

Oberh.-Holtton, den 20. Dezember 1939
RB Abt. BVA Res/Hdm.-

Herrn Prof. M a r t i n .

Sekretariat I.g.	
Eingang:	20.12.1939
Lfd. Nr.:	2671
Beantw.:	/

Betr.: Eisenkatalysatoren.

1.) Katalysatorzusammensetzung.

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

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

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

2.) Anfahren.

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

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

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

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

3.) Gasart.

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

4.) Versuchsführung.

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

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

Der Druck lag bei 10 bis 20 atü.

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

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

5.) Reaktionsverlauf.

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

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

6.) Ausbeuten.

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

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

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

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

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

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

Beispiel einer Gesamt-Siedeanalyse:

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

Ddr.: Hg.

Ree

Aktennotiz

xx

über die Besprechung mit

Verfasser: **Dr. Bahr.**

Durchdruck an:

**Herrn Prof. Martin
und Anwesende.**

in **Holten** am **12. 10. 39**

die Herren

Anwesend:

**Dr. Bahr,
Dr. Hagemann,
Dr. Roelen,
Dr. Herbert (Lurgi).**

Dr. Bahr
12. 10. 1939
Nr. 2449
Dr. Bahr

Zeichen:

Datum:

RB.Abt.DVA. Ba/Vg. 14. 10. 1939

Betrifft: **Bisherige Versuchsergebnisse mit dem Eisenkontakt der Lurgi.**

Die Lurgi hat vom Forschungslabor eine nach der Lurgi-Vorschrift hergestellte Eisenkontakt-Probe (100 Fe. - 5 Cu - 9 Al₂ O₃ 120 Kgr.) erhalten. Dr. Herbert berichtet unter Hinweis auf seine schriftlichen Mitteilungen vom 7. u. 10.10.1939 über das bisherige Prüfungsergebnis dieser Kontaktprobe. Der Kontakt war aktiver als die von der Lurgi selbst seiner Zeit hergestellte Probe (Vgl. Lurgi-bericht Nr.7 vom 19.9.1939). Er arbeitete bei einer um 8° tiefer liegenden Temperatur, zeigte allerdings eine höhere Vergasung. Während die Lurgi damals einen analytischen Verflüchtigungsgrad von 96,7 (ohne Berücksichtigung der CO₂-Bildung) erzielte, betrug dieser bei der vorliegenden Probe 92,0. Nach Ansicht von Herbert kann dieser Unterschied durch die Verwendung einer andersartigen Kieselgur, andersartiger sonstiger Ausgangsmaterialien oder durch individuelle Unterschiede bei der Kontaktfüllung hervorgerufen sein.

Eine weitere, nach der gleichen Vorschrift hergestellte Kontaktprobe wird gegenwärtig im Forschungslabor geprüft. Roelen berichtet über die bisherigen Ergebnisse. Die Probe wurde ohne vorhergehende Reduktion zunächst bei Atmosphärendruck in Betrieb genommen. Die gegenwärtige Versuchstemperatur ist 244°. Die Ausbeute liegt gegenwärtig noch zu niedrig. Herbert erhält Gelegenheit,

diesem

diesen Versuch zu besichtigen. Die gegenwärtig noch zu niedrige Ausbeute kann nach seiner Ansicht entweder auf einer noch unvollständigen Abstüftung des Kontaktes beruhen, oder es wird das Bismut nicht vollständig erfaßt. Ferner hält Herbert die vorherige Reduktion des Kontaktes für unerlässlich. Dies wird nachgeprüft werden.

Um die noch bestehenden Versuchsunterschiede möglichst bald aufzuklären, soll nach Anweisung von Hagemann folgendermaßen verfahren werden:

Der Versuch im Forschungslabor wird weiter durchgeführt. Sollte sich das Ergebnis nicht verbessern, so wird eine neue Kontaktprobe eingesetzt, bei welcher die Reduktion im Laboratorium der Lurgi vorgenommen wird. Zu diesem Zwecke erhält die Lurgi nochmals 1 kg des nach ihrer Vorschrift vom Forschungslabor hergestellten Kontaktes. Eine Entsendung eines Lurgi-Chemikers nach hier ist nicht erforderlich.

Die Druckversuchsanlage wird die für die Eisenversuche bestimmte Apparatur bis zum 26.10.1939 fertigstellen lassen. Schwierigkeiten kann jedoch die Beschaffung des notwendigen Treibmittels machen. Sobald die Anlage betriebsfertig ist, soll sie zum Einfahren mit einem verdünnten Kobalt-Mischkontakt (100 Co 400 Kgr.) betrieben werden. Die Herstellung des Eisenkontaktes soll um den 30.10.1939 herum beginnen, das Einfahren des Eisenkontakt-Versuches wurde auf den 9.11.1939 festgelegt.

Baker

Oberh.-Holten, den 20. September 1939
RB Abt. BVA Roe/Wdm.-

Sekretariat Hg.	
Eingang:	21. 9. 1939
Lfd. Nr.:	2348
Beantw.:	

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Lurgi-Eisenkatalysatoren.

Mit Schreiben vom 1. und 10.8.1939 erhielten wir von der Lurgi Arbeitsvorschriften für die Herstellung und Inbetriebnahme eines neuen Eisen-Katalysators. Gleichzeitig wurde uns eine Probe desselben übermittelt.

In Ihrem Auftrag haben wir 1 kg dieses Katalysators hergestellt, welches wir beifolgend übersenden.

