

556

3439 - 30/5.01 - 27

RESEARCH SUGGESTIONS —

SYNTHESIS (GENERAL)

E. 14

*Industriemittel-Fabrik
Erdmann & Sohn*

Oberhausen-Wolten, den 4. Mai 1939.
RB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Lochmann.

Auf Veranlassung von Hagemann hat Velde versucht, aus dem Paraffin der Grossanlage, insbesondere aus dem Mitteldruck-Paraffin, Anteile, welche über 120° , günstigstenfalls bei 130° schmelzen, abzutrennen. Derartige Anteile waren jedoch nicht enthalten. Es soll nun untersucht werden, ob in unseren Paraffinen aus den Mitteldruck-Versuchen mit hoher Paraffinausbeute derartige hochschmelzende Anteile enthalten sind.

Zu diesem Zweck wären die Destillationsrückstände über 320° , bzw. über ca. 400° , mit Benzol zu extrahieren und fortlaufend der Schmelzpunkt des Extraktionsrückstandes zu bestimmen, selbstverständlich nach sorgfältiger Entfernung des Benzols.

Ddr.: Ldf,
Hl.

Roe

Reaktion in Alkoholverbrennung
Oberhausen, 24. April 1939

Oberhausen-Kolten, den 24. April 1939.
NB Abt. HVA Hoe/Op.

Herrn Dr. L o c h m a n n . .

Betr.: Klopfestigkeit synthetischer Produkte.

Mittels der neuen Oxo-Synthese sind uns Stoffe zugänglich geworden, deren Klopfestigkeit noch nicht näher bekannt ist. Im Hinblick auf die Verwendung dieser Stoffe wäre diese Kenntnis jedoch sehr erwünscht. Ich bitte daher von allen geeigneten Reaktionsprodukten der Oxo-Synthese, welche bis 200° sieden, präparativ geeignete Proben herzustellen und von diesen die Oktanzahl bzw. den Blendwert feststellen zu lassen.

Insbesondere kommen hier in Frage die reinen Aldehyde, Diäthylketon, die leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische bzw. Alkohol-Benzin-Gemische.

Von besonderem Interesse ist es, welche Oktanzahl aus dem bis zu 200° siedenden Gesamt-Primär-Produkten erhalten werden kann, wenn man so viel der niedrig siedenden Olefine vorher abtrennt und in Alkohole überführt, dass nach dem Zusammenmischen mit dem höher siedenden Primär-Rest alles noch unter 200° siedet. Der gleiche Versuch wäre auch mit A.-K.-Benzin zu machen. Man würde also folgendermassen verfahren:

Gesamt-Primär-Produkt aus der Normaldruck-Synthese wird bis 200° siedend zusammengestellt. Davon wird ein leicht siedender Anteil bis zu einem solchen Siedepunkt abgetrennt, dass die daraus entstehenden Alkohole noch nicht über 200° sieden. Die Alkohol-Synthese wird dann durchgeführt. Anschließend wird der Primär-Rest mit dem alkoholisierten Anteil vermischt und von dem Gemisch die Klopfestigkeit ermittelt.

Ddr.: Ldf,

HI

Roe

A ab. Incubeloffe

Reichsanzeiger-Abteilung
Hochschule für Technik

Oberhausen-Holten, den 15. Oktober 1938.
RM Abt. NVA Roc/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Kontinuierliche Reduktion.

Ich bitte, sobald unsere Werkstatt Gelegenheit dazu hat, den bereits vor einiger Zeit besprochenen Umbau der kontinuierlichen Reduktion vorzubereiten.

Auf der Austrittsseite des Wasserstoffs soll das Spaltsieb ersetzt werden durch Jalousie-Eleche. Diese würden aus waagrecht übereinander angeordneten schmalen Elechen bestehen mit etwa 10 - 20 mm Abstand und so steil aufgerichtet sein, dass Austreten der Masse in die Gasaustrittskammer nicht erfolgt.

gez. Roelen.

*Reichswissenschaftsministerium
Erdmannstr. 27-29*

Oberhausen-Kolten, den 5. August 1938.
RB Abt. BVA Roe/Op.

(56)

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Druckversuche.

Ich möchte darauf hinweisen, dass die Hauptaufgabe auf dem Gebiete der Druckversuche für uns in den nächsten Wochen zunächst noch ausschliesslich in der Beschaffung der Geräte und in dem Ingangsetzen möglichst vieler Öfen liegt, da erfahrungsgemäss hiermit die meiste Zeit verloren geht. Ich bitte daher, während meiner Abwesenheit vor allem das Beibringen der besprochenen und noch nicht vorhandenen Geräteteile voran zu treiben.

Im übrigen können die begonnenen Versuche fortgesetzt werden. In dem Ofen mit dem weiten Stahlcylinder müssen die beiden anderen Gaspaare: Äthylen + Kohlenoxyd, Äthylen + Wasserstoff auf die Temperatur des Reaktionsbeginns hin untersucht werden.

Diese Versuche sind durch Gas-Analyse und hinsichtlich der Menge der Produktion wie üblich zu befolgen. Zu Ihren wichtigsten Aufgaben gehört es jedoch zunächst nicht, die flüssigen Produkte aufzuarbeiten. Dies werden wir gemeinsam mit den übrigen Abteilungen (Lochmann, Büchner) nach Beendigung der Urlaubszeit bearbeiten.

Wichtig ist auch, dass der Raum, in welchem der Prüfmotor steht, unverzüglich nach dem Freiwerden für unsere Versuche nach einem vorher festzulegendem Plan eingerichtet wird.

Roe

563

Oberhausen-Kolten, den 17. Oktober 1938.
RB Abt. DVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Beiz.: Herstellung niedrigsiedender Olefine.

Ich bitte, die bereits besprochenen Versuche über die Herstellung niedermolekularer Olefine beschleunigt in Gang zu bringen.

Der Grundgedanke dieser Versuche ist folgender:

Man muss mit der Temperatur so hoch hinaufgehen, dass für die Bildung größerer Moleküle und längerer Ketten keine günstigen Bedingungen mehr vorhanden sind. Der durch die hohe Temperatur auftretenden Neigung zur Methanbildung muss gleichseitig

- 1.) durch entsprechende Steigerung des Druckes entgegengewirkt werden sowie
- 2.) durch Anwendung von Katalysatoren mit genügend geringer Dichte an aktivem Metall. ^{CO}

Beispiel: Synthesegas mit Kobalt zu H_2 wie 1 : 2; 300 bis 450° ; Drücke bis zu 1000 atü; Kobalt, Thorium, Magnesium auf gereinigter Kieselgur mit sehr geringer Kobaltdichte.

Wahrscheinlich muss man bei diesen Versuchen auch mit relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten.

Es ist möglich, dass diese Versuche mit Eisenkatalysatoren anstelle von Kobalt besonders befriedigende Ergebnisse geben.

Erwünscht wären hohe Ausbeuten an Olefinen von C_2 bis z.B. C_5 .

gezeichnet: Roelen.

Ddr. Hl.

*Reichsanzeiger-Verlagsanstalt
Frankfurt am Main*

(563)

Oberhausen-Kolten, den 15. Oktober 1938.
RB Abt. EVA Eoa/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Bez.: Herstellung von Klopfesten Produkten.

Bekanntlich soll die Aromatisierung gewisser Fraktionen unserer synthetischen Öle benutzt werden, um hochklopfeste Produkte daraus herzustellen.

Vorteilhafter wäre es, wenn man hierzu nicht auf eine vorherige scharfe Abtrennung bestimmter Fraktionen angewiesen wäre. Nach den sehr günstigen Ergebnissen, die wir mit der Spaltung des Hartparaffins erzielt haben, wäre es von besonderem Interesse, das Verhalten der weniger klopfesten Benzinanteile unter diesen Bedingungen kennenzulernen.

Ich schlage daher vor, in dem liegenden Autoklaven eine Fraktion unseres normalen Benzins, welche wegen ihrer geringen Klopfestigkeit als minderwertig zu betrachten ist, einzufüllen. Hierzu käme beispielsweise eine Fraktion von 140 bis 200° oder 220° in Frage, oder aber auch in einem anderen Versuch normales Dieselöl. Diese Öle wären in Gegenwart von Kohlenoxyd und von unserem Katalysator auf sehr hohe Temperaturen, bei entsprechend hohen Drücken, zu bringen.

Durch besondere Versuche wäre festzustellen, ob der Ersatz des Kohlenoxyds durch andere Gase, Gasmischungen oder durch inertes Gas wie z.B. Stickstoff, Vor- oder Nachteile bringt.

gez. Roelen.

Ddr.: Hl,
Jacob.

*Reichsanzeiger
Verkaufsstelle*

(53)

Oberhausen-Holten, den 18. November 1936.
RB Abt. BYA Roa/Op.

Herrn Dr. Landgraf. ✓

Betr.: Kreislaufversuche.

Bei unseren Versuchen mit Gasen unter höheren Drücken haben wir bisher immer nur mit einfachem Durchgang gearbeitet, ohne Rücksicht darauf, wie weit etwa die Endgase umgesetzt worden waren. Für den praktischen Betrieb ist es in den meisten Fällen von Wichtigkeit zu wissen, ob man nicht vorteilhafter die Gase im Kreislauf führt. Hierfür besitzen wir bis jetzt noch keine Einrichtung.

Ich bitte daher die Beschaffung einer Umlaufpumpe vorzubereiten, mittels welcher es möglich ist, Gase unter hohen Drücken umzuwälzen. Es müsste sich also um einen einstufigen Kompressor handeln mit möglichst nicht zu grosser Fördermenge, mit z.B. maximal 1 obm in der Stunde, verwendbar bei Drücken bis zu 500 bis 1000 atü.

Hiermit wäre zunächst zu prüfen, welchen Einfluss ein Kreislauf auf die Umsetzung von Äthylen mit Wassergas hat. Es ist denkbar, dass durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit die Ausbeute an primärem Aldehyd gesteigert werden kann.

Ebenso wäre zu prüfen, welche Vorteile es hat, wenn man das Wassergas bei der kontinuierlichen Kondensation mit Dieselöl oder anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen im Kreislauf führt. Sicherlich wird man auf diese Weise eine bessere Ausnutzung des Wassergases erreichen, wobei man auch in diesem Falle wieder durch den Vorteil der hohen Strömungsgeschwindigkeit unerwünschte Folgereaktionen unterdrücken kann.

Ddr.: Hl.

Roa

*Rheinische Aktienmaschinellfabrik
Oberhausen-Kattow*

17. 12. 38
Oberhausen-Kattow, den 12. Dezember 1938.
RB Abt. BYA Ros/Op.


Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Synthese bei hohem Druck.

Die Beobachtungen über den Syntheseverlauf bei 500 atü lassen darauf schliessen, dass sich die Katalysatormasse stark mit Reaktionsprodukten belädt. Ich bitte die Richtigkeit dieser Vermutung durch Untersuchung der gebrauchten Katalysatormassen zu prüfen (Extraktion, Verbrennung usw.)

Die Versuche müssen fortgesetzt werden mit verdünnten Katalysatoren.

Ddr.: Hl.



(57)

Oberhausen-Költen, den 11. Januar 1939.
RB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Herstellung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe.

Die Versuche in Ludwigshafen haben gezeigt, dass es möglich ist, mit einem hundertfachen Kreislauf, gesamt Reaktionswärme innerhalb eines geringen Temperaturgefälles auszutragen, ohne dass andere temperaturregelnde Hilfsmittel benutzt werden. Da wir nun seit längerem erstreben, niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe in erheblich grösserer Ausbeute als bisher herzustellen, so sollten wir versuchen, die dafür erforderliche besonders genaue Temperatureinhaltung zu erreichen dadurch, dass man den Kontakt

1.) wie bisher in einem an sich schon wärmeregelnden Röhrenofen einlegt und

2.) hierdurch einen ca. hundertfachen Kreislauf schickt.

Die gleichzeitige Anwendung dieser temperaturregelnden Massnahmen sollten es ermöglichen, mit der Reaktionstemperatur bis an die obere Grenze zu gehen, ohne zu starke Methanbildung zu erhalten.

Gleichzeitig sollte man die Schichtlänge möglichst kurz halten, um die gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst schnell herauszutragen.

Im Laborversuch würde die Einhaltung dieser Bedingungen zunächst keine Schwierigkeiten bereiten.

Beispiel: Sechzehn-Rohröfen,
10 cm Schichthöhe,
10 Ltr. Frischgas pro Stunde,
300 Ltr. Kreislauf pro Stunde,
10 - 15 atü,
normaler Co-ThO₂-MgO-Kator,
maximale Temperatur unterhalb der Methanbildung.

Ähnliche Versuchsbedingungen müssten anschliessend mit verdünnten Co-Katalysatoren und höheren Schichten als 10 cm versucht werden.

Ddr.: Hl.

Durchschrift

Roe

568

Oberhausen-Kolten, den 11. Januar 1939.
RB Abt. NVA Ros/Op.

Herrn Dr. Heckel,
Herrn Dr. Landgraf,

is besonders.

Betr.: Paraffinherstellung.

Als paraffinbildende Reaktionsbedingungen haben wir bisher erkannt:

- 1.) relativ niedrige Temperatur,
- 2.) hohe Kohlenoxyd-Konzentration,
- 3.) hohe Aufenthaltsdauer, bewirkt durch
 - a) geringe Strömungsgeschwindigkeit,
 - b) relativ hohen Druck,
- 4.) andere Träger als Kieselgur 120, z.B. gereinigte Kieselgur oder Asbest.

Wir haben bisher keineswegs alle diese Bedingungen systematisch verwirklicht, insbesondere nicht diejeniger der Katalysator-Zusammensetzung. Untersucht wurde einerseits das Mischungsverhältnis Kobalt zu Kieselgur wie 1 : 1 und mehr sowie Mischungen ohne Kieselgur. Die Kurvenmässigen Aufzeichnungen der Kobaltdichten zeigt aber gerade in der dazwischen liegenden Lücke einen charakteristischen Verlauf.

Ich schlage daher vor, Mischungen mit einem Kobalt-Kieselgur-Verhältnis zwischen 1 : 0 und 1:1 zu prüfen.

