Inertmaterialien gemischt worden. Art und Mischverhältnisse der Inertmaterialien sind in den Tabellen angegeben. Die Kontaktbeaufschlagung betrug stets 1 l Sy- bzw. Wassergas pro Gramm Kobalt und Stunde, immer auf reinen Kontakt bezogen.

Sämtliche Versuche in Tab. 1 wurden ausschließlich mit Zusatz verschiedener Mengen Acetylen gefahren. Wie ersichtlich, Durchschrift.

befinden sich die Angaben mit den früheren Untersuchungen in sehr guter Übereinstimmung - selbst bei kleinen Mengen Acetylen ist der Olefingehalt gegenüber sonstigen Normaldruckversuchen erheblich angestiegen (Ac 26 - 29 und Ac 34). Bei Ac 39 wurden auch die Gasole zum ersten Male im AK-Türmen aufgefangen und mittels Feindestillation auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die C₄-Fraktion enthielt ca. 45 % Olefine, von denen sich ca. 7 % als iso-C₄-Olefine erwiesen. Die restlichen 55 % C₄-Paraffin enthielten ca. 8 % iso-Butan, so daß sich - auf 100 % umgerechnet - in den ungesättigten Anteilen der C₄-Fraktion ca. 16 % iso-Olefine befanden, ungefähr das gleiche Verhältnis an iso-Kohlenwasserstoffen war in den C₄-Paraffinen vorhanden. - Die C₃-Fraktion bestand aus 60 % Propan und 40 % Propylen. Äthylen war nur in sehr geringen Mengen anwesend.

Nachdem also die bisherigen Ergebnisse hinreichend bestätigt worden waren, erschien die Durchführung einiger Versuche mit Aufstellung genauer Bilanzen und - wenn möglich - analytischer Untersuchung der anfallenden Reaktionsprodukte unumgänglich notwendig. Leider war es - infolge Personalmangel - nicht möglich, diese Versuche in größerem Rahmen und mit den verschiedensten Gaszusammensetzungen zu fahren, wie es die bisherigen Resultate eigentlich erfordert hätten - beispielsweise Sy- und Wassergas mit verschieden hohen Acetylen- bzw. Acetylen und Äthylen-Zuschlägen. Auch die Menge Acetylen und Äthylen konnte hierbei untereinander in verschiedener Weise variiert werden, ferner war an die Verwendung anderer Olefine und Homologe des Acetylens gedacht worden.

Folgende Versuche konnten zu Ende geführt werden:

- | | |
|--------------------------------------|------------------|
| I. Ac 44 Sygas mit ca. 5 % Acetylen. | |
| II. Ac 45 " " " 3 % " | |
| III. Ac 48 " " " 2 % " | und 3 % Äthylen. |
| IV. Ac 49 " " " 1,8 % " | " 12 % " |

In Tab. 2 sind nun die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen angegeben. Wie zu erwarten war, zeigt das Produkt mit 5 % Acetylenzusatz in allen Fällen den höchsten Olefingehalt d.h. sowohl im Kondensatöl, wie im A.K.-Benzin und in den Gasolen. In den letzteren finden sich 80 % - 90 % Olefine, eine Tatsache,
Durchschrift

die evtl. für die Polymerisation, Isobutanolherstellung oder Oxo-
synthese von Bedeutung sein könnte. Doch sind die Olefingehalte
der Flüssigprodukte - AK-Benzin S.K.Z. = 100°, also C₇ mit über
70 % Olefinen und Kondensatöl S.K.Z. ca. 200° (C₁₁), ungefähr
60 % Ungesättigte enthaltend - ebenfalls sehr hoch und überstei-
gen die entsprechenden Verhältniszahlen beim Normaldruckbenzin
ohne Acetylen um mehr als das Doppelte. Wie die Tabelle weiter
zeigt, sind sauerstoffhaltige Verbindungen nur im Kondensatöl
in geringer Menge anwesend. Die mittlere Reaktionstemperatur von
160°, ist auffallend niedrig, doch wurde Analoges bei allen Ver-
suchen mit Zusatzgasen beobachtet, wie auch aus Tab. 2 hervor-
geht. Dass im Reaktionswasser sauerstoffhaltige Verbindungen vor-
handen sein würden, war von vornherein anzunehmen, derartige
Stoffe treten schon bei der Normaldrucksynthese ohne Zusatzgase
im Reaktionswasser auf.

Verringert man die Acetylenmenge im Synthesegas, wie
Ac 45 zeigt, so ist der Olefingehalt in allen Siedelagen sofort
verringert. Prozentual am stärksten wird davon das Kondensatöl
betroffen (Abfall von 60 auf 43 % Olefine), weniger ausgeprägt
ist der Rückgang an Olefinen im AK-Benzin (von 70 auf 58 Vol.%),
während die Gasole - wenn man von der C₃-Fraktion absieht -
eine nur unerhebliche Verminderung des Gehaltes an Ungesättigten
(von ca. 83 % auf 75 %) aufweisen. Aber auch hier ist der Durch-
schnittsolefingehalt gegenüber den Normaldruckprodukten ohne Zu-
satzgas noch erheblich gesteigert, z.B. enthält das AK-Benzin
von Ac 45 mit einer S.K.Z. von 93 über 55 % Olefine, also ange-
nähert immer noch das Doppelte. Die mittlere Reaktionstemperatur
von 165° und die sauerstoffhaltigen Verbindungen sowohl im Kon-
densatöl wie im Reaktionswasser entsprechen angenähert den Werten
des vorangehenden Versuches Ac 44.

Die Reaktionsprodukte von Ac 48, einem Versuch, der
außer einem geringen Zusatz (2 %) Acetylen noch 3 % Äthylen im
Sygas enthielt, sind von denen des Versuches mit 3 % Acetylen-
zusatz allein nicht sonderlich verschieden. Die Olefingehalte
sind in allen Siedelagen geringfügig abgefallen, bei ungefähr
gleichbleibenden Siedekennsiffern und Dichten. Auch die Durch-
schnittsreaktionstemperatur ist wenig verändert - 170° gegen 165°

Durchschrift

Deutlich erhöht ist die N.Z. im Reaktionswasser (8,0 gegen 3,0), wenn auch der absolute Säuregehalt bei einer N.Z. von 8 einen Prozentgehalt von ca. 1 - 1,5 nicht wesentlich übersteigen dürfte. Zum ersten Mal treten auch jetzt im AK-Benzin - allerdings nur in geringer Menge - sauerstoffhaltige Verbindungen auf. Die beiden letzten Tatsachen sind mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Äthylen im Sygas zurückzuführen.