Die Prüfung dieser Katalysatoren hat bei der Synthese mit normalem Druck ein sehr charakteristisches Verhalten ergeben, und zwar sowohl bei der von der Lurgi gelieferten Probe als auch bei dem von uns selbst hergestellten Katalysator. Die Anfangsaktivität ist überraschend hoch, z.B. über 40 % Kontraktion (mit Wassergas). Dann folgt ^{jedoch} ein schneller und gleichmäßiger Abfall! Bereits nach verhältnismässig kurzer Zeit, z.B. nach rund 200 Betriebsstunden ist der Umsatz so weit gesunken, dass flüssige Produkte nicht mehr entstehen. Dabei wurden diese Versuche bereits bei derjenigen Temperatur ausgeführt, welche in der Vorschrift der Lurgi ungefähr als Endtemperatur angegeben wird, nämlich etwa 245°.

In diesem Zusammenhang können wir darauf hinweisen, dass unsere eigenen Eisen-Katalysatoren in der neuesten, verbesserten Form bei etwa 200 Betriebsstunden erst ihre volle Aktivität erreichen und von da ab über lange Zeit beibehalten, auch im drucklosen Versuch.

In Anbetracht der beschränkten Ofensahl für Mittel-^{Lurgi}druckversuche haben wir bis jetzt nur einen Eisen-Katalysator bei 10 atü geprüft. Unter diesem Druck sind natürlich die Umsätze und Ausbeuten sowie die Lebensdauer erheblich höher als bei gewöhnlichem Druck. Beispielsweise haben wir

noch nach 755 Betriebsstunden bei 244° und bei dem von der Lurgi angegebenen Durchsatz noch eine Kontraktion von rund 40 %. Hierbei betrug die Ausbeute rund 50 g / Norm des eintretenden Gases (60 % CO + 31 % H₂). Für ein Gas der gleichen Zusammensetzung und für im übrigen gleiche Reaktionsbedingungen, jedoch für 20 statt 10 atü, gibt die Lurgi ihre Ausbeuten mit 130 bis 135 g / Norm inertenfrees Gas an.

Um das Verhalten von Eisen-Katalysatoren bei Mitteldruck zuverlässig beurteilen zu können, brauchen wir erfahrungsgemäss eine erheblich längere Laufzeit, und zwar von etwa 2000 bis 3000 Betriebsstunden, so dass wir zur Zeit abschliessend noch nicht urteilen können.

Ddr.: Hg. ✓

Rader

Katteln

920
Oberhausen-Holtten, den 5. August 1939.
RB Abt. BVA L42/Op.

Sekretariat Hg.

Eingang: 9. 8. 1939

Lfd. Nr.: 2204

Beantw.: _____

Druckversuche mit Fe-Kontakten.

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

Die sechs zur näheren Prüfung herangezogenen Kontakte waren:

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

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

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

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

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

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

6921

Fahrweise wie folgt zusammenfassen:

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

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

Beim Arbeiten im Kreislauf wird der Kontakt wie oben angefahren. Nach Erreichen der Kontraktion von ca. 30% wird auf 10 atü Druck erhöht und ein Kreislauf von 1 : 2 bis 1 : 9 eingestellt. Der gesamte Kreislauf geht durch die A-Kohle.