In unserer gemeinsamen Besprechung hierüber wurden folgende Versuche verabredet:

- 1.) Co 15 ThO₂ + x ger.Kgr. mit Co-Dichte 200, 10 atü,
6 Ltr. Sy-Gas/Std. 70 cm,
- 2.) wie 1, jedoch Co-Dichte 300,
- 3.) wie 2, jedoch Wassergas,
- 4.) Co 15 ThO₂ + x Asbest, mit Co-Dichte 300, Sy-Gas,
- 5.) wie 4, jedoch nach dem Auswaschen mit Pottasche imprägniert,
1 - 2% K₂O/100 Co,
- 6.) wie 2, jedoch mehr als 10 atü, beginnend bei 20 atü.

Reibungen in Schmierölen
Ergebnisse

Oberhausen-Holten, den 11. Februar 1939
RD Abt. IVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Schmierölverbesserung.

Wir sollten versuchen, ein durch Anlagerung von Wasser-
gas nachbehandeltes Schmieröl vollständig zu reduzieren, d.h.
also, auch die Alkoholgruppe zur-Metanylgruppe zu hydrieren.

Es ist denkbar, dass es sich doch als untunlich er-
weist, sauerstoffhaltige Gruppen im Schmieröl zu belassen.
Für diesen Fall würde unsere Reaktion dennoch unter Umständen
mit Vorteilen zur Verbesserung des Schmieröls angewendet ver-
den können, da man ja entgegen der normalen Hydrierung die
Olefinbindung nicht nur mit Wasserstoff versetzt, sondern
an der einen Seite in eine Verzweigung überführt.

Ddr.: Lohm,
BU

Roe

Dr. L. Landgraf

Gleichen-Holten, den 17. Februar 1939.
RE Alt. FVA Noe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Beiz- Hochdruck-Synthese.

Unsere Syntheseveruche bei sehr hohen Drücken haben ergeben, dass mit unseren üblichen Katalysatoren eine so starke Karbonylbildung eintritt, dass die normale Synthesewirkung fast oder ganz ausbleibt.

Ich schlage daher vor, nunmehr den Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei sehr hohen Drücken (500 atü und mehr) mit solchen Katalysatoren zu versuchen, welche keine Metalle der Eisen-Gruppe enthalten, also nicht zur Karbonylbildung befähigt sind. Als geeignetes ~~Katalysator~~ Metall käme zunächst Platin in Frage.

Ich bitte daher ~~Versuche~~ Versuche in Gang zu bringen mit Synthesegas bei beispielsweise 500 atü und Platinasbest oder Platin in einer anderen aktiven Form als Katalysator.

Ddr.: Hl,
Bü.

~~_____~~
Aufträge Laufzeit
Vermehrte Paraffinbildung.

Für die Durchführung der Synthese mit vermehrter Paraffinbildung sind noch folgende Möglichkeiten denkbar:

- 1.) Die Anwendung kobaltreicher Katalysatoren bei höheren Drücken als 20 atü.
- 2.) Die Herstellung kobaltreicher Katalysatoren auf der besten japanischen Kieselgur.
- 3.) Die Verrieselung des Katalysators mit den niedriger siedenden Anteilen unter Rückführung derselben, entsprechend der Lurgi-Anmeldung.
- 4.) Die Durchführung in flüssiger Phase
 - a) Durchblasen des Gases durch eine Schicht des aufgeschlämmten Katalysators, mit wenig oder gar keinem Träger im Katalysator bei mittleren oder höheren Drücken;
 - b) Durchführung in dem bestellten 10 Liter - Rührautoklaven bei höheren Drücken von beispielsweise 100 atü oder mehr, insbesondere mit trägerlosem Katalysator.
- 5.) Durchführung der Synthese bei hohen Drücken unter Anwendung neuartiger Katalysatoren; diese dürften keine karbonylbildenden Metalle enthalten:
 - a) Rutheniumenthaltende und rutheniumähnliche Metalle;
 - b) Platin, Osmium; - Uran, Chrom;
 - c) andere Metalle, welche so edel sind, dass sie unter den Bedingungen der Synthese nicht oxydiert werden wie z.B. Mangan; Überwachung der Herstellung als Fällungs-Katalysatoren durch Prüfen der Reduzierbarkeit;
Beispiel: Mangan-Thorium-Karbonate mit oder ohne Kieselgur, optimal reduziert bei 100 bis 500 atü.
 - d) Zusatz ganz geringer Mengen der Metalle der Eisengruppe. z.B. 1 % Kobalt;

c.) Sinter-Analysatoren, auch mit Metallen der Eisengruppe.

Dar.: Ni,
Ldr.

Kell

He, Br, H, Pae

- He: 1) Hochwertige gewaschene Katalysatoren,
z. B. 300 G 3
2) besonders hohe Th. schalte,
100 G Co - 48 Pt - 100 G Fe
gegenüber früher: optimal reduziert.

Br: Auswertung von zwei He-Katalysatoren
zwecks Herstellung d. Red. Temp.

BR 13. 3. 39

Ma

Ma, He, H, Kell, Pae

- 1) Ni-reiche Katalysatoren (Ni Dichte 300), bei hohen
Temp. u. niedrigen Drücken
- 2) Wie Katalysator - d. 2. Stufe bei Pd Sy mit Co?
- 3) Weiterführung von Ni-Druck u. Cd-reiche Gasen!!

*Patentamt
Berlin*

Oberhausen-Holten, den 24. März 1939.
RB Alt. EVA Roe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Schmieröl.

Ich bitte erneut zu versuchen, ein synthetisches Schmieröl erschöpfend zu methylieren. Im Gegensatz zu unseren früheren Versuchen soll jedoch nunmehr die Schlusshydrierung unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, bei welchen auch in anderen Gemischen der Alkoholsauerstoff entfernt wird.

Ddr.: Lchm,
Hl.

Rubikungen. Vorkampfbuch
Ergebnisse 1939

Obernhausen-Holten, den 22. Juli 1939.
RB Abt. BVA Koe/Op.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Vermehrte Paraffinerzeugung.

Von den Grossanlagen wird behauptet (Rheinpreussen), dass eine in regelmässigen Zwischenräumen durchgeführte Extraktion nicht nur die Lebensdauer verlängert, sondern auch die Paraffinausbeute erhöht. Martin schlägt daher vor zu versuchen, ob nicht durch eine regelmässige Extraktion auch bei der Mitteldrucksynthese noch eine Erhöhung der Paraffinausbeute erreicht werden kann.

Man könnte natürlich die Arbeitsweise auch so ausführen, dass man nicht von Zeit zu Zeit extrahiert, sondern dass man die Kasse laufend mit einer geeigneten Ölfraction berieselt.

Es wäre festzustellen:

- 1.) Einfluss auf den Umsatz,
- 2.) Einfluss auf den Mengenanteil über 320° ,
- 3.) Einfluss auf den Mengenanteil über 460° .

Rae

Ddr.: Hl.

Reaktionen, Kerosin, etc.

Oberhausen-Holten, den 20. Juli 1939.
RB Abt. BFA Ros/Op.

Herrn Dr. Landgraf. ✓

Betr.: Alkoholherstellung aus Spaltbenzin.

Wie bereits mündlich besprochen, wollen wir für die Bemusterung an Byck-Gulden und an Henkel Spaltbenzin aus der Schmierblanlage wie folgt aufarbeiten:

Das mit etwa 70% Olefinen von der Schmierblanlage gelieferte Spaltbenzin wird durch Destillation zerlegt. Es werden abgenommen die Fraktionen bis 150° sowie 150 - 200°. Oberhalb von 200° wird das Destillat in 15°-Fraktionen aufgefungen.

Die erste Fraktion bis 150° wird alkoholisiert. Hier-von wird ca. 1 Liter unverändert an Byck-Gulden geschickt.

Eine zweite Probe der alkoholisierten Fraktion bis 150° wird mit der anteilmässigen Menge der olefinischen Benzinfraction 150 - 200° versetzt. Von diesem Gemisch wird ebenfalls ein Liter an Byck-Gulden geschickt.

Die 15°-Fraktionen oberhalb von 200° werden einzeln alkoholisiert. Es ist vorgesehen, dass aus diesen Reaktionsprodukten die Neutralble durch Destillation zu entfernen, um auf diese Weise hochkonzentrierte Alkohole zu erhalten, von welchen wir Proben an Henkel schicken werden.

Ddr.: BÜ.

Rechenzettel
Chemisches Labor

Oberh.-Hofen, den 14. August 1939.
RS Abt. SVA Hoe/Hda.-

Herrn Dr. Beckel,
" Landgraf.

Betr.: Eisenkatalysatoren.

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

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

R
MD

Oberh.-Wolten, den 21. August 1939
RD 1bt. IV Hoe/Hdm.-

Arbeitsprogramm

für den Monat August und September 1939.

Allgemein sind die bereits in Auftrag gegebenen Arbeiten fortzuführen oder in Angriff zu nehmen, insbesondere soweit darüber schriftliche Erläuterungen vorliegen.

Im einzelnen wäre folgendes zu bearbeiten:

A) Heckel.

- 1.) Weitere Verbesserung der Eisenkatalysatoren entsprechend unserer letzten Vereinbarung; ferner unter Verwendung der neuen Gesichtspunkte, welche durch die Lurgi-Vorschriften aufgetaucht sind.
- 2.) Ermittlungen der optimalen Mischung für die kobaltreichen Katalysatoren, sowie ferner ~~zur~~ die Herstellung kobaltreicher Katalysatoren zur vermehrten Bildung von vorwiegend Pettsäure- und Paraffin.
- 3.) Fortführung der Versuche über die Trockenregeneration insbesondere bei schwefelhaltigen Katalysatoren sowie nach vorhergegangener Inaktivierung. Besonders erwünscht wären Beiträge über die tatsächlich in ausgebrauchten Katalysatoren enthaltenen Mengen von elementarem Kohlenstoff nach verschiedenen Betriebsbedingungen.
- 4.) Untersuchungen über die Kornfestigkeit
 - a) analytische Erfassung der verwendeten Mieselguren,
 - b) Aufklärung der Ursache der Kornverschlechterung seit Juli dieses Jahres,
 - c) Versuche, die Kornbeschaffenheit über das heute bereits erreichte Mass hinaus zu verbessern (siehe Niederschrift).
- 5.) Durchführung der Mass-Synthese gemeinsam mit Landgraf entsprechend dem vor einiger Zeit niedergelegten ausführlichen Program.

Durchschrift

- 6.) Gibt es bei individueller Katalysatorprüfung, also nicht gleichmäßig bei 105°, doch eine optimale Reduktionstemperatur (Behauptung von Fr. Klein?).
- 7.) Anwendung von nicht sauren Katalysatoren bei Eisen-Kalzium-Katalysatoren (Alcalerden, Holzkohle, Pulver, amerikanisches Aluminiumoxyd).
- 8.) Esterbildung durch Reduzieren mittels Kupfer, sowie unter Druck, bzw. in Vakuum.
- 9.) Verarbeiten von Hartparaffinen durch Chlorieren, Überführung in Alkohole mittels Lauge, Überführung in Ester mittels Reduzierung usw., Prüfung der Reaktionsprodukte auf ihre Brauchbarkeit als Antikristallisationsmittel für Hartparaffin.

B) Buchner.

- 1.) Mitarbeit bei den Arbeiten von Heckel, insbesondere über die Dieselsäure.
- 2.) Aufarbeitung der Säure (dringend!).
- 3.) Falls Anforderung eingehend sollte, Verfertigung von Produkten für Byk-Guldenwerke.
- 4.) Fertigstellung der Vollanalyse einer regenerierten Kobaltanalyse.
- 5.) Aufklärung darüber, warum bei der Trockenregeneration der Schwefel zum Teil als Schwefelwasserstoff und zum Teil als organisch gebundener Schwefel entweicht und in welcher Form organisch gebunden.

6) Landgraf.

- 1.) Fortführung der Mitteldruckversuche zur Paraffin-Gewinnung und mit Eisen-Katalysatoren.
- 2.) Halbtechnische Herstellung von Eisen-Katalysatoren.
- 3.) Herstellung von Produkten für Henkel, nämlich
 - a) 1 Liter Fettsäure aus Dieselsöl,
 - b) 1 " höhere Alkohole, beispielsweise aus dem über 200°-siedenden Anteil des Kraköles sowie angereichert,
 - c) die entsprechenden Aldehyde.Vor Absendung Einverständnis Martin einholen.

- 4.) Durchführung der Synthese von Propylaldehyd aus Äthylen und Wassergas im kontinuierlichen Betrieb mit fest angeordnetem Katalysator und strömenden Gasen, wobei die Gase in einem schnellen Kreislauf über eine verhältnismässig kurze Schicht geleitet werden.
- 5.) Alkoholisieren oder Emuern von Kaltpressöl und Prüfung als Antikristallisationsmittel.
- 6.) Aufbau des 100 Liter Rührautoklaven.
- 7.) Aufbau des 6 m Rührapparates zur Durchführung der Nass-Synthese. Die jetzt von Formidsen hergestellte obere Verbindung muss so geändert werden, dass die Verbindung zum Wasserstandsgefäss an der höchsten Stelle abzweigt.
- 8.) Ausbau der halbertechnischen Trockenregeneration zusammen mit Bibus.
- 9.) Beschaffung und Aufbau einer säurefesten Kolonne zusammen mit Bibus.
- 10.) Wiederholung der Versuche über die Verbesserung der Oktanzahl mittels alko-Benzin.

Där.: Hl,
BU,
Ldf.

Gez. Roelen.

W. H. H. H.

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Synthese bei erhöhtem Druck.

Herr Professor Martin wünscht die Durchführung von Synthese-Versuchen bei höheren Drücken als sie bisher bei den Mitteldruck-Versuchen angewendet wurden, und zwar als Naß-Synthese. Es soll festgestellt werden, ob unter diesen Bedingungen höhere Ausbeuten an primär gebildeten Alkoholen erzielt werden können, ohne daß, wie dies bisher immer der Fall war, der Umsatz zu weit zurückgeht.

Die Versuche sollen durchgeführt werden in dem ersten Steigrohr-Ofen, und zwar mit Kobalt- oder Eisenkatalysator und bei Drücken bis zu 150 atü. Ich bitte festzustellen, welche Umänderungen an der vorhandenen Apparatur vorgenommen werden müssen, um einen derartigen Versuch durchführen zu können.

gez. Roelen

Oberhausen-Holten, den 4.9.1941.
Aut. Nr. 106 10.

Herrn Dr. H e e r e
Herrn Dr. C h e r n i
Herrn H a n s i c h .

Ueber olefinische Kohlenwasserstoffe.

I.