Bestätigt wird dies weitgehend durch den folgenden Versuch Ac 49, der nur ca. 1,8 Vol.-% Acetylen, dafür aber fast 12 % Äthylen im Eintritts-Sygas enthält. Die Dichten und Siedekennziffern sind denen des vorangehenden Versuches weitgehend analog, aber die Olefingehalte in den Flüssigprodukten sind gegenüber dem Versuch Ac 48 mit der geringen C_2H_4 -Menge wieder deutlich angestiegen. (Im Kondensatöl von 40 auf 46 %, im AK-Benzin von 56 auf 62 %). Die Ungesättigten in den Gasolen sind gleich geblieben. Gestiegen sind aber erneut die Anteile der sauerstoffhaltigen Verbindungen - sowohl im Kondensatöl wie im AK-Benzin -, wie dies eindeutig aus Tab. 2 hervorgeht. Die Zusammensetzung des Reaktionswassers und die durchschnittliche Reaktionstemperatur ähneln derjenigen von Versuch Ac 48.

Analytisch bemerkenswert war die bei Acetylen allein als Zusatzgas stets auftretende Diskrepanz der Olefingehalte in den Kondensatölen, und zwar lag der aus Jodzähl und Siedekennziffer errechnete Olefingehalt stets höher als der Wert aus der entsprechenden Kattwinkel-Bestimmung. Besonders hervorstechend ist die Differenz bei Ac 44, d.h. dem Versuch, der mit der höchsten Acetylenmenge gefahren wurde. Mit fallenden Acetylenmengen nehmen die Unterschiede immer mehr ab, um schließlich bei Ac 49, der nur noch 1,8 % Acetylen als Zusatzgas enthielt, dazu aber 12 % Äthylen, sogar umgekehrt zu liegen. Hier ergibt die Kattwinkel-Bestimmung den höheren Wert bezüglich des Olefingehaltes. In diesem Falle könnte das Vorhandensein von Alkoholen - siehe OH-Zahl - als Erklärung dienen. Bei den übrigen Versuchen deuten die geschilderten Abweichungen möglicherweise auf das Vorhandensein von iso-Olefinen hin, doch bedarf diese Vermutung noch der weiteren analytischen Bestätigung.

Kann also der olefinisierende Einfluß von Acetylen

allein bzw. Acetylen im Gemisch mit Äthylen durch diese Untersuchungen als gesichert gelten - die Versuchsdauer betrug bei Ac 44 500 Std.; bei Ac 45 500 Std.; bei Ac 48 750 Std. und bei Ac 49 1850 Std. - so bleibt die Frage: was geschieht mit den eingesetzten Mengen Acetylen bzw. Acetylen und Äthylen. Ohne zu behaupten, dieses Problem schon in allen Einzelheiten geklärt zu haben, lassen sich immerhin einige wichtige Fingerzeige aus den Bilanzen der voranstehenden 4 Versuche entnehmen, die in Tab. 3 aufgeführt sind.

Mit Ausnahme von Ac 49, der 12 % unausgewiesene Verluste zeigt, stimmen die Bilanzen in "Soll" und "Haben" einigermaßen befriedigend überein. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol bei Ac 44 beträgt ca. 1:1, zeigt also eine außerordentliche Verschiebung der Gesamtsiedelage in den niedrig siedenden Bereich. Ferner ist hier merkwürdig, daß die Menge Acetylen, die als Zusatzgas dem Sygas zugefügt wurde, nicht als Äthylen oder Äthan wiederkehrt - Acetylen war im Austrittsgas überhaupt nicht vorhanden -, denn die erhaltene Menge von 750 g Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer ist gegenüber dem Einsatz von 1160 g Acetylen um ca. 200 g verringert, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß in jenen 970 g auch beträchtliche Mengen neu gebildetes Methan enthalten sind. Früher war einmal die Vermutung geäußert worden, daß Acetylen wenigstens teilweise mit in die Reaktionsprodukte eingebaut würde. Zur Bestätigung dieser Ansicht reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus, immerhin spricht aus den Zahlen der Tabelle 3 auch nichts dagegen.

Die Bilanz von Ac 45, einem Versuch, der nur ca. die Hälfte der Menge Acetylen von Ac 44 als Zusatzgas enthielt, zeigt ein etwas anderes Bild. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol ist nicht mehr 1:1, sondern nur noch da. 2:1, die Gasole haben also deutlich abgenommen. An Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer werden 750 g erhalten, 530 g sind an Acetylen eingesetzt worden, so daß die neu gebildete Methanmenge 220 g beträgt. Von der theoretischen Ausbeute: 1990 g sind an Kohlenwasserstoffen einschließlich C_3 1700 g erreicht worden, also 85 %; das entspräche einer Menge von 78 g Ausbeute pro obm Ideal gas, wäre also nicht ganz so gut wie beim vorangehenden Versuch.

Durchschrift

Ein ganz ähnliches Bild zeigt die Bilanz von Ac 48. Auch hier beträgt das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol angenähert 2:1. 2 200 g an Acetylen- und Äthyleneinsatz stehend 2 640 g an Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer entgegen, die neu gebildete Methanmenge liegt also bei 450 g. Nach der Durchschnitts-C-Zahl ist allerdings etwas mehr Methan gebildet worden - ca. 600 g -, so daß also 150 g entweder Acetylen oder Äthylen, dann in die entstandenen Benzine mit eingebaut worden wären. Doch bleibt diese Möglichkeit zunächst unberücksichtigt; Übrigens gilt Ähnliches auch für den vorangehenden Versuch. Von der theoretischen Ausbeute (2 900 g) sind also 450 g C₁ und C₂ (neu gebildet), das entspricht wieder einer Ausbeute von 85 % an Kohlenwasserstoffen über C₃ und damit gleichfalls einer Menge von 178 g Benzin pro obm Idealgas.