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

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

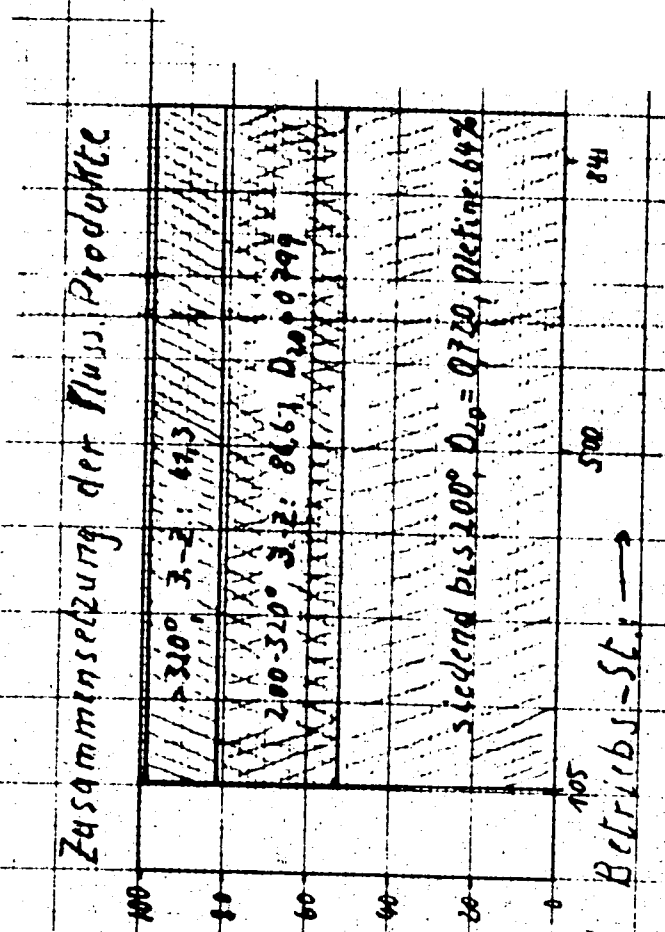