Das CO-Gaswasserstoff haben wir flüssige Produkte erhalten, welche, soweit bis jetzt erkennbar, vollständig olefinisch sind. Dabei entspricht der Kator neben Fe 50% Ni und das Analysen noch nennenswerte Mengen H₂, herrührend aus Verunreinigung, z.B. 8-10% H₂.

Durch weitere bereits eingeleitete Versuche soll festgestellt werden, ob hier eine besondere Wirkung des Gaswasserstoffes vorliegt.

Wahrscheinlicher jedoch ist, dass der hohe Olefingehalt herrührt von dem weitgehend zum CO hin verschobenen CO/H₂-Verhältnis. Hiermit tritt die Frage auf nach der Abhängigkeit des Sättigungsgrades von der CO- und von der H₂-Konzentration.

Wir wissen zwar in groben Zügen, dass die Sättigung dem H₂-Gehalt und der Olefinanteil dem CO-Gehalt proportional sind. Aber wir können nicht angeben, bei welchen CO/H₂-Konzentrationen diese Produkte ganz oder nahezu ganz olefinisch werden.

Der eingangs genannte Versuch lässt vermuten, dass dieses Konzentrationsgebiet für Fe-Katoren gar nicht so ungünstig liegt.

Ich schlage daher vor, ein und denselben typischen Fe-Kator mit verschiedenen Gasen zu betreiben und die flüssigen Produkte auf Siedeltemperatur und Sättigung hin zu untersuchen.

Folgende vier Gasarten würden zunächst genügen:

- 1) Synthesegas, CO : H₂ = 1 : 2
- 2) Wassergas, CO : H₂ = 1 : 1
- 3) CO-reiches Gas I, CO : H₂ = 2 : 1
- 4) CO-reiches Gas II, CO : H₂ = 4 : 1

Jede Gasart ist bei ihrer optimalen Temperatur anzuwenden.

Aus den erhaltenen Werten werden wir diejenigen CO/H₂-Konzentrationen extrapolieren können, bei welchen gerade volle Olefinbildung

erreicht wird.

Anschließend wären für derartige Ansätze günstigste Reaktoren zu entwickeln, insbesondere solche, die nicht durch C-Ausscheidung vorzeitig erlahmen. Letzteres könnte aber auch dadurch beseitigt werden, dass man stets eine gewisse Mindestmenge CO_2 im Gas beibehält.

II.

Es ist durchaus denkbar, dass wir auf diesem Wege zu einer Methan-Synthese kommen. Diese wäre gekennzeichnet durch die Anwendung

- 1) von bestimmten CO-H_2 -Konzentrationen,
- 2) von Reaktoren, welche hierfür optimal sind,
- 3) evtl. von Wasserdampf als Bestandteil des Synthesegas-Gemisches,
- 4) evtl. von gewissen Mindestmengen an CO_2 im Synthesegas-Gemisch.

Diese Arbeitsweisen können natürlich wie bekannt gefördert werden durch mehrstufige Synthese, Kreislauf, Zwischenherausnahme usw.

Nachteilig ist das Arbeiten mit CO -reichen Gasen, weil diese technisch nur schwierig zu beschaffen sind, beispielsweise durch Sauerstoffvergasung mit Rückführung der ausgewaschenen Kohlensäure. Man könnte aber auch von Wassergas (H_2 -arm!) ausgehen und dieses in erster Stufe mit vorwiegend H_2 -verbrauchenden Katalysatoren umsetzen.

Rue

Ddr.: H.-

Hg.

Stücklisten der Katalysatoranlage
Chemisches Labor
B. - Anlage.

Oberh.-Holten, den 25. März 1937.
Abt. EVA Roc/Hdm.-

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr. Entparaffinierung.

Im Anschluss an die Besprechung vom Samstag, dem 18.3., bitte ich baldmöglichst festzustellen, wieweit sich bei Temperaturen bis zu 200° ausgebrauchte Katalysatoren in Syntheseeofen mit Wasserstoff entparaffinieren lassen.

Es ist festzustellen, wie sich Kontakte verschiedener Vorgesichte verhalten, welches die Restbelastung an Paraffin in Abhängigkeit von der Dauer der Wasserstoffbehandlung ist, sowie insbesondere wie sich derartige Katalysatoren beim Auflösen in Salpetersäure verhalten.

Roc

*Reaktion im Alltagsbetrieb
Kobalt-Katalysator*

Überhausen-Holteln, den 20. Mai 1937.
RD Abtlg. DVA Roe/3tg.

Herrn Dr. H o c k e l .

Betr.: Hydrationsfähigkeit.

Sie haben mir mitgeteilt, daß bei mindestens 3 Proben von der Kator.-Fabrik (reduzierte Kübelproben) beobachtet worden ist, daß die katalytische Wirksamkeit nach erfolgter Hydrierung schlechter war als vorher, wobei die Hydrierung nach 300 Betriebsstunden erfolgte.

Diese Beobachtung ist für unsere Labor.-Verhältnisse völlig neu. Es ist wohl bereits aus dem Betrieb ähnliches berichtet worden; wir haben aber im Laboratorium bisher derartige Beobachtungen noch nicht gemacht, jedenfalls nicht in so deutlicher Form.

Wir müssen daher schleunigst durch eine Versuchsreihe zu klären versuchen, ob diese besondere Eigenschaft des Katalysators etwa im Laufe des jetzigen Herstellungsganges in der Kator.-Fabrik auftaucht. Zu diesem Zweck schlage ich vor, 4 verschiedene Katalysatoren aus der Kator.-Fabrik zu besorgen derart, daß die einzelnen Proben der Substanz nach untereinander vergleichbar sind:

- 1.) Lösung aus dem Einstellbehälter,
- 2.) gefällter Kuchen vom Phönixfilter,
- 3.) Fertigkorn,
- 4.) reduzierte Kübelprobe.

Diese 4 Katalysatoren müßten beispielsweise alle 100 bis 200 Betriebsstunden hydriert werden.

Ddr.: Hr. Dr. Bahr.

Dr. H. H. H. H.
Chemisches Institut

Oberhausen-Holten, den 30.4.1937.
RB Abtlg. SVA Koe/Stg.

Herrn Dr. H e c k e l .

Retr.: Versuche über Lebensdauer.

Ich habe soeben Herrn Prof. Martin davon Mitteilung gemacht, daß nach Ihren letzten Ergebnissen die Lebensdauer steigt mit dem Kieselgurgehalt und am längsten war mit 250 % Kieselgur, wobei diese Versuche bisher erst über 1000 Betriebsstunden laufen.

Herr Prof. Martin fragte, ob nicht etwa die Gesamt-Lebensdauer bei dem durch den erhöhten Kieselgurzusatz verminderten Kobaltgehalt geringer sei.

Um diese Frage ganz klar beantworten zu können, bitte ich, folgende Versuchsreihe anzusetzen:

Es werden 4 verschiedene Katalysatoren mit je 15 % ThO_2 und 100, 150, 200 bzw. 250 % Kieselgur-120 hergestellt. Diese werden so in die Rohre eingefüllt, daß jede Schicht 27 cm lang ist. Jedes Rohr soll mit 4 l Synthesegas je Stunde betrieben werden.

Reduktion: 350° , 300 l H_2K_2 /Stde. 3/4 Stunde Dauer.

Dieselbe Serie soll unmittelbar nach der Inbetriebnahme des ersten Ofens, um ganz sichere Ergebnisse zu erhalten, genauso noch einmal wiederholt werden.

Im Großbetrieb ist es nach Mitteilung von Herrn Alberts unmöglich, jeden Ofen erst zu hydrieren, wenn es seine besonderen Umsatzverhältnisse erfordern; vielmehr wird in der Synthese-Anlage die Wiederbelebung mittels Wasserstoff schematisch nach einem vorher festgelegten Plan ohne Rücksicht auf Nachlassen oder Nichtnachlassen durchgeführt.

Um unsere Versuchsbedingungen diesen Verhältnissen möglichst anzupassen, sollen hierbei alle Katalysatoren regelmäßig alle 12 Tage mit Wasserstoff wiederbelebt werden. Nach unseren bisherigen Erfahrungen werden die kieselgurreichen Kontakte eine so häufige Wiederbelebung nicht unbedingt erfordern. Man kann daher erwarten, daß sie eine besonders lange Lebensdauer zeigen werden.

Adr.: Hr. Prof. Martin.

Dürchschrift

R

Rechenzins-Abrechnung
(Konten)

Überh.-Holten, den 22. Juli 1937.
Abt. IVA Noe/Kdm.-

B. - A a l a g e .

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr. Paraffin-Beladung.

Ich bitte gelegentlich festzustellen, wie die Paraffinbeladung in Richtung des Gasstromes verläuft (Versuche mit einer längeren Schicht, die Schicht vorher mit Glaswolle unterteilen, die einzelnen Teile anschließend untersuchen).

①

*Forschungsinstitut
Kobalt-Katalyse*

Oberhausen-Nolten, den 11. Nov. 1937.
K2 Abtlg. : V2 Roe/Stg.

Herrn Dr. H e c k e l .

Es ist denkbar, daß wir über die Verteilung des Paraffins im Katalysator durch fraktioniertes Auflösen ausgebrauchter paraffinhaltiger Massen näheren Aufschluß erhalten können. Gelegentlich unserer Löseversuche wurde bekanntlich beobachtet, daß das Auflösen des Kobalts nur wenig, das Lösen des Thoriums dagegen sehr viel Paraffin in Freiheit setzte.

Ich bitte daher, gelegentlich ausgebrauchte paraffinhaltige Thorium- sowie Magnesium- sowie gemischte Katalysatoren fraktioniert zu lösen und die jeweils freiwerdenden Paraffinmengen sowie die in der Kieselgur verbleibenden Rest-Paraffinmengen zu bestimmen. Dabei wird das Kobalt bei den Thoriumkontakten zuerst, bei den Magnesiumkontakten zuletzt und bei den gemischten Katalysatoren in der Zwischenzeit in Lösung gehen. Es ist nun von Interesse zu erfahren, ob immer die Hauptmenge des Paraffins zusammen mit dem Lösen der Katalysatoren in Freiheit gesetzt wird.



*Reaktion des Kohlenoxyds
mit Wasserstoff*

Verhaußen-Wolten, den 11. Dez. 1937.
Kf 1011g. 57: Kce/14g.)

Herrn Dr. Meckel,
" " Fahr,
" " Kummel, je besonders.

Versuche über Synthesegas mit Zusatz.

- 1.) Es hat den Anschein, als ob das einfache Überleiten von reinen Kohlenwasserstoffen (Gasol) den Kator unwirksam mache.
 - a) Auf welche Weise erfolgt diese Schädigung? (Adsorption, Ablag von Polymerprodukten)?
 - b) Vergiften lediglich die Olefine oder auch die paraffinischen Kohlenwasserstoffe?
 - c) Lassen sich auf dem Kator nach der Einwirkung von reinen Kohlenwasserstoffen irgendwelche Produkte nachweisen, sei es durch Extraktion, sei es durch Entfernen in der Hitze bei Hochvakuum? Lassen sich so geschädigte Katoren durch Hydrierung z.B. bei 200° wieder aktivieren?
 - d) Tritt die schädigende Wirkung, auch bei vollständiger Abwesenheit von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd ein?
- 2.) Zur Klärung des Reaktionsmechanismus sollte man alle Einzelreaktionen für sich untersuchen, nämlich:
 - a) $\text{CO} + \text{H}_2$,
 - b) $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{Olefin}$,
" + " + Keton,
" + " + Alkohol,
 - c) $\text{CO} + \text{Olefin}$ (Keton, Alkohol),
 - d) $\text{H}_2 + \text{Olefin}$ (Keton, Alkohol).Von besonderem Interesse wäre zu prüfen, ob etwa Kohlenoxyd mit Alkohol reagiert (Wasserstoffabspaltung, evtl. höhere Temperatur).

ebenso wäre interessant, ob Aceton, als Abbau-
produkt des Kohlenoxyds, mit Wasserstoff unter Bildung von höheren
Kohlenwasserstoffen reagiert (höhere Temperatur, H_2 -
bildender Katalysator).

- 3.) Die große Reaktionsfähigkeit des Äthylens legt es nahe,
Gemische von Synthesegas und Äthylen bei wesentlich höherer
Temperatur als bisher zur Umsetzung zu bringen (200 -
320°). Man müßte feststellen, ob auch unter diesen Bedin-
gungen die Bildung von Methan und Kohlenstoff unter-
drückt werden kann, während gleichzeitig die Reaktions-
geschwindigkeit und die Aufarbeitung erhöht wird.

Von besonderem Interesse wäre auch, das Verhalten von
Äthylen-synthesegasmischungen unter Druck zu beobachten

- 4.) Reagieren die nichtolefinischen Gasol-Kohlenwasserstoffe
auch unter Druck nicht?
- 5.) Wenn es lediglich die Olefinkohlenwasserstoffe sind, welche
während der Synthese zur Reaktion zu bringen sind,
müßte man alle Möglichkeiten überlegen, um sowohl aus dem
Synthesegausgangsgas als auch aus den Bestandteilen des
Restgases möglichst viel Olefine zu machen.

Beispielsweise könnte man einen Teil des Wassergases vor
der Konvertierung abzweigen und auf irgendeine Weise zu
Äthylen, Propylen usw. verarbeiten und diese dann dem an-
deren Teil des Wassergases, welcher durch Konvertierung in
Nutzgas 1 : 2 verwandelt wurde, zusetzen.

Oder man könnte die paraffinischen Kohlenwasserstoffe des
Restgases durch Behydrieren in Olefine verwandeln, sowohl
die Gasolkohlenwasserstoffe als auch die Benzinkohlenwas-
serstoffe. Die paraffinischen Gasolanteile würde man nach
Überleiten des Gasols durch die Synthese als Restgasol
erhalten. Die paraffinischen Benzine fallen bei der
Schmieröl-synthese an.

Die Reduzierung könnte sowohl thermisch als auch katalytisch ausgeführt werden.

Die starke Erhöhung des Olefinzusatzes zum Synthesegas ^{über} zu diejenigen Mengen hinaus, welche die Synthese normal selbst liefert, führt wiederum zu stark olefinischen Primärprodukten (Klopffeste Benzine, Schmieröl, Ausgangsöle usw.).

- 6.) Von der Lurgi wird behauptet, daß die Anwendung eines Kreislaufes kleinere Moleküle der synthetischen Kohlenwasserstoffe liefert. Nach unseren bisherigen Ergebnissen muß aber diese Wirkung beschränkt bleiben auf die Verhinderung der weiteren Kondensation der Olefine. Kohlenwasserstoffe, welche einmal paraffinisch sind, bleiben auch mit Kreislauf unverändert.