Versuch Ac 49 ähnelt in seiner Bilanz - wenn man von den 12 % ungeklärten Verlusten absieht - mehr dem Versuch Ac 44, vor allem deshalb, weil die ausgebrachten Mengen an C₂ und C₁ auch hier geringer sind als die entsprechende Einsatzmenge. 15,7 kg Acetylen und Äthyleneinsatz stehen 12,1 kg C₁- und C₂-Ausbringen gegenüber, es fehlen also 3,6 kg. Da diese Menge zufällig mit dem unausgewiesenen Verlust von 3,0 kg angenähert übereinstimmt, könnte der Fehler evtl. in falschen Messungen der Endgasmenge oder der Gasanalyse liegen. Immerhin bleibt selbst bei Berücksichtigung dieser angenommenen ungünstigsten Verhältnisse die Tatsache bestehen, daß praktisch die 100%ige Ausbeute erreicht worden ist, 8 700 kg Soll-Ausbeute stehen 9 300 g Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 3 und höher gegenüber. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasd liegt bei ca. 1,5 zu 1.

Hiermit wurden diese Versuche vorläufig beendet. Wenn auch noch manche Unklarheiten und Fragen offen bleiben, so zeigen die vorliegenden Ergebnisse immerhin einen Weg und eine Möglichkeit - falls Acetylen und Äthylen preiswert zur Verfügung stehen - auf relativ einfache Weise zu einem hocholefinischen Produkt zu gelangen, wobei der Vorteil besteht, daß apparative Änderungen gegenüber der Normaldrucksynthese nicht notwendig sind.

3 Tabellen.

A/S 50030 2 42 25519 0/0753

Durchschrift

Handwritten signature

Tabelle 3.

Bilanz Ac 44

Sollausbeute an KW., errechnet a.d.verbr.CO-H ₂ -Menge	1 390 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 1000 l	1 160 g
	2 550 g
Gesamtausbeute:	-----
Kondensatöl	540 g
AK-Benzin	350 g
Gasole (C-Zahl über 2)	750 g
Gasole (C-Zahl unter 2) bzw. 2 und tiefer)	970 g
	2 610 g

Bilanz Ac 45

Sollausbeute an KW., errechnet a.d.verbr.CO-H ₂ -Menge	1 990 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 450 l	530 g
	2 520 g
Gesamtausbeute:	-----
Kondensatöl	820
AK-Benzin	250
Gasole (C-Zahl über 2)	630
Gasole (C-Zahl von 2 und tiefer)	750
	2 450 g

Bilanz Ac 48

Sollausbeute an KW., errechnet a.d.verbr.CO-H ₂ -Menge	2 890 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 790 l	920 g
" " C ₂ H ₄ " 1020 l	1 270 g
	5 080 g
Gesamtausbeute:	-----
Kondensatöl	1 350 g
AK-Benzin	250 g
Gasole mit C-Zahl >2	850 g
" " " von 2 und tiefer	2 640 g
	5 090 g

Bilanz Ac 49

Sollausbeute an KW., errechnet a.d.verbr.CO-H ₂ -Menge	8 700 g
Einsatz C ₂ H ₂	2 020 g
" C ₂ H ₄	13 700 g
	24 420 g
Gesamtausbeute:	-----
Kondensatöl	4 100 g
AK-Benzin	1 600 g
Gasole mit C-Zahl >2	3 600 g
" " " von 2 und tiefer	12 100 g
	21 400 g

unausgewiesener Verlust 3 000 g
d.h. 12,2 % des Einsatzes.

Das im Eintrittsgas vorhandene Methan ist sowohl dort wie in der Ausbeute nicht gesondert mit aufgeführt.

17. Februar 1941.

*Klausur Dr. Kricheldorf
zu Ende sein
Herablassung 19.2.41*

Patentstelle.

000579

Betrifft: Verfahren zur Herstellung stark olefinhaltiger Kohlenwasserstoffe.

Die Herstellung von Olefinen aller C-Zahlen ist heute eines der vordringlichsten Probleme der Benzinsynthese, da die Nachfrage infolge der vielseitigen Verwendungsmöglichkeit - Polymerisation, Schmierölsynthese, Herstellung von Sulfonaten - der Olefine ständig wächst. Die bisher bekannten Olefinherstellungsverfahren bei thermischer Spaltung, Dehydrierung usw. erfordern für die Durchführung erstens besondere Zusatzapparaturen und zweitens Aufwendung von besonderen Betriebsmitteln, ferner muß natürlich, da keine 100%igen Ausbeuten erreicht werden, Einsatzmaterial geopfert werden. Auch andere Methoden, wie beispielsweise die Durchführung der Benzinsynthese über Eisenkontakten sowie die Durchführung der Synthese im Kreislauf befriedigen nicht vollständig, da erstens auch hier besondere Einrichtungen gebracht werden, beispielsweise die Kreislaufanordnung mit Zwischenkondensation usw., und zweitens bei dieser Synthese zum Teil auch noch sauerstoffhaltige Nebenprodukte entstehen, die bei der Weiterverarbeitung u.U. stören.

Es wurde nun erkannt, daß man durch Zugabe geringer Mengen Acetylen, beispielsweise in der Größe von 1 - 3 % aber auch bei höheren Acetylenzugaben, beispielsweise bei

10 % und mehr, ausgezeichnete Ausbeuten an Olefinen erhalten werden. Schon kleine Mengen an Acetylen sind ausreichend, um eine starke Verschiebung auf die Seite der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sicherzustellen. Das Acetylen wird in die Reaktionsprodukte mit eingebaut, da es im Austrittsgas nicht mehr nachzuweisen ist, und Äthylen bzw. Äthan gleichfalls nicht auftreten. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, bei schon verhältnismäßig tiefen Temperaturen zu arbeiten und u.U. auch Kontakt anzuwenden, der mit Inertmaterial verdünnt ist. Normalerweise wird ein Kontakt angewandt wie er auch in der Fischer-synthese gebraucht wird, d.h., ein beispielsweise Kobalt-Thorium-Magnesium-Fällungskontakt auf Kieselgur. Man kann hierbei zweckmäßig auch niedrigere Kobaltkonzentrationen anwenden als sie sonst bei der Fischer-synthese üblich sind. Die günstigsten Resultate wurden bei Atmosphärendruck oder schwach erhöhten Drucken erhalten.