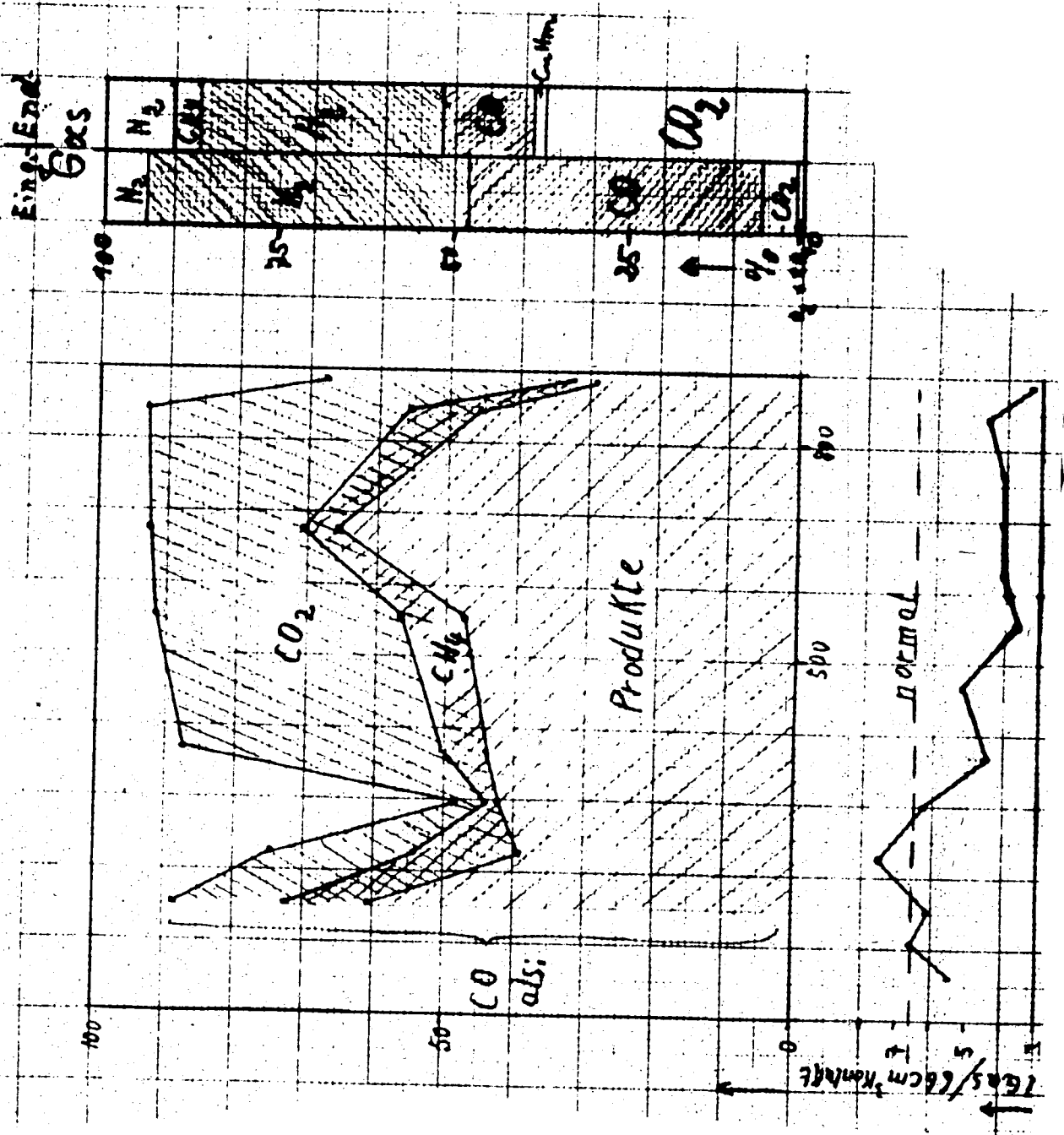
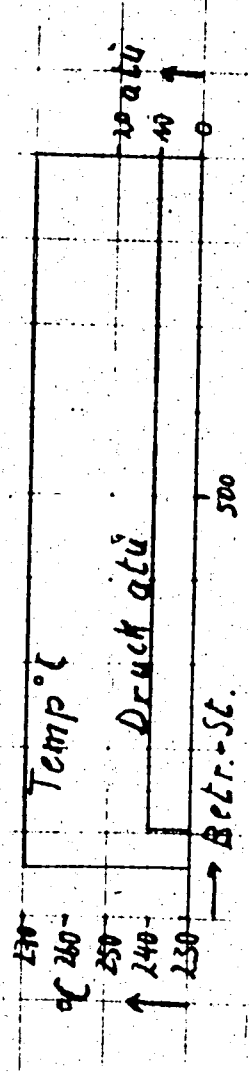
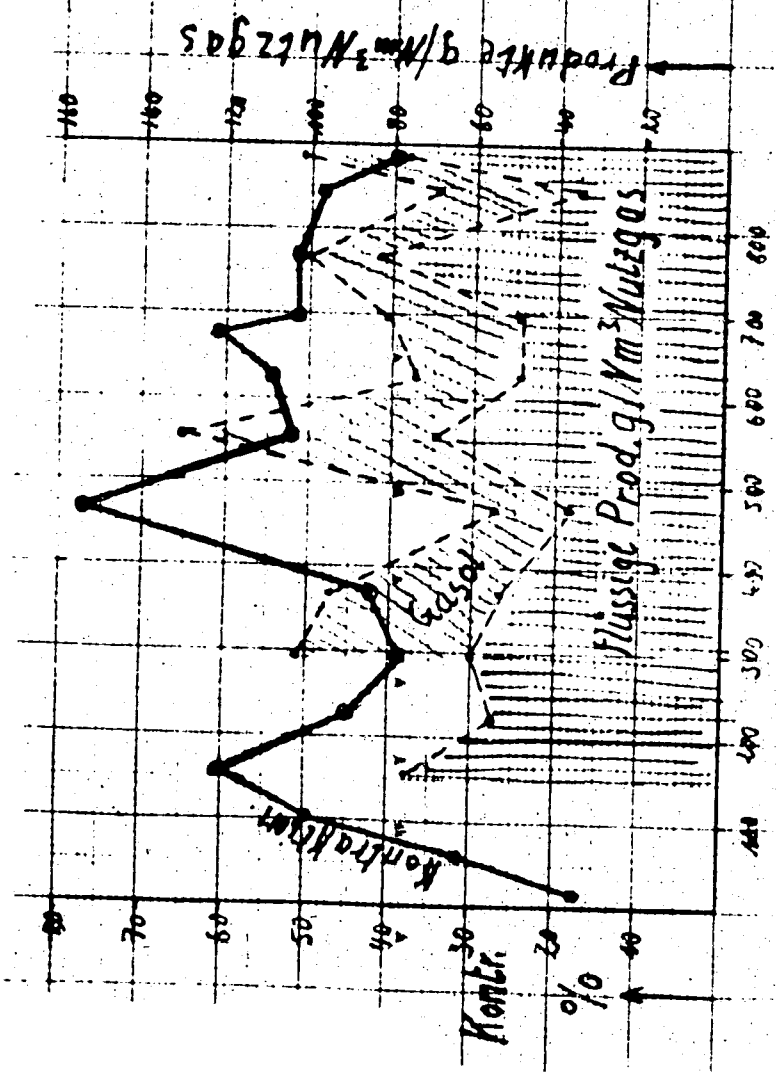
Ddr.: M.,
Hg.

gez. Landgraf.

Landgraf

Nr 692
6922

Blatt I.

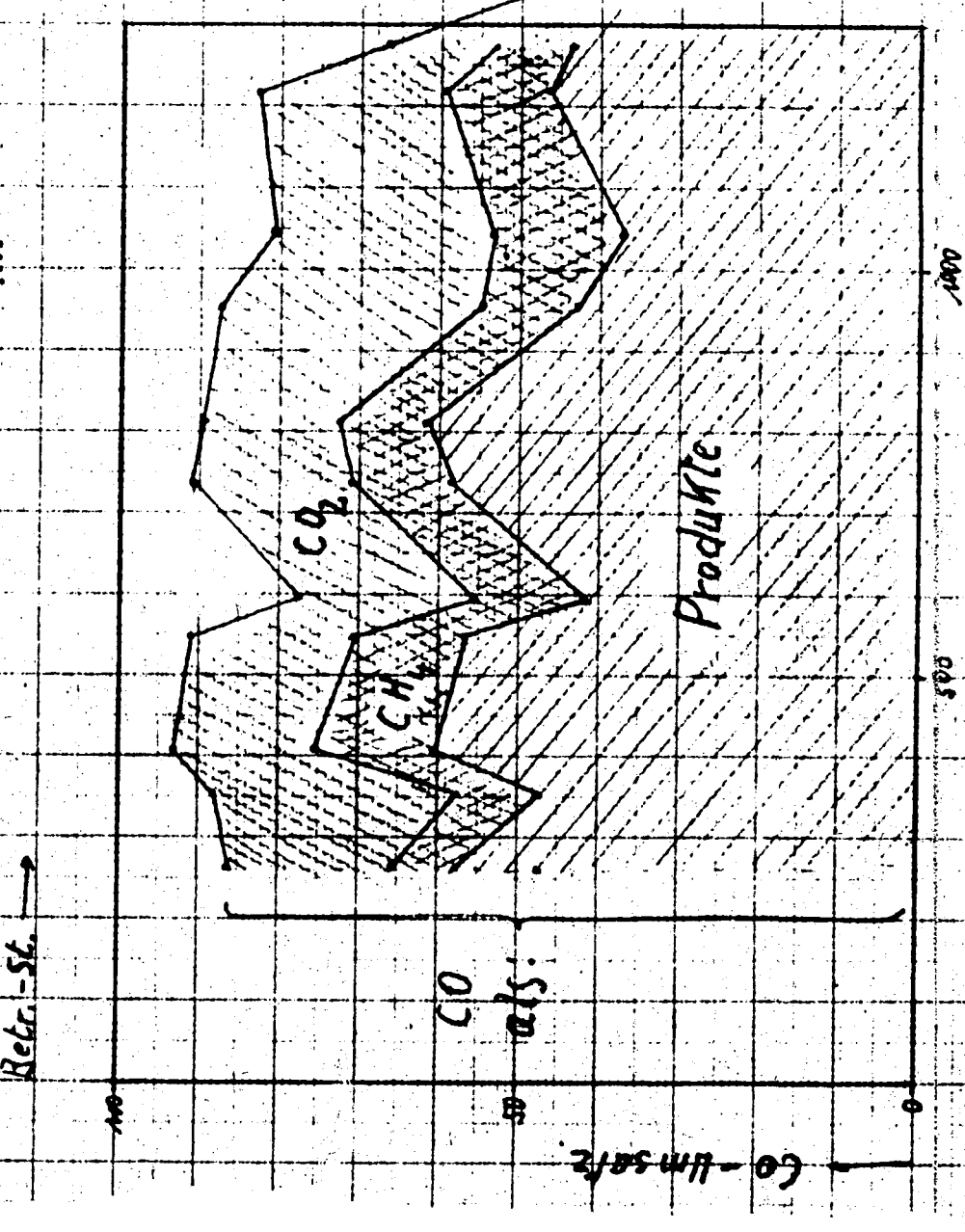
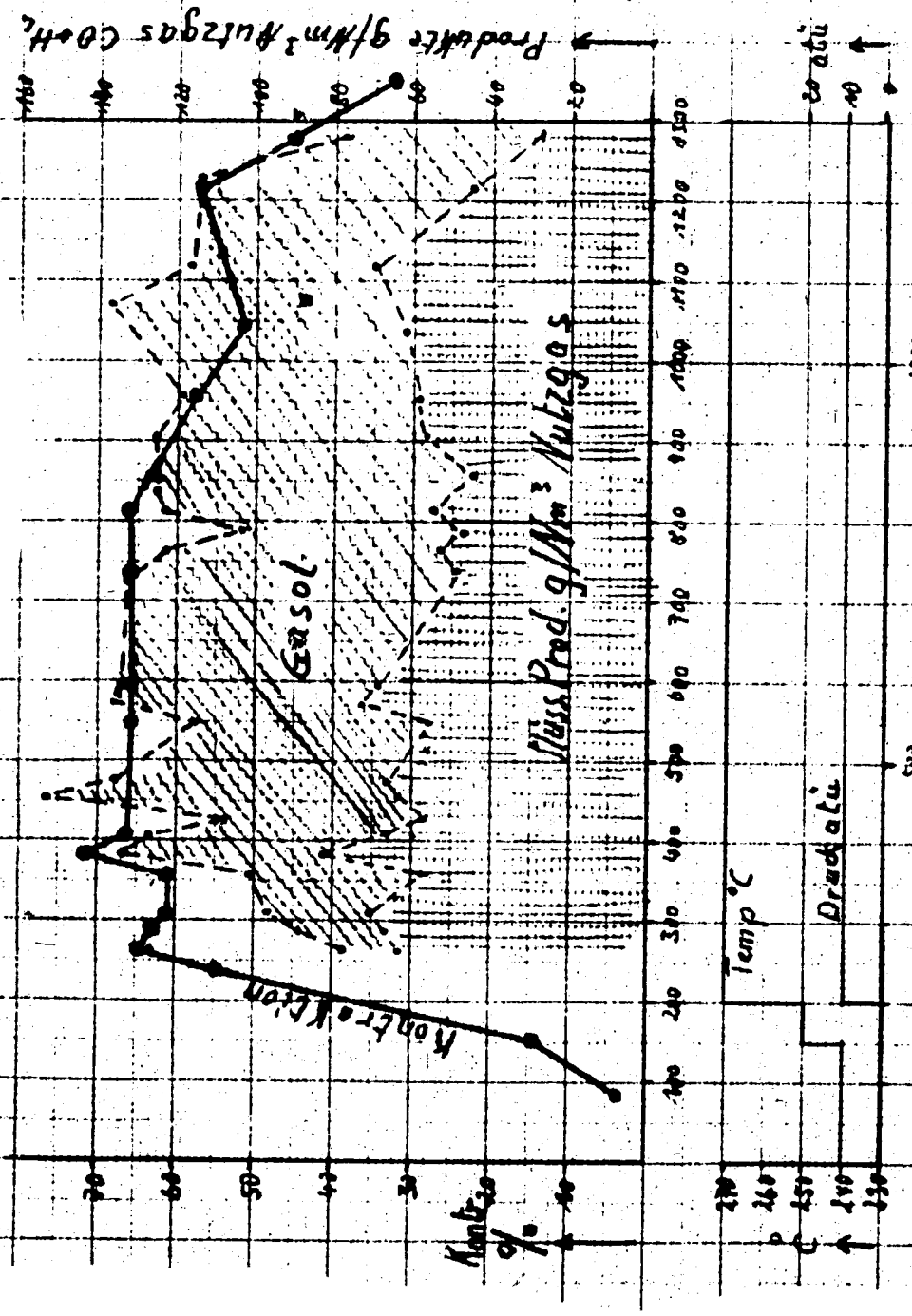


Versuch Nr. 154.
Montant: 90 Fe + 10 Ca 66 cm³
Gas: Wassergas 10 atü

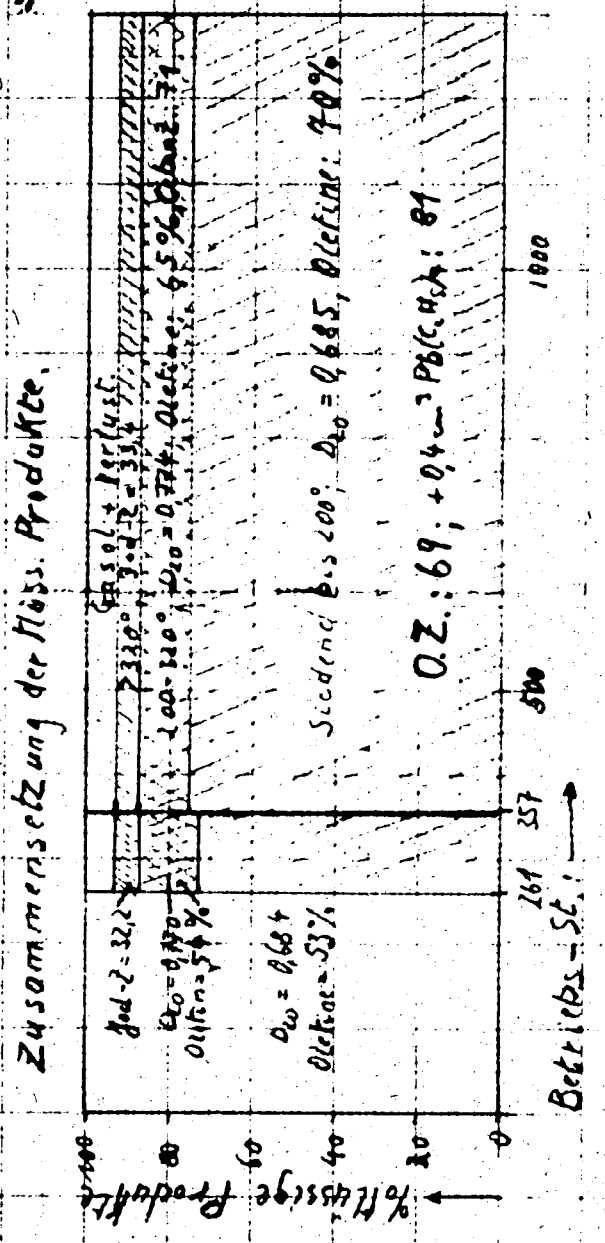
Lehrer: A. M. 39

Blatt I.

6423
 Nr. 693
 823



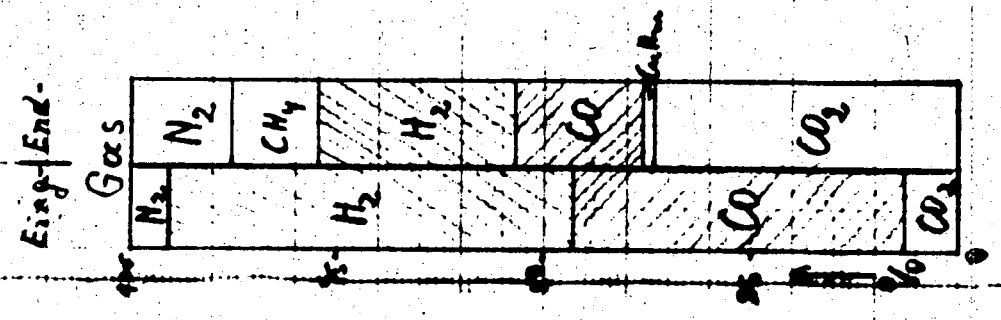
Gasdurchsatz: 550g/h
 Kreislauf: 1:8 bis 1:9
 110-1200/h
 Gesamtsatz auf Nutzgas Kontaktkolumen = 250g Fe
 1000



Versuch Nr. 163

Kontakt: 50 Fe, 50 Ca. 15 min = 1080g; 16 Rohr
 23 Fe = 24g Fe

Gas: Wassergas, Wasserdampf 1:8-1:9.



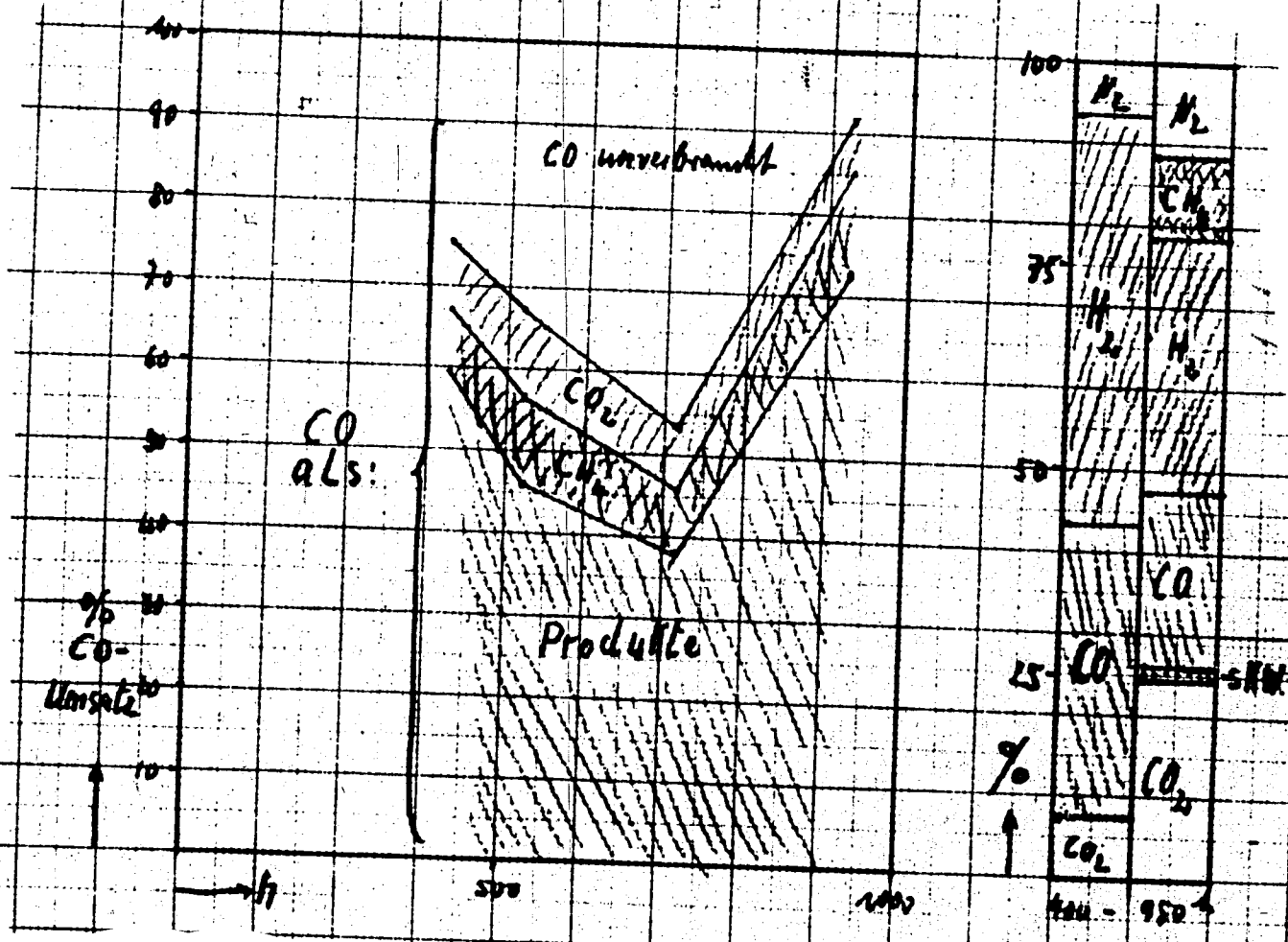
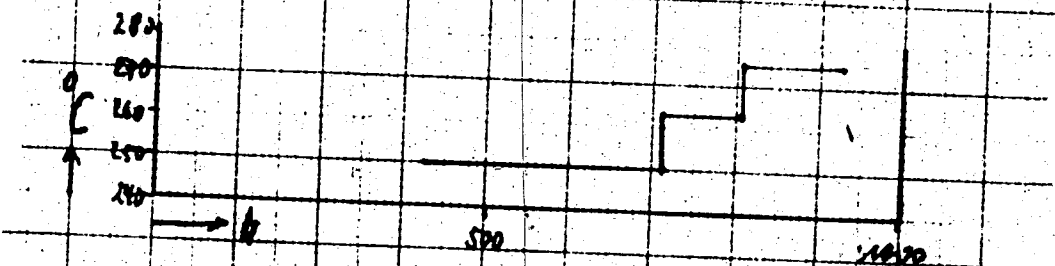
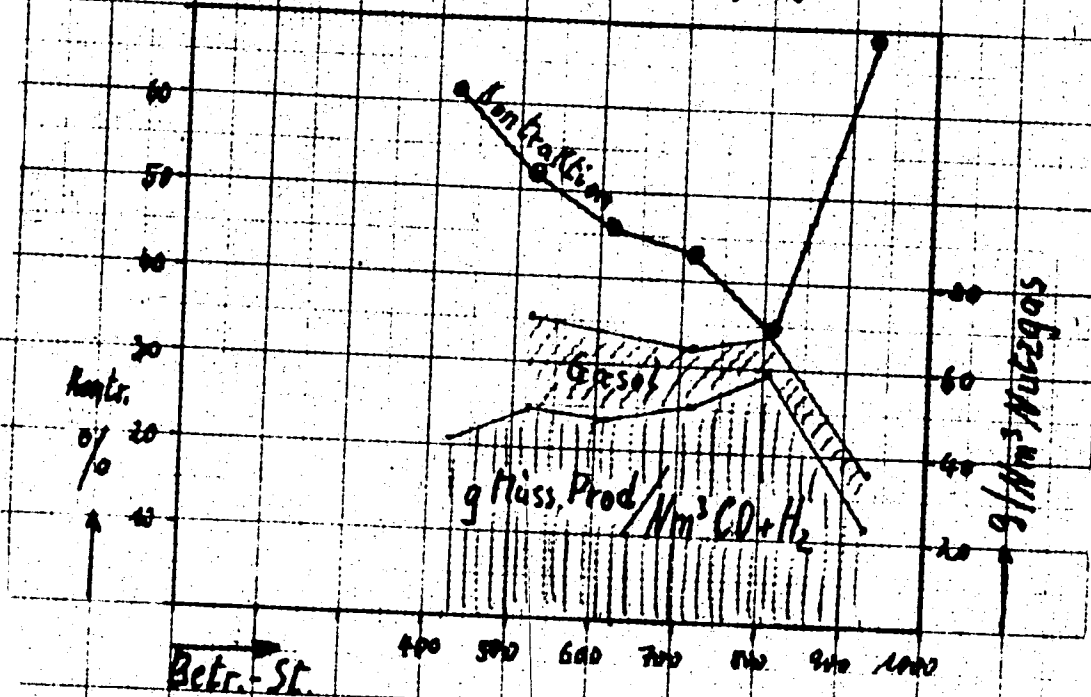
Handwritten signature: 4.11.39

Blatt III

Versuch 194. Kontakt: 50Fe, 50Ca. Wassergas. 10atü
Einfacher Durchgang.