Es erhebt sich die Frage, ob dies unter Druck anders ist.

- 7.) Für die Kondensationsreaktionen aus Synthesegas mit Zusätzen bieten Eisenkatalysatoren zwei Vorteile:

- a) sie können bei höherer Temperatur angewendet werden,
- b) sie liefern keine Verdünnung von etwa entstehenden wasserlöslichen Reaktionsprodukten (Ester, Aldehyde) durch das Reaktionswasser. Man müßte daher diese Versuche auch mit Eisenkatalysatoren ausführen.

*Reichsanzeiger
Hochschule*

Oberhausen-Holten, den 19. Nov. 1937.
RE Abtlg. EVA Roe/Stg.

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Wirkung des Ammoniaks.

Herr Eveling teilt mir soeben mit, daß die Zugabe von Ammoniak zum Synthesegas bei den Druckversuchen eindeutig eine Verschlechterung des katalytischen Umsatzes für die Dauer der Zugabe bewirkt hat (0,1 - 0,2 Vol.-% wasserfreies Ammoniakgas).

Es wäre zu untersuchen, ob diese Wirkung des Ammoniaks auch bei druckloser Synthese beobachtet werden kann oder nicht.

Oberl. Rhein-Halten, den 7. Juli 1938.
NB Abt. BVA hof/op.

Herrn Dr. Landgraf,
Dr. Hockel,

je besonders.

Betr.: Wiederbelebung unter Druck.

Es ist bisher keineswegs geklärt, ob die Dauerschädigung der Katalysatoren auf eine Späterung zurückzuführen ist, wie dies vielfach angenommen wird. Nach meiner Meinung können ebenso gut andere Nebenreaktionen als Paraffinablagerungen und dergl. die Ursache sein, z.B. kann ein Teil der als Zwischenverbindung anzunehmenden Carbide unter Kohlenstoffabscheidung zerfallen. Diese Nebenreaktion könnte bereits mit sehr geringen Mengen Kohlenstoff die Dauerschädigung bewirken.

Unsere Versuche, diesen Kohlenstoff durch Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen als Methan auszutragen, hatten keinen genügenden Erfolg, weil bei geringlichem Druck zu hohe Temperaturen angewendet werden mussten.

Es ist nun denkbar, dass man eine genügende Wiederbelebungs-
wirkung mit Wasserstoff erreicht, wenn man ausser der hohen Tempera-
tur auch hohen Druck anwendet. Hierbei müssten theoretisch alle
schädlichen Zustände des Katalysators behoben werden können:

- nämlich* Beladung mit Paraffin,
- Oxydation des Kobalts,
- Beladung des Kobalts mit Schwefel,
- Beladung mit Kohlenstoff.

Ich schlage daher vor, ausgebrauchte Katalysatoren mit schnell-
strömendem Wasserstoff (gegebenenfalls Kreislauf) bei hohen Tempera-
turen (z.B. bis zu 300 bis 400°) und bei hohen Drücken (z.B. 150 atü
oder mehr) wiederzubeleben.



Oberhausen-Molten, den 11. Januar 1939.
BB Abt. BVA Roe/Op.

Herrn Dr. H e o x e l ,
Herrn Dr. L u n d g r a f ,

je besonders.

Betr.: Paraffinherstellung.

Als paraffinbildende Reaktionsbedingungen haben wir bisher erkannt:

- 1.) relativ niedrige Temperatur,
- 2.) hohe Kohlenoxyd-Konzentration,
- 3.) hohe Aufenthaltsdauer, bewirkt durch
 - a) geringe Strömungsgeschwindigkeit,
 - b) relativ hohen Druck.
- 4.) andere Träger als Kieselgur 120, z.B. gereinigte Kieselgur oder Asbest.

Wir haben bisher keineswegs alle diese Bedingungen systematisch verwirklicht, insbesondere nicht diejenige der Katalysator-Zusammensetzung. Untersucht wurde einerseits das Mischungsverhältnis Kobalt zu Kieselgur wie 1 : 1 und mehr sowie Mischungen ohne Kieselgur. Die Kurvenmässigen Aufzeichnungen der Kobaltdichten zeigt aber gerade in der dazwischen liegenden Lücke einen charakteristischen Verlauf.

Ich schlage daher vor, Mischungen mit einem Kobalt-Kieselgur-Verhältnis zwischen 1 : 0 und 1:1 zu prüfen.

In unserer gemeinsamen Besprechung hierüber wurden folgende Versuche verabredet:

- 1.) Co 15 ThO₂ + x ger.Kgr. mit Co-Dichte 200, 10 atü,
6 Ltr. Sy-Gas/Std. 70 cm,
- 2.) wie 1, jedoch Co-Dichte 300,
- 3.) wie 2, jedoch Wassergas,
- 4.) Co 15 ThO₂ + x Asbest, mit Co-Dichte 300, Sy-Gas,
- 5.) wie 4, jedoch nach dem Auswaschen mit Pottasche imprägniert,
1 - 2% K₂O/100 Co,
- 6.) wie 2, jedoch mehr als 10 atü, beginnend bei 20 atü.

Anschliessend müsste die optimale Mischung dieser sechs Fülle
bei verschiedenen Durchsätzen,
" Temperaturen und
" Co H₂ - Verhältnissen
untersucht werden.



Reaktion im Kohlenwasserstoff
Ergebnisse

Oberhausen-Holten, den 27. Oktober 1938.
RB Abt. BVA HL/Op.

Herrn Dr. Roelen.

Roelen

Betr.: Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die Versuche zur ^{Trocken-}Regeneration haben gezeigt, dass der im Kobaltkontakt bei der Synthese oder nach Kohlenoxydbehandlung abgeschiedene Kohlenstoff durch Einwirkung von Wasserstoff als Methan entfernt werden kann. Da die Reaktion zum Teil schon verhältnismässig früh anfängt (bei Temperaturen um 200°), muss entweder der vorhandene Kohlenstoff sehr reaktionsfähig sein, oder die Gegenwart des Kobaltkontakts katalysiert die Reaktion sehr günstig, oder beide Umstände wirken zusammen.

Die Reaktion könnte unter Umständen dazu dienen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe herzustellen. Bei der analogen Einwirkung von Methan (vielleicht unter Druck) wäre Äthylen zu erwarten. Da Methan erfahrungsgemäss schwer zur Reaktion zu bringen ist, wäre die Einwirkung von Gasol mit den längeren und besser reaktionsfähigen Ketten wahrscheinlich leichter zu erzielen.

Sollte sich die Trockenregeneration in grösserem Masse durchsetzen können, so wäre sie auf diese Weise vielleicht mit der gleichzeitigen Gewinnung von Olefinen zu verbinden.

Holten

H. Schmidt ✓
Herrn Professor ~~M~~-~~a~~-~~r~~-~~t~~ ~~i~~ ~~n~~.

Betr.: Eisen-Katalysator.

Wie bereits berichtet, hat sich von den zahlreichen untersuchten Eisen-Katoren ein Gemisch aus Eisen und Calciumoxyd bei der drucklosen Synthese am geeignetsten erwiesen. Ein derartiger Katalysator ist beispielsweise jetzt bereits 800 Stunden lang ohne Temperaturerhöhung und ohne Leistungsabfall in Betrieb.

Es wurde festgestellt, dass die Katalysatoren aus Eisen-Kalk-Katalysator noch nicht quantitativ umgesetzt werden können.
In einer anderen Versuchsreihe haben wir die Umsetzung an einem Eisen-Kalk-Katalysator quantitativ verfolgt. Die Einzelheiten sind aus der beiliegenden Zahlentafel zu entnehmen. Aus ihr geht hervor, dass die Verflüssigung unter Berücksichtigung der Kohlensäurebildung als recht gut zu bezeichnen ist.

Besonders hingewiesen sei darauf, dass das Endgas, welches durch einstufiges Arbeiten über diesen Eisen-Katalysator erhalten wurde, Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 enthält. Betreibt man mit einem derartigen Gas einen Kobalt-Katalysator, so erhält man vorwiegend leichte Kohlenwasserstoffe, wie andere Versuchsreihen, welche wir z.Zt. im Gang haben, zeigen. Man könnte also daran denken, die Synthese zweistufig derart zu fahren, dass in der ersten Stufe ein Eisen-Katalysator und in der zweiten Stufe ein Kobalt-Katalysator verwendet wird.

Ein eingehenderer Bericht folgt.
Ddr.: ~~H.~~ *folgendes:*

596

CO - Bilanz:
 Gasegasverbrauch mit F. 4.1 (90 Fe + 10 CO); Gas zu Luft + Gas 1. 2. 39

gemittelt Luft: 31%

N₂ - Konzentration: 22.3%

	A. g	F. g	(22.3) L E. g	Diff.
CO ₂	57%	28.1%	2.9	+ 14.2
H ₂ O	0.0	2.1	1.6	+ 1.6
O ₂	0.1	0.1	0.1	2.0
CO	40.9	14.6	11.7	- 28.7
H ₂	49.5	45.7	26.5	- 14.0
O ₂	1.1	4.8	3.7	+ 2.6
1. Fall	-	1.15		
H ₂	3.5	4.5	3.5	2.0

CO - Umsatz = 71.5%
 CO im Verbrennt. = 28.5%
 CO als CO₂ = 40.4%
 CO = 2.4.7 = 11.9%
 CO = 0.4.7.2 = 7.5%

CO in der Gasphase = 59.8%
 CO für flamm. Pot. = 11.7%

Flamm. Pot. in der Luft = 29.2 g / Nm³
 Flamm. Pot. in der Abgas = 28.0 g / Nm³

Flamm. Pot. in der Luft = 32.6 g (Luft)

22.7 g (Luft)

1. 2. 39
 Ros. G. 1914

596-B

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Merken

Oberhausen-Merken, den 22.5.1942.
Abt. PL Koe/Fa.

Herrn Dr. Meckel
Herrn Hamisch.

Fe-Synthese-Verlauf.

- 1) Wir sollten feststellen, ob derjenige Fe-Katalysator (nachgelagte Kgr), welcher bereits mit Wassergas nach 1 CO : 1,8 H₂ aufbereitete, mit Synthesegas 1:2 nicht nach 1:2 verbraucht. Damit wäre dann die Angleichung der Fe-Katalysatoren an Kobalt vollständig.

Es ist denkbar, dass dies mit einer Erniedrigung der Synthesetemperatur verbunden sein kann.

- 2) Welche Veränderungen treten bei der normalen Kobalt-Synthese ein, wenn man entweder das Gas vorher trocknet, oder wenn man steigende Mengen Wasserdampf zusetzt?

Ddr.: Grüter

GRONEMANN

596-C

Oberhausen-Holten, den 22.3.1944.
Abtg. PL. Roe/Fu.

Herrn H a n i s c h .

Betr.: Formiattheorie.

Unsere letzten Versuche haben gezeigt, dass Natriumformiat in Gegenwart unseres Eisenkatalysators im Temperaturbereich der Synthese (200 - 230°) durch Wasserdampf unter Kohlendioxydbildung zerlegt wird.

Hierin ist eine weitere Stütze der Formiattheorie zu erblicken. Nach dieser Auffassung verläuft die Bildung von Kohlendioxyd an alkalisierten Eisenkatalysatoren wie folgt: das Alkali liegt infolge Dissoziation immer mindestens zu einem kleinen Teil als Hydroxyd vor. Dieses lagert Kohlenoxyd an und bildet Formiat. Formiat wird durch Wasserdampf verseift unter Bildung von Hydroxyd. Die entstehende freie Ameisensäure zerfällt am Eisenkatalysator in Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Wir sollten prüfen, ob dieser letzte Teilvorgang experimentell zu verwirklichen ist und zu diesem Zweck Ameisensäuredämpfe, beispielsweise mit Stickstoff als Trägergas oder auch in Gegenwart von Wasserdampf über Eisenkatalysatoren leiten und die entsprechenden Gase untersuchen.

Ddr.: Hl. BU. Dr. Jac.

gez. Roelen.

Oberhausen-Kolten, den 1. März 1939.
ZB Abt. DTA-Boe/Op.

Herrn Dr. H e c k e l ,
Herrn Dr. M a n d e r n a f ,

je besonders.

Bez.: Gasol-Synthese.

Angenommen, man würde olefinische Gasole zusammen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bei höheren Temperaturen über unseren Katalysator leiten, dann würden ~~man~~ ~~uns~~ ~~weniger~~ von diesen Gasolen unverändert den Reaktionsraum verlassen,

- a) je höher der Druck ist,
- b) je höher die Wasserstoffkonzentration ist,
- c) je länger die Schicht ist.

Will man also umgekehrt Gasol-Kohlenwasserstoffe erzeugen, so muss man in umgekehrten Richtungen verfahren. Die unter b) und c) genannten Bedingungen wurden bisher schon in dieser Beziehung richtig eingehalten, d.h., man hat kohlenoxydreiche Gase und kurze Schichten schon angewendet. Nicht dagegen wurde bisher der Einfluss des Druckes genügend berücksichtigt. Man müsste nämlich in Verfolgung des vorgenannten Gedankenganges statt wie bisher bei höherem Druck bei vermindertem Druck arbeiten.

Einer Unterdrucksynthese steht entgegen, dass der Umsatz infolge der geringeren Konzentration der Reaktionsteilnehmer geringer wird. Dem könnte man versuchsweise durch Erhöhen der Reaktionstemperatur begegnen.

Man müsste also versuchen, vorwiegend Gasole zu erhalten unter folgenden Bedingungen:

normaler Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakt bezw. in mässiger Verdünnung,

Drücke im Reaktionsraum von z.B. $1/10$ bis $1/2$ Atmosphäre, Temperaturen, welche vermutlich höher liegen, als die bisher üblichen Reaktionstemperaturen.

*Forschungsinstitut für
Kohlenwasserstoffe*

Oberhausen-Kolten, den 17. Februar 1939.
RB Abt. IYA. Paa/Op.

Herrn Dr. Heckel,
Herrn Dr. Landgraf,

je besonders.

Betr.: Paraffin-Synthese.

Teilentlich unserer früheren Syntheseveruche mit aufgeschlitztem Katalysator wurde auch bereits ein Kobalt-Thorium-Katalysator ohne Kieselgur mit Erfolg angewendet (in K.F.I., Wilhelm). Damals wurde jedoch die Natur der bildeten Produkte nicht näher untersucht.