Beispiel 1:

Über einen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt, der im Verhältnis 2 Vol. Kontakt zu 1 Vol. Inertmaterial mit serkleinerten Magnesit - kalsiniert bei 1000° - (Korngröße 1 - 3 mm) gemischt worden war, wurde ein Gasgemisch aus 3 % Acetylen, 39 % Kohlenoxyd, 48 % Wasserstoff, Rest Stickstoff und Methan bestehend, geleitet. Die Gasbeaufschlagung betrug 1,5 l/g Kobalt/Std., das Gesamtreaktionsprodukt mit einer Siede-KZ von 250° besaß einen Olefingehalt von 53 %.

Beispiel 2:

Über einen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt wird ein aus 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Wasserstoff bestehendes Gasgemisch bei ca. 180° geleitet, dem 10 % des Gesamteinsatzes an Acetylen zugegeben werden. Das anfallende Vorkondensat mit einer Siede-KZ von 224° enthält ca. 60 % Olefine, das Tiefkondensat mit einer Siede-KZ von 104° enthält 68 % Olefine. Die Mengen Vor- und Tiefkondensat sind anteilig im Verhältnis 55 zu 45 % vorhanden. ~~Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer G-Zahl von 2 und tiefer treten nicht auf, überhaupt ist nur eine geringe Gasbildung zu beobachten.~~ Die Gasbeaufschlagung beträgt 1 l Synthesegas/g Kobalt/h. Sauerstoffhaltige Verbindungen sind im Flüssigprodukt praktisch nicht vorhanden.

Beispiel 3:

Über einen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt, der im Verhältnis 2 Vol. Kontakt zu 1 Vol. Inertmaterial mit Bimstein gemischt worden war, wurde ein Gasgemisch geleitet, das aus 20 % Acetylen, 35 % Kohlenoxyd, 45 % Wasserstoff, ~~ferner Stickstoff und Methan bestand.~~ Die Gasbeaufschlagung betrug 1,5 l/g Kobalt/Std. Das Gesamtkondensat mit einer Siedekennziffer von ca. 245° und einer Dichte von 0,826 besaß einen Olefingehalt von 88 %.

Patentanspruch:

Verfahren zur Erzeugung hocholefinhaltiger Kohlenwasserstoffe bei der Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über beispielsweise Kobaltkontakten und unter an sich bekannten Bedingungen bei Normaldruck oder schwach erhöhtem Druck d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß den Ausgangsgas Kohlenwasserstoffe mit einer dreifachen C-Bindung, hauptsächlich aber Acetylen, zugefügt werden.

23. März 1942.

Herrn Dr. H a m p e l .

Betrifft: R 557 - Acetylenzusatz.

Auf die Einwendungen des Reichspatentamtes gegen obige Anmeldungen wäre folgendes zu erwidern:

Das F.P. 658 643 berührt unsere Anmeldung nicht, da es im wesentlichen die Polymerisation (S.1, Z. 3 - 5, S.3, Z.5) eines vorwiegend aus Acetylen und Methan bestehenden Gases (S.1, Z.43-49, S.3, Z.7) in flüssiger Phase (organ.Lösungsmittel wie z.B. Aceton S.1, Z.26-31, S.3, Z.6) beinhaltet. Versuchsbedingungen (Überdruck S.2, Z.5) und Kontakt (z.B. Cersulfat und Cobaltsulfat S.2, Z.20 usw., ferner Anspruch S.3, Z.12-13) und Temperatur ca. 80° (S.2, Z.16, S.3, Z.11) sind von den unserigen so vollständig verschieden, daß allein schon verfahrens-mäßig nicht die geringste Parallelität zu unserer Anmeldung besteht. Bezüglich des Reaktionsproduktes scheint es sich im wesentlichen um gesättigte Kohlenwasserstoffe zu handeln (s.S.2, Z.92: chemisch neutral), von Olefinen ist an keiner Stelle die Rede.

Wesentlich unangenehm ist die Zusatzanmeldung 38 825, in der Kohlenoxyd und Wasserstoff ausdrücklich erwähnt werden, ferner auch der Reaktionsmechanismus "wenigstens neben der Polymerisation teilweise als Hydrierung" erkannt worden ist. (S.1, Z.20). Wenn uns auch eine Beschränkung auf Wassergas wahrscheinlich der größten Schwierigkeiten entheben würde - da in dem F.P. 38825 Wassergas ausdrücklich abgelehnt wird (S.2, Z.17-21) und ein Gas mit 1-CO:1,5-H₂ verlangt wird (S.2, Z.23-24) - kann davon zunächst noch aus folgenden Gründen abgesehen werden.

Die Kontakte, die hier verwendet werden, sind Spezialkontakte, auf die nach Art und Herstellung (S.2, Z.43-85) das Verfahren ausdrücklich beschränkt ist (S.3, Z.18-21). Eine

Durchschrift

Behandlung des Fertigmakontaktes mit "langwelligen X-Strahlen" erübrigt sich bei unseren Kontakten, die außerdem nicht so hoch aktiv sind, daß sie schon bei nur 80° (S.3, Z.6) eine nennenswerte Umsetzung ergäben. Ferner arbeitet auch die Zusatzanmeldung mit Überdruck (S.3, Z.8). Wir konnten demgegenüber feststellen, daß gerade Normaldruck bzw. evtl. Unterdruck die Olefinbildung besonders fördert, Überdruck dagegen zu den auch in dem vorliegenden Zusatzpatent erwähnten sauerstoffhaltigen Verbindungen führt (S.1, Z.5, S.2, Z.1-5), die im Benzin normalerweise höchst unerwünscht sind und nach unserem Verfahren auch nicht entstehen. - Zuletzt ist in dem obigen Patent wohl das Auftreten von Olefinen erwähnt (S.1, Z.44), als Hauptreaktionsprodukte werden jedoch gerade gesättigte Kohlenwasserstoffe angegeben (S.1, Z.41-46), es war somit überraschend, daß bei uns vor allem Olefine gebildet werden.

Auf das in dem ~~DRP~~ 484 337 erwähnte Zitat der Vorveröffentlichung (S.1, Z.62- S.2, Z.15) braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da dort Acetylen und Äthylen zusammen erwähnt sind, wir dagegen in der vorliegenden Anmeldung das Verfahren lediglich auf Acetylenzusatz allein abgestellt haben. Auch verfahrensmäßig liegen dort die Bedingungen anders: durch Steigerung von 120° auf 400° wird angeblich eine stufenförmige Polymerisation erreicht, während unsere Temperaturen nur zwischen 120 und 250° liegen, da eine höhere Temperatur ihrerseits wieder die Hydrierung der Olefine begünstigt und somit letzten Endes zu gesättigten Kohlenwasserstoffen führt.

Das I.P. 37 0762 hat als Erfindungsgegenstand lediglich die rein thermische Polymerisation von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Acetylen bei hohen Temperaturen, (z.B. S.4, Z.6 ff) und Überdruck, wie aus den Beispielen eindeutig hervorgeht (Gasgemisch bei Normaldruck in Autoklav eingefüllt und auf 300° erhitzt). Als "Katalysator" dient NO_2 -Dampf. Es ist aus dem vorliegenden Patent nicht im geringsten zu entnehmen, daß ein Verfahren lt. unserer Anmeldung ein außerordentlich olefinreiches Kohlenwasserstoffgemisch liefert, da in dem Patent nur von einer Flüssigkeit die Rede ist, die "einen benzinähnlichen

Durchschrift

Geruch aufweist" (S.4, Z.8), als einzige näher definierte Komponente erscheint Benzol. Dieses wiederum läßt den Schluß einer im wesentlichen alleinigen Polymerisation des Acetylen zu. Katalysatoren analog den unsrigen, wie überhaupt Metallkatalysatoren, werden nicht einmal erwähnt.

Das folgende I.P. 371 292 sollte man eigentlich gar nicht erst diskutieren. Wird doch dort allen Ernstes so ungefähr eine "Atomzertrümmerung in der Westentasche" beschrieben (S.8, Z.9-15) und tatsächlich auch noch mit in den Anspruch 29 (S.13, Z.4-10) aufgenommen. Grundsätzlich stellt es eine Erweiterung des vorangehenden Patentes dar, in den Beispielen 1, 2 und 4 wird ein Knallgasgemisch elektrisch gezündet und erst anschließend Acetylen in dem Reaktionsraum thermisch polymerisiert (z.B. S.5, Z.10), und zwar unter Druck bei erhöhten Temperaturen (S.5, Z.11, S.7, Z.10). Lediglich Beispiel 3 enthält von Anfang an im Reaktionsgemisch Acetylen, es wird aber hier ohne Kontakte in Gegenwart von NO_2 bei erhöhten Drucken und Temperaturen (S.6 unten) rein thermisch polymerisiert. Alle erwähnten Maßnahmen lassen nicht den geringsten Schluß zu, daß unter den Bedingungen unserer Anmeldung vor allem olefinreiche Produkte entstehen.

Ein Zitat in diesem Patent, wonach es bekannt ist (S.8 unten bis S.9 oben), Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Acetylen und Äthylen umzusetzen, stört nicht, da dort speziell erhöhte Drucke und Temperaturen beansprucht werden im Gegensatz zu unseren Versuchsbedingungen. Dieses Zitat wird inhaltlich identisch sein mit dem Zitat in dem DRP 484 337 (S.1, Z.63, bis S.2, Z.15).

Der Anspruch unserer Anmeldung ist also in vollem Umfange aufrecht zu erhalten, nur im äußersten Falle könnte man eine Beschränkung auf Normaldruck vornehmen.

Handwritten signature

29. April 1942.

V16
c

Herrn Dr. Förster.

Betrifft: R 266 - Acetylenversuche.

Die Angaben der Beispiele I, II und III sind insofern falsch, als Dr.Grimme in der Originalfassung (vgl. Akte R 266) bei den Beispielen II und III zum Teil vergessen hat, die bei Beispiel I erfolgte Herabsetzung der Gaskubikmeterzahlen auf die Hälfte durchzuführen. Da die richtigen Zahlen aber genau halb so groß als die bisher zum Teil falsch angegebenen Zahlen sind, dürfte eine Berichtigung keine großen Schwierigkeiten bereiten, zumal man ja, entsprechend dem Aktenvermerk von Dr.Förster vom 5.12.40, darauf hinweisen kann, daß beide infrage kommenden Reaktionen mit derselben Expansion verlaufen. Beispiel I bleibt unverändert. In Beispiel II entstehen statt 98 cbm nur 49 cbm Reaktionsgas, in Beispiel III statt 117 cbm nur 58,5 cbm Reaktionsgas.

Die Arbeitsbedingungen, unter denen die Entfernung des abgeschiedenen Kohlenstoffs in den Beispielen I und III erfolgen, sind der minütliche Wechsel von Reaktion und Heizperiode. In der Heizperiode wird durch Einführung von Koksgas und Luft der abgeschiedene Kohlenstoff verbrannt und die dann noch zusätzlich erforderliche Wärmemenge erzeugt. Es müssen verwendet werden in Beispiel I ca. 17 cbm Koksgas und 180 cbm Luft und im Beispiel III ca. 12 cbm Koksgas und 190 cbm Luft.

Der Prüfer verlangt eine Angabe über die aus dem Reaktionsgasgemisch abgetrennten cbm Acetylen und deren Reinheitsgrade. Es fallen an in Beispiel I 6,5 cbm, im Beispiel II 8,8 cbm und im Beispiel III 3,2 cbm Acetylen. Das Acetylen ist ca. 97%ig. Der Rest besteht im wesentlichen aus Digcetylen.

Der Porenraum wird so bestimmt, daß man den Raum bestimmt, den 1 g des Plattenfüllmaterials als Platte bzw. als feinstgemahlene Material einnimmt. Die Differenz ergibt den

Durchschrift

- 2 -

Raum, den die Poren in einem Gramm des Materials einnehmen. In der Beschreibung ist unter "Prozent Porenraum" der Raumanteil von 100 ccm Platten verstanden, den die Poren darin einnehmen. Das Plattenmaterial der Beispiele I und II hat einen Porenraum von etwa 1 %, das des Beispiels III einen Porenraum von 23 %.

Der Einfluß, den der Einsatz verschiedener Mengen Methan auf die Acetylenbildung besitzt, ergibt sich aus folgenden Beispielen:

Durch ein Rohr aus dichtem, porenfreiem keramischem Material von 4 mm \varnothing und 1 m Länge werden bei 1400° und einem Druck von 50 mm Hg absolut 4~~00~~, 6~~00~~, 10~~00~~ und 20~~00~~ l Reinmethan pro Stunde durchgegeben. Vom eingesetzten Methan werden bei 4~~00~~ l/Stunde 50 %, bei 6~~00~~ - 10~~00~~ l/Std. 57 % und bei 20~~00~~ l/Std 50 % in Acetylen umgewandelt.

Durch einen mit einem Gitterwerk von glatter, porenfreier Bittertonerde ausgefüllten 1 m hohen Schachtofen von 30 cm i. \varnothing , der abwechselnd mit einem Heizgas-Luft-Gemisch bei Normaldruck aufgeheizt wird, wobei er auf einer Zone von 20 cm die Höchsttemperatur von 1600° erreicht, und darauf mit Methan bei einem Druck von 50 mm Hg absolut beschickt wird, werden bei einem Wechsel der beiden Betriebsperioden von je 1 Min. stündlich 20, 30, 40 und 100 cbm Reinmethan durchgesetzt. Vom eingesetzten Methan werden bei 20 cbm Einsatz 43 %, bei 30 und 40 cbm Einsatz 45 % und bei 100 cbm Einsatz 30 % in Acetylen umgewandelt. Bei der großen Einsatzmenge des letzten Falles reicht das Wärmespeichervermögen des Gitterwerkes nicht aus. Der Abfall der Umwandlung ist wesentlich durch den eintretenden Temperaturabfall bedingt.

Zur Abgrenzung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegen die britische Patentschrift 416 921 kann gesagt werden, daß es nach unseren Erfahrungen infolge mannigfacher technischer Schwierigkeiten nicht möglich ist, aus Rohren bzw. Rohrbündeln großtechnisch brauchbare Öfen zu bauen. Das Ergebnis des Beispiels II hat daher trotz der größeren Acetylenumwandlung im Vergleich zum Beispiel I keine technische Bedeutung.

5875

86

460 1 1921 - 912

000588

Nach unserer Ansicht dürfte es notwendig sein, die Verwendung von Füllmaterial aus kieselensäurefreier Sintertonerde für Regeneratoren, in denen Methan zu Acetylen umgesetzt wird, in dem Oberbegriff des neuen Patentanspruches zu setzen, da dies bereits Gegenstand des Vorpatentes 636 011 ist.

Durchschrift

V16
C

5. Februar 1942.

Geheim!

000589

Herrn Dr. H a m p e l .

Betrifft: Geheimanmeldung R 563 - Äthylenzusatz bei der Kohlenoxydhydrierung.

Zu den Prüfungsergebnissen des Reichspatentamtes ist folgendes zu sagen:

Die in der französischen Patentschrift 564 148 angegebenen Reaktionsprodukte (gesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten bzw. Naphthene) sind von den unsrigen (überwiegend Olefine) so grundsätzlich verschieden, daß beide Verfahren trotz einiger Analogien eigentlich nicht vergleichbar sind (siehe Seite 1, Zeile 3 - 6) Seite 3, Zeile 30 - 40, und Zeile 100 - 106). Trotz der Erwähnung von Kobalt als aktiver Substanz und SiO_2 als Trägermaterial unterscheiden sich allein schon die Kontakte wesentlich voneinander. Darüber hinaus arbeitet das französische Patent ausdrücklich mit erhöhten Drücken (2 - 25 atü). (Seite 3, Zeile 40 und Zeile 68). Nach unseren Erfahrungen sind die Ausbeuten an Olefinen dagegen ganz besonders hoch, wenn bei Normaldruck gearbeitet wird.

Auch die Gaszusammensetzung unterscheidet sich wesentlich von derjenigen, welche bei unseren Versuchen angewandt wurde. Aus dem französischen Patent errechnet sich eine Zusammensetzung von ca. 72 - 78 Vol.-% Wasserstoff und 28 - 22 % Kohlenoxyd, also ein Verhältnis von annähernd 3:1 (Seite 2, Zeile 65 - 80). Wir haben im wesentlichen mit Wassergas (Wasserstoff:Kohlenoxyd = 1:1) gearbeitet, auch Synthesegas (Wasserstoff:Kohlenoxyd = 1,7:1) kann noch verwendet werden, doch ist bereits hier ein deutlicher Abfall im Olefingehalt bemerkbar.

Bezüglich der Gasbeaufschlagung enthält das französische Patent nur unklare Angaben, denn es ist nicht festzustellen, was unter dem Begriff "aktive Oberfläche" zu verstehen ist. Rechnet man als aktive Oberfläche den Kontaktraum - was wahrscheinlich aber nicht richtig ist - so kommt man zu einer außerordentlich hohen Gasbeaufschlagung, die annähernd das 9-fache derjenigen

Durchschrift

Die Angabe des Verhältnisses Wasserstoff:Kohlenoxyd = 1,7:1 ist nicht auf den Gasdruck zu beziehen.

Befähigt, die wir bei unseren Versuchen einsetzen.

Es folgen noch 2 Beispiele, die nochmal den Einfluß des Acetylen- und Äthylenzusatzes bei der Kohlenoxydhydrierung veranschaulichen sollen.

Beispiel 1:

Über 800 ccm eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontaktes, von dem 2 Raumteile Kontakt mit einem Raumteil Silimanit gemischt wurden, leitete man stündlich 57 l eines Gasgemisches, das aus 52,7 Vol.-% Wasserstoff, 30 Vol.-% Kohlenoxyd, 2,4 Vol.-% Acetylen und 3,1 Vol.-% Äthylen, Rest Stickstoff und Methan bestand. Die Kontaktbeaufschlagung betrug 1 l Synthesegas / g Kobalt / Std. Die Synthese wurde in 4 Stufen ohne Zwischenkondensation durchgeführt. Die Reaktionstemperatur belief sich im Mittel auf 160°, wobei zwischen den einzelnen Synthesestufen ein Temperaturabstand von 10°C eingehalten wurde.

Das erhaltene Kondensatöl besaß eine S.K.Z. von 163°C und einen Olefingehalt nach Kattwinkel von 40 Vol.%, aus Siedekennziffer und Jodzahl errechneten sich 41 Vol.-% Olefine. Im AK-Benzin mit einer S.K.Z. von 81°C wurden nach Kattwinkel 56 Vol.-% Olefine gefunden, aus Siedekennz. und Jodzahl errechneten sich 57 Vol.-% Olefine. In den angefallenen Gasolen betrug der Gehalt an Ungesättigten 60 - 70 Vol.-%.

Sauerstoffhaltige Verbindungen waren in den Flüssigprodukten praktisch nicht vorhanden.

Beispiel 2:

Über 800 ccm eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontaktes, von dem 2 Raumteile Kontakt mit einem Raumteil kalz. Aluminiumoxyd gemischt worden waren, leitete man stündlich 56 l eines Gasgemisches, dessen mittlere Zusammensetzung 50 Vol.-% Wasserstoff, 26 Vol.-% Kohlenoxyd, 2 Vol.-% Acetylen und 10 Vol.-% Äthylen, Rest Stickstoff und Methan bestand. Die Kontaktbeaufschlagung betrug auch hier 1 l Synthesegas/g Kobalt/Stunde. Die Durchführung der Synthese geschah wie bereits oben angegeben.

Das erhaltene Kondensatöl besaß eine S.K.Z. von 168°C und einen Olefingehalt nach Kattwinkel von 47 Vol.%, aus S.K.Z.

Durchschrift

*Die erhaltenen und die nach dem 2. Beispiel erhaltenen in der Gegenwart 3 Äthylen-
Produkte sind in der Tabelle S. 10-11.*

000591

und Jodzahl errechneten sich 46 Vol.%. Im AK-Benzin wurden nach Kattwinkel 55 Vol.% Olefine gefunden. Aus S.K.Z. und Jodzahl errechneten sich 54 Vol.% Olefine. Die Gasole wiesen einen Gehalt an Ungesättigten von ca. 70 Vol.% auf.

Sauerstoffhaltige Verbindungen waren im Kondensatöl in einer Menge von ca. 1 Vol.% enthalten.

Notiz -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Rg/Mm.

J.-Nr. 42/4/18. 20

27. April 1942.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

000592

Betrifft: 3. Bericht über den Zusatz von Acetylen bei der Kohlenoxydhydrirung.

Nachdem im 1. und 2. Bericht über die Ergebnisse der CO-Hydrirung in der Flüssigphase bei geringem und hohem Überdruck, sowie in der Gasphase bei Normaldruck berichtet worden war, soll nachstehend über einen Einzelversuch kurz berichtet werden, der das Problem der CO-Hydrirung mit Acetylenzusatz in der Gasphase unter Druck behandelt. Der Ofen ist bereits beschrieben, die Bedingungen waren folgende: Sygas mit 5 % C₂H₂, 5 atü, Kontaktbelastung (auf Normaldruck umgerechnet) 1 l Sygas pro g Kobalt und Stunde. Kontakt ohne Zuschlag von Inertmaterial. Reaktionstemperaturen ca. 175 - 200°C.

Über die Gasole kann nichts gesagt werden, da diese nur teilweise aufgefangen und nicht weiter untersucht wurden. Analysiert wurde lediglich das Flüssigprodukt, das folgende Konstanten aufwies:

D ₂₀	0,782,	J.Z. 50,	S.K.Z. 175°
Siedeanalyse: 5% = 96°C, 50% = 175°C, 90% = 300°C.			
CO.Z. 63,	O.H.Z. 69,	N.Z. 22,	V.Z. 35.

Im Gegensatz zu normalen Versuchen in der Gasphase treten hier sauerstoffhaltige Verbindungen in größerem Umfang auf. Damit nähert sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in etwa derjenigen der CO-Hydrirung mit Äthylenzusatz. Bringt man die einzelnen Konstanten in Beziehung zur Siedekennziffer, so würde sich - allerdings nur angenähert - ungefähr folgende Zusammensetzung ergeben:

Aldehyde und Ketone	ca. 15 %
Alkohole	" 15 %
Säuren	" 3 %
Ester	" 2 %
Kohlenwasserstoffe	" 65 %
andere sauerstoffhaltige Verbindungen ?	

Ein Versuch, Näheres über die Einzelbestandteile zu erfahren, gelang nur teilweise. Aus der Gesamtmenge von 235 cm³ Reaktionsprodukt wurden zunächst die Aldehyde mittels Bisulfitextraktion entfernt. Eine kleine Menge von Aldehyden blieb allerdings zurück, kenntlich an einer noch vorhandenen CO-Zahl im Restprodukt und ferner daran, daß anstatt einer Soll-Abnahme von ca. 30 ccm nur eine solche von 20 ccm festgestellt wurde. Eine Regenerierung der Aldehyde aus dem Bisulfitauszug gelang nicht - eine Beobachtung, die zum Teil auch schon früher gemacht werden konnte. Zur Erklärung könnten zwei Ursachen infrage kommen: 1.) Evtl. liegen ungesättigte Aldehyde vor, die sich überhaupt nicht aus Bisulfit zurückgewinnen lassen, 2.) Möglicherweise sind gesättigte Aldehyde mit niedrigem Molekulargewicht vorhanden, die in Wasser löslich sind. Daraus könnten diese allerdings durch Extraktion mittels Chloroform oder Äther isoliert werden, doch wurde im vorliegenden Fall hierauf verzichtet.

Dagegen hatte die anschließende Extraktion der vorhandenen Säuren mit Alkali einigen Erfolg. Nach dem Ansäuern wurden 7 ccm entsprechend ungefähr 3 % des Gesamtproduktes an Säuren erhalten, eine Menge, die gut mit der aus der N.Z. berechneten übereinstimmt. Die anschließende Fraktionierung zeigte allerdings das Vorliegen eines unreinen Produktes - es waren noch geringe Mengen Aldehyde und Alkohole anwesend. Nachgewiesen wurden: Buttersäure, Valeriansäure, Kampronsäure und Önanthensäure geringe Mengen C₈- bis C₁₀-Säuren konnten wahrscheinlich gemacht werden.

Das Restbenzin wurde in der Engler-Apparatur in zwei Fraktionen zerlegt:

Durchschrift

- 1.) Fraktion bis 150°C
- 2.) Rückstand über 150°C.

Folgende Konstanten wurden gefunden:

- 1.) bis 150°C:
76 cm D₂₀ 0,728, S.K.Z. 115°
J.Z. 74, O.H.Z. 87, N.Z. 0,6, V.Z. 14,6
- 2.) über 150°C:
122 cm D₂₀ 0,786, S.K.Z. 227°C,
J.Z. 35, O.H.Z. 30, V.Z. 15,5, N.Z. 0,2.

Ungesättigte Säuren konnten nicht gefunden werden, ungesättigte Aldehyde nachzuweisen gelang nicht. Somit müßte die Jodzahl des Restproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt schwach erhöht sein, da nur gesättigte Anteile entfernt wurden. Zu erwarten wäre eine Steigerung von 5 bis auf ungefähr 57. Der Durchschnittswert des Gesamtrestproduktes beträgt aber nur 51. Ob bei der Sulfitwaschung evtl. olefinische Kohlenwasserstoffe in geringem Maße mit entfernt worden, läßt sich vorab nur vermuten. Jedenfalls scheint es in Analogie zu den Versuchen in der Flüssigphase so zu sein, daß ungesättigte sauerstoffhaltige Verbindungen nicht vorhanden sind. Nach der S.K.Z. und J.Z. beträgt der Olefingehalt in der Fraktion bis 150° ca. 30 % (S.K.Z. 115 oder C₇/C₈). Nimmt man an, daß die noch vorhandenen Alkohole ebenfalls gesättigt sind (ihre Menge beträgt nach SKZ. und OHZ. ca. 12 Vol.%) und setzt man diese 12 Vol.% von dem bis 150° siedenden Anteil ab, so erhöht sich der olefinische Anteil im Benzin auf 34,5, d.h., das reine Kohlenwasserstoffgemisch setzt sich aus annähernd 35 Vol.% Olefinen und 65 Vol.% Paraffinen zusammen; dieser gegenüber der Drucksynthese ohne C₂H₂-Zusatz (ca. 17 - 18 Vol.% Olefine) deutlich erhöhte Wert läßt mit Sicherheit den "olefinisierenden Einfluß" des C₂H₂-Zusatzes erkennen. (Die V.Z. ist bei vorliegender Rechnung nicht berücksichtigt worden, da die Estermenge höchstens 1 - 2 Vol.% beträgt).

Die gleiche Rechnung mit dem über 150° siedenden Restanteil durchgeführt ergibt, daß hierin immer noch 21 bis

Durchschrift

23 Vol.-% Olefine vorhanden sind; nach Abzug der als gesättigt angenommenen Alkohole (O.B.Z. 30) von ca. 8 Vol.-% erhöht sich der Prozentsatz auf 23 - 25 Vol.-% Olefine. Auch hier ist bei Berücksichtigung des Olefingehaltes von Drucksyntheseprodukten bei einer ungefähren S.K.Z. von 227 der olefinsteigernde Einfluß des Acetylenzusatzes unverkennbar.

Eine genaue Bilanz konnte dem Versuch, wie schon erwähnt, nicht beigegeben werden. Immerhin zeigt sich auch hier eine Bestätigung der im 2. Bericht erhaltenen Resultate, auch bei Anwendung von Überdruck. Eine Weiterführung der Versuche ist zunächst nicht vorgesehen, da die erzeugten Produkte keine überragende Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Aussicht stellen und z.Zt. andere sehr dringende Arbeiten vorliegen.

[Handwritten signature]

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 8.3.1941

nr. 37

Herrn Dr. Traamm
" Dr. Roelen

000596

je besonders!

Betrifft: Kohlenwasserstoff-Synthese.

Die Durchführung der Kohlenwasserstoff-Synthese unter Zusatz von geringen Mengen Acetylen wird sowohl im Hauptlaboratorium als auch im Forschungslaboratorium experimentell geprüft. Mit dem 26.2.1941 ist eine Patentanmeldung getätigt worden, dessen Patentanspruch wie folgt lautet:

"Verfahren zur synthetischen Gewinnung von Kohlenwasserstoffgemischen mit hohem Olefinegehalt auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von an sich bekannter Kohlenoxyd-Hydrierkontakten, insbesondere von Kobaltkontakten, bei den hierfür üblichen Synthesebedingungen und gewöhnlichem oder erhöhtem Synthesedruck, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Synthese-Ausgangsgas Kohlenwasserstoffe mit einer dreifachen Kohlenstoffbindung, vornehmlich Acetylen, zusetzt."

14. 10.

Mir liegt daran, daß die Erfinderansprüche möglichst schnell abgegrenzt und festgelegt werden. Ich bitte deshalb, ~~daß~~ die Arbeiten mit Acetylen, insbesondere soweit sie auf diese Patentanmeldung sich beziehen, in ihrem historischen Werdegang von Ihnen schriftlich festgelegt werden.

J. Traamm

H. Kattig