Nr. 694

6924

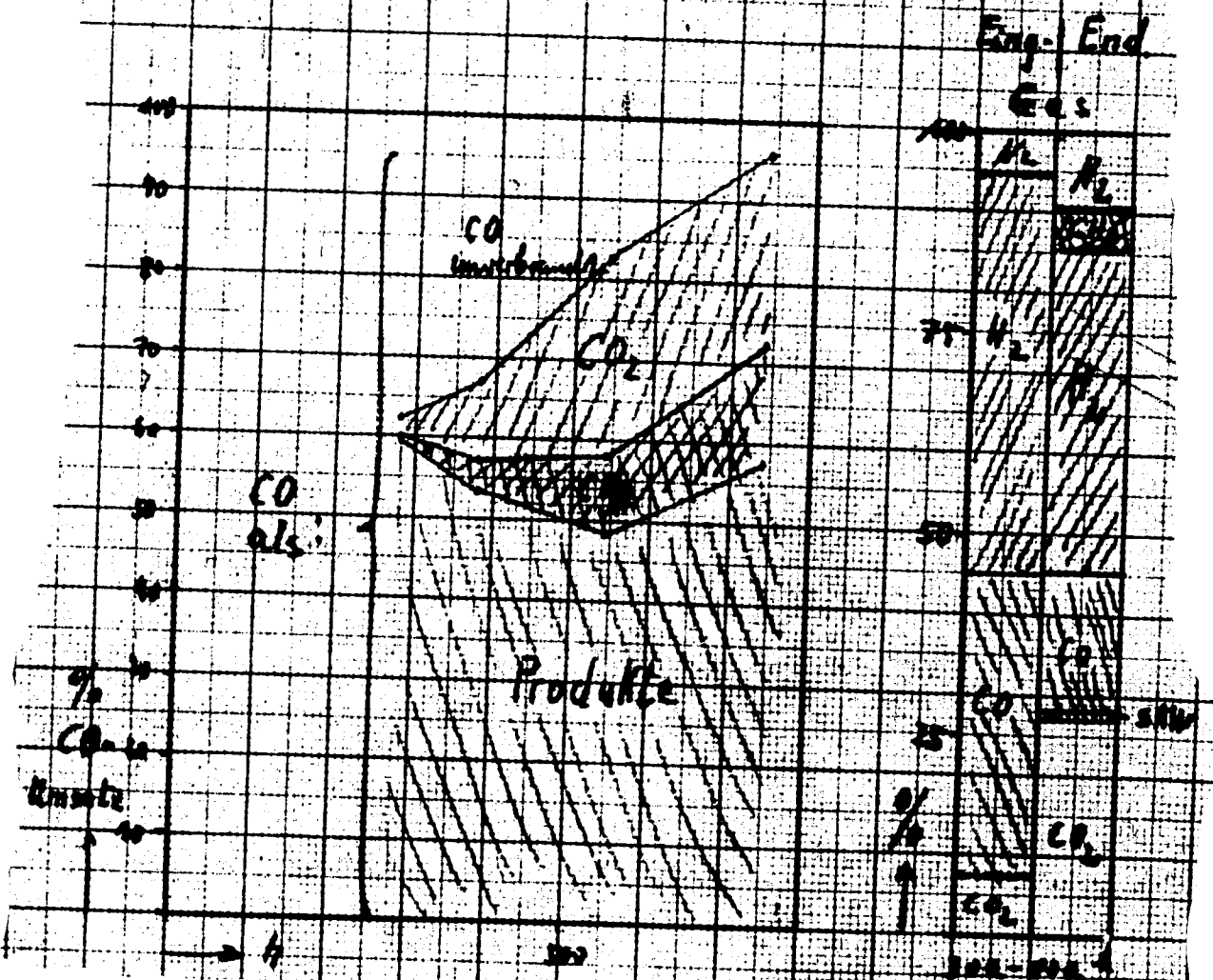
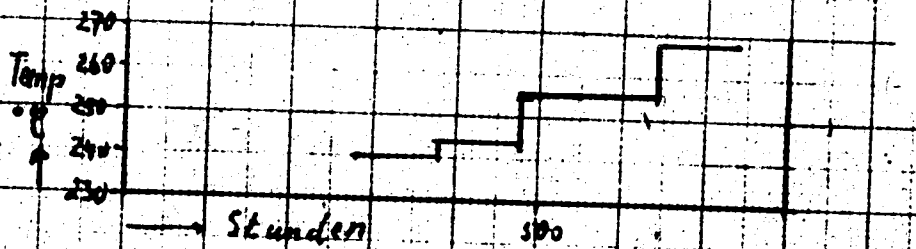
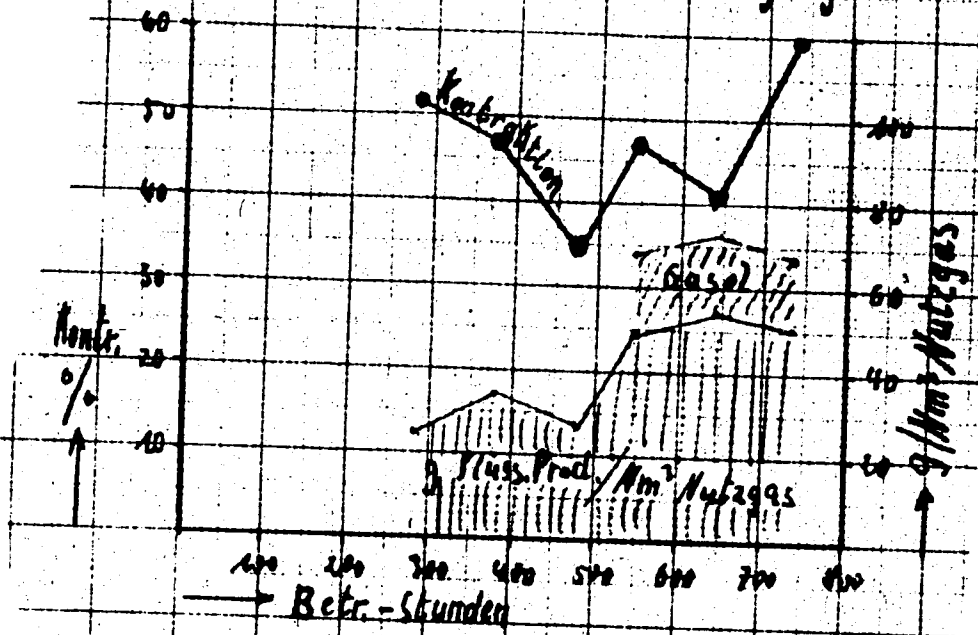


Handwritten signature or date: Handwritten 1.11.39

Blatt IV

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

6925



Handwritten signature or initials at the bottom right corner.