Eschdem wir nun erkannt haben, dass die Paraffinausbeute proportional der Kobaltdichte ist und das dementsprechend mit kieselgurfreien Katalysatoren besonders hohe Paraffinausbeuten erreicht werden können, so sollten wir bei den heute beschlossenen Versuchen mit aufgeschlitztem Katalysator auch einmal einen kieselgurfreien Kobalt-Katalysator einsetzen, sobald die experimentelle Seite des Versuchs unter Benutzung eines normalen Katalysators geklärt ist.

Da von der DVA die erforderliche Synthemenge in Höhe von etwa 15 cbm/Stunde bei z.B. 7 atü zur Verfügung steht, so können wir auf diese Weise binnen kurzem grössere Mengen Produkte erhalten und den Syntheseverlauf einwandfrei klären.

Bdr.: Lehm,
Bl,
Hanisch.

Dr. phil. Hermann Koenig
Chemiker, Karlsruhe

Oberhausen-Holten, den 17. Februar 1939.
FH Abt. IFA Koe/Op.

Herrn Dr. Meckel.

Petr.: Syntheseverlauf.

Bei der letzten Besprechung hier im Labor äußerte Hagemann die Vermutung, dass auch die normale Synthese über die Anlagerung von Kohlenoxyd an Doppelbindungen verlaufe, und dass auf diese Weise das Zustandekommen von Verzweigungen zu erklären sei.

Gegen diese Ansicht sprechen einige unserer bisherigen Beobachtungen.

Nach allem was wir wissen, führt die Kohlenoxydanlagerung an Doppelbindungen zunächst zu sauerstoffhaltigen Produkten, aus welchen erst durch eine nachfolgende Reduktion Kohlenwasserstoffe entstehen könnten. Da wir nun in unseren normalen Syntheseprodukten nur sehr geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte finden, so müsste unter den Bedingungen der normalen Synthese die vollständige Reduktion z.B. der Alkohole zu Kohlenwasserstoffen leicht und schnell verlaufen.

Die Menge sauerstoffhaltiger Produkte, welche wir in den Syntheseprodukten finden, nimmt in deutlicher Abhängigkeit mit steigendem Druck zu. Am wenigsten wird bei normalem Druck gefunden. Daraus müsste man schließen, dass die Reduktion der sauerstoffhaltigen Produkte zu Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck am besten verläuft.

Diese Verhältnisse könnten wir durch einen einfachen Versuch klären. Das Primärprodukt der Kohlenoxydanlagerung dürfte immer am leichtesten zu reduzieren sein, nämlich vom Aldehyd zum Alkohol. Dagegen dürfte die Reduktion des Alkohols zum Kohlenwasserstoff schwieriger verlaufen. Man braucht also nur zu prüfen, ob unter den Bedingungen der normalen Synthese Alkohole leicht und schnell zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden können oder nicht.

Ich schlage vor, über einen normalen Kobalt-Katalysator bei 185° und normalem Druck Wasserstoff mit 4 Liter/Stunde strömen zu lassen und diesen Wasserstoff mit den Dämpfen von z.B. Äthylalkohol oder auch höheren Alkoholen zu beladen. Aus dem Umfang der stattfindenden Kohlenwasserstoffbildung kann man dann Rückschlüsse ziehen darüber, wie weit dieser Vorgang als Teil der normalen Synthese angenommen werden kann.

Ddr.: Ldf,
Bl,
Lehm.

*Reaktion in Abhängigkeit
von Druck*

Oberh.-Kolten, den 4. März 1939
RD Abt. XVI Roc/Hda.-

Herrn Dr. H e c k e l ,
Dr. L a n d g r a f .

Betr.: Paraffin-Synthese.

Die Besprechung, welche am 2.3.39 zwischen Herrn Prof. M a r t i n und Herrn Dr. K a l k und mir stattfand, hatte zum Ziel, unsere neuen Versuchsergebnisse zu einer Anmeldung über die Synthese von vorwiegend Paraffin auszuwerten.

Entgegen stehen:

- a) Lurgi-Anmeldungen, bei denen insbesondere kobaltreiche Katalysatoren beschrieben sind (mehr als 40% Metall).
- b) Die Veröffentlichung von Fischer und Pichler, in welcher der mittlere Druck, wechselnde Katalysatorzusammensetzung sowie insbesondere Einzelheiten über die erforderliche Aufenthaltsdauer beschrieben sind.
- c) Zwei Anmeldungen von RWI, von welcher insbesondere F 29 nicht vollständig umfassend erscheint (Steigerung der Aufenthaltsdauer proportional dem Druck, ausgehend von den für normalen Druck optimalen Bedingungen).

Ausgenommen von der Vorbeschreibung scheinen zu sein:

- a) Kontakte, welche einerseits Kobalt-Dichten von 100 - 400 haben und gleichzeitig von gereinigter Kieselgur oder einem gleichwertigen Trägermaterial hergestellt wurden,
- b) solche Arbeitsbedingungen, welche von F 29 deswegen nicht erfasst werden, weil die betreffenden Katalysatoren bei normalem Druck annormale Verhältnisse verlangen.

Zur Entscheidung, ob Fälle möglich sind, welche von P 29 nicht erfasst werden, sollen die experimentellen Unterlagen zur Beantwortung folgender Fragen beigebracht werden.

- 1.) Wie ändern sich Umsatz- und Produktzusammensetzung bei der Mitteldruck-Synthese, wenn die Gasgeschwindigkeit erhöht wird? Hierzu wäre eine tabellarische Übersicht über die Belastungen von heute gegenüber P 29 aufzustellen, ausgedrückt in:
 - a) Durchsatz pro kg Kobalt,
 - b) Durchsatz pro Raumeinheit.
- 2.) Ist die optimale Strömungsgeschwindigkeit der kobaltreichen neuen Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck niedriger als sie es proportional zur Druckerhöhung im Vergleich zur optimalen Strömungsgeschwindigkeit bei mittlerem Druck sein sollte?

Um Unterlagen über eine Einbeziehung der Kieselgurreinigung in eine Neuanmeldung zu gewinnen wäre beizubringen:

- 1.) Eine solche Kennzeichnung der Kieselgur-Arten, welche möglichst kurz aber ausschliesslich ist, wenn nicht anders möglich, durch Zahlenwerte (Schüttgewichte, Gehalt an Verunreinigungen, Adsorptionsfläche pro Gramm Substanz oder andere Kennzeichen).
- 2.) Eine Aufstellung über den Gehalt der verschiedenen Katalysator-Arten an katalytisch wirksamem Element in Gewichtsprozenten der reduzierten Masse für die Kobalt-Dichten 100 - 400.

Im Verlauf unserer heutigen Besprechung (Hl, Ldf, Roe 3.3.39) wurde die Möglichkeit erkannt, den Syntheseverlauf wahlweise zu leichteren oder zu schwereren Produkten zu lenken, ausgehend von dem gleichen Trägermaterial lediglich dadurch, dass dieselbe Trägermaterial einmal sehr locker und ein anderes mal in gesinteter oder sonst wie kompakter Form zur Anwendung gelangt. Hierzu wären als Unterlagen Einzelheiten beizubringen über entsprechende Vergleiche:

*Studien im Abt. für Pulver
Erzeugung*

- 1.) Kieselgur-Arten des Handels (3 ll locker gegen 120 gesintert);
- 2.) wie vor, unter Einbeziehung der japanischen Guren bzw. von Diatomit;
- 3.) Modell-Kieselgur-Arten, welche im Laboratorium herzustellen wären. (Gercirint und nicht wärmebehandelt gegen nicht gereinigt und gesintert)
- 4.) Modell-Träger-Arten, ausgehend von Asbest in natürlicher Beschaffenheit gegen gesintertes oder verdichtetes Form;
- 5.) wie ~~xxx~~ bei 4.) jedoch mit Magnesiumkarbonaten.



Vermehrte Paraffinbildung.

Für die Durchführung der Synthese mit vermehrter Paraffinbildung sind noch folgende Möglichkeiten denkbar:

- 1.) Die Anwendung kobaltreicher Katalysatoren bei höheren Drücken als 20 atü.
- 2.) Die Herstellung kobaltreicher Katalysatoren auf der besten japanischen Rieselgur.
- 3.) Die Verieselung des Katalysators mit den niedriger siedenden Anteilen unter Rückführung derselben, entsprechend der Lurgi-Anmeldung.
- 4.) Die Durchführung in flüssiger Phase:
 - a) Durchblasen des Gases durch eine Schicht des aufgeschlämmten Katalysators, mit wenig oder gar keinem Träger im Katalysator bei mittleren oder höheren Drücken;
 - b) Durchführung in dem bestellten 10 Liter - Röhrenautoklaven bei höheren Drücken von beispielsweise 100 atü oder mehr, insbesondere mit trägerlosen Katalysator.
- 5.) Durchführung der Synthese bei hohen Drücken unter Anwendung neuartiger Katalysatoren; diese dürften keine karbonylbildenden Metalle enthalten:
 - a) Rutheniumenthaltende und rutheniumähnliche Metalle;
 - b) Platin, Osmium; - Uran, Chrom;
 - c) andere Metalle, welche so edel sind, dass sie unter den Bedingungen der Synthese nicht oxydiert werden wie z.B. Mangan; Überwachung der Herstellung als Füllungs-Katalysatoren durch Prüfen der Reduzierbarkeit;
Beispiel: Mangan-Thorium-Karbonate mit oder ohne Rieselgur, optimal reduziert bei 100 bis 500 atü.
 - d) Zusatz ganz geringer Mengen der Metalle der Eisengruppe, z.B. 1% Kobalt;

6.) Zinter-Katalysatoren, auch mit Metallen der Eisengruppe.

Edr.: Hl,
Ldf.

Handwritten signature

Oberhausen-Holten, den 9. März 1939.
RB Abt. BVA Roa/Op.

Herrn Dr. H e c k e l ,
Herrn Dr. L a n d g r a f ,

je besonders.

Betr.: Wassergasanlagerung.

Es ist bekannt, dass Alkalien die Aldehyde zu polymeren Verbindungen kondensieren. Nun enthält unser Katalysator Magnesium, dessen Alkalität möglicherweise bereits ausreicht, um eine solche Kondensation zu bewirken.

Wir müssten daher versuchen, eigens für die Wassergasanlagerung solche Katalysatoren anzuwenden, welche gar nicht alkalisch sind, um die Bildung höher molekularer Reaktionsprodukte möglichst zu verhindern. Es ist möglich, dass hierzu bereits der Ersatz des Magnesiums durch Thorium allein ausreicht. Es ist aber auch denkbar, dass man zweckmässig den Katalysator auf die eine oder andere Weise noch saurer macht.

Ddr.: Bli.

Oberh.-Holtzen, den 24. Juni 1939
RM Abt. I VA Hoe/Kda.-

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Synthesegas.

Hagemann regt an festzustellen, ob nicht hinsichtlich der Gaszusammensetzung ein Optimum derart besteht, dass bei einem bestimmten Gehalt an Inerten die Synthebedingungen am günstigsten seien. Beispielsweise könnte ein Zuviel oder Zuwenig in dem Gehalt an Kohlensäure weniger günstig sein als ein ganz bestimmter Kohlendioxyd-gehalt.

Wir müssen daher mit zwei Öfen Parallelversuche machen mit

- 1.) inertenfreiem Synthesegas und
- 2.) bis 4.) solchen Gasen, denen jeweils steigende Mengen von Kohlendioxyd in einem Falle und Stickstoff im anderen Falle zugesetzt sind.

Zu verfolgen wären Verflüssigungsgrade, Lebensdauer und Raumzeitausbeute.

Bdr.: Ldf.

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Eisen-Katalysatoren.

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

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

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

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

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

Ddr.: Ldf.

*Stabilisierung des Manganperoxyd
Chlorid in Wasser*

Dr. H. G. ... vom 1. Juni 1937
Abt. STA 109/3p.

Herrn Dr. ...
Herrn Dr. ...

se besonderu.

Metri. Zusammenfassung.

Aus dem Grossbetrieb wird immer wieder behauptet, dass gründliche Extraktionsarbeiten besonders vorzuziehen sind. Dabei darf man nicht die Extraktionen immer nur mit Synthesewasser angeführt. Von diesen ist mir klar, dass sie lediglich die Paraffine herausziehen, während die schwerstoffhaltigen Abflüsse ganz ungenutzt bleiben.

Sie wissen nun, dass andere Lösungsmittel, wie z.B. Alkohol, aus Wasser, welche an synthetischen Öle nichts mehr abgeben, weitere Bestandteile herausziehen, welche nicht paraffinös sind. So z.B. lösen Ethylalkohol und Äthylalkohol braune, schwerstoffhaltige Abflüsse (Säuren, Glycerole, Ester).

Sie müssten daher versuchen, ausgebrachte Wasser zunächst wie bisher ersatzweise mit Synthesewasser und anschliessend weiter mit einem ätherischen Alkohol zu extrahieren. Der Versuch muss dann zeigen, ob die Alkohol-Extraktion eine zusätzliche Verlagerung der Lebensdauer bewirken kann.

Anschliessend müssten wir diese Versuche mit alkoholisierten Synthesewässern fortsetzen. Es ist denkbar, dass man mit Vorteil so verfährt, dass man zunächst mit reinem Synthesewasser möglichst viel Paraffin herauszieht und dass man anschliessend mit alkoholisiertem Äthylwasser einen Rest des Paraffins die braunen Stoffe entfernt.

Das alkoholisierte Äthylwasser muss so ausgewählt werden, dass sein Siedepunkt höher als 120° liegt und dass es möglichst viel Wasserstoff enthält.

Dr. Ldf.
Hänsch,
Agnes,
Hense.

*Reichsbank für
Kohlenwasserstoffe*

Oberh.-Holten, den 20. Juni 1937
Rt. Abt. FVA Roe/Rdm.-

Luft. 21.

Herrn Dr. H e c k e l .

Petr.: Eisenkatalysatoren.

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

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

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

Dr. Ldf.

Roe

*Rubbenen. Vorkampfbuch
H. v. d. R. v. d. R.*

Coern.-Möllen, den 21. Juni 1939
No. 12. 71. R. v. d. R.

Herrn Dr. H e o k e l .

Betr.: Autolytator-Extraktion.

Ich bitte, die Extraktionsversuche fortzusetzen mit synthetischen Kohlenwasserstoffen, deren Olefinanteil in Alkohol überführt wurde. Beispielsweise würde man dann die Extraktion ausführen mit einer genügend enggeschnittener Benzin oder Dieselölfraktion, welche zuvor alkoholisiert wurde. Es ist denkbar, dass man bei Extraktionstemperaturen, die noch wesentlich höher liegen als wir sie bisher angewendet, auch noch weitere Reste organischer Stoffe herauslösen kann.

Ddr.: Ldf.,
Ich,
BU.



H. v. d. R. in Gegenwart von J. v. d. R. Allenfeld

Recheningenieur-Abteilung

Oberh.-Polten, den 14. August 1939.
RH Abt. DVA Roe/Kda.-

Herrn Dr. H o c k e l ,
" L a n d g r a f .

Betr.: Eisenkatalysatoren.

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

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

Roe

Oberh.-Kolten, den 19. August 1939
RD Abt. HV: Roe/Kda.-

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Paraffin-Erzeugung.

Gelegentlich der letzten Besprechung mit M a r t i n wurden folgende Möglichkeiten zur vermehrten Erzeugung von solchem Paraffin erörtert, welches für die Herstellung von Fettsäure brauchbar ist:

- 1.) Anwendung höherer Temperatur und höherer Strömungsgeschwindigkeiten (Martin),
- 2.) Zufügen eines typischen Vertreters mit hohem Atomgewicht von jeder Gruppe des periodischen Systems (Martin),
- 3.) Zufügen von Lanthan zum Mangan (Roelen),
- 4.) Zufügen von Nickel zum Mangan (Roelen),
- 5.) Anwendung wasserstoffreicher Gase (Roelen),
- 6.) Kombinationen hiervon sowie häufiges Extrahieren oder fortlaufendes Berieseln der Katalysatormasse.

Ddr.: Ldf.

gez. Roelen.

Arbeitsprogramm

für den Monat August und September 1939.

Allgemein sind die bereits in Auftrag gegebenen Arbeiten fortzuführen oder in Angriff zu nehmen, insbesondere soweit darüber schriftliche Erläuterungen vorliegen.

Im einzelnen wäre folgendes zu bearbeiten:

A) Heckel.

- 1.) Weitere Verbesserung der Eisenkatalysatoren entsprechend unserer letzten Vereinbarung; ferner unter Verwendung der neuen Gesichtspunkte, welche durch die Lurgi-Vorschriften aufgetaucht sind.
- 2.) Ermittlungen der optimalen Mischung für die kobaltreichen Katalysatoren, sowie ferner für die Herstellung kobaltreicher Katalysatoren zur vermehrten Bildung von vorwiegend Fettsäure- und Paraffin.
- 3.) Fortführung der Versuche über die Trockenregeneration insbesondere bei schwefelhaltigen Katalysatoren sowie nach vorhergegangener Inaktivierung. Besonders erwünscht wären Beiträge über die tatsächlich in ausgebrauchten Katalysatoren enthaltenen Mengen von elementarem Kohlenstoff nach verschiedenen Betriebsbedingungen.
- 4.) Untersuchungen über die Kornfestigkeit
 - a) analytische Erfassung der verwendeten Kieselguren,
 - b) Aufklärung der Ursache der Kornverschlechterung seit Juli dieses Jahres,
 - c) Versuche, die Kornbeschaffenheit über das heute bereits erreichte Mass hinaus zu verbessern (siehe Niederschrift).
- 5.) Durchführung der Nass-Synthese gemeinsam mit Landgraf entsprechend dem vor einiger Zeit niedergelegten ausführlichen Program.

- 6.) Gibt es bei individueller Katalysatorprüfung, also nicht gleichmäßig bei 185°, doch eine optimale Reduktionstemperatur (Behauptung von Fr. Klein ?).
- 7.) Anwendung von nicht sauren Trägern bei Eisen-Kalzium-Katalysatoren (Eisenerden, Holzkohle, Pulver, amerikanisches Aluminiumoxyd).
- 8.) Esterbildung durch Dehydrieren mittels Kupfer, sowie unter Druck, bzw. im Vakuum.
- 9.) Verarbeiten von Hartparaffinen durch Chlorieren, Überführung in Alkohole mittels Lauge, Überführung in Ester mittels Dehydrierung usw., Prüfung der Reaktionsprodukte auf ihre Brauchbarkeit als Antikristallisationsmittel für Hartparaffin.

B) B u c h n e r .

- 1.) Mitarbeit bei den Arbeiten von Heckel, insbesondere über die Kieselgur.
- 2.) Aufarbeitung der Teere (dringend!).
- 3.) Falls Anforderungen eingehen sollte Herstellung von Produkten für Byk-Caldenwerke.
- 4.) Fertigstellung der Vollanalyse einer regenerierten Kobaltanalyse.
- 5.) Aufklärung darüber, warum bei der Trockenregeneration der Schwefel zum Teil als Schwefelwasserstoff und zum Teil als organisch gebundener Schwefel entweicht und in welcher Form organisch gebunden.

C) L a n d g r a f .

- 1.) Fortführung der Mitteldruckversuche zur Paraffin-Gewinnung und mit Eisen-Katalysatoren.
- 2.) Halbtechnische Herstellung von Eisen-Katalysatoren.
- 3.) Herstellung von Produkten für Henkel, nämlich
 - a) 1 Liter Fettsäure aus Dieselöl,
 - b) 1 " höhere Alkohole, beispielsweise aus dem über 200° siedenden Anteil des Kraköles sowie angereichert,
 - c) die entsprechenden Aldehyde.Vor Absendung Einverständnis Martin einholen.
Durchschrift

- 4.) Durchführung der Synthese von Propylaldehyd aus Äthylen und Wassergas im kontinuierlichen Betrieb mit fest angeordnetem Katalysator und strömenden Gasen, wobei die Gase in einem schnellen Kreislauf über eine verhältnismässig kurze Schicht geleitet werden.
- 5.) Alkoholisieren oder Säuern von Kaltpressöl und Prüfung als Antikristallisationsmittel.
- 6.) Aufbau des 100 Liter Rührautoklaven.
- 7.) Aufbau des 6 m Rührapparates zur Durchführung der Nass-Synthese. Die jetzt von Bernsen hergestellte obere Verbindung muss so geändert werden, dass die Verbindung zum Wasserstandsgefäss an der höchsten Stelle abzweigt.
- 8.) Ausbau der halbertechnischen Trockenregeneration zusammen mit Bibus.
- 9.) Beschaffung und Aufbau einer säurefesten Kolonne zusammen mit Bibus.
- 10.) Wiederholung der Versuche über die Verbesserung der Oktanzahl mittels Alko-Benzin.

Dar.: RL,
EG,
Ldf.

gez. Roelen.

Obern.-Holten, den 23. Oktober 1939
RB Abt. LVA Roe/da.-

Herrn Dr. H o c k e l ,

" H u n i s c h .

Bet.: Trockenregeneration.

Bisher wurde die TR ausschliesslich chargenweise in einem Arbeitsgang ausgeführt. Dabei wurde die Temperatur während einer längeren Zeitdauer über einen weiten Bereich ununterbrochen geändert. Diese Verhältnisse erschweren die technische Durchführung sehr.

Ich schlage daher vor, zu prüfen, ob es nicht möglich ist, die TR mehrstufig durchzuführen derart, dass jede Stufe ihre bestimmte konstante Temperatur hat, wobei die Temperatur von Stufe zu Stufe ansteigt und wobei die Masse sich in jeder Stufe eine bestimmte Zeit lang aufhält. Im einfachsten Falle würde man zweistufig arbeiten. In der ersten Stufe würde bei einer noch näher zu bestimmenden Temperatur die Entparaffinierung möglichst vollständig durchgeführt (z.B. bei 290°). In der zweiten Stufe würde anschliessend die Entkohlung bewirkt (z.B. bei 410°). Es ist denkbar, dass diese zweistufige Arbeitsweise nicht zum Ziele führt, sondern dass noch eine dritte Temperaturstufe eingelegt werden muss. Immerhin wäre eine solche Arbeitsweise leichter zu bewerkstelligen als die jetzige Arbeitsweise, die in noch höherem Masse als es jetzt bei der Trogreduktion der Fall ist, bei jeder einzelnen Charge eine individuelle Behandlung zur Folge haben würde.

Ich bitte zu prüfen, ob die bisherigen Unterlagen bereits eine Beurteilung erlauben, andernfalls müssen entsprechende Versuche gemacht werden.

Roe

Herrn Dr. R e c k e l ,
" Dr. S c h e n k .

Betr.: Olefin-Synthese.

Bekanntlich liefert die Paraffin-Oxydation nicht ~~mit~~ mehr als 7 - 8 % der Primär-Kohlenwasserstoffe als Fettsäuren, selbst bei einer Paraffin-Ausbeute von 50 %!

(50 % Gesamt-Paraffin,
25 % Weich-Paraffin,
12 % Hauptfraktion,
8 % Rein-Fettsäuren.)

Diese so lechteste Ausbeute könnte auf zwei Wegen verbessert werden:

- a) Vermehrung der Weich-Paraffinausbeute (wie bereits besprochen),
- b) Vermehrung des Anteiles an hocholefinischem Dieselöl, mit anschliessender Oxo-Synthese.

Beide Möglichkeiten würden eine Änderung unserer Synthese in der gleichen Richtung verlangen, nämlich Verminderung des Hartparaffin-Anteiles, bzw. des Gesamtparaffin-Anteiles mittels Kreislauf. Wir sollten daher möglichst bald einen entsprechenden Versuch beginnen. Hierzu bitte ich ferner die bisherigen Versuchsergebnisse daraufhin durchzusehen, unter welchen Bedingungen das Verhältnis Weich- zu Hartparaffin am günstigsten war.

Die höchsten Ausbeuten an Fettsäuren würden erhalten werden können, wenn es gelänge vorwiegend hocholefinisches Dieselöl zu machen. Wir könnten hierzu die Anteile von 100° (C₉-Säure) bis 330° (C₂₀-Säure) verwenden, also einen weiten Bereich der Hauptmenge unserer Produkte. Ich schätze die erreichbare Menge der Fraktion 100 - 330° auf ca. 60 %. Bei einem Olefingehalt von 70 - 80 % würden wir daraus 40 - 50 % der Primärprodukte an Fettsäuren C₉ - C₂₀ herstellen können, also

erheblich mehr als es die Paraffin-Oxydation vermag. Hierzu käme noch ~~als~~ die Fettsäure aus der Weichparaffin-Oxydation.

Vorschlag zu einem Versuch:

Kator: Fe - Ca - Cu - I, oder ein anderer stark paraffinbildender Kator,
Druck: 20 atü, bezw. 30 atü,
Gasart: CO : H₂ mindestens 1 : 1, besser 1,3 : 1,
Kreislauf: 1 : 2,5 bis 1 : 10,
Abscheidung: A-Kohle ausserhalb des Kreislaufes; falls möglich ohne Kalt-Abscheider fahren; um möglichst viel Benzine zurückzuführen.

Ddr.: Bü

gez. Roelen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Möllen

Oberhausen-Möllen, den 12.6.1941.
Abt. VL Koe/Pa.-

Herrn Dr. H o c k e l .
Herrn Dr. S c h e n k .

Betr.: R 417.

Ich bestätige unsere am 14.5. getroffene Vereinbarung, wonach Vergleichsversuche zu R 417 ausgeführt werden sollen, und zwar wie folgt:

- 1.) Anwendung von Eisenkatalysatoren.
- 2.) Nach Benutzung mittels Wasserdampf entparaffinieren und gleichzeitig oxydieren.
- 3.) Ein Teil mit Wassergas bei Synthesetemperatur in Gang bringen.
- 4.) Einen anderen Teil vorher mittels Wasserstoff wie üblich reduzieren bei 300°.
- 5.) Beide Teile gesondert prüfen.

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: F 34.

- 1.) Das beschriebene Verfahren ist von uns bereits in der Anmeldung über die Verschiebung des Verbrauchsverhältnisses mitgeteilt. Es ist festzustellen, ob wir dort auch bereits bei Temperaturen unterhalb von 230° gearbeitet haben.
- 2.) Das Beispiel ist nachzuarbeiten.
- 3.) Ich halte es für möglich, für uns eine entsprechende Neuanmeldung folgender Art durchzubringen:
"Herstellung von vorwiegend flüssigen Kohlenwasserstoffen mittels solcher Eisenkatalysatoren, welche mit dem richtigen Verbrauchsverhältnis vorwiegend feste Kohlenwasserstoffe geben, dadurch dass man mit wasserstoffreichem Gas fährt."

Im A.F.I. wurden die Eisenkatoren bisher für das Arbeiten mit kohlenoxydreichen Gasen entwickelt. Derartige Katoren liefern mit wasserstoffreichen Gasen vermutlich viel Methan. Hierfür spricht, dass die Ausbeute aus 3 Stufen im Beispiel mit nicht mehr als 140 angegeben wird. Zur Vermeidung dieser vermehrten Vergasung muss man nun solche Katoren anwenden, welche nach Möglichkeit die Bildung höchst molekularer ^{Kohlen-}Wasserstoffe begünstigen, das sind eben unsere Paraffinbildner.

Sollte sich dies experimentell bestätigen lassen, so hätten wir damit 2 Vorteile:

- a) eine eigene Anmeldung gegenüber F 34.
- b) Einen neuen Weg zu der schon lange gesuchten Bildung von vorwiegend Dieselöl und Benzin.

Ddr.: Kalk
Sche.

Roe

Oberhausen-Molten, den 4.9.1941.
Abt. Fl. No. 7u.

Herrn Dr. H o e c k l
Herrn Dr. C h e n a
Herrn H e n r i c h .

Bez.: Olefinische Kohlenwasserstoffe.

I.

Das CO + Wasserdampf haben wir flüssige Produkte erhalten welche, soweit bis jetzt erkennbar, vollständig olefinisch sind. Dabei enthalten der Kator neben Fe 500 Mi und das Indgas noch nennenswerte Mengen H₂, herrührend aus Konvertierung, z.B. 6 - 10% H₂.

Durch weitere bereits eingeleitete Versuche soll festgestellt werden, ob hier eine besondere Wirkung des Wasserdampfes vorliegt.

Schraffinlicher jedoch ist, dass der hohe Olefingehalt herrührt von dem weitgehend zum CO hin verschobenen CO/H₂-Verhältnis. Hiermit tritt die Frage auf nach der Abhängigkeit des Sättigungsgrades von der CO- und von der H₂-Konzentration.

Wir wissen zwar in grossen Zügen, dass die Sättigung des H₂-Gehalt und der Olefinanteil des CO-Gehalt proportional sind. Aber wir können nicht angeben, bei welchen CO:H₂-Konzentrationen die Produkte ganz oder nahezu ganz olefinisch werden.

Der eingangs genannte Versuch lässt vermuten, dass die es Konzentrationengebiet für Fe-Katoren gar nicht so ungünstig liegt.

Ich schlage daher vor, ein und denselben typischen Fe-Kator mit verschiedenen Gasen zu betreiben und die flüssigen Produkte auf Siedelage und Sättigung hin zu untersuchen.

Folgende vier Gasarten würden zunächst genügen:

- 1) Synthesegas, CO : H₂ = 1 : 2
- 2) Wassergas, CO : H₂ = 1 : 1
- 3) CO-reiches Gas I, CO : H₂ = 2 : 1
- 4) CO-reiches Gas II, CO : H₂ = 4 : 1

Jede Gasart ist bei ihrer optimalen Temperatur anzuwenden.

Aus den erhaltenen Kurven werden wir diejenigen CO:H₂-Konzentrationen extrapolieren können, bei welchen gerade volle Olefinbildung

erreicht wird.

Anschließend wären für derartige Substrate geeignete Reaktoren zu entwickeln, insbesondere solche, die nicht durch C-Überladung vorzeitig erlahmen. Letzteres könnte nur durch den Nachweis, dass man stets eine gewisse Mindestmenge CO_2 im Gas bekommt.

II.

Es ist durchaus denkbar, dass wir auf diesem Wege zu einer Clofin-Synthese kommen. Diese wäre gekennzeichnet durch die Anwendung

- 1) von bestimmten CO-H_2 -Konzentrationen,
- 2) von Reaktoren, welche hierfür optimal sind,
- 3) evtl. von Wasserdampf als Bestandteil des Synthesegas-Gemisches,
- 4) evtl. von gewissen Mindestmengen an CO_2 im Synthesegas-Gemisch.

Diese Arbeitsweisen können natürlich wie bekannt gefördert werden durch mehrstufige Synthese, Kreislauf, Zwischenherausnahme usw.

Nachteilig ist das Arbeiten mit CO -reichen Gasen, weil diese technisch nur schwierig zu beschaffen sind, beispielsweise durch Sauerstoffvergasung mit Rückführung der ausgewaschenen Kohlensäure. Man könnte aber auch von Wassergas (H_2 -arm) ausgehen und dieses in erster Stufe mit vorwiegend H_2 -verbrauchenden Katalysatoren umsetzen.

Hdr. H.
Hg.

Reinhold

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Eisenkontakte.

- 1). Bei der gestrigen Erfahrungsaustauschsitzung teilte Bransche-Brabag mit, dass man hochporöse Massen auch ohne nennenswerten Alkaligehalt auf folgende Weise erhalten könne: Feinreinigermasse wurde durch Auslaugen mit Wasser bis auf 0,5% Alkali ausgelaugt. Dann wurde $\frac{1}{3}$ der Masse getrocknet und pulverisiert. Hiermit wurden die restlichen $\frac{2}{3}$ innigst vermischt, und die entsprechende Paste wurde durch Pressen geformt und dann getrocknet.

Vermutlich ist es nicht nötig, hierbei von Feinreinigermasse auszugehen. Wir sollten versuchen, aus Luxmasse allein hochporöse Formlinge herzustellen, denen nur soviel Alkali oder andere Bindemittel zugesetzt werden als zur Erreichung der gewünschten Kornfestigkeit erforderlich ist.

Anwendung als Eisen-Sy-Katoden oder zur Gasentschwefelung.

- 2). Ritter hat mitgeteilt, dass die Eisenverbindungen in ausgebrauchter Feinreinigermasse durch Stehen mit Wasser im Laufe der Zeit, z.B. innerhalb eines halben Jahres, hydratisieren.

Wir sollten versuchen, ob dieser Vorgang bei Luxmasse verwirklicht werden kann, wobei man die Hydratisierung durch Zugabe von Säuren oder Alkalien sowie durch Erhöhen der Temperatur beschleunigen könnte.

-Ddr.: Hanisch.

Oberhausen-Holten, den 22.5.1942.
Abt. PL Roa/7a.

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Eisen-Synthese.

Herr Prof. Martin hat mir mitgeteilt, dass der schlechte Ausgang des letzten Versuchs in der D.V.A. (Mannesmann-Ofen) ihn veranlasst habe, von der weiteren Planung mit Lamellen-Ofen für Eisen-Synthese abzusehen und statt dessen für RB Doppelrohr-Ofen für die Eisen-Synthese anwenden zu wollen. Damit ist ein Hauptgrund, welcher die Wirksamkeit unserer Katalysatoren bei technischer Anwendung beeinträchtigte, beseitigt.

Er teilte weiter mit, dass man sich mit dem Gedanken trage, die Mitteldruck-Ofen bei RB durch Umbau für den Betrieb mit Eisen-Katalysatoren geeignet zu machen.

An die hierfür in Frage kommenden Eisen-Katalysatoren werden folgende Anforderungen gestellt:

Gerader Durchgang,

Wassergas mit bis zu 1:1,6 H₂.

15 - 20% Paraffinanteil,

10 atü.

Wir sollen feststellen und darüber berichten, wie gross unter diesen Umständen mit den best geeigneten Eisen-Katalysatoren die mittlere Ausbeute über vier Monate Lebensdauer sein wird.

Ddr.: Grüter
Gronemann



Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 22.5.1942.
Abt. FL Koe/Pu.

Herrn Dr. H e c k e l
Herrn H a n i s c h .

Metr.: Synthese-Vorlauf.

1) Wir sollten feststellen, ob derjenige Fe-Katalysator (nachgelegte Kgr), welcher bereits mit Wassergas nach $1 \text{ CO} : 1,8 \text{ H}_2$ aufbereitete, mit Synthesegas 1:2 nicht nach 1:2 verbraucht. Damit wäre dann die Angleichung der Fe-Katalysatoren an Kobalt vollständig.

Es ist denkbar, dass dies mit einer Erniedrigung der Synthesetemperatur verbunden sein kann.

2) Welche Veränderungen treten bei der normalen Kobalt-Synthese ein, wenn man entweder das Gas vorher trocknet, oder wenn man steigende Mengen Wasserdampf zusetzt?

Adr.: Gräter



Oberhausen-Holteln, den 16.7.1942.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holteln

Abt. FL Roe/Fu.

123

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Synthese-Öfen.

So weit mir bekannt ist, bildet die grosstechnische Durchführung der Synthese-Öfen, welche für Temperaturen von oberhalb $210 - 260^{\circ}$ benutzbar sind, nach wie vor eine nicht befriedigend gelöste Aufgabe. Druckfeste Lamellenöfen haben zwar den Vorteil, dass der Wasserdampfdruck auf ein Röhrensystem beschränkt bleibt. Dafür ist aber eine druckfeste Ummantelung von Lamellenöfen umständlich und schwierig. Bei Röhrenöfen ist zwar die Ummantelung einfacher. Da aber der Mantel den vollen Wasserdampfdruck aufnehmen muss, so wird die Wandstärke des Aussenmantels bei Beibehaltung der bisherigen Ofengrößen unerträglich stark. Andere technische brauchbare Lösungen wurden bisher nicht gefunden. Für die Arezzo-Anlage ist daher geplant, Doppelrohröfen zu bauen, welche nur ein Drittel so gross sind wie die bisherigen Mitteldrucköfen. Es ist klar, dass die damit notwendige Vergrösserung der Ofenzahl auf das Dreifache einen grossen Nachteil darstellt.

Ich habe bereits wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen, auch Grossöfen für die Eisensynthese mittels Ölkühlung betreiben zu können. Grundsätzliche technische Schwierigkeiten würden dem nicht entgegenstehen. Ein bisher unüberwindlicher Einwand war jedoch, die Feuergefährlichkeit einer so grossen unter Druck stehenden heissen Ölmenge.

Wir haben nun in der letzten Zeit bei mehreren Öfen ausgezeichnete Erfahrungen mit Salzsäure als Wärme regulierendes Mittel gemacht. Ich möchte daher vorschlagen, dass wir in dem grössten uns zur Verfügung stehenden Mitteldruckofen einen Versuch mit Salzsäure anstatt Ölfüllung machen. Mit diesem Ofen haben wir bekanntlich damals das Vorurteil widerlegen können, wonach eine Ölkühlung nur bei kleinen Laboröfen möglich sei, dass aber bei grosstechnischen Öfen der Wegfall der ^{Verdampfung} Dampfwärme eine Anwendung ausschliesse. Es hat sich gezeigt, dass eine ausreichende Thermosiphonströmung vollkommen genügt, um auch in grossen Öfen beste Syntheseresultate zu erzielen.

Durchschrift

- 2 -

Da die spezifische Wärme der Salzschmelze erheblich höher als die ^{der} Ölfüllung ist, so zweifle ich nicht, dass der beabsichtigte Versuch besten Erfolg haben wird.

Es entsteht die Frage, auf welche Weise die Wärme aus einem mit Salzschmelze gefüllten Röhrenofen abgeführt werden kann. Man könnte daran denken, die ganze Ofenfüllung der Salzschmelze ständig durch den Ofen einerseits und durch einen ausserhalb des Ofens befindlichen Dampfkessel umlaufen zu lassen.

Vorteilhafter erscheint es mir, unlaufendes Druckwasser führende Rohrschlangen in gewissen Abständen in das Röhrenbündel bzw. in die Salzschmelze einzubauen. Die Rohrschlangen können beispielsweise konzentrische Ringe bilden, zwischen denen sich die Syntheseröhre befinden. Die Rohrschlangen können aber auch das Rohrbündel senkrecht in einzelne Abteilungen unterteilen. Die Ausführung kann so gewählt werden, dass die beiden Rohrenden jeder einzelnen Rohrschlange durch den Aussenmantel geführt werden und erst ausserhalb des Syntheseparates zur zentralen Verbindung zum Dampfkessel zusammengefasst werden. Man kann aber ^{auch} die Zusammenfassung der einzelnen Rohrschlangen bereits im Synthesefofen vornehmen, so dass durch den Aussenmantel desselben nur je ^{eine} Druckwasserzu- und ableitung durchgeführt zu werden braucht.

Die beiliegende Skizze veranschaulicht schematisch die beiden Möglichkeiten.

Da die Salzschmelze ohne weiteres unter den Gasdruck gestellt werden kann, so ist ein gasdichter Abschluss zwischen dem oberen Syntheseraum und der Salzschmelze nicht erforderlich. Diese Möglichkeit kann man benutzen, um die oben-frei endenden Katalysatorrohre nur lose zusammenzufassen bzw. gegen die Salzschmelze abzudecken, soweit das für das Einfüllen des Katalysators erforderlich ist.

Da die Rohre, welche den Katalysator enthalten, weder nach Über- noch Unterdruck auszuhalten haben, kann man von der runden Form abgehen und beispielsweise rechteckige, flache Rohre anwenden. Hierbei wäre nur nötig, diese Gebilde gegen den Flüssigkeitsdruck zu versteifen, beispielsweise durch in Abständen eingeschweisste Distanzbolzen durch Einbeulungen, durch Längerrillen.

626

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten

durch in Richtung des Gasstromes eingeschobene Flach- oder Vierkantisen.

Solche flachen Kontaktstücke mit rechteckigem Querschnitt können nach den Mülheimer Feststellungen voraussichtlich mit einer Kontaktschicht von 10 - 15 mm Dicke gebaut werden, da beide Seiten flüssigkeitsgekühlt sind, im Gegensatz zum Lamellenofen.

Es wäre auch zu versuchen, ob man die Schichtdicke nicht von oben nach unten zunehmen lassen kann, um das Entleeren zu erleichtern. Man könnte beispielsweise die Schichtdicke oben mit 8 mm beginnen und unten mit 12 - 15 mm endigen lassen. Dies würde weiter den Vorteil bringen, dass die Schicht dort, wo der Umsatz am grössten ist, nämlich oben, am besten gekühlt wird. Um den Umlauf der Salzschmelze zu fördern, d.h. um die Thermosiphon-Wirkung zu erhöhen, kann es zweckmässig sein, Leitbleche einzubauen, beispielsweise beiderseits der Rohrschlangen.

Bei Röhrenöfen sind die Platten, in welche die Röhrenden eingewalzt sind, sehr druckfest, weil das Röhrenbündel erhebliche Prücke aufnehmen kann. Man kann daher daran denken, auch bei Mitteldrucköfen das Salzbad bei Normaldruck zu belassen und auf diese Weise den druckfesten Aussenmantel vermeiden. Dies ermöglicht grosse Ofeneinheiten.

Alle diese Konstruktionsmöglichkeiten gelten auch für Öfen, welche statt einer Salzschmelze andere inerte Mittel ohne wesentlich erhöhten Dampfdruck enthalten, wie z.B. Schweröl.

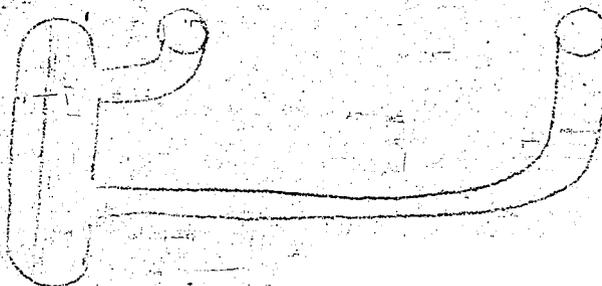
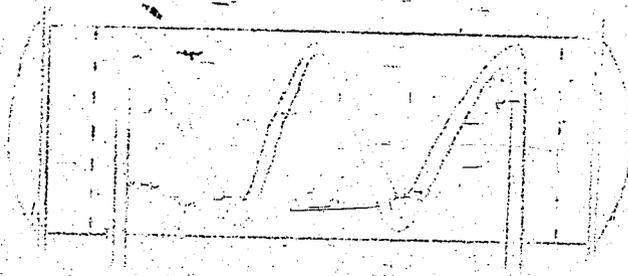
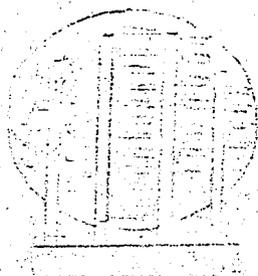
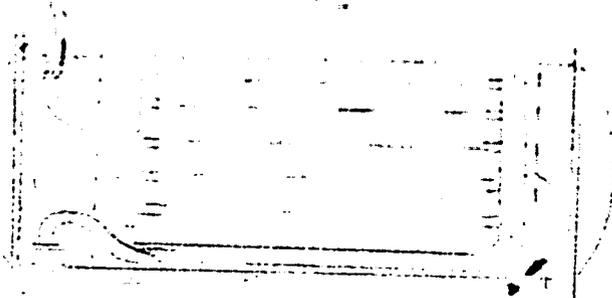
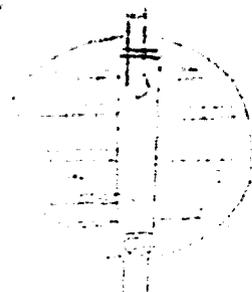
Soweit ich bis jetzt übersehen kann, stehen solchen Öfen grundsätzlich technische Schwierigkeiten nicht entgegen. Andererseits lassen sich erhebliche Vorteile erkennen, so dass wir den eingangs besprochenen Vorversuch sobald wie möglich durchführen sollten.

Ddr.: Hg.

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Moeran

629



Herrn Dr. Hechel.

Betr.: Olefinerzeugung.

Der Olefingehalt unserer Syntheseprodukte aus der Niederdruck-Synthese soll erhöht werden, insbesondere in der Ethylfraktion. Diejenige Massnahme, welche bereits als wirksam bekannt ist und welche ohne bauliche Änderungen im Betrieb durchgeführt werden könnte, wäre die Erhöhung des Kohlenoxydgehaltes im Synthesegas. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung haben jedoch ergeben, dass gleichzeitig mit der Erhöhung des Olefingehaltes andere Nachteile auftreten, welche bisher eine praktische Anwendung unmöglich machen, z.B. die Verringerung der Lebensdauer der Katalysatoren infolge von Kohlenstoffabscheidung.

Bei unseren Versuchen über die Methanisierung haben wir zahlreiche Versuche über die Wirkung des Zusatzes von Wasserdampf über Synthesegas gemacht. Hierbei haben wir u.a. folgendes beobachtet:

1. Wasserdampf hemmt die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe. Dies äussert sich darin, dass sowohl die Reaktionstemperatur heraufgesetzt wird als auch dadurch, dass die Heftigkeit der Umsetzungen derart gemildert wird, dass selbst bei kohlenoxydreicheren Gasen die Abscheidung von Kohlenstoff mehr oder weniger weitgehend unterdrückt werden kann.
2. Je nach der Natur des Katalysators kann man gleichzeitig mehr oder weniger weitgehend Konvertierung des Kohlenoxyds erzielen. Dabei hängt die Natur der gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoffe weitgehend von der Menge des Wasserdampfs ab. Mit ein und demselben Katalysator kann man mit wenig Wasserdampf glüssige Produkte und mit genügend viel Wasserdampf ausschliesslich Methan erhalten.

Ich schlage daher vor, ausgehend von diesen Erfahrungen zu versuchen, höher olefinische Produkte bei der Kobaltnormaldruck-Synthese dadurch zu erreichen, dass man gleichzeitig den Kohlenoxydgehalt im Synthesegas erhöht und Wasserdampf zusetzt. Unter diesen Bedingungen werden die günstigsten Reaktionstemperaturen vermutlich höher als sonst liegen.

Wir sollten derartige Versuche auch schon deswegen ausführen, weil sich die Arbeiten bei Krupp zur Zeit in ähnlicher Richtung bewegen.
Durchschrift

Wir haben ferner gefunden, dass man entgegen allen früheren Feststellungen auch Kobaltkatalysatoren mit Erfolg alkalisieren kann, wenn man die Reaktionsbedingungen entsprechend wählt. Wir müssten daher versuchen, ob nicht gleichzeitig mit der Anwendung kohlenoxydreicherer Gase und Wasserdampfzusatz auch eine gewisse Alkalisierung von Nutzen sein könnte.

Es ist denkbar, dass auf diese Weise nicht ein genügend weit aufgearbeitetes Restgas erzielbar ist. Für diesen Fall müsste eine entsprechende 2. oder 3. Stufe nachgeschaltet werden.

Im Gegensatz zu unseren Methanisierungs-Versuchen, bei welchen es uns vorwiegend auf die Synthese von Methan und die restlose Aufarbeitung des Kohlenoxyds ankam, wäre bei den nunmehr anzustellenden Versuchen ein möglichst hoher Kohlenoxydgehalt anzustreben, wobei der Wasserdampfzusatz gerade so hoch gemessen wird, dass durch die dadurch eintretende Behinderung der Kohlenstoffabscheidung eine befriedigende Lebensdauer erzielt wird.

Ddr.: Ma.
Hanisch

Durchschrift

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Aromaten im Eisenprodukt.

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

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

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

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

Es wäre daher folgende zu versuchen:

1. Wiederholung von 551, wie bereits besprochen.
2. Anwendung unserer beiden normalen P.- und TT.-Eisenkatalysatoren bei 50 atü.
3. Eisenkatalysatoren bei höheren Drücken als 50 atü, z.B. 150 atü.
4. Veränderung der Betriebstemperaturen bei 1. - 3. nach unten und nach oben.
5. Da die Aromatenbildung aus (CH), nicht nur (CH₂) erfolgt, also weniger Wasserstoff verbraucht, so können die Katalysatoren bei gleicher Zusammensetzung des angebotenen Gases stärker alkalisiert werden.

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

gez. Roelen

Ddr.: Hg.
Bü.

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. PL R6e/Beu.

den 3. März 1942

1633

Tief-Temp.-Eisen-Synthese.

Temp: 200 - 210°
Druck: 12 atü
Gas: 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 (CO : H₂)
Ausbeute: 90% Umsatz : 150 g / Nbcm Idealgas
100% Umsatz : 165 g / Ebcm Idealgas

Siedelage:

Benzin: 40 - 60%
Dieselöl: 20 - 25%
Paraffin: 20 - 40%
Olefine: 70 - 80%

(Am 2. März 1943 an Brtin).

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 12.7.1944
Abtg. PL. Hoe/Fu.

Herrn Dr. Becke
Herrn Dr. Lemke
Herrn Harisch

Es ist bekannt, dass durch Anwendung von Kreislauf das Verbrauchsverhältnis erhöht werden kann. Dies ist der Einfluss der grösseren Strömungsgeschwindigkeit, bzw. des schnelleren Heraus-schaffens des Wassers aus dem Reaktionsraum.

Ich bitte zu untersuchen, ob man nicht an Stelle von Kreislauf eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit einseits und Mehrstufenbetrieb andererseits anwenden kann, um das Verbrauchsverhältnis zu erhöhen, und zwar sowohl bei Normaldruck als auch bei Mitteldruck.

Arbeitsprogramm

für den Monat August und September 1939.

Allgemein sind die bereits in Auftrag gegebenen Arbeiten fortzuführen oder in Angriff zu nehmen, insbesondere soweit darüber schriftliche Erläuterungen vorliegen.

Im einzelnen wäre folgendes zu bearbeiten:

A) Heckel.

- 1.) Weitere Verbesserung der Eisenkatalysatoren entsprechend unserer letzten Vereinbarung; ferner unter Verwendung der neuen Gesichtspunkte, welche durch die Lurgi-Vorschriften aufgetaucht sind.
- 2.) Ermittlungen der optimalen Mischung für die kobaltreichen Katalysatoren, sowie ferner ~~zur~~ die Herstellung kobaltreicher Katalysatoren zur verkehrten Bildung von vorwiegend Fettsäure und Paraffin.
- 3.) Fortführung der Versuche über die Trockenregeneration, insbesondere bei schwefelhaltigen Katalysatoren sowie nach vorhergegangener Inaktivierung. Besonders erwünscht wären Beiträge über die tatsächlich in ausgebrauchten Katalysatoren enthaltenen Mengen von elementarem Kohlenstoff nach verschiedenen Betriebsbedingungen.
- 4.) Untersuchungen über die Kornfestigkeit.
 - a) analytische Erfassung der verwendeten Kieselguren,
 - b) Aufklärung der Ursache der Kornverschlechterung seit Juli dieses Jahres,
 - c) Versuche, die Kornbeschaffenheit über das heute bereits erreichte Nass hinaus zu verbessern (siehe Niederschrift).
- 5.) Durchführung der Nass-Synthese gemeinsam mit Landgraf entsprechend dem vor einiger Zeit niedergelegten ausführlichen Program.

- 6.) Gibt es bei individueller Katalysatorprüfung, also nicht gleichmäßig bei 185°, doch eine optimale Reduktionstemperatur (Behauptung von Dr. Klein?).
- 7.) Anwendung von nicht sauren Trägern bei Eisen-Kalzium-Katalysatoren (Eisenerden, Holzkohle, Pulver, amerikanisches Aluminiumoxyd).
- 8.) Esterbildung durch Dehydrieren mittels Kupfer, sowie unter Druck, bzw. im Vakuum.
- 9.) Verarbeiten von Hartparaffinen durch Chlorieren, Überführung in Alkohole mittels Lauge, Überführung in Ester mittels Dehydrierung usw., Prüfung der Reaktionsprodukte auf ihre Brauchbarkeit als Antikristallisationsmittel für Hartparaffin.

B) Büchner.

- 1.) Mitarbeit bei den Arbeiten von Heckel, insbesondere über die Kieselgur.
- 2.) Aufarbeitung der Teere (dringend!).
- 3.) Falls Anforderung eingehend sollte, Herstellung von Produkten für Byk-Guldenwerke.
- 4.) Fertigstellung der Vollanalyse einer regenerierter Kobaltanalyse.
- 5.) Aufklärung darüber, warum bei der Trockenregeneration der Schwefel zum Teil als Schwefelwasserstoff und zum Teil als organisch gebundener Schwefel entweicht und in welcher Form organisch gebunden.

C) Landgraf.

- 1.) Fortführung der Mitteldruckversuche zur Paraffin-Gewinnung und mit Eisen-Katalysatoren.
- 2.) Halbtechnische Herstellung von Eisen-Katalysatoren.
- 3.) Herstellung von Produkten für Henkel, nämlich
 - a) 1 Liter Fettsäure aus Dieselöl,
 - b) 1 " höhere Alkohole, beispielsweise aus dem über 200° siedenden Anteil des Kracköles sowie angereichert,
 - c) die entsprechenden Aldehyde.

Vor Absendung Einverständnis Martin einholen.

Durchschrift



- 4.) Durchführung der Synthese von Propylaldehyd aus Äthylen und Wassergas im kontinuierlichen Betrieb mit fest angeordnetem Katalysator und strömenden Gasen, wobei die Gase in einem schnellen Kreislauf über eine verhältnismässig kurze Schicht geleitet werden.
- 5.) Alkoholisieren oder Säuern von Kaltpressöl und Prüfung als Antikristallisationsmittel.
- 6.) Aufbau des 100 Liter Rührautoklaven.
- 7.) Aufbau des 6 m Rührapparates zur Durchführung der Nass-Synthese. Die jetzt von Berndsen hergestellte obere Verbindung muss so geändert werden, dass die Verbindung zum Wasserstandsgefäss an der höchsten Stelle abzweigt.
- 8.) Ausbau der halbertechnischen Trockenregeneration zusammen mit Bibus.
- 9.) Beschaffung und Aufbau einer säurefesten Kolonne zusammen mit Bibus.
- 10.) Wiederholung der Versuche über die Verbesserung der Oktanzahl mittels Alko-Benzin.

Dkr.: Hl,
Bü,
Ldf.

gez. Roelen.

Wisker

*Publikum in Aktienbesitz
Oberhausen-Holten*

Heckel
Oberhausen-Holten, den 21. Juli 1939.
RB Abt. EYA Rec/Op.

EYA

Herrn Dr. Heckel,
Herrn Dr. Buchner,

is besonders.

Betr.: Lebensdauer.

Aus den Grossbetrieben wird immer wieder behauptet, dass gründliche Extraktionen die Lebensdauer verlängern könnten. Dabei wurden hierbei die Extraktionen immer nur mit Syntheseölen ausgeführt. Von diesen Ölen wissen wir aber, dass sie lediglich die Paraffine herauslösen, während die sauerstoffhaltigen Ablagerungen ganz unangegriffen bleiben

Wir wissen nun, dass andere Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, aus Massen, welche an synthetische Öle nichts mehr abgeben, weitere Bestandteile herauslösen, welche nicht paraffinisch sind. So z.B. lösen Butylalkohol und Amylalkohol braune, sauerstoffhaltige Ablagerungen (Säuren, Alkohole, Ester).

Wir müssten daher versuchen, ausgebrauchte Massen zunächst wie bisher erschöpfend mit Syntheseöl und anschliessend weiter mit einem höheren Alkohol zu extrahieren. Der Versuch muss dann zeigen, ob die Alkohol-Extraktion eine zusätzliche Verlängerung der Lebensdauer bewirken kann..

Anschliessend müssten wir diese Versuche mit alkoholisierten Syntheseölen fortsetzen. Es ist denkbar, dass man mit Vorteil so verfährt, dass man zunächst mit reinem Syntheseöl möglichst viel Paraffin herauslöst und dass man anschliessend mit alkoholisiertem Sy-Öl ausser einem Rest des Paraffins die braunen Stoffe entfernt.

Das alkoholisierte Sy-Öl muss so ausgewählt werden, dass sein Siedebeginn höher als 120° liegt und dass es möglichst viel Alkohole enthält.

Ddr.: Ldf,
Hanisch,
Agnes,
Hense.

Rec

*Reaktion im Aktienmarkt
Ergebnisse*

Obern.-Nolten, den 10. Juli 1939
RD Abt. 17A Hce/Kdm.-



Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Fraktionierkolonne.

Wie ich bereits mitteilte, wäre es vorteilhaft, für uns eine Kolonne zu besitzen, in welcher wir Dieselöle fraktionieren können.

Es haben sich nun weitere Verwendungszwecke dafür ergeben insofern wir nämlich voraussichtlich unser synthetisches Dieselöl demnächst in grossen Mengen in enge Fraktionen zerlegen müssen, um daraus Alkohole und Fettsäuren herzustellen.

Wir müssten also den Bau dieser Kolonne so vornehmen, dass sie ziemlich allgemein verwendbar ist.

Ddr.: Lch,
Ldf.

*Produktion im Nebenbetrieb
Helmholtz-Str.*

Oberh.-Holtten, den 18. September 1939
RB Abt. BVA Roe/Kdm.-

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Höhere Alkohole.

Wir werden Ende dieser Woche von der Schmierölanlage eine grