

004974

3996-30/3a et al.

219

Über die Aktivierung des Kethans durch hohen Druck.

(Zusammenfassende Darstellung der im den Jahren

- 1935 bis 1941 auf der Concordia, Schachtanlagen IV, V
in Oberhausen/Kild. durchgeführten Untersuchungen.)

Inhalt.

Theorie	S. 3
Bedeutung für die Praxis	S. 9
Versuche	S. 10
A) Versuche Slatineanu 1935-1936	S. 10
1.) Versuche mit Azotylon-Mothen	S. 10
2.) Versuche in der Anlage A	S. 11
3.) Versuche in der Anlage H	S. 12
4.) Versuche in der Anlage E	S. 13
5.) Versuche in den Anlagen G und H	S. 16
6.) Ergebnisse und Kritik an den Versuchen Slatineanus	S. 20
B) Versuche Sokauer und Wintzer 1939-1941	S. 22
1.) Versuche in der Anlage "	S. 23
a) Grundsätzliches zu den Versuchen	S. 23
b) Reaktionssteilnehmer, Bedingungen und Apparat	S. 25
c) Mängel der Apparat	S. 24
d) Durchführung und Aufarbeitung eines Versuchs	S. 25
e) Ergebnisse und Kritik der Versuche	S. 27
2.) Sonderversuche Slatineanu	S. 33
3.) Versuche in der Anlage H	S. 32
a) Apparat, Reaktionssteilnehmer und Bedingungen	S. 32
b) Vergleich mit der Anlage E	S. 34
c) Durchführung und Aufarbeitung eines Versuchs	S. 35
d) Ergebnisse und Kritik der Versuche	S. 36
4.) Schlussfolgerungen aus unseren Versuchen	S. 38
Zusammenfassung	S. 40

Dazu 4 Abbildungen und 4 Tabellen .

Theorie.

Es ist bekannt, daß Gase unter dem Einfluß von Wärme reaktionsfähig werden. Die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion mit Gasen kann in Gegenwart von Katalysatoren sehr stark erhöht werden, sodaß eine messbare Reaktion mit einer erheblichen Geschwindigkeit ablaufen kann.

Die Idee Slatencams besagt nun, daß Gase statt durch Wärmeerregung auch unter hohem Druck reaktionsfähig werden können, wobei sich die Umsetzung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen abspielen soll. Hierfür würden sich große apparatetechnische Vorteile ergeben. Die Idee basiert auf der Tatsache, daß Gase bei hohen Drücken sehr stark vom idealen Gasgesetz abweichen. Gase gehorchen bekanntlich im idealen Zustand dem Gesetz von Boyle-Mariotte

$$p = \frac{RT}{V}$$

Dieser Gleichung gehorchen die Gase annähernd nur bei Drücken bis zu einigen hundert Atmosphären, dann treten erhebliche Abweichungen ein, sodaß man setzen muß:

$$p = \mu \frac{RT}{V}$$

worin μ eine positive Zahl und abhängig von V und T ist. Zuerst hat Bridgman für diese Gleichung die Form gefunden:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{a}{V^2} + \frac{b}{V^3} + \frac{c}{V^4} + \dots$$

worin

$$= RT \cdot D_0 - A_0 - \frac{R_0}{T^2}$$
$$= RT \cdot D_0 + A_0 a - \frac{R_0}{T^2} D_0$$
$$= \frac{R_0}{T^2} \cdot D_0 b$$

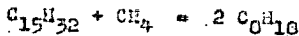
ist. Die Konstanten a, b, c, A_0, D_0 liegen für eine Reihe von Gasen fest; μ, γ sind also nur temperaturabhängig.

Für Methan zum Beispiel ist in der Abbildung 1 die Abweichung vom idealen Gasszustand deutlich erkennbar. Das Kurvenbild gibt auf der Ordinate die idealen und realen Drücke in Atmosphären gemessen an, die in einem geschlossenen Druckraum von 1 Liter Inhalt auftreten, wenn man bestimmte Mengen Methan, in Liter gemessen, in diesen Raum hineindrückt. Diese Mengen sind auf der Abszisse verzeichnet. Man erkennt, daß zunächst der reale Druck kleiner ist als der ideale, daß die Kurven sich bei ca. 455 Atm. überschneiden, daß dann aber der reale Druck bedeutend stärker ansteigt als der ideale. Wenn man zum Beispiel ca. 670 Liter Methan in den Druckraum von 1 Liter gepresst hat, so hat man einen idealen Druck von 670 Atm., in Wirklichkeit ist aber der Druck bereits bei 1000 Atm. angelangt und wenn man ca. 670 li Methan komprimiert, hat man nicht 670 Atm. idealen Druck, sondern 2000 Atm. realen Druck.

Die Kompressibilität des Gases wird also bei dem hohen Drücken bedeutend herabgesetzt. Der Widerstand, den die einzelnen Moleküle der anderen sich durch die Kompression nähernden entgegenzusetzen, steigt sehr stark an.

Man nimmt an, daß der Druck, der es auf die Methanmolekel ausübt wird, zu einer Deformation ihrer Aufhänge führt. Die dipoläre Molekel soll dabei in einen polarisierten Zustand übergehen. Im Induktionseffekt soll sich ein H-Atom aus CH_4 abspalten und ein Methylrest übrig bleiben. Das Methan soll also reaktionsfähig werden, indem nämlich H und CH_3 mit anderen Substanzen in Reaktion treten. Als Maß für die Reaktionsfähigkeit betrachtet er dabei die oben geschilderte Abweichung des Verhaltens des Methans vom idealen Gasszustand, d.h. also wenn der Druck über 600 Atm. ansteigt, soll das Methan mit steigendem Druck reaktionsfähiger werden. Das Methan soll dann z.B. mit O₂ in Reaktion treten können.

Betrachtet man eine solche Reaktion von der Thermodynamik aus, so soll die Gleichung



zu Grunde gelegt sein. Es soll die mit einer Spaltung des Glimoleküls einhergehende Reaktion betrachtet werden, da ja diese in der Praxis hauptsächlich in Frage kommt. Sie aus den Daten verschiedener

amerikanischer Autoren aufgestellten Gleichungen für die freien Enthalpien obiger Reaktion lauten folgendermaßen :

$$\Delta F = + 50,130 + 75,37 \text{ TlnT} + 0,00845 \text{ T}^2 - 0,065 \text{ T}^3 + 440,18 \text{ T}$$

(Francis)

$$\Delta F = + 37,750 + 94,3 \text{ TlnT} - 0,0479 \text{ T}^2 - 0,066 \text{ T}^3 - 659,8 \text{ T}$$

(Parks und Huffman)

$$\Delta F = + 37,998 + 100,94 \text{ TlnT} - 0,0495 \text{ T}^2 - 0,06255 \text{ T}^3 - 679,3 \text{ T}$$

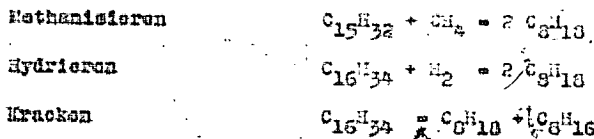
(Thomas, Ziegler u. Hurrell)

Für 300° bis 1000° K oder 27° bis 727° C ausgewertet ergibt sich folgende Tabelle :

°K	Francis	Parks und Huffman	Thomas, Ziegler und Hurrell
300	+ 13,500	+ 3,400	+ 2,415
400	+ 0,000	+ 1,045	+ 1,117
500	+ 0,162	+ 19	= 0,00
600	+ 1,093	= 68	= 0,11
700	= 1,02	+ 417	+ 0,00
800	= 743	+ 1,046	+ 1,000
900	= 046	+ 2,072	+ 0,000
1000	+ 405	+ 3,010	+ 1,000

In Abb. 2 sind diese Werte graphisch dargestellt. Die Kurven zeigen also die Abhängigkeit der freien Enthalpien von der Temperatur und die drei Gleichungen der genannten Autoren dar. Man sieht, daß die drei Kurven recht verschieden ausfallen und keineswegs identisch sind. Allen drei Kurven ist die Form gemeinsam, sie durchläuft alle ein Minimum, d.h. die zunächst endotherme Reaktion wird schrittweise exotherm, um dann mit steigender Temperatur wieder endotherm zu werden. Legt man die Kurve I (Francis) zu Grunde, so sieht man, daß die Reaktion bei etwa 700°K = 427°C exotherm wird, bei etwa 810°K = 537°C ihren größten exothermen Wert (ca. 760 cal) erreicht, um dann noch bis ca. 970°K = 700°C exotherm zu bleiben.

Für Reaktionen mit Olen kommt in der Praxis das Temperaturgebiet von 550 bis 550° in Frage. Vergleicht man für dieses Gebiete das "Methanisieren" mit dem Hydrieren und dem Cracken von Öl, so sollen folgende Gleichungen zu Grunde gelegt sein :



Die Gleichung der freien Energie für das Methanisieren nach den Daten von Francis wurde bereits oben erwähnt. Die beiden entsprechenden anderen lauten unter Berücksichtigung der Werte von Francis :

Hydrieren $\Delta F = + 42,500 + 67,20 \text{ TlnT} - 517,0 \text{ T}$

Kracken $\Delta F = + 42,500 + 33,6 \text{ TlnT} - 259,5 \text{ T}$

Die Auswertung ergibt folgendes :

T	Δ	Methanisieren	Hydrieren	Kracken
625	134	+ 959	- 10,750	- 5,900
650	177	+ 539	- 11,150	- 6,050
675	222	+ 269	- 11,500	- 7,000
700	267	+ 142	- 11,800	- 7,600
725	312	- 59	- 12,050	- 10,100
750	357	- 318	- 12,200	- 11,000
775	402	+ 690	- 12,310	- 12,310
800	447	- 740	- 12,370	- 13,300
825	492	- 760	- 12,370	- 14,300

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß die Methanreaktion mit einer viel geringeren Wärmetönung verläuft als das Hydrieren und das Kracken.

Da die freie Energie mit der Reaktionskonstante K durch die Gleichung

$$\Delta F = - RT \cdot \ln K$$

verbunden ist, so läßt sich für die Gasphase unter Heranziehung des Massenwirkungsgesetzes die Ausbeute an C_8H_{18} bezogen auf das eingesetzte Cl_2 für die 3 Reaktionen berechnen. Aus der mathematischen Formulierung geht hervor, daß für das Methanisieren und Hydrieren die Ausbeute an C_8H_{18} von Druck unabhängig ist, nur abhängig von der Temperatur. Im Bereich von 625°K bis 825°K oder 352°C bis 552°C wurde

Für das Methanisieren und Hydrieren folgende Ausbeuten an C_2H_{10} bezogen auf das eingesetzte Cl_2 errechnet:

Cl_2	C	Methanisieren	Hydrieren
625	352	26,95 %	97,41 %
650	377	30,67	97,04
675	402	34,03	97,30
700	427	36,73	97,20
725	452	38,71	97,01
750	477	40,11	96,77
775	502	41,08	96,55
800	527	41,67	96,07
825	552	41,58	95,60

Diese Ausbeuten beziehen sich auf das Molverhältnis 1 : 1 d.h. ein Mol CH_4 oder H_2 reagieren mit einem Mol des flüssigen Kohlenstoffstoffs. Den sehr günstigen Ausbeuten beim Hydrieren stehen also die wesentlich geringeren beim Methanisieren gegenüber. Hier wird auch die Ausbeute von C_2H_{10} bezogen auf das eingesetzte Cl_2 wesentlich besser, wenn sich das Molverhältnis zu Gunsten des Gases verschiebt, d.h. also mit steigendem Partialdruck des Methans. Die Berechnungen aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben z.B. bei $700^\circ K$ & $0,47^2$ für das Molverhältnis $Cl_2 : Gas = 1 : 1$ bis $1 : 1000$ folgendes:

Mol-Verhältnis	1 : 1	1 : 10	1 : 100	1 : 1000
Methanisieren	36,73 %	66,03 %	90,18 %	101,36 %
Hydrieren	97,20	99,03	99,46	99,12

Erst bei Überschüssen von Methan steigt also die Ausbeute an C_2H_{10} bezogen auf das eingesetzte Cl_2 wesentlich an zum Unterschied vom Hydrieren, wo ein Gasüberschuß keinen wesentlichen Einfluß mehr ausübt.

Die Menge an abgelagertem Methan, bezogen auf das eingesetzte Cl_2 , steigt dabei von 2,6 % für das Mol-Verhältnis 1 : 1 bis auf 7,12 % für das Mol-Verhältnis 1 : 1000, d.h. im ersten Falle würden 102,6 %, im zweiten 107,12 % flüssige Produkte wieder erhalten werden. Mit steigendem

Methandruck nähert sich also dieser Wert dem theoretischen Grenzwert von 107,55 %.

Aus der mathematischen Formulierung geht weiter hervor, daß die Ausbeuten beim Kracken von Druck und der Temperatur abhängig sind, wenn gleich es auch von beiden nur in geringem Maße, wie aus den folgenden Rechenergebnissen hervorgeht:

$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{C}$	1000 Atm.	Kracken 200 Atm.	50 Atm.
625	352	99,54 %	97,82 %	99,44 %
675	402	97,69	99,48	99,87
725	452	99,29	99,88	99,96
775	502	99,75	99,97	99,99
825	552	99,89	99,98	99,99

Die Ausbeute an $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ bezogen auf das eingesetzte Öl, ist also beim Kracken ebenso günstig wie beim Hydrieren.

Wie wir gesehen haben, verläuft die Methanreaktion nur schwach exotherm. Glatinow hat häufig versucht, dieses schwache exotherme Effekt dadurch zu verstärken, daß er eine stark endotherme Reaktion nebeneher laufen ließ, z.B. die Hydrierung oder die Wasserbildung aus hydraplastischen Kohlenwasserstoffen. Können dem Methan u.B. 20 g H_2 zugesetzt, so ist nach der Mischungsregel die freie Energie der gesamten Umänderung bei 492 $^{\circ}\text{C}$ ca. -2700 cal, vorausgesetzt natürlich, daß beide Reaktionen die gleiche Geschwindigkeit haben, hier machte er die Annahme, daß der Wasserstoff das Methan anregen würde, und daß beide Reaktionen gleich schnell ablaufen sollen.

Allen Betrachtungen liegt die Annahme zu Grunde, daß bei jeder Temperatur und jedem Druck die Reaktionen nach den angegebenen Formeln vor sich gehen. Dies trifft aber in Wirklichkeit nicht zu. Denn vom Kracken her ist aus der Erfahrung bekannt, daß erst mit steigendem Druck die Spaltung eines Kohlenwasserstoffes mehr und mehr in der Mitte erfolgt, daß aber mit steigender Temperatur die Spaltstelle mehr an das Ende rückt (vgl. Heinze, Neue Verfahren zur Veredlung von Brennstoffen, 2. Teil, 1934, Seite 15).

Es seien diese thermodynamischen Berechnungen nur sehr schwache
 Hinweise auf die irrealen Fortschritte über diese nur das Experiment
 zu bestätigen.

Bedeutung für die Praxis .

Es war immernoch von Nutzen, sich auch in der Praxis mit diesen Ideen
 zu beschäftigen und sie auf ihre Realisierbarkeit zu prüfen. Wenn sie
 sich verwirklichen liessen, so wäre für die Chemie eine Pionierarbeit
 geleistet worden; denn einmal wäre das "Methanisieren" eine neue che-
 mische Reaktion gewesen, zweitens hätten sich auch andere Gase als
 Methan auf ihre Reaktionsfähigkeit unter sehr hohen Drücken prüfen
 lassen und ein weites Arbeitsfeld hätte sich geöffnet. Die Methanisier-
 tion selbst aber wäre nicht allein bei der Kohlenwasserstoff-Chemie
 stehen geblieben, sondern hätte auch ^{andere} Gebiete der organischen
 Chemie und deren praktische Anwendungen übergriffen. Für die ^{neue} Kohlen-
 wasserstoff-Chemie, speziell die Treibstoff-Synthese, bestünde
 die Aussicht, das durch die Methanisierung gewonnenen in die Kohlen-
 wasserstoffe eingeführt werden, die kleinsten Moleküle organisch
 in der Praxis sollten dabei schwer verarbeitbare Gase zu geeigneten
 Benzingerüstspalten werden.

Latinouss selbst hat in den Patenten die Ansprüche gestellt, das
 nicht nur Erdölprodukte, Teere und sauerstoffhaltige organische Ver-
 bindungen, sondern auch Kohlen, Lignite, Torf, Bitumen, Asphalte,
 Zellulose und Kautschuk in Gegenwart einer flüssigen Phase mit Methan
 behandelt werden könnten. Auch beabsichtigte er, CO_2 - CH_4 -Gemische
 in verschiedenartige Kohlenwasserstoffe überzuführen, wobei er die
 Ansicht vertrat, das eine endotherme Grundreaktion durch gleichzei-
 tigen Ablauf einer exothermen Steuerungreaktion verdrängt werden
 könnte.

Es war darum auf jeden Fall notwendig, den Ideen nachzugehen und Ver-
 suche in dieser Richtung anzustellen.

darum geben diese thermodynamischen Berechnungen nur sehr schwache
Hinweise auf die wirklichen Vorgänge. Über diese muß das Experiment
entscheiden.

Bedeutung für die Praxis .

Es war immerhin von Nutzen, sich auch in der Praxis mit diesen Ideen
zu beschäftigen und sie auf ihre Realisierbarkeit zu prüfen. Wenn sich
sich verwirklichen ließen, so wäre für die Chemie eine Revolution
geloistet worden; denn einmal wäre das "Kohlenisieren" eine neue che-
mische Reaktion gewesen, zweitens hätte sich auch andere Gase als
Methan auf ihre Reaktionsfähigkeit unter sehr hohen Drücken prüfen
lassen und ein weiterer Arbeitsefeld hätte sich geöffnet. Die Haupt-
sache selbst aber wäre nicht allein bei der Kohlenwasserstoff-
erzeugung geblieben, sondern hätte auch andere Gebiete der organischen
Chemie und deren praktische Anwendungen (Kunststoffe, für die man
Kohlenwasserstoff-Chemie, speziell die trothoxyd-Verfahren, braucht
die Aussicht, daß durch die Methanisierung auch andere Kohlenwasser-
wasserstoffe eingeführt werden, die ihrerseits Reaktion mit Sauerstoff
in der Praxis sollten dabei vorher verarbeitbare wie im Bereich der
Benzolabspaltung werden.

Blattmann selbst hat in den Patenten die Ansprüche gestellt, daß
nicht nur Endprodukte, Teere und sauerstoffhaltige organische Ver-
bindungen, sondern auch Kohlen, Lignite, Torf, Braunkohle, Asphalt,
Zellulose und Kautschuk in Gegenwart eines flüchtigen Gases mit Methan
behandelt werden könnten. Auch beabsichtigte er, CO₂- und CO₂-Gemische
in verschiedenartige Kohlenwasserstoffe überzuführen, wobei er die
Ansicht vortrug, daß eine endotherme Grundreaktion durch gleichzei-
tigen Ablauf einer exothermen Steuerungreaktion verdrängt werden
könnte.

Es war darum auf jeden Fall notwendig, den Ideen nachzugehen und Ver-
suche in dieser Richtung anzustellen.

V e r s u c h e .

Die Reaktionsfähigkeit des Methans unter sehr hohen Drucken lässt sich am einfachsten nachprüfen, indem man Methan auf ein ungesättigtes Kohlenwasserstoff, beispielsweise Hexen einwirken lässt. Ähnlich wie Hexen durch Hydrierung zu Heptan wird, müsste es durch Methanisierung zu Heptan werden. Ungesättigte mit weniger C-Atomen scheiden aus, da sie selbst bereits Polymerisationen eingehen.

Da solche Olefine in genügenden Mengen schwer zu erhalten sind, gelangt es auch, wenn man ein stark ungesättigtes Kogasin der Fischer-Tropsch-Synthese oder ein ungesättigtes Krackbenzin der Reaktion mit Methan unterwirft. In beiden Fällen müssen gesättigte Produkte entstehen.

Der Effekt müsste auch bei der Olospaltung erzielt werden. Ähnlich wie die destruktive Hydrierung von Ölen gesättigte Benzine liefert, müsste dies auch bei der entsprechenden destruktiven Methanisierung der Fall sein. Da dieser Fall für die Praxis allein in Frage kommt, ist auch bei der Thermodynamik nur auf ihn eingegangen worden; er ist auch in der Praxis am meisten von uns studiert worden.

Es kommt also für die Beurteilung der Versuche darauf an, ein schwarzes Öl hauptsächlich in leichte Benzine zu verwandeln, die genügend sein müssen. Die gesamten Mengen aller Endprodukte mit einer C-Zahl von 2 an aufwärts muß größer sein als die eingesetzte Ölmenge, da Methan zum Unterschied von Wasserstoff bei der Hydrierung eine deutliche Gewichtszunahme bei der Anlagerung geben muß. Das Benzin muß vor allem sehr klopfest sein.

A) Versuche Slatincanu 1935 - 1938 .

1.) Versuche mit Acetylen-Methan .
(15 Versuche Januar-März 1935)

Auf Grund einer eingerichteten Arbeit über "Experimentelle Studien über thermische Spaltung des Methans in Gegenwart von Kohlenstoff, ungesättigten Kohlen auserzogene" von 18.5.1934 nahm Slatincanu in einer kleinen Hochdruckrohr-Anstalt Demonstrationen

... Methan-... bei Drucken bis zu 250 Atm. und Temperatu-
... bis 750° vor. Die in der genannten Arbeit angegebene Bildung
... flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde durch die Versuche nicht be-
... bestätigt; es entstand aus der die Apparatur verstopfte.

2.) Versuche in der Anlage A.

(50 Versuche März-November 1935)

Die Demonstration seines "Methan-Hochdruck-Verfahrens", also die Ar-
... beiten mit hohem Methandrucken begann er erst im März 1934, als im-
... zwischen eine kleine Hochdruck-Apparatur mit einem Reaktionsgefäß auf
... 1-Liter Inhalt fertiggestellt war. Mit diesem Apparat wurden Drücke
... bis zu 1000 Atm. und Temperaturen bis zu 570° erreicht; wahrschein-
... lich lagen die Temperaturen aber noch höher, da die Messmöglichkeit
... mangelhaft war. Mit Methan wurde Paraffinöl, Ethyltetralin, Naphthalin,
... Methanol, Teer, Vacolin und Fett in Mengen von ca. 0,5 kg an Kohlen-
... stoffen, deren Zusammensetzung und Herstellung von ihm geheim gehalten
... wurde, umgesetzt. Zu diesem Zwecke wurde der Kontakt in dem Reaktions-
... raum eingebaut und evtl. reduziert; nach der Reduktion wurde die zu
... untersuchende Substanz in flüssiger oder gelösteter Form eingefüllt
... und der Apparat auf Temperatur eingestellt. Aus dem 4. Abscheidungs-
... schen des Kompressors liess man Methan unter Druck durch die Appara-
... tur strömen; in einem Abscheidgefäß wurden die flüssigen Produkte
... aufgefangen. Der nicht kondensierte Anteil passierte ein Abscheid-
... ter und einen A-Kohle-Turn. Das Gas wurde durch eine Saugpumpe zum
... Freis geleitet.

Die ersten 23 Versuche mit Methan, wozu noch 3 mit Zinnäthyl kommen,
... bei denen eine mehr oder minder große Spaltung der einge-
... setzten flüssigen Produkte eintrat, liessen sich meistens in Folge
... apparativer Mängel nur qualitativ auswerten. Nur von einigen, die
... zu Demonstrationszwecken ausgewertet wurden, wurden Bilanzen aufge-
... stellt. Diese ergaben im März und April 1935 zunächst 2 Versuche
... (46 und 41) positive Bilanzen, d.h. eine Vermehrung der eingesetzten
... Flüssigkeit über 100% hinaus, nämlich einmal mit Paraffinöl bei
... 750° Atm. und 290 - 320° um 15%, ein anderes Mal mit Tetralin bei
... 700 - 800 Atm. und 120 - 140° um 5%. Die entstandenen gasförmigen

mit Acetylen-Methan-Gemischen bei Drucken bis zu 250 Atm. und Temperaturen bis 350° vor. Die in der genannten Arbeit angegebenen Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde durch die Versuche nicht bestätigt; es entstand nur, der die Apparatur verstopfte.

2.) Versuche in der Anlage A. a.

(50 Versuche März-November 1935)

Die Demonstration meines "Kethan-Hochdruck-Verfahrens", also die besten mit hohem Kethandruck begannen er erst im März 1935, als ich zwischen eine kleine Hochdruck-Apparatur mit einem Reaktionsgefäß mit 1 Liter Inhalt fertiggestellt war. Mit diesem Apparat wurden Drücke bis zu 1000 Atm. und Temperaturen bis zu 370° erreicht; wahrscheinlich lagen die Temperaturen aber noch höher, da die Reaktionsgeschwindigkeit mangelhaft war. Mit Kethan wurde Paraffinöl, Hexan, Tetralin, Methyläthylkethanol, Toluol, Xylol, Benzol, Toluol, Toluol und Toluol in Mengen von ca. 0,5 kg angesetzt, deren Zusammensetzung und Herstellung von ihm geteilt mitgeteilt wurde, umgesetzt. Zu diesem Zweck wurde der Reaktor in dem Hochdruckraum eingebaut und evtl. schmelzt; nach der Reduktion wurde die zu untersuchende Substanz in flüssiger oder gelöster Form eingebracht und der Apparat auf Temperatur eingestellt. Am Ende des Reaktionsraumes des Kompressors liess man Kethan unter Druck durch die Apparatur strömen; in einem Abnehmgefäß wurden die flüssigen Produkte aufgefangen. Das nicht kondensierbare Anteil sammelte sich in einem Kolben und einen A-Kohle-Turm. Das flüchtige wurde durch eine Saugpumpe ins Freie geleitet.

Die ersten 22 Versuche mit Kethan, wozu noch 3 mit Zusatz von Nitrobenzol kamen, bei denen eine mehr oder minder grobe Spaltung der eingesetzten flüssigen Produkte eintrat, liess sich meistens in Folge apparativer Mängel nur qualitativ auswerten. Nur von einigen, die zu Demonstrationszwecken ausgewertet wurden, wurden Bilanzen aufgestellt. Dabei ergaben im März und April 1935 zunächst 3 Versuche (A6 und A11) positive Bilanzen, d.h. eine Vermehrung der eingesetzten Flüssigkeit über 100 % hinaus, nämlich einmal mit Paraffinöl bei 750° Atm. und 290 - 320° um 13 %, ein anderes Mal mit Tetralin bei 700 - 800 Atm. und 140 - 340° um 3 %. Die entstandenen gasförmigen

Produkte sind jedoch noch nicht berücksichtigt. 2 wätere, im August 1935 durchgeführte Dauerversuche (A40 und A41) mit größeren Mengen Paraffinöl bei 800 - 1000 Atm. und 340 - 370° ergaben unter Einrechnung der entstandenen gasförmigen Produkte ebenfalls eine positive Bilanz von +3 % und +11 %, wobei man bei dem letzten Versuch 1 % mehr Flüssigkeit erhielt, als eingesetzt war. Aus diesen Ergebnissen wurde der Schluss gezogen, daß die Gewichtszunahme tatsächlich auf eine Anlagerung des Methans an die Glaspaltstücke zurückzuführen sei.

Im Mai und Juni 1935 nahm Slatineanu zwischendurch 5 Versuche (A20 bis A24) mit Kohlenoxyd und Wasser und $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$ -Gemischen vor, um Formaldehyd herzustellen. Es fanden dabei Drücke von 300 - 1000 Atm. und Temperaturen von 150 - 350° und verschiedene Kontakte Anwendung. Alle Versuche verliefen negativ; es entstanden nur Kohlensäure und Wasserstoff.

Vom Juni bis Anfang Juli 1935 führte er 10 Versuche mit Vaseline und $\text{CO-H}_2\text{-H}_2$ - und $\text{CH}_4\text{-H}_2$ -Gemischen und Methan selbst durch. Diese ergaben zwar Benzol. Der Nachweis der Methanlagerung wurde jedoch nicht geführt.

Es ist ein Versuch im August 1935 (A59) mit einem $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$ -Gemisch und Paraffinöl, bei dem reduziertes Kupferoxyd als Kontakt benutzt wurde, und Drücke von 700 - 950 Atm. und Temperaturen von 300 - 320° herrschten, ergab wieder eine positive Bilanz, nämlich eine Verzehrerung der eingesetzten flüssigen Produkte um 8,6 %, ohne Berücksichtigung des entstandenen Gases.

Im Oktober und November 1935 nahm Slatineanu eine Reihe von Versuchen zur Verwirklichung der "gesteuerten Reaktion" mit $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$ -Gemischen vor. Drücke bis zu 1000 Atm. und Temperaturen bis 350° wurden angewendet. Auch eine Gasumlaufpumpe wurde jetzt benutzt. Kontakte waren $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$, $\text{MgO-MgO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (Schiffen). Es wurde aber kein Benzol erhalten.

3.) Versuche in der Anlage B.

(1. Versuch November 1936)

Diese ersten Versuche in der Anlage A, von denen 5 ein Ergebnis aufwiesen, aus dem die Verwirklichung der Methanreaktion gefolgert wurde, veranlaßten Slatineanu nun, in größerem Maßstabe Versuche auszu-

... kann es nur so sein mit diesen Versuchen die Demonstration der Verwirklichung des "Kathoden- Schmelz-Verfahrens" als gelungen betrachtet.

Darunter wurde im Jahre 1935 von der Firma Hofer, Wilhelm/Ruhr ein Druckgefäß von ca. 15 Liter Inhalt hergestellt, in dem eine Widerstandsheizung der Firma Siemens eingebaut war. Auf dieses aufrechtstehende Heizgefäß, in das Öl und Gas eingeführt wurde, wurde der an sich unbohrte Kontaktraum von ca. 30 Liter Inhalt gesetzt, der durch die eintretenden Reaktionspartner auf Temperatur gebracht werden sollte. Zu der Apparatur dieser Anlage D gehörte ein Hochdruckabscheider, 2 Gasumlaufpumpen (Hofer) mit 200 Liter bezw. 24 Liter max. Hubvolumen und 2 Ölpumpen (Hofer) mit einer max. Leistung von 45 bezw. 12 Liter/std. Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten mit der neuen Apparatur, vor allem mit dem Hochdrucker, fand im November 1935 ein Versuch statt, bei dem Paraffinöl mit Methan-Wasserstoff an einem reduzierten Eisen-Polyäthyl-Kontakt umgesetzt wurde. Der Druck war 500 Atm., die Temperatur war an einem Punkt des Reaktionsraumes ca. 370°, während die Außenwand des Heizgefäßes ca. 300° hatte; innen herrschte darum eine wesentlich höhere Temperatur. Kurzzeitig zu starker Beanspruchung der Widerstandsheizung entstanden die Kurzschlüsse, der den Versuch vorzeitig beenden ließ. Als Ergebnis dieses Versuches wurde nur eine teilweise Aufspaltung des Öles zu Benzol mit recht gutem Oktanzwert von 74,5 erhalten. Der hohe Gummianteil von Öl zu 10-15% deutet auf einen Krackersekt hin. Da eine Bilanz wegen maschineller Störungen nicht gezogen werden konnte, ist auch die Beteiligung des Methans bei diesem Versuch nicht erwiesen worden.

4.) Versuche in der Anlage E.
(19 Versuche November 1935 bis Januar 1938)

Die sehr unvorteilhafte Anlage E wurde nun dahin gehend abgeändert, daß der aufgesetzte 30 Liter-Inhalt fassende Kontaktraum fortgelassen wurde, auch die Widerstandsheizung, die sich nicht bewährt hatte, wurde durch eine nach Platzeanus Angaben von der Hochspannungsteilfabrik, ein reibendes Kommutatorarmaturenbauwerk Wirbelstromheizung ersetzt. Diese Heizstromheizung hatte die Form eines Zylinders, wobei ihr Längsprofil durch die Anordnung des Kontaktes in sehr vorteilhafter

Weise dienen konnte. Der Inhalt dieses Raumes betrug ca. 6 Liter .

Als besonders bemerkenswert wurde der erste Versuch z. 1. gehalten. Es wurde Paraffinöl, Shell-öl und schwereres Fischer-öl nacheinander mit einem CH_4-H_2 -Gemisch bei 950 Atm. und Temperaturen bis zu 400° in Gegenwart eines reduzierten Eisenmolybdat-Kontaktes behandelt. Die Öle wurden mehrere Male über den Kontakt geführt. Es wurde eine gute Ausbeute an Benzol mit recht guten Klopfeigenschaften erzielt. Eine Vermehrung der flüssigen Produkte über 100 % hinaus wurde nicht festgestellt. Die Kohlenwasserstoffe im Gas und in Sol wurden garnicht berücksichtigt. Trotz dieser mangelhaften Lösung behauptete Platineanu, das dieses Benzol mit Hilfe der Methanreaktion entstanden sei. Dem zusätzlichen Beweis, daß es sich um Krack-Benzol nicht handelte, brachte er nicht .

Sonst hat er andere Pläne. Einmal wollte er eine $CO-H_2-CH_4$ -Mischung zu Benzinen umsetzen (die sogenannte "gestaute Reaktion"), ein anderes Mal wollte er Methanol mit Benzol und Toluol umsetzen oder Methanol mit anderen Kohlenwasserstoffen. Dabei sollte diese Reaktion eventuell über Amine gehen, denn die Gasphase enthält neben Kohlen viel Stickstoff. Der Stickstoff sollte unter dem hohen Druck ebenfalls reaktionsfähig werden. Weiter versuchte er Methanol in Ethanol und mit Hilfe von Kohlenoxyd in Glycerin und Glykol umzusetzen. Alle die mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen zu Papier gebrachten Reaktionen führten bei der praktischen Erprobung (E7 bis E9) zu keinem Erfolg. Sobald CO im Gas vorhanden war, bildete sich Niacetylkohlenyl, das sich häufig bereits in Reaktionsgefäße versetzte. Als Kontakt dienten Gemale Eisenmolybdat, Zinkchromat, Nickel-Äthylaminooxyd in reduzierter Form, die Drücke waren bis zu 900 Atm., Temperaturen bis zu 450° . Da bereits diese Versuche, die eigentlich nur Stichproben mit einem willkürlichen Kontakt waren, gleich zu Beginn erfolglos blieben, ließ Platineanu vorläufig davon wieder ab.

Versuch E7 sollte die Behandlung von Benzinen mit Benzol oder Methanol in Gegenwart nur von Stickstoff unter hohem Druck zum Gegenstand haben. Seiner Theorie nach, sollten dabei wieder über Aminbildung Kondensationen und Methylierungen eintreten. Ein Kurzschluß der Wirbelstromheizung ließ die Versuche nicht zur Ausführung gelangen .

Nach der Fertigstellung eines neuen Arbeitsstromheizkörpers im Juni 1957 nahm Platincanu die Ausführung des Gedankens, schwere die z.B. Paraffinöl, Solvay-Öl, Isopetrol, Schieferöl zu spalten, schwere die z.B. Gasen zu kondensieren in Gegenwart von CH_4 - H_2 (dieses Mal aber nur 29 % H_2) wieder auf. Dieser Versuch B8 war ein Misserfolg. Die Bilanzen ließen sich nicht ziehen, da die Versuchsanordnung in apparativer Hinsicht so unvollkommen war, daß z.B. die mit den schweren Ölen zugleich eingeführten leichten Benzine nach Durchgang durch Gas Ofen auch durch die Vorlagen und A-Kohlen hindurchgingen und teilweise im Gasometer wiedergefunden wurden. Auch durch die Vielzahl der eingepumpten Substanzen trat eine Vermischung der einzelnen Öle in den Endprodukten ein, die eine scharfe Trennung und daher eine klare Unterscheidung überhaupt nicht zuließen. Entstandene gasförmige Produkte wurden überhaupt nicht berücksichtigt. Die Gase aus den A-Kohlen wurden weder gemessen noch analysiert. Der Versuch E9 in derselben Gedankrichtung kam infolge Versagens der Innendichtungen des Ölzugs gerade über den Anfang hinweg. Innertags zeigte er, daß das schwere Shell-Öl P 43 mit CH_4 unter 400° und 500 Atm. Druck kaum gespalten wurde, ein bemerkenswerter Gegenatz zu den Ergebnissen von H. Kontakte waren bei diesen Versuchen Nickel-Linobisphosphidkatalysator und Niobmolybdat auf Träger in reduzierter Form.

Im September 1957 ließ Platincanu die oben gekennzeichnete Idee wieder liegen und ging dazu über, katalytischen Kohlenstoff als Kontakt zu benutzen, eventl. sollte er auch an der Umsetzung teilnehmen (H11). Der nächste Versuch H12 sollte Paraffinöl, Fischer-Öl und Anthracen-Öl an Eisenphosphat-Kontakt in Gegenwart von Methan spalten, der Versuch H13 Paraffinöl und Naphthalin an reduziertem Nickelmolybdat. Alle diese Versuche Platincanus liefen negativ aus. Abgesehen davon, daß eine quantitative Beurteilung der Versuche nicht möglich war, wie schon erwähnt wurde, ließen sie uns in qualitativer Hinsicht immerhin die Erkenntnis zu, daß das Paraffinöl bei 500° und unter Methan-Druck bis zu 1000 Atm. in Gegensatz zu den Ergebnissen von H1 wenig gespalten wurde.

Alle Versuche von E9 bis H13 wichen von dem eigentlichen Thema, die Reaktionsfähigkeit des Methans experimentell nachzuweisen, mehr oder minder ab, teilweise haben sie nichts mehr damit zu tun.

Da wir keineswegs davon überzeugt waren, daß das im Versuch E1 erhaltene Benzins tatsächlich aus der Methanreaktion stammen sollte, benutzten wir die Zeit eines Urlaubs Platineanus im Oktober 1937, um den Versuche mit Paraffinöl und CH_4 oder CH_4-H_2 an reduzierten Molybdätkontakt zu wiederholen (E14 bis E16). Wir erhielten aber nur eine geringe Spaltung des schweren Oles, wie es schon bei den Versuchen E9 bis E13 aufgefallen war. Eine vollständige Bilanz war wegen der damals mangelnden Versuchseinrichtung nicht möglich. Immerhin schlossen wir aus dem qualitativen Ergebnis, daß das Öl bei Versuch E1 Temperaturen über 400° ausgesetzt war. Im Vergleich zu einigen Versuchen in der Anlage A wurden hier auch nicht mehr flüssige Produkte erhalten, als angewandt wurden.

Platineanu blieb jetzt bei der einfachen Reaktion Paraffinöl-Methan, probierte aber als Kontakte reduziertes, aus Nitraten hergestelltes Molybdän (E17) und ein bei hohen Temperaturen gesintertes Molybdän (18). Beider Versuche ergaben aber bei 400° kein Benzin.

Erst im Januar 1938 entschloss er sich auf Drängen des Vorstandes, den Versuch E1 noch einmal zu wiederholen (E19). Das Ergebnis war, daß erst bei Temperaturen über 400° eine Spaltung zu Benzin eintrat, das also bei Versuch E1 stellenweise Temperaturen von mindestens 440° gegerichtet haben müssen. Die Reduzierung des Methandruckes auf 350 atm. ergab fast die selbe Spaltung wie bei 900 atm. Da eine apparativen Gründen die Bilanz nicht gezogen werden konnte, blieb die Frage wieder offen, ob das Methan an der Reaktion beteiligt war oder nicht. Wir zeigten damals zu der Ansicht, zumal wir jetzt dieselbe Spaltung bei geringem Druck erhielten, daß das bei E1 erhaltene Benzin nicht mit Hilfe von Methan gewonnen war, sondern daß es sich um Erack-Benzin handelte. Laboratoriumsversuche in einem kleinen Drahtschlaven, in dem thermische Spaltungen von Paraffinöl ausgeführt wurden, bestätigten unsere Ansichten, daß nämlich das Öl erst über 400° sich zu größeren Mengen Benzin spalten läßt.

5.) Versuche in den Anlagen G und H (11 Versuche März bis Dezember 1939)

Alle interessanten Fragen, die sich an Versuch E19 anschlossen und durch Kontrollversuche einer dringenden Klärung bedurften, blieben unerledigt, da Platineanu die Anlage K stillsetzte, weil ihm die Brücke von 1000 m. unzureichend erschienen. Als in ihren Ausmaßen

zehnmal größere Anlage C -wenn man das Verhältnis der Kontaktfläche zu Grunde legt- wurde fertiggestellt, um schließlich Versuche bei 2000 atm durchführen zu können.

Es waren nämlich auf Veranlassung von Platineanu im Jahre 1936 nicht nur die bereits halbertechnische Anlage B für 1000 atm., die nach seinen Berechnungen bereits eine Produktion von 0,5 t Benzin je Tag leisten sollte und die dann für weitere Versuchszwecke als Anlage B fertiggebaut worden, sondern auf seine Vorschläge hin begann damals der Bau einer Anlage C in bereits technischen Dimensionen für 2000 atm. Druck mit einer geschätzten Leistung von 5 t Benzin je Tag.

Die einzelnen Teile dieser Apparatur wurden im Laufe der Jahre 1937 und 1938 geliefert und aufgestellt. Zu ihnen gehören :

1 Autoklav, ca. 700 li Inhalt und 1 Hochdruckabscheider, ca 150 li Inhalt, beide für 2000 atm. von der Firma Krupp in Essen gebaut.

1 Ölpumpe mit einer berechneten Leistung von ca. 300 li/min. bei 2000 atm. Druck. Sie leistete aber tatsächlich etwa nur den halberten Teil. Hergestellt von der Firma Balcke, Frankfurt/Main.

2 Kompressoren mit einer Leistung von je 30 cbm/Std. bei 1000 atm.

1 Zusatzkompressor, der die Leistung beider vorgenannter Kompressoren aufnimmt und das Gas auf 2000 atm. komprimiert. Alle drei hergestellt von der Firma Hofer, Mulheim/Ruhr.

1 Gaslaufpumpe mit ca. 250 li Hubvolumen/Std., gebaut von der Firma Hofer, Mulheim/Ruhr.

1 Gaslaufpumpe mit ca. 7.500 li Hubvolumen/Std., gebaut von der Firma Borsig, Berlin.

Je eine Wirbelstrom-Innenheizung für den Autoklav und den Hochdruckabscheider. Jede der beiden Heizungen besteht aus 2 Zylindern in denen die Heizwicklungen liegen und deren Radien um einige Zentimeter verschieden sind. Beide Zylinder stehen in den Hochdruckräumen konzentrisch zueinander. Gebaut von der Hochspannungsgesellschaft in Köln.

Die zugehörigen Hochdruckrohrleitungen Ventile und Armaturen lieferten die Firmen Krupp, Mannesmann und Hofer.

Für den Betrieb der Anlage C sollte der Autoklav, eventuell mit Kontakt versehen, innen beheizt sein. In dem Abscheider wurde dann die Innenheizung fortgelassen.

Da jedoch Platinoanu inzwischen den Plan hatte, Vorversuche für die Anlage C mit dem Hochdruckabscheider als Reaktionsraum vorzunehmen, wurde auch für diesen Hochdruckgefäß, wie oben angegeben, gleich eine Innenheizung gebaut. Die Abänderung der Anlage C zunächst für Versuchszwecke bei 2000 Atm. brachte die Pläne für die Anlagen D, F, G und H. Nur die Pläne für die Anlagen G und H wurden verwirklicht, und die folgenden Versuche des Jahres 1953 wurden nun in diesen Anlagen ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen in der Anlage G von März bis Juli 1953 wurde jedoch nur mit Drucken bis zu 1000 Atm. und Temperaturen von nur 300 bis 350° gearbeitet. Diese Anlage G hatte also den Hochdruckabscheider der Anlage C mit Heizung versehen zum Reaktionsgefäß. In dem Reaktionsraum der Heizung wurde der Kontakt eingebaut, dessen Menge bei G 20 li, bei G4 bis G5 60 li betrug. Die Zuzugleitungen des Ofens, die Zuleitungen von G1 und G2 und damit die Bewegung der Reaktionsmischung wurden von Platinoanu bei jedem Versuche geändert. Als Abscheider diente der für 2000 Atm. durch Verstärken der Bolzen hergerichtete Abscheider der Anlage B von ca. 7 li Inhalt. G1- und G2leitungen wurden bei allen Versuchen außer G1 benutzt.

Es wurde bei diesen Versuchen nur die Umsetzung von Methan mit Paraffinöl untersucht, wobei in einigen Fällen hydroxylihaltiger Kohlenwasserstoff in Form eines Alkohols (Methanol oder Amylalkohol) zugesetzt wurde, um die Reaktion durch eine erwartete Wasserbildung leichter einleiten zu können. Die Katalyse war von Platinoanu so gefasst, daß bei Versuch G1 die Umsetzung des Methans sich über eine Alkylchlorid-Bildung vollziehen sollte, bei Versuch G3 über eine Aminbildung. Zu diesem Zwecke wurde bei G1 ein $\text{CoO-Co}_2\text{O}_3\text{-KOH-H}_2\text{O}$ -Bismut-Kontakt verwendet, bei G3 wurde gasförmiges Ammoniak in Methanol gelöst und zugleich mit dem Paraffinöl und dem Methan in das Reaktionsgefäß gebracht. Die Ergebnisse waren negativ. Es kam bei G1 noch eine apparative Neuheit hinzu; es sollte nämlich die Umwälzung von Gas und Öl in dem Reaktionsgefäß ohne Pumpe, nur nach Art eines "Thermosyphons" vor sich gehen, sodaß Gas- und Benzindämpfe von wärmeren Teil des Reaktionsgefäßes nach einem Kühler sich hinbewegen und durch diese Abkühlung

004992

auch die Flüssigkeit in Umlauf setzen sollten. Diese Idee ließ sich schon im Kleinen nur sehr schwer verwirklichen, geschweige denn im Großen. Daher kam auch die Flüssigkeit bei G1 nur in geringer Beförderung mit dem Gas, da sie nach dem Umpumpen einfach in dem Reaktionsgefäß stehen blieb.

Zwischen beiden Versuchen wurde ein Versuch G2 ausgeführt, der sich an die Thermosyphon-Idee anschließt und der erproben sollte, ob kaltes eingespritztes G1 durch eine Verschiebung des Dampfdruckgleichgewichtes des heißen unter Druck stehenden Paraffinbleis zu einer Spaltung und zu einer gleichzeitigen Methanablagerung bei 350° führt. Auch hier waren große apparative Schwierigkeiten. Der Versuch war ergebnislos.

Im Juni 1933 wurde nach diesen Versuchen das Gebiet der chemischen Katalyse verlassen, nachdem noch geplant war, Methanol mit Kohlendioxid in Gegenwart von Methan umzusetzen. Da das Karbid jedoch schmelzschmelzhaftig ist, wurde darauf verzichtet. Man ging wieder zur Oberflächenkatalyse zurück, wie bei den letzten Versuchen in der Anlage B, wo ein reines Kupferblei als Kontakt, aufgetragen auf einem Kupferblei, benutzt, wobei jedoch ein aktivierendes Agens, das in einem von im Kontakt enthaltenen NaF wirken sollte.

Eine erste Versuchsreihe dieser Art wurde im Juli 1933 durchgeführt (G4 bis G6). Ihr wesentliches Ergebnis war, daß zunächst die Elementarsäure allein bei 350° und 600 bis 700 Atm. aus Paraffin mit Wasser ohne Methan Benzin ergab und daß der Kontakt im Wesentlichen die Spaltung des Gases begünstigt. Es ist hier jedoch wahrscheinlich, daß das Thermoelement im Kontaktraum keine richtigen Temperaturwerte anzeigte und daß mit wesentlichen höheren Temperaturen gearbeitet wurde. Da jedoch auch hier der erwünschte Nachweis der Methanablagerung und Gasgeruchsvermehrung des Gases aus apparativen Gründen nicht durchführbar war, sollte mit weit größeren Mengen gearbeitet werden, um dadurch die Geruchsdifferenz leichter hervortreten zu lassen. Auch sollten nunmehr Versuche bis zu 2000 atm. durchgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Anlage C dahingehend abgeändert, daß als Abscheider jetzt der Autoklav der Anlage E von ca. 700 l Inhalt diente (Anlage 1). Reaktionsraum und Abscheider der Anlage C waren nunmehr jetzt verbaucht.

Die zweite Versuchreihe mit dem $\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kontakt dauerte vom September 1938 bis Januar 1939. Er entspricht den Versuchen G4 und G5, wurde nämlich mit reiner Eisensulfatmasse, Paraffinöl und Methan bzw. Stickstoff bis zu Drucken von 1600 Atm. ausgeführt. Bei 350° aber, sogar bei 390° erhielten wir kein Benzol. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu den Erfahrungen der ersten Versuchreihe (G4 bis G7) steht aber nicht im Widerspruch zu den Erfahrungen in der Anlage B (vergl. 219), das nämlich unterhalb 400° kein Benzol entsteht, sondern erst oberhalb 400° . Die Masse erkannte, daß die Temperatur in der ersten Versuchreihe falsch gemessen wurde. Der dem Versuch G6 entsprechende Versuch mit dem reduzierten $\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kontakt, der auch bis 1600 Atm. durchgeführt werden sollte, scheiterte seit Anfang Oktober 1938 an apparativen Schwierigkeiten (Verstopfung durch Kohlenmasse bei den Reduktionen (H2 und H4), Elektrieren der Lampen, in denen Reduktionswasser durchließ, infolge der Perforation G6 und Abfließen des Wassers (H5)). Er wurde im Januar 1939 vom Apparatgeber .

Als wichtigstes Ergebnis dieser Versuche kann zunächst die Erkenntnis herausgestellt werden, daß ohne Kontakt (wenn man Eisenölmenge nach der Ansicht Platineaus als Kontakt nicht annehmen will), bei 1600 Atm. und Temperaturen unter 400° eine Paraffinöl und Methan kein Benzol entsteht, wobei eine Methanabspaltung an das Öl selbst zweifelhaft als nicht einwandfrei erwiesen gilt .

2.1. Beurteilung und Kritik an den Versuchen.
Platineaus

Platineaus hat nicht den klaren experimentellen Beweis für die Reaktionsbarkeit seiner Idee geben können. Der einzige Kolo in der Anlage A erzielte Effekt bei 1600 Atm. Methandruck ist niemals mehr von ihm wiedergefunden worden. Ein Druck von 1600 Atm. CH_4 hat bei 400° keine Cispaltung bewirkt .

Die von ihm durchgeführten Versuche hatten folgende Mängel :

- 1) die konstanten Apparaturen (Anlage B, C, D, H) waren für Versuchszwecke viel zu groß. Er benutzte sie trotzdem, weil er sich in dem falschen Glauben befand, daß
- e) jede auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu Papier gebrachte chemische Reaktion sich auch unbedingt verwirklichen

lassen muß, weshalb er es nicht für nötig hielt, weitergehende Untersuchungen im Kleinen aufzustellen.

b) der bei einigen Versuchen gefundene positive Effekt in der Anlage A absolut richtig sei und keiner häufigen Wiederholungen und Gegenbeweise bedürfte, woraus dann bald der Fehler erkannt worden wäre.

Er vertritt die Ansicht, daß die für die Reaktion benötigten physikalisch-chemischen Bedingungen sich nur in einer großen Apparatur herstellen lassen.

Da die Apparaturen zu groß waren, litten die Versuche an einer ungeheuren Schwerfälligkeit. Es wurde viel Zeit, Material und Arbeitskraft, und damit viel Geldkosten aufgewendet, die im Rahmen Verhältnis zu den erzielten Beobachtungen standen. Denn die Reaktion im Kleinen, auch wenn die positiven Ergebnisse in der Anlage A wirklich richtig gewesen wären, überhaupt nicht angeknüpft war, mußte ohne Übertragung ins Große notwendigerweise an unüberwindlichen Schwierigkeiten scheitern. Häufige Verbesserungen von unserer Seite, die Reaktion in einer geeigneten Kleinapparatur richtig durchzuführen, blieben von Statinscu unberücksichtigt.

2) Statinscu hatte seit den Versuchen in der Anlage B die Meinung, ein ganzes Versuchsschema auf einmal durchzuführen. Da er führte eine Reihe von Flüssigkeiten und Gasen in verschiedenen Kombinationen nacheinander durch den Reaktionsraum, wobei er häufig auch noch Temperatur- und Druckbedingungen wechselte, ließ eine einzige Umsetzung klar durchzuführen, ihre Produkte analysieren und aus dem Ergebnis die Schlüsse zu ziehen, war es bei seiner Art der Versuchsführung unmöglich, ein eindeutiges Bild über die einzelnen Versuchsschritte zu gewinnen, zumal es ihm bei den Arbeiten mit den enorm hohen Drucken sowieso schon häufig apparative Schwierigkeiten (Undichtigkeiten, Ausfall von Pumpen usw.) von selbst mit sich brachte.

3) Für die Analyse der anfallenden Produkte gestaltete sich vor allem die Wägenmessung wegen der unregelmäßig aus großen Apparaturen sich entleerenden großen Mengen von Flüssigkeiten und Gasen häufig recht schwierig und ungenau, geeignete Vorrichtungen fehlten.

Die Gase und Gasole hat Slatinsanu überhaupt nicht betrachtet. Trotz der vielen Gasanalysen, die er ausführen ließ, konnte er aus diesen keine eindeutigen Schlüsse ziehen, da mindestens jegliche genaue Mengenzmessung fehlte.

Infolge der in den einzelnen Versuchsabschnitten benutzten verschiedenartigen Öle kam es häufig vor, daß sich diese nicht schnell von einander trennen ließen, das immer noch Öl vom vorausgegangenem Versuchsabschnitt in dem augenblicklich zu untersuchenden vorhanden war, was die analytische Beurteilung natürlich erschwerte.

Aus diesen Gründen war es nicht möglich nach jedem Versuch oder Versuchsabschnitt eine klare Bilanz zu ziehen, um sagen zu können, aus den eingeführten Mengen Öl und Methan sind sowohlviel Mengen an Kohlenwasserstoffen mit der C-Zahl von 2 an aufwärts (Gasol + Benzol + Öl) entstanden und sowohlviel CH_4 ist verbraucht oder entstanden.

4) Auch wenn daher schon, von einigen Versuchen abgesehen, nur qualitative Ergebnisse zu Tage traten, so sag Slatinsanu baldem aus einem Versuch die logische Folgerung und baute darauf den nächsten auf. Alle Versuche, die er ausführte, sind in Verfolgung von Gedanken entstanden, die im Einzelnen wohl interessant, wenn auch bisweilen recht unwahrscheinlich, innerlich aber häufig weit von einander entfernt waren. Eine planvolle Einzelarbeit hätte hier vielleicht doch manche Ideen zur Verwirklichung gebracht. So aber konnte er infolge des inkonsequenten Aufbaues seiner Untersuchungen niemals zu einer klaren Beweisführung kommen und musste darum notwendigerweise scheitern.

D) Versuche Szemer und Winzer, 1939 - 1941.

Trotzdem uns diese Mängel bekannt waren, sind wir Slatinsanu doch in der Ausführung seiner Versuche gefolgt, da ihm die Versuchsführung unterstand, schließlich auch in der Hoffnung, daß ein mehr oder minder glücklicher Zufall ihn doch einmal zum Erfolge führte.

Als er Ende des Jahres 1938, ohne die dazugehörige experimentelle Beweisführung für seine Idee erbracht zu haben, ausschied, stellten wir uns die Aufgabe, möglichst ohne viel Kosten mit den vorhandenen Mitteln zu untersuchen, ob die Methanreaktion mit schweren Olen sich verwirklichen läßt oder nicht.

1.) Versuche in der Anlage B

(47 Versuche Februar 1939 bis August 1940)

a) Grundsätzliches zu den Versuchen

Der kleinste uns damals zur Verfügung stehende Kontaktraum war in der Anlage B. Obwohl es sich an sich unsinnig ist, neue Kontakte in der Größenordnung von 6 li auszuprobieren, haben wir deshalb doch, um eine Neuanschaffung einer an sich geeigneteren kleineren Apparatur zu vermeiden diese für die Versuche gewählt. Auch um den Anschluß an die Versuche Platzeans in der Anlage B zu gewinnen, war es ratsam, sie zu benutzen.

Unser Streben ging vor allem dahin eine vollständige Reagenzienanfertigung aufstellen zu können. Wir beschränkten uns daher grundsätzlich bei jedem Versuch nur auf eine einzige Umsetzung, die sowohl nach der Öl-, als auch nach der Gasseite hin reaction ausgewertet werden konnte. Die Messung und Erfassung der Produkte wurde im Laufe der Versuche durch viele apparative Änderungen an Abscheider und Nachgaswäscher und durch die Verfeinerung der analytischen Methode so vervollständigt, daß trotz der Größe der Apparatur die Bilanz sehr genau gezogen werden konnte.

Zur qualitativen Beurteilung der Ole zogen wir noch die Jodzahlen heran, indem wir von der Vorstellung ausgingen, daß ein seiner Krackvorgang Benzine mit hohen Jodzahlen, die Methanisierung, ebenso wie die Hydrierung Benzine mit kleinen Jodzahlen geben mußte.

b) Reaktionspartner, Bedingungen und Apparatur

Es wurden folgende Öl für die Versuche benutzt: Paraffinöl-Morch ($C_{27}H_{52}$) und Moll-öl P 43 ($C_{24}H_{48}$), beide mit überwiegend naphthenischen Charakter, den hauptsächlich paraffinische Fischer-Öl Ver-

Verschiedener Siedegrenzen, das aromatische Anthrazon-Öl und Estländisches Schieferöl.

Die Gase waren CH_4 , CH_2 mit ca. 20 % H_2 und H_2 :

Als Kontakte wurden benutzt:

- 1) $CuO-ZnO_2$, aus Chlorid gefüllt oder aus Acetat durch Zersetzen hergestellt, auf basischer Stuttgarter Masse (Al_2O_3) oder auf Kieselsäuremasse als Träger.
- 2) $HfO-ZnO$, aus Acetat durch Zersetzen hergestellt, auf Stuttgarter Masse, einmal auch auf Kieselsäuremasse als Träger.
- 3) CuO granuliert, Norok.
- 4) KOH_2-ZnO_2 mit Hilfe von Ton zu Kugeln geformt.
- 5) Lantanmasse, mit Hilfe von Ton zu Kugeln geformt (Danzon-Kugeln der Gastechnik).

Die Kontakte wurden meistens reduziert, bevor über sie Öl und Gas geleitet wurden. Kupfer- und Nickelkontakte benutzten wir vornehmlich deshalb, weil einmal diese Kontakte gut hydrieren können, zweitens aber weil auch aus alten unstrukturierten Aufzeichnungen ein Hinweis zu entnehmen war, daß 1935 von ihm entweder $Hf-ZnO$ oder $Cu-ZnO_2$ verwendet wurde, wobei die Herstellung der Träger und die Verwendung in reduzierter oder unreduzierter Form ungewiss war.

Druck waren in allgemeinen bis zu 800 Atm., Temperaturen bis zu 450° , einige Male bis 500° .

Die Apparatur ist aus der beiliegenden Abbildung 9 zu erkennen.

a) Aufbau der Apparatur

Die Apparatur wie abgesehen von ihrer bereits erwähnten Größe folgende Mängel auf:

- 1) Der Transport des Gases hing von dem Funktionieren der Pumpen ab. Besonders bewirkte das Aussetzen der Umlaufpumpe, das nasserlich nur an den Verhalten einer Temperaturmesszelle erkannt werden konnte, eine Verlingerung der Verweilzeit des Gases.

Auch das von Filikur nicht freie Entweichen von H_2SO_4 und Endgas bewirkte ebenfalls einen ungleichen Transport des Öles.

2) In Zusammenhang damit steht die Unmöglichkeit, die Temperatur in dem Kontakttraum konstant zu halten. Infolge der Konstruktion der Wirbelstromheizung bestand zwischen dem oberen und unteren Teil des Kontakttraumes innen eine Temperaturdifferenz von 50 bis 100° . Das kalte Öl stieg zur Vorwärmung an der Außenwand der Heizung hoch und lief dann an der Innenwand zur weiteren Erwärmung herab, wobei hier bei den meisten Versuchen nur Verbesserung der Wärmeübertragung eine veranschaulichte Führung durch eine Rohrspirale eingebaut wurde. Das Öl wurde also in Innern des Reaktionsgefäßes selbst nicht in einem besonderen ausserhalb liegenden Vorwärmer auf die Reaktions-temperatur gebracht. Je nach der Schnelligkeit, mit der das Öl hindureingeführt wurde, war es mehr oder minder vorgewärmt, so daß es die Kontakttraumtemperatur in einem gewissen Grade herabsetzte. Eine Regulierung durch den Strom konnte nur sehr unvollkommen erfolgen, eine an unterem äusseren Teile des Autoklaven im Laufe der Versuche angebrachte Innenspeisung brachte wohl eine Verfeinerung der Temperaturdifferenz des oberen und unteren Kontakttraumes, die Schwierigkeiten blieben aber weiter bestehen.

B) Substanzverluste brachten häufig die Fugung die Unmöglichkeit, während eines Versuches die Ventile nachgehenden Versuchen anzuschauen. Viel schlimmer war es bei der Gesamtanpumpung. Auf dem Gesamtlauf konnte wegen der stehenden Anordnung der Autoklaven nicht verzichtet werden. Das in die Apparatur stark verdichtete Methan wirkte aber wie ein gutes Lösungsmittel für Benzol und Öl. Darum gelangte sowohl Benzol, als auch Öl mit in den Gaskreislauf. Der Einbau eines Zusatzabscheiders und die Filter eingeschaltete A-Kohlen nutzten nur wenig; sie hielten zwar sehr viel Substanz zurück, sodaß sie nicht in die Umlaufpumpe gelangen konnte. Die trotzdem aber durchgehenden Mengen verdünnten das Schmieröl der Pumpe, und führten zum Undichtwerden und Aussetzen, obwohl das Schmieröl dauernd erneuert und das verdünnte Öl abgelassen wurde, besteht doch die Möglichkeit, daß Schmieröl andererseits auch mit dem Gaskreislauf in den Autoklav gedrückt wurde. Für die Bilanzierung des Versuches liegt darin eine gewisse Unsicherheit.

4) Die Erfassung und Messung der gasförmigen Produkte (ca. 10 bis 20 cbm Gas) war wegen der im Niederdruckteil auftretenden Undichtigkeiten schwierig. Eine geschweißte Gasleitung verbesserte die restlose Erfassung des Gases. Die anfänglich durchgeführte Messung mit Hilfe einer Gasuhr, war wegen der ungleichen Gasgeschwindigkeit sehr ungenau, darum wurde der Gasmeter geeicht und die Volummessung unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck vorgenommen. In der kalten Jahreszeit führten diese Messungen aber zu Unstimmigkeiten.

a) Durchführung und Aufarbeitung eines Versuchs.

Nach dem Einbau des Kontaktes und der Untersuchung des Hochdruckteiles auf Dichtigkeit durch Abpressen mit Stickstoff auf 1000 Atm. wurde in einem Tage mit H_2 - H_2 -Gemisch (mindestens 30 % H_2) angeheizt und 1 Tag bei dieser Temperatur reduziert. Das Reduktionsgemisch wurde danach abgelassen und die Apparatur mit dem Reaktionsgas gefüllt und auf Druck und Temperatur eingestellt. Das vorher gemessene Öl wurde jetzt mit einer Geschwindigkeit von ca. 6 li/Std. eingepumpt, manchmal aber arbeitete die Pumpe auch langsamer und während eines Versuches auch ungleichmäßig. Es wurden gegen 20 li durchgepumpt. Das Gas in Kreislauf lief dabei mit ca. 12 li Kubvolumen je Stunde um, wenn die Pumpe einwandfrei funktionierte. Während des Kleinpumpens war man bemüht, die gewünschte Temperatur und den Druck möglichst zu halten. In Zeitabständen von ca. 10 Minuten wurde Öl und Gas entpannt und in den Abscheidgefäßen gesammelt. Nach Schluss des Kleinpumpens wurde die Apparatur abgekühlt und das Gas entpannt. Zum schnelleren Kühlen wurde mindestens 12 Stunden Stickstoff eingepumpt.

Das erhaltene Knäbl wurde dem Volumen und dem Gewichte nach gemessen und in Benzin und Ölfractionen getrennt. Von diesen wurden die Jodzahlen nach Wyz und der Gehalt an Olefinen, Aromaten und Naphthenen bestimmt; letztere wurden durch Schütteln mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen und durch die Anflinpunktbestimmung gemessen. Die Untersuchung des Schmieröls der Umlaufpumpe, die Gewinnung der flüssigen Produkte aus den A-Sohlen und die weitgehende Erfassung aller noch in der Apparatur nach dem Kaltwerden vorhandenen Produkte gestattete eine vollkommene Bilanzierung.

der Flüssigkeiten. Zu letzteren Manipulationen gehörte die Gewinnung des in ausgebauten Kontakte vorhandenen Schweröls durch Extraktion mit Benzol, die Spülung des Kontaktraumes besonders seines unteren Teiles mit Benzol, die Untersuchung des extrahierten Kontaktes auf Kohlenstoff und eventuell die mechanische Entfernung von Kohlenstoff aus dem inneren Teil der Apparatur. Die gasförmigen Produkte wurden in Gasometer gesammelt, unter Berücksichtigung des in der Apparatur stehengebliebenen Gases gemessen und Durchschnittsproben analysiert, desgleichen die aus dem A-Kohlen erhaltenen Gasole. Aus diesen Werten und aus der C-Zahl der Kohlenwasserstoffe, bzw. aus der nach Bunsen-Schilling bestimmten Dichte wurden die Mengen der Kohlenwasserstoffe in Gas und Gasol bestimmt. Ein Vergleich mit dem Ausgangsgas ergab die Veränderung in der Zusammensetzung und eine Kontrolle darüber, ob CH_4 aus der Gasphase verschwand war.

Alle diese Messungen dienten der Aufstellung einer Bilanz.

Sowohl die Herstellung des Kontaktes, der Versuch und die damit gehörenden Messungen und Auswertungen sind in sorgfältigster Weise ausgeführt und in schriftlichen Protokollen niedergelegt worden.

o) Ergebnisse und Kritik der Versuche

Von den 47 Versuchen sind eine Reihe in den beiliegenden Tabellen fortgelassen, die mehr dem Ausprobieren der Apparatur dienen, oder als Kontrolle und Wiederholungen ausgeführt wurden. In den Tabellen 1 bis 3 sind neben den Reaktionsteilnehmern und den Bedingungen vor allem die Ölbilanz und die Jodzahlen angegeben. Die Jodzahlen sind aber bei den Versuchen mit Anthrazen-Öl und Schiefer-Öl fortgelassen, da sie bei diesen Ölen kein eindeutiges Bild mehr geben. In einer weiteren Spalte ist angegeben, wieviel Methan, bezogen auf die Menge des eingesetzten Öles, in Prozent ausgedrückt, in der Gasbilanz nicht wiedergefunden wurde.

Aus den Tabellen ist zu erkennen, daß alle Öle eine mehr oder minder große Spaltung zu gasförmigen Produkten, Benzin und Öl unter dem Niedrigpunkt des Ausgangsöles erleiden. Das Kerschische Paraffinöl wird bei 400° sehr wenig gespalten (222), bei 450° wesentlich besser (224). Bedeutend besser spaltet sich das ebenfalls naphthen-

sche Shell-Öl und das paraffinische Fischer-Öl unter den gegebenen Bedingungen aufspalten. Dabei ist es an sich gleichgültig, welches Gas zugegen ist, ob H_2 , CH_4 oder CH_4-H_2 -Gemisch. Die Anwesenheit von H_2 wird die Spaltung infolge der eintretenden Hydrierung erhöhen, doch ist dies bei unseren Versuchen nicht deutlich genug zu erkennen. Die bei uns auftretenden Verschiedenheiten in der Spaltung beruhen, wie wir im Laufe der Untersuchungen feststellten, auf dem ungleichen Transport des Öles durch die Apparatur und die damit verbundenen Temperaturschwankungen. Über diesen Mangel der Apparatur wurde bereits gesprochen. Das nun aromatische Anthrazenöl wird nur ganz geringfügig auch bei 500° verändert, wesentlich stärker schon bei 450° das alle Kohlenwasserstoff-Klassen enthaltende estländische Schieferöl.

Aus der Bilanzierung des Versuches ist nun weiter zu ersehen, daß es auch bei sorgfältigster Aufarbeitung nicht möglich ist, das eingesetzte Öl restlos wiederzufinden. Es bleibt mit drei Ausnahmen (250, 50, 66) immer eine kleine Differenz, die von 0,6 bis 5,9 % beträgt, in einem Fall ist sie sogar 10,2 %. Bei den genannten drei Versuchen erhielten wir mehr an Kohlenwasserstoffen mit der C-Zahl von 2 an aufwärts als 100 %.

Wenn nun eine Reaktion des Methans mit dem Öl eintritt, so muß eine Vermehrung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe um mindestens 5 % eintreten. Bei den schwankenden Fehlern, die bei den Versuchen gemacht wurden, ist dann zu erwarten, daß mindestens 100 bis 105 % des eingesetzten Öles wieder in Form von Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Experimentelle Erfahrungen über die Hydrierung von Paraffinöl, die im Laboratorium gewonnen wurden, lassen jedoch den Schluß zu, daß die vollständig "durchmethanisierte" Paraffinölmolekel etwa 10 bis 15 % Gewichtszunahme aufweisen muß; man müßte also trotz der Unvollkommenheiten in der restlosen Erfassung der Produkte auf 105 bis 110 % kommen. Dieser Effekt trat jedoch bei den Versuchen mit den Nickel-Kontakten niemals ein. Daß der Kontakt mit Wasserstoff das Öl hydriert, sehen wir an den fallenden Jodzahlen, wenn wir dem CH_4 15 % oder 30 % H_2 (239 und 241) zusetzen gegenüber den Jodzahlen, die der Versuch 239 mit reinem CH_4 ergab. Diese Jodzahlen sind sogar denen der reinen Crackversuche mit H_2

(E40) praktisch gleich. Auch die Hoffnung, daß der Zusatz von H_2 zu CH_4 die Methanreaktion in Gang setzt, wie rein theoretische Überlegungen (Lathmanns eventuell vermuten liessen, hat sich nicht bestätigt. Denn in diesem Falle hätte man neben den niederen Jodzahlen eine bedeutende Gewichtszunahme über 100 % hinaus bemerken müssen. Dasselbe erschien wir, wenn statt dem naphthenischen Shell-Öl das paraffinische Fischer-Öl verwendet wird (E34 und E37). Trotz dem gegenüber den reinen Krackversuchen (E36 und E35) erhaltenen niederen Jodzahlen haben wir auch hier keine Gewichtszunahme über 100 % hinaus erhalten. Daß diese hohen Jodzahlen beim Kracken unter den Bedingungen der Apparatur von Kontakt unabhängig sind, lehrt der Vergleich der Versuche E36 und E35).

Die Versuche mit reduziertem granuliertem Kupferoxyd, das recht porös ausfiel, führten in der Auswertung zu wesentlich komplizierteren Resultaten. Die Jodzahlen zeigten nämlich bei diesen Versuchen keine so klare Gesetzmäßigkeit, wie bei den Nickel-Versuchen. Das Auftreten von geringen Mengen H_2 im Endgas (bei E47, 56, 58 und 59) und der im Kontakt, manchmal sogar in Reaktionsraum gefundenen Kohlenstoff überzeugten uns jedoch bald, daß Wasserstoff-Abspaltungen wahrscheinlich aus dem Öl und Hydrierungen von Spaltprodukten abstrahiert gefunden hatten, die die Größe der Jodzahlen in unkontrollierbarer Weise beeinflussten. Die Jodzahlen fallen also zur sicheren Beweisführung aus, indem nämlich das Auftreten niederer Jodzahlen in diesen Fällen noch kein Beweis für die Verwirklichung der Methanreaktion ist.

Die Gewichtszunahme über 100 % trat bei E47 nicht ein, dagegen bei E50 und E55. Unsere Hoffnung, daß es sich bei E50 wenigstens um ein erstes Anzeichen für die Verwirklichung der Methanreaktion handelte, verstärkte sich noch, als wir mit Hilfe der ~~zu weitgehend~~ weitgehend verfeinerten Gemessungen feststellten, daß von Methan ein Betrag von 8,5% bezogen auf das eingesetzte Öl, im Endgas fehlten; wir hätten also theoretisch 108 % Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 2 an der Spitze erwarten können. Der Versuch E56 zeigte aber nicht mehr diese positiven Werte und der Versuch E52 mit Zusatz von H_2 brachte auch keine Zunahme über 100 %. Ebenso waren die Versuche E58 und E59 der Fall, bei denen das granuliert Kupfer-

oxyd durch ein aus Acetat hergestelltes CuO mit Zusatz von MoO_3 , auf einen Träger aufgetragen, ersetzt wurde. Die Versuche E58 mit Methan nur unter 400 Atm. Druck, E57 mit $\text{CH}_4 + 25\% \text{H}_2$ unter 600 Atm. Druck und E55 mit H_2 sind als Kontrollen zu werten.

Es sei hervorgehoben, daß die Vermehrung über 100 % bei E50 nur auf den hohen Gewinn an gasförmigen Produkten zurückzuführen ist. Es sind nicht, wie bei den Versuchen Slatinsanus in der Anlage A z.B. ca. 15 % mehr flüssige Produkte (ohne gasförmige) erhalten worden, als eingesetzt wurden.

Eine exakte Wiederholung zum des Versuchs E1 Slatinsanus, bzw. seines Versuches E19 ist unser Versuch E54 mit dem reduzierten Eisenkolydat-Kontakt, wobei CH_4 statt $\text{CH}_4\text{-H}_2$ verwendet. Wir erhielten neben hohen Jodzahlen der Flüssigkeiten keine Vermehrung über 100 %. Damit ist für uns ersioren, daß die damaligen Behauptungen Slatinsanus falsch sind und daß es sich bei den Messungen damals ebenso wie bei unserem jetzigen Versuch um Krackhergria handelt. Das selbe Resultat erhält man, wenn man statt des Kontaktes Stahl-Silicium verwendet, wie in Versuche E53 geschehen ist.

Die im Anschluß an diese Untersuchungen ausgeführten Versuche mit technischen Ölen, z.B. Anthrazon-Öl und Schiefer-Öl, führten zu keiner einwandfreien Vermehrung des eingesetzten Öles über 100 % hinaus. Der Versuch E56 mit Schiefer-Öl gab nach der Ölbilanz 107,6 %, nach der Gasbilanz hätte er nur 102,4 % ergeben sollen. Dieser Versuch ist an sich nicht wiederholt worden, wir sind jedoch nicht überrascht, daß es sich bei diesem Versuch ebenso wie bei den schon erwähnten E50 und E56 um eine Verwirklichung der Methanreaktion handelt, sondern wir führen diese Vermehrung auf eine unkontrollierte Menge Schieferöl zurück, das aus der Umlaufpumpe in den Reaktionsraum mit dem Gaskreislauf mitgenommen wurde. Wir haben diese apparativen Untersuchungen zu denen eine genaue Bilanzierung der Schwerölmengen notwendig gewesen wäre, und die dann bald eine Aufklärung gebracht hätte, nicht mehr durchgeführt.

Die Gasbilanzen haben wir zwar nach einer Verfeinerung der apparativen Methoden zur Beurteilung der Versuche herangezogen, müssen aber doch sagen, daß entweder die Lichtigkeit der Apparatur, wahrscheinlich des Niederdruckteils, oder die Methode noch nicht

005004

ausreichte, um die Gasbilanz absolut einwandfrei zu ziehen. So sind bei Kontrollversuch 255 mit Stickstoff 1,5 % (0,321 Ncm von 19,950 Ncm) nicht wiedergefunden worden. In derselben Größenordnung von 0 bis etwa 0,8 Ncm bei 250 1,969 Ncm von ca. 20 cm Gas, das größtenteils aus CH_4 besteht, bewegten sich die nicht wiedergefundenen Mengen Methan. Wir haben nun bei Versuch 257 zur Klärung dieser Zweifel dem Methan 25 % H_2 zugegeben und gefunden, daß der Stickstoff hier restlos wiedergefunden wurde, während dagegen vom Methan 2,4 %, oder auf das eingesetzte Öl bezogen 1,3 % fehlten. Wir hätten also theoretisch 101,3 % an flüssigen Produkten erwarten können, tatsächlich erhielten wir nur 99 %. Bei einer kritischen Würdigung der Gasbilanzen stehen also die Ergebnisse der Versuche 255 mit H_2 und 257 mit CH_4-H_2 (3:1) sich entgegen. Bei 255 ging Gas verloren, bei 257 nur CH_4 , dagegen kein H_2 . Bei 255 ist also der Niederdruckteil ungedichtet gewesen, bei 257 dagegen nicht. Hier wäre also CH_4 in Reaktion gegangen. Wir können daraus aus unseren Untersuchungen feststellen, daß wir vom Methan nicht alles wiederfinden, können aber nicht mit Sicherheit behaupten, daß dieses Methan tatsächlich in Reaktion gegangen ist. In Verbindung mit unseren Gasbilanzen können wir vielleicht den Schluß ziehen, daß Gasverluste oder Kapillarverluste nach unvollständiger Entwicklung der Anlage 2 sind die nicht wiedergefundenen Methanmengen noch kein überzeugender Beweis für die Verdrängung der Methanreaktion, wie etwa eine zusätzlich gefundene Ölmenge.

Trotz der noch vorhandenen Unstimmigkeiten zwischen Öl- und Gasbilanz haben wir uns aus allen gefundenen Ergebnissen die Ansicht gebildet, daß, wenn wirklich ein Effekt, wie oben die Messung bei 250, 55 und 66 ergab, eingetreten ist, dieser an sich ja nur gering ist und in keinem Vergleich steht zu dem, den der Wasserstoff anstelle des Methans machen würde. Wir haben daher auf Wunsch des Verfassers die Versuche unter 1000 Atm. an dieser Stelle nicht mehr fortgesetzt, sondern haben Versuche bis zu 2000 Atm. durchgeführt, wobei wir die Behauptung vertreten, daß, wenn ein kleiner schwer nachweisbarer Effekt wirklich vorhanden ist, der bei 2000 Atm. ja auch nach den Umständen natürlich sich hätte verstärken und so hier in Er-

2.) Sonderversuche Slatincanu .

Im September und Oktober 1940 führte Slatincanu, indem unsere Versuche unterbrochen wurde, eigene auf Veranlassung des Gauamtes für Technik in Bessen bzw. des Reichamtes für Wirtschaftsaufbau in Berlin durch. Die Kosten übernahm das Reich. Beauftragter zur Durchführung der Versuche war Herr Dir. Schön vom Hydrierwerk Scholven. Als Sachverständiger waren die Herren Dir. Dr. Pier, I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen/Rh. und Dir. Dr. Jont, Hydrierwerk Scholven eingesetzt, die zur Ausführung der Versuche die Herren Dr. Peters und Dr. Schönfelder schickten.

Zahlreiche Beratungen, die sich von Januar bis April 1940 hinzogen, führten zu dem Ergebnis, daß Slatincanu die Methanreaktion mit Hilfe der sogenannten "gesteuerten Reaktion" demonstrieren wollte. Es sollte dabei ein $CO-H_2-CH_4$ -Gemisch bei 2000 Atm. an von Slatincanu hergestellten und von ihm gehaltenen Kontakten zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, vorwiegend zu 1-Ektan umgesetzt werden. Die Apparatur wird von Concordia von Mitte April bis Mitte Juni 1940 unter Verwendung eines 600 ccm enthaltenden Röhrenautoklaven aufgebaut. Eine Verzögerung in der Kontaktherstellung von Seiten Slatincanus ließ die Versuche erst im Herbst zur Durchführung gelangen. Wir sind an den eigentlichen Versuchen nicht beteiligt gewesen und haben auf Wunsch Slatincanus während dieser Zeit die Anlage auch nicht betreten.

Das Gutsachten ist uns nicht bekannt geworden. Die Versuche scheinen aber negativ ausgefallen zu sein.

Da die Anlage und ihre Belegschaft, sowohl für die Vorbereitungen, als auch für die Versuche selbst dem Reich zur Verfügung standen, haben wir für die Fortsetzung unserer eigenen Versuche sehr viel Zeit verloren.

3.) Versuche in der Anlage K .

(16 Versuche Februar bis April 1941)

a) Apparatur, Reaktionsteilnehmer und Bedingungen .

Die für die Sonderversuche benutzte Apparatur für 2000 Atm. haben wir für unsere weiteren Untersuchungen nach Umbau verwendet.

Da der Kontaktraum nur 600 ccm enthält, war sie auch zum Studium von Kontakten wesentlich geeigneter als die Anlage 2 mit dem zehnmal größeren Kontaktraum. Auch die Messung der flüssigen Produkte konnte wegen der wesentlich geringeren Mengen genauer erfolgen, da mit Hilfe der Waage direkt ihr Gewicht, ohne Volummessung, gemessen werden konnte. Auch alle Abschleiddgefäße für Flüssigkeiten, die aus Glas angefertigt werden konnten, und die Gas Mengen bewegten sich in laboratoriumsmässigen Dimensionen.

Es war nur notwendig die Leistung der für die Anlage 2 benutzten Ölpumpe so zu reduzieren, daß sie in einem richtigen Verhältnis zur Größe des jetzt benutzten Kontaktraumes stand. Durch Einbau eines Differentialkolbens gelang es die Leistung der Pumpe auf 0,6 l/Std. herabzusetzen, wenn der Gegendruck ca. 1800 Atm. betrug. Bei Druckes unter 1000 Atm. vergrößerte sich diese Leistung wieder bis auf 1,5 l je Stunde. Wenn wir die eingepumpte Ölmenge weiter herabsetzen wollten, so haben wir auf der Druckseite der Pumpe wieder einen Teil des Öles möglichst gleichmässig mit Hilfe eines Ventiles ablaufen lassen. Es gelang uns dadurch, die eingepumpten Ölmenge bis auf 500 cm³/h. herabzudrosseln. Anfangs haben wir auch intermittierend gepumpt, d. h. in bestimmten Zeitabständen wurde die Pumpe eine bestimmte Zeit stillgesetzt, dadurch kamen wir für die gesamte Zeit in Durchschnitt zu einem geringeren Ölumsatz.

Die Apparatur ist aus der beiliegenden Abbildung 4 zu erkennen.

Für die Versuche wurde nur Paraffin-Öl-Merck benutzt, weil wir mit diesem Öl erfahrungsgemäß die geringsten Pumpenschwierigkeiten haben. Die Gase waren CH_4 , CO_2 mit 20 % H_2 , H_2 selbst und N_2 .

Als Kontakte benutzten wir absichtlich Hydrierkontakte, da man ja die "Methanisierung" zu 50 % als eine Hydrierung ansehen kann. In Laboratorium wurden daher eine Reihe von Substanzen auf ihre Hydrierfähigkeit an sied. erhaltenden Paraffinöl bei Drucken von ca. 200 Atm. untersucht. Die Substanzen wurden mit Hilfe von Ton zu Tabletten von 5 mm Durchmesser (Miniglobe 3 mm ϕ) geformt. Es wurden be-

335007

- 3) Co_2O_3 - Al_2O_3
- 4) BiO - ZnO aus Acetat
- 5) CuO granuliert
- 6) Ni - Al - Th - Cu -Oxyde-Kieselgur, gefällt mit Soda aus den Nitraten
- 7) Stuttgartermasse mit NaJ .

Alle Kontakte mit Ausnahme von 1) und 7) wurden reduziert. Nr. 4) und 5) bringen den Anschluß an die Versuche in der Anlage B. Nr. 6) ist ein Kehrstoff-Katalysator, bei dem die Substanzen in besonders feiner Form auf Kieselgur verteilt sind, Nr. 7) ist kein Hydrierkontakt; der Versuch mit diesem Kontakt ist nur eine Stichprobe in ein fremdes Kontaktgebiet.

Drucke waren im allgemeinen von 1400 bis 1750 Atm., nur bei Temperaturen um 500° wurden die Drucke unter 1000 Atm. gesenkt.

Als Temperaturen wurden die Temperaturen der beginnenden Glühung, also etwa 450° gewählt, nur bei 2 Versuchen wurde bis 510° gesteigert.

b) Vergleich mit der Anlage B.

Allgemein von dem höheren Druck, mit dem die Versuche in der Anlage B vorgenommen werden konnten, ließen sich in Gegensatz zu der Anlage B die Temperaturen sehr gut halten. Der Gitransport, der sehr gleichmäßig vor sich ging, beeinflusste die Temperaturen überhaupt nicht. Am gleichmäßigsten war sie natürlich über den ganzen Ofen verteilt, als er beim Versuch Kl im Ölbad lag. Da dieses jedoch nur bis 350° benutzt werden konnte, fiel es für alle übrigen Temperaturen über 400° weg. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die Schwankungen gering. Nur das kurze, unbeheizte Stück des angeschweißten Stützraus hatte aussen eine geringere Temperatur. Bei Fortsetzung der Versuche war geplant, entweder diesen Stück auch zu beheizen, oder ein neues Rohr ohne Stützen zu verwenden.

Gegenüber diesen Vorteilen, die sich also auf die Größenordnung der durchzusetzenden Massen und die Temperaturhaltung beziehen, hatte die Apparatur eben über der Anlage B einen Nachteil: es ließ sich

Minuten, die die Menge des abströmenden Gases messen. Daher konnten keine exakten Analysen gemacht werden. Die Durchführung ist also nur auf qualitative Beurteilung beschränkt. Zur qualitativen Beurteilung wurden ebenfalls die bei den Analysen in der Anlage 2, die Jodzahlen herangezogen.

c) Durchführung und Aufarbeitung eines Versuches.

Nach Einbau des Kontaktes und Untersuchung auf Dichtigkeit wurde meistens bei Atmosphärendruck mit reinem Wasserstoff bei 450° reduziert. Das Anheizen geschah in einigen Stunden, die Reduktionsdauer war ca. 15 bis 20 Stunden. Das Rohr wurde danach mit dem Reaktionsgas gespült und vorsichtig auf Druck gebracht. Das Gas strömte von jetzt ab ununterbrochen hinein, sodass ca. 200 li Erdgas je Stunde den Ofen verliessen. Wenn er auf Druck und Temperatur eingestellt war, wurde mit dem Einpumpen des vorher ausgewogenen Öl begonnen. Nach ca. 1/4 bis 1/2 Stunden erschienen die ersten Öltropfen am Ausgang des Druckmessrohres. Zum Unterschied von der Anlage 2 wurde also hier kontinuierlich Gas und Öl abgelassen. Das Ablassventil wurde zum möglichsten gleichmässigen Abströmen dauernd nachreguliert. Nach Schluss des Öleinpumpens wurde die Apparatur abgekühlt und das Gas und Öl aus dem Ofen entspannt.

Das erhaltene Erdöl wurde gewogen und in Benzin- und Ölfraktionen zerlegt. Von diesen und den aus der A-Kohle erhaltenen leichten Benzolen wurden die Jodzahlen nach Wyz bestimmt und danach Benzole mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen und Anilinkonzentrationsmengen der Gehalt an Olefinen, Aromaten und Naphthenen. Zur Veranschaulichung der Bilanz wurden die in dem Rohr stehengebliebenen Mengen gemessen. Zu diesem Zweck wurde der ausgebaute Kontakt mit Benzol extrahiert und das Rohr selbst mit Benzol gespült und aus der benzolischen Lösung das Schweröl gewonnen. Das Gas wurde mit der Gasuhr gemessen und aus der in dem Gasometer gesammelten Menge ein Durchschchnitt gezogen und analysiert. Ebenso wurden die in den A-Kohlen enthaltenen Gasole gemessen und analysiert. Aus diesen Werten ergab sich die Menge der Kohlenwasserstoffe im Gas und Casol.

Bei diesen Versuchen wurde die Herstellung des Kontaktes, die Durchführung eines Versuches und die Messungen und Auswertungen in der Anlage 2 beschrieben. Alles ist hier in Protokollen festgehalten worden.

nämlich nicht die Menge des eintretenden Gases messen. Daher konnten keine Analysen gezogen werden. Die Beweisführung ist also nur auf die Bilanz angewiesen. Nur qualitative Beurteilung wurden ebenfalls wie bei den Versuchen in der Anlage 1, die Jodzahlen herangezogen.

c) Durchführung und Aufarbeitung eines Versuches.

Nach Einbau des Kontaktes und Untersuchung auf Dichtigkeit wurde meistens bei Atmosphärendruck mit reinem Wasserstoff bei 450° reduziert. Das Anheizen geschah in einigen Stunden, die Reduktionsdauer var. ca. 15 bis 20 Stunden. Das Rohr wurde danach mit dem Reaktionsgas gespült und vorsichtig auf Druck gebracht. Das Gas strömte von jetzt ab ununterbrochen hinein, sodaß ca. 200 li Endgas je Stunde den Ofen verließen. Wenn er auf Druck und Temperatur eingestellt war, wurde mit dem Einpumpen des vorher ausgewogenen Oles begonnen. Nach ca. 1/2 bis 1 1/2 Stunden erschienen die ersten Öltropfen am Ausgang des Reaktionsrohres. Zum Unterschied von der Anlage B wurde also hier zunächst ein wenig Gas und Öl abgelassen. Das Ablassventil wurde zum möglichen gleichmäßigen Abströmen dauernd nachreguliert. Nach Schluss des Öleinpumpens wurde die Apparatur abgekühlt und das Gas und Öl aus dem Ofen entspannt.

Das erhaltene Endöl wurde gewogen und in Benzol- und Chloroform gelöst. Von diesen und den aus der A-Kohle erhaltenen Leichten wurden die Jodzahlen nach Wyz bestimmt und durch Bestimmen der Säure verschiedener Konzentrationen und Anilinreaktionszahlen der Gehalt an Olefinen, Aromaten und Naphthenen. Zur Vermeidung der Bildung der Bilanz wurden die in dem Rohr stehengebliebenen Mengen gemessen. Zu diesem Zweck wurde der ausgebaute Kontakt mit Benzol getriert und das Rohr selbst mit Benzol gespült und aus der brennlichen Lösung das Schweröl gewonnen. Das Gas wurde mit der Gasuhr gemessen und aus der in dem Gasometer gesammelten Menge ein Luftstrahl gezogen und analysiert. Ebenso wurden die in der A-Kohle enthaltenen Gasole gemessen und analysiert. Aus diesen Werten ergab sich die Menge der Kohlenwasserstoffe im Gas und Casol.

Auch bei diesen Versuchen wurde die Herstellung des Kontaktes, die Ausführung eines Versuches und die Messungen und Auswertungen in der sorgfältigsten Weise vorgenommen. Alles ist auch hier in Protokollen schriftlich niedergelegt worden.

d) Ergebnisse und Kritik der Versuche .

In der beiliegenden Tabelle 4 sind die Ergebnisse der 16 Versuche zusammengestellt; in ihr sind neben den Reaktionssteilnehmern und den Bedingungen die Qbilanz und die Jodzahlen angegeben.

Es ist zu ersehen, daß in der Apparatur das Paraffinöl bei 330° kaum gespalten wird, erst die Erhöhung der Temperatur über 400° läßt eine merkliche Spaltung erkennen, die aber der Größenordnung nach keinen Unterschied aufweist, ob Methan oder Stickstoff zugegen ist. Auch der Zusatz von 20 % H_2 zum Methan bringt keine erhebliche Steigerung, erst wenn reiner Wasserstoff angewendet wird, tritt eine vermehrte Bildung leichterer Produkte auf. Die Spaltung ist nur wenig abhängig von der Menge Öl, die in der Zeiteinheit durch den Apparat gedrückt wird; sie wird nur wenig größer, wenn ca. 500 bis 400 ccm Öl/Std. gepumpt werde statt 500 bis 600 ccm/Std. und wenn bei dieser Geschwindigkeit die Spaltung schon gering ist. Bei allen mit einem +) versehenen Versuchen ist etwa die Hälfte des Öles mit der geringeren Geschwindigkeit in das Rohr gedrückt worden.

Die Bilanzierung der Versuche läßt erkennen, daß auch bei sorgsamster Aufarbeitung es nicht möglich ist, das eingesetzte Öl restlos wiederzugewinnen. Die große Differenz bei K1 von 15,6 % erklärt sich aus einem technischen Fehler; es wurde offenbar Öl infolge Versagens der Gasströmung statt in den Ofen in das Vorsatzgefäß gedrückt. Der Versuch K2 wies eine Vermehrung auf 103,6 % auf, ohne eine merkliche Ölspaltung; aus dem Vergleich mit den anderen Versuchen läßt sich jedoch erkennen, daß aus dem Innenraum des Ofens und dem Kontakt sich eine größere Menge Öl gewinnen ließ, als es sonst der Fall war, was den Schluß zuläßt, daß nach dem Öleinpumpen noch einmal Öl in unkontrollierter Weise in den Ofen gelangt sein muß. Eine Wiederholung die des Versuches (K5) bestätigte jedenfalls nicht mehr den positiven Effekt von K3 bis K9 traten Differenzen von -3,4 % bis -11,2 % ein. Die Erkenntnis, daß die vermehrte Bildung leichterer Produkte in den Versuchen K10 und K11 zu noch größeren Fehlbeiträgen führte, ließ darauf schließen, daß weniger die Ölmenge an dem Substanzverlust schuld war als die mangelhafte Erfassung der leichteren Endprodukte. Eine Vergrößerung der Ölmenge v. reinerte auch die Differenz bei den

weiteren Versuchen (K12 bis 15) auf -0,5 bis -2,4 %.

Keiner der Versuche von K5 an hat also einen positiven Effekt ergeben, geschweige denn, daß er mehr flüssige Produkte ergeben hätte, als eingedrückt waren, wie bei einigen Versuchen Platzeanus in der Anlage 4.

Die Hydrierfähigkeit des CoO_2 -Kontaktes war wie gesagt schon in besonderen Versuchen im Laboratorium geprüft worden. Den Nachweis, daß dieser Kontakt unter den Bedingungen der Apparatur Paraffinöl hydriert erbrachte der Versuch K3. Wir erkennen die kleinen Jodzahlen der flüssigen Produkte und auch die verzehnte Spaltung des Öles. Der Versuch K5 mit Methan brachte jedoch wieder größere Jodzahlen mit einer wesentlich geringeren Spaltung. Ebenso fielen die Versuche mit dem Fe- und Co-Kontakten aus (K6 und K4). Die sehr große Differenz bei dem Versuch mit dem Co-Kontakt (K4) führen wir nicht allein auf die apparativen Mängel, sondern auf entstandene und nicht zuzurechnende Mengen CH_4 , sondern demn entstehende CH_4 -Kongen können wir ja in dieser Apparatur nicht nachweisen. Laboratoriumsversuche mit diesem Kontakt zeigten, daß sowohl bei der Hydrierung, als auch bei der thermischen Spaltung eine Neigung zur starken Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich von Methan.

Der Versuch K6 mit dem NiO-ZnO-Kontakt gab mit CH_4 wiederum eine Tatsache, die bei der Wiederholung (K9) bestätigt wurde, wir waren damals der Ansicht, daß hier ein Anhaltspunkt für die Verantwortlichung der Methanreaktion gefunden sei, obwohl wir zu keiner Bildung mit einem positiven Effekt gekommen waren. Auch die Aussehen Beschaffenheit des Endöles und seiner Fraktionen, war den hydrierten Produkten von K3 sehr ähnlich. Bis 350° waren die Fraktionen wasserhell und von angenehmem Geruch, wie bei hydrierten Ölen; auch das gasförmige Öl hatte eine gelbe Farbe. Eine Steigerung der Temperatur bis 410° unter Marssetzung des Druckes auf 775 Atm. bei Versuch K11 brachte mit einer stärkeren Spaltung ein Ansteigen der Jodzahlen und eine typische rote Farbe des Endöles, wie bei gekrackten Ölen. Da mit diesem Versuch keine Klärung herbeigeführt wurde, haben wir K5 und K9 wiederholt, aber bei einem Methandruck von 430 Atm.; hier konnte nach den Ansichten Platzeanus das Methan nicht mehr reaktionsfähig sein. Das Öl mußte nur thermisch gespalten werden und hohe Jodzahlen geben. Aber auch hier erzielten wir dieselben niederen Jodzahlen, dergleichen auf

wenn wir statt Methan nur Stickstoff bei 1050 Atm. anwendeten. Damit war erwiesen, daß der Effekt der niedrigen Jodzahlen unabhängig vom Methandruck ja sogar unabhängig vom Methan selbst war. Wir führen ihn auf eine Wirkung des Kontaktes zurück. Geringe Mengen Wasserstoff, die wir im Endgas bei den Versuchen mit den Nickel-Kontakten fanden, wenn wir zu den niederen Jodzahlen kamen, deuteten auf eine Wasserstoffabspaltung, wahrscheinlich aus dem Cl_2 hin; auch die Möglichkeit von Kondensationen besteht. Kohlenstoff wurde nicht gefunden. Dieser Effekt wurde nicht weiter untersucht, da er die uns gestellte Aufgabe nicht mehr berührte. Es bleibt auch dahingestellt, ob die gefundene Erscheinung eine ähnliche ist, wie bei den Versuchen in der Anlage K mit dem reduzierten granuliertem CuO , wo wir ja auch das Auftreten von Wasserstoff im Endgas bemerkten und im Zusammenhang damit eine offenbar unkontrollierte Beeinflussung der Jodzahlen.

In der Anlage K haben wir jedenfalls bei den Versuchen mit dem CuO -Kontakt diese Erscheinung nicht bemerkt. Die Jodzahlen lagen hoch (K7) und eine Vermehrung der Kohlenwasserstoffe über 100 % hinaus, wie sie nach den Messungen der Versuche 55a und 56 in verstärktem Maße erwartet wurde, trat nicht ein; auch dann nicht, wenn dem CH_4 20 % H_2 zugegeben wurden (K16). Hier waren die Jodzahlen infolge der eintretenden Hydrierung wieder niedrig. Eine Steigerung der Temperatur auf 510° , wobei der Druck auf 800 Atm. gesenkt wurde (K10), brachte nur eine größere Spaltung und größere Jodzahlen.

Der Versuch K14 mit dem Mehrstoff-Kontakt auf der Basis Nickel bracht auch keinen positiven Bilanzeffekt; die Erfassung aller Endprodukte waren hier schon so weit vollendet, daß nur ein Substanzverlust von 0,5 % eintrat. Die Jodzahlen waren auch hier klein, wie bei den anderen Ni-Versuchen.

Ebenso negativ verlief ein Versuch mit Stuttgartermasse, die ^{mit} auf getränkt war (K13).

4.) Schlußfolgerungen aus unseren Versuchen.

Wir haben hier nur einige wenige Kontakte ausprobiert und könnten diese Versuche nach allen möglichen Richtungen hin fortsetzen. Es könnten andere Metalle, z. B. Mn, Cd, Sn, Pb, Ti, Cr oder die Erdalkalischen Ca, Sr, Ba, Mg, in verschiedenen Kombinationen und Her-

005012

stellungsformen verwendet werden, oder wir könnten die Wirkung von Chloriden, Fluoriden, Sulfaten, Phosphaten, Boraten u.s.w. oder Säuren wie Phosphorsäure, Borsäure u.s.w. untersuchen. In der Auswahl der Substanzen und Kombinationen, die für Kontakte benutzt werden können, gäbe es zahlreiche Möglichkeiten. Auch den Aktivatoren, die die Wirkung eines Kontaktes verstärken, müßte eine ~~ganz~~ genaue Untersuchung gewidmet sein, desgleichen auch den die Katalyse eventuell hindernden Kontaktgiften, wie z.B. in manchen Fällen dem Schwefel.

Es wäre dann ratsam, für solche Versuche statt der kontinuierlich arbeitenden Anordnung eine statische zu wählen; d.h. die Untersuchungen müßten vorteilhafter in einem geschlossenen Druckraum, etwa einem Drehautoklaven ausgeführt werden. Die Vorteile einer solchen Anordnung sind verschiedentlich erörtert worden.

Wir haben jedoch aus unseren Versuchen in den Anlagen I und II die Überzeugung gewonnen, daß es bei dem negativen Ausfall der Untersuchungen keine lohnenswerte Aufgabe ist, die Versuche weiter fortzusetzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß wir im Laufe der Untersuchungen mit einer Kontaktsubstanz zu einem positiven Effekt kommen, oder daß wir in unseren Versuchen steckender, geringer positiver Effekt von dem durch den gekennzeichneten Versuchsanordnungen nicht erkannt wurde und durch andere Maßnahmen oder Kontaktsubstanzen bedeutend verstärkt werden könnte, ist ungemein gering. ~~Ergebnisse~~

Man kann nach unseren Laboratoriumversuchen die Hydrierung von Methan ohne Kontakt durchführen, der Kontakt beschleunigt nur die Reaktion. Von der Methanisierung sehen wir auch mit Kontakten nicht ein geringeres positives Anzeichen, das beweiskräftig genug ist, um einer überzeugenden Kritik standzuhalten.

Daher sind wir auch der Ansicht, daß der von Slatineanu bei einigen Versuchen in der Anlage A gefundene positive Effekt auf nicht mehr feststellbaren apparativen Fehlern beruht, die bei mehrfachen Wiederholungen und geeigneten Kontrollversuchen damals sicher erkannt werden können.

Aus unseren sorgfältig durchgeführten Experimenten ziehen wir daher den Schluss, daß Methan unter hohem Druck nicht reaktionsfähig wird

und das die Vorstellungen Slatineanus nicht zutreffen .

Wir brechen darum auf Wunsch des Vorstandes die Untersuchungen über diesen Gegenstand ab .

Zusammenfassung .

Nach einem theoretischen Teil und einem Hinweis auf die Bedeutung für die Praxis werden die in den Jahren 1935 bis 1941 angestellten Versuche besprochen und die Schlussfolgerungen gezogen :

- 1.) Slatineanus hat in den Jahren 1935 bis 1938 keinen überzeugenden Beweis gebracht. Der mehrere Male im Jahre 1935 gefundene positive Bilanzeffekt ist später nicht mehr bestätigt worden.
- 2.) Soxauer und Winger haben in den Jahren 1939 bis 1941 bei genauester Durchführung der Versuche kein beweiskräftiges Anzeichen für die Methanreaktion gefunden.
- 3.) Es wird daher der im Jahre 1935 gefundene positive Bilanzeffekt auf damals nicht erkannte und jetzt nicht mehr feststellbare Versuchsfehler zurückgeführt.
- 4.) Die Vorstellungen Slatineanus über eine Aktivierung des Methans durch hohen Druck treffen daher nach den vorliegenden Ergebnissen nicht zu.

Oberhausen/Rhld., den 30. Mai 1941
Dr. W/O.

Winger

Abb. 1

005014

Abhängigkeit des Druckes eines Raumes von 1 li
Inhalt von der Menge des komprimierten Methans
bei 291°K = 18°C.

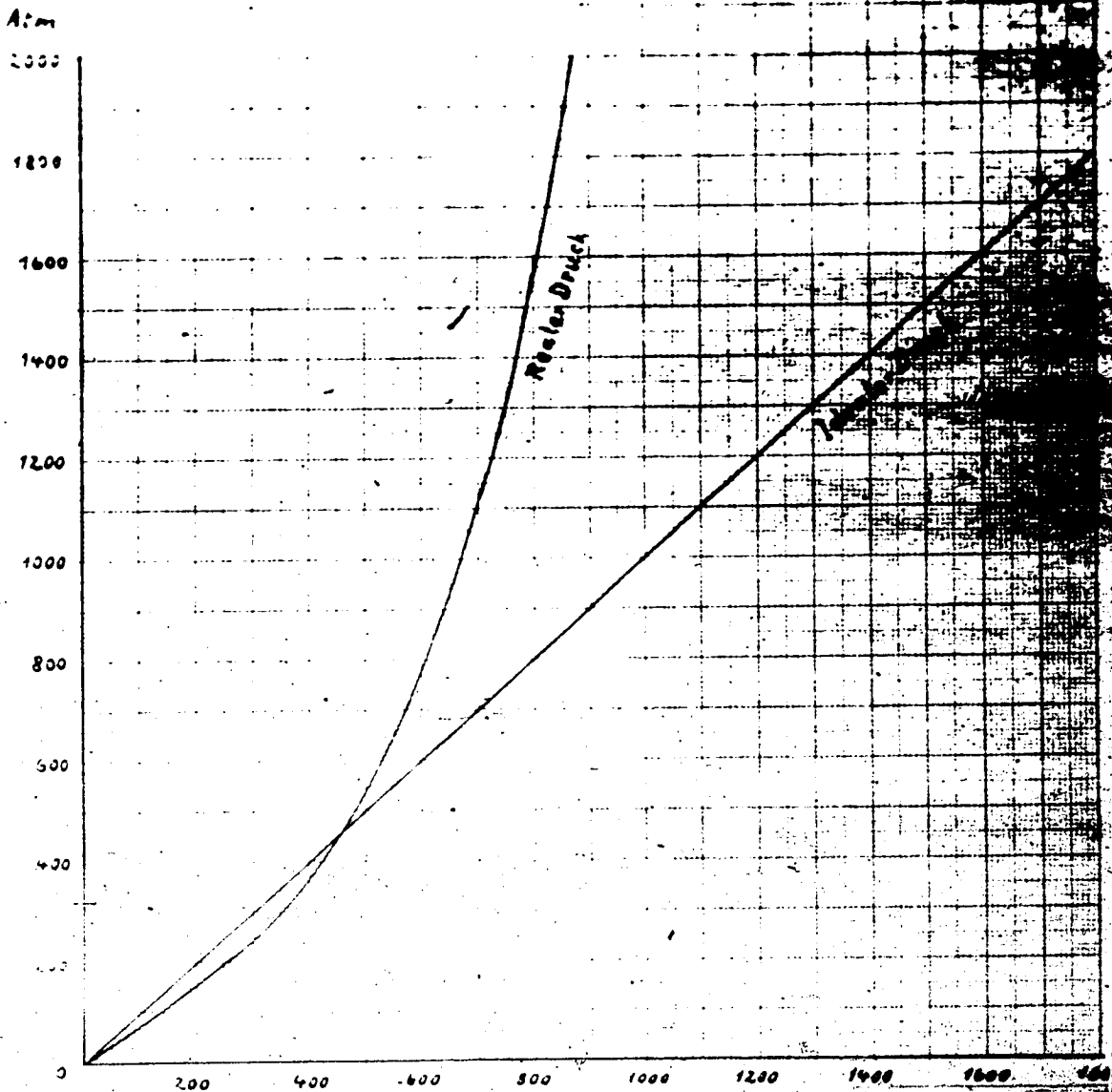


Abb. 2

Abhängigkeit der freien Energien
für $C_2H_2 = CH_2 = 2C_2H_4$
von der Temperatur

005015

I nach Francis.

II nach Parks u. Huffman.

III nach Thomas, Egloff u. Morrel.

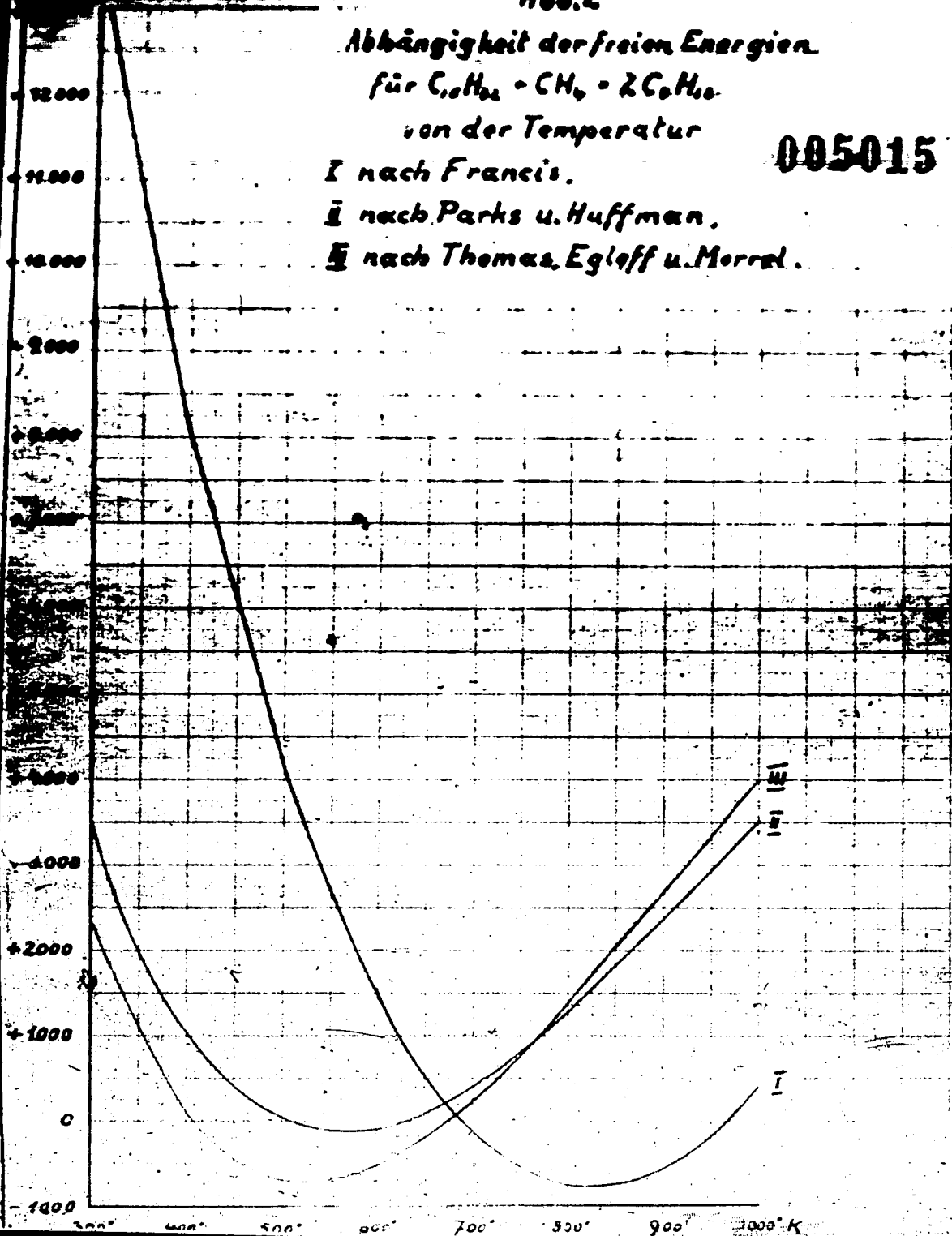
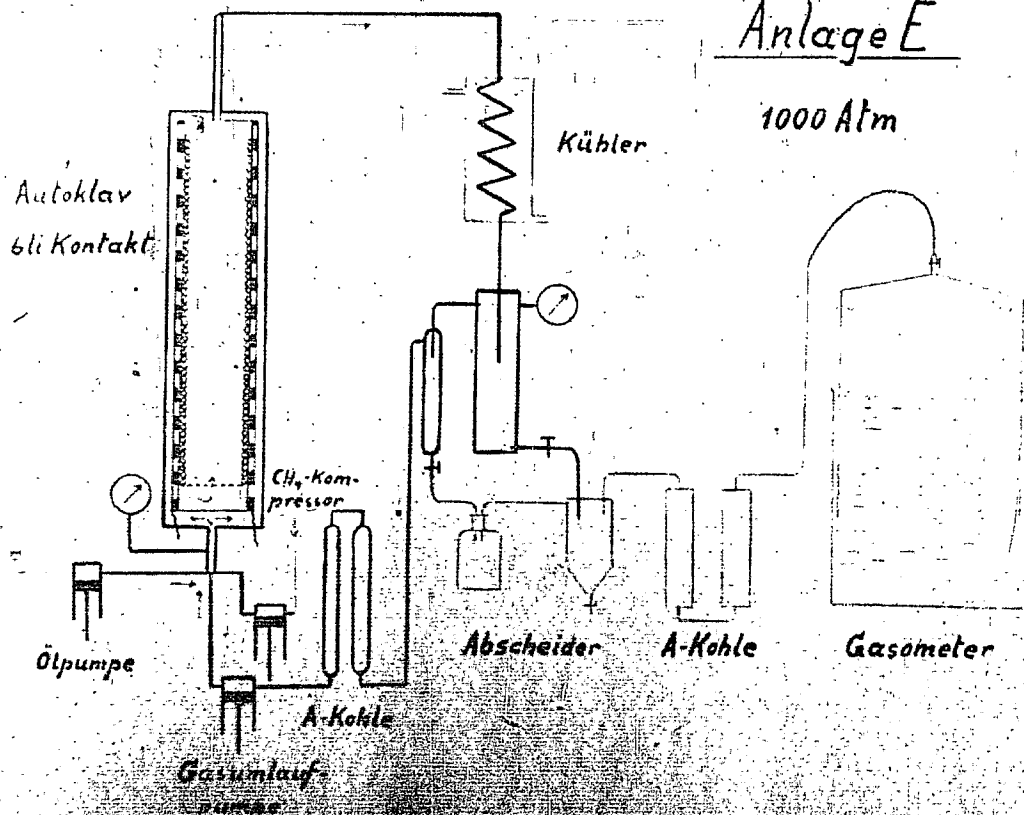


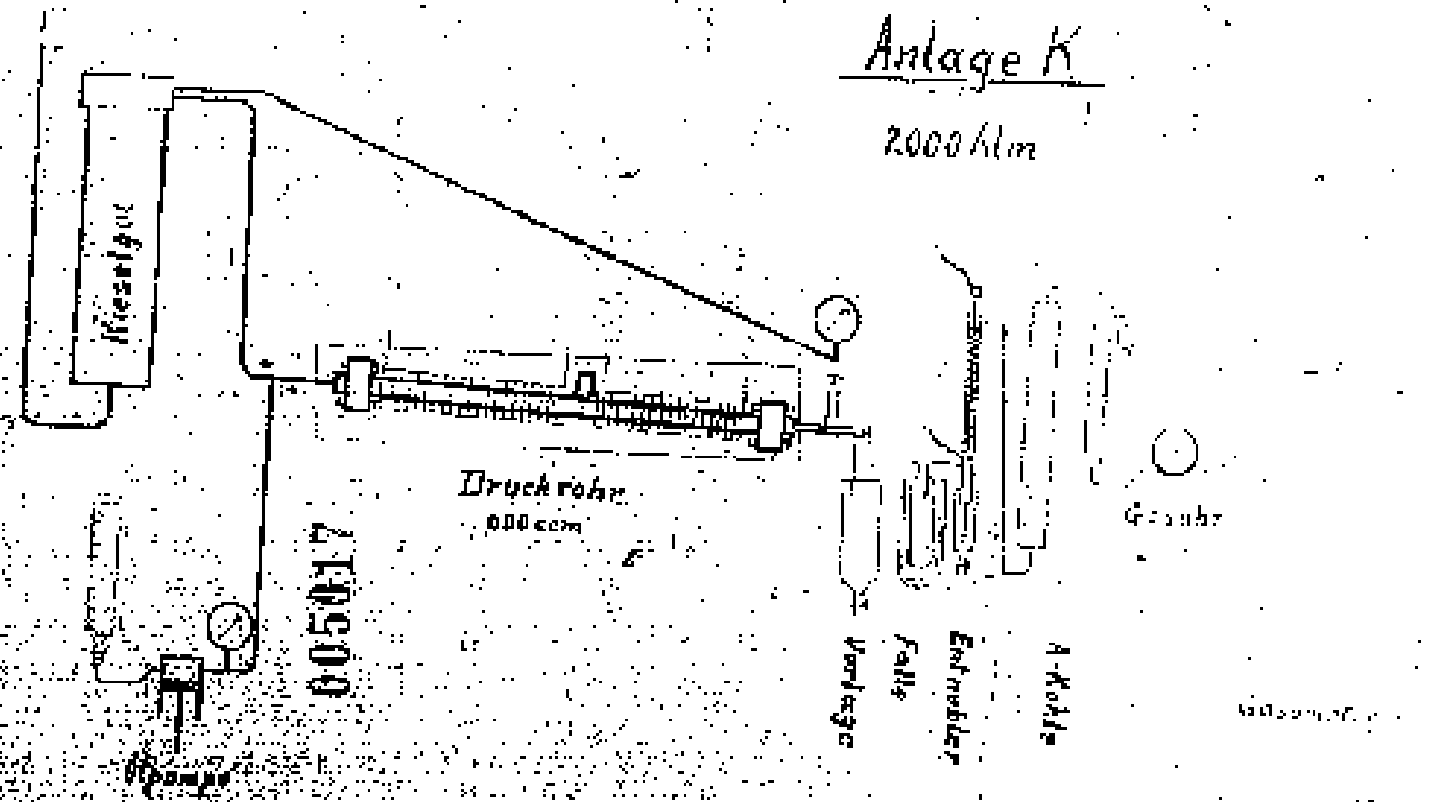
Abb. 3



005016

Abb. 4

Melken



Anlage K

2000 l/m

Druckrohr
600 cm

005017

- Vorlage
- Fall
- Eutrubber
- A-Kolle

Gebrauch

1930/31

Nr.	Gas	Kontakt	Temp. °C	Druck mm	Menge cm ³	in Gew.				in Volumen			
						H ₂	CO ₂	CO	and. G.	Temp. °C	Druck mm	Menge cm ³	and. G.
Versuche mit Wasser-Äthyläther													
E34	CH ₄ - 15% H ₂	SiO ₂ -ZnO, red. auf Steu- garter-Masse	450	800	15,774	22,8	10,1	30,1	- 5,9	69,0	30,6	37,6	26,1
E37	"	"	450	800	15,810	22,8	11,6	42,8	- 4,8	68,6	32,9	27,0	15,0
E36	H ₂	"	450	800	15,831	22,8	11,9	31,1	- 4,8	110,3	83,2	44,0	19,0
E35	H ₂	Kieseläure	450	800	15,908	22,8	12,9	60,0	- 0,8	121,0	83,5	37,0	10,7

Tabelle 3

Nr.	Gas	Kontakt	Temp. °C	Druck atü	Eingepumpter Gasmenge kg	Bilanz in Gew.%							
						Gas 20 1. Mehr	Benzin -225	Öl 225- 300	Öl 300- 350	Öl über 350	Kohlen- stoff	Diff.	CH ₄ +)
<u>Versuche mit Anthrazenöl.</u>													
159	CH ₄	CuO+10%K ₂ O ₃ red.	450	800	17,997	0,8	3,0	37,0	29,8	20,1	0,3	- 1,0	-2,6
160	CH ₄	CuO, gran. red.	500	700	13,597	2,2	3,0	30,9	23,7	36,3	2,1	- 2,2	-0,4
161	CH ₄	Kieselensäure	500	600	8,652	1,5	3,7	30,9	24,3	23,0	1,4	-10,2	-0,0
<u>Versuche mit Schieferöl-Destillat.</u>													
163	CH ₄	K ₂ S ₃ -Tonku- geln	450	800	10,561	9,8	14,2	21,2	19,4	26,0	3,9	- 5,5	-1,8
166	CH ₄	Laubanasse- Ton, red.	450	800	11,472	3,7	17,2	30,9	18,8	34,2	1,5**)	+ 4,6	-2,4

*) Nicht wiedergefundene Methan, bezogen auf eingebrachtes Öl.

***) incl. Schwefel.

Anthrazenöl 225-300° 41,7 %, 300-350° 30,2 %, über 350° 20,1 %.

Schieferöl-Destillat 225-300° 41,5 %, 225-300° 37,9 %, 300-350° 26,9 %, über 350° 30,7 %.

No.	Gas	Material	Year	Cost	Value
K1	CH ₄	H ₂ O ₂	130	1750	425,7	0,0	2,0	1,0	20,0	15,6	4,0
K2	CH ₄	H ₂ O ₂	410-423	1420	1720,8	1,4	2,0	1,0	20,0	+ 3,0	49,3	.	.	.	7,2
K3 +)	CH ₄	H ₂ O ₂	431-439	1650	1372,1	1,6	2,7	10,0	75,6	- 6,5	48,0	58,3	39,7	11,7	.
K3 +)	H ₂	H ₂ O ₂	420-429	135	1217,1	3,3	13,3	21,7	53,3	- 3,0	7	19,0	10,1	9,0	.
K3 +)	CH ₄	H ₂ O ₂ - Al ₂ O ₃ red.	421-435	1760	474,2	1,0	2,9	19,8	68,3	- 8,4	37,2	58,8	41,9	13,7	.
K4 +)	CH ₄	H ₂ O ₂ - Al ₂ O ₃ red.	430-440	1510	1397,0	0,3	2,2	11,3	73,0	-11,2	81,4	106,6	58,7	14,1	.
K6	CH ₄	H ₂ O-ZnO red.	430-433	1740	1651,2	0,4	3,8	21,2	71,2	- 3,4	8,5	5,7	9,4	7,2	.
K9 +)	CH ₄	dto.	439-447	1620	1024,7	1,6	13,0	31,9	44,5	- 9,0	10,0	14,1	19,8	19,9	.
K11	CH ₄	dto. enamel	450-510	773	932,1	8,0	23,9	27,8	29,2	-11,1	66,2	76,5	60,9	53,3	.
K12	CH ₄	dto.	420-440	430	942,5	0,2	2,3	13,3	82,5	- 1,7	9,4	13,9	17,2	13,9	.
K15 +)	H ₂	dto.	433-460	1050	1345,6	1,0	7,8	25,3	64,6	- 1,1	7,2	12,6	14,9	14,0	.
K7	CH ₄	CaO, gran. red.	422-445	1690	877,2	0,5	1,3	13,1	77,5	- 5,6	100,9	111,7	65,4	19,8	.
K10	CH ₄	dto.	490-510	800	772,6	23,3	19,0	12,8	20,3	-22,6	55,1	50,7	53,5	68,0	.
K16 +)	CH ₄ + H ₂	dto.	440-463	1370	1409,8	3,0	8,6	28,3	60,0	- 2,1	13,6	24,1	25,7	13,9	.
K14	CH ₄	Na-Al-Zn - Cu-Nickel Gur. red.	415-430	1450	1294,5	1,0	5,0	21,4	71,0	- 0,5	8,1	13,1	15,3	10,3	.
EP3	CH ₄	Stuttgerter-Hasse H2	415-433	1580	832,2	0,3	2,7	13,3	81,3	- 2,4	137,7	133,3	72,7	17,5	.

Nr.	Gas	Kontakt	Temp. °C	Druck mm	Zusammensetzung des Gases					Sauerstoff	Differenz	Zusammensetzung des Gases			G ₂ *)
					CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	H ₂ O			CO ₂	H ₂	CO	
<u>Versuche mit Paraffin.</u>															
E22	CH ₄	HIO-ZnO, red. auf Stuttg. Masse	400	700	17,700	2,1	-	8,1	20,8	-	-1,0	?	?	?	?
E23	CH ₄	"	450	750	17,700	1,8	2,7	19,7	23,6	-	-2,6	?	?	?	?
<u>Versuche mit Shell-Öl 43.</u>															
E39	CH ₄	HIO-ZnO, red. auf Stuttg. Masse	450	800	17,660	4,7	6,8	17,9	66,5	-	-2,1	118,6	101,0	63,7	?
E38	CH ₄ + 15% H ₂	"	450	800	17,660	10,9	20,4	9,2	59,2	-	-4,3	75,8	83,4	64,1	?
E41	CH ₄ + 30% H ₂	"	450	800	17,660	4,5	13,5	23,6	51,1	-	-5,3	30,0	48,6	37,5	?
E40	H ₂	"	450	800	17,660	8,9	12,3	20,3	57,7	-	-0,8	125,7	111,1	76,1	-
E43	CH ₄ + 20% H ₂	HIO, red. auf Stuttg. Masse	450	800	17,660	6,8	19,2	19,3	54,5	-	-3,0	75,7	84,1	58,0	?
E47	CH ₄	Cr ₂ O ₃ , red.	450	800	16,013	13,8	17,1	13,6	48,3	0,8	-4,4	60,1	62,2	46,2	-3,7
E50	CH ₄	"	450	800	17,700	23,0	23,2	22,8	32,8	0,0	+3,8	81,3	82,4	63,4	-8,0
E36	CH ₄	"	450	800	17,740	10,6	16,3	20,8	52,5	0,2	+0,4	102,4	95,8	75,1	-2,1
E32	CH ₄ + 15% H ₂	"	450	800	17,730	13,0	22,9	19,1	37,9	-	-5,1	68,4	69,6	56,5	?
E53	CH ₄	"	450	400	17,734	4,1	8,6	20,8	64,2	0,3	-1,8	131,2	120,4	85,8	-0,7
E57	CH ₄ + 25% H ₂	"	450	800	17,720	9,3	14,7	20,9	52,2	0,7	-2,0	112,4	105,3	74,3	-1,3
E55	H ₂	"	450	800	17,790	10,4	16,1	22,2	50,3	?	-1,0	92,9	90,9	73,4	-
E51	CH ₄	Cr ₂ O ₃ , red. auf Kieselöl.	450	800	17,700	14,3	19,0	20,8	42,9	-	-2,8	87,0	85,2	66,2	-2,1
E49	CH ₄ + 15% H ₂	"	450	800	13,654	18,7	23,0	21,4	33,6	-	-3,3	44,8	79,4	57,6	-4,6
E54	CH ₄	Fe ₂ O ₃ + 2HCl red. auf Stuttg. Masse	450	800	16,654	9,5	15,3	20,6	51,0	-	-3,6	100,9	95,6	72,1	?
E53	CH ₄	Stahlkugeln	450	800	9,560	15,0	13,6	17,3	31,6	0,3	0,0	102,0	90,6	62,9	?

*) Nicht wiedergefundenes Methan, bezogen auf eingebrachtes Öl, in Gew.% ausgedrückt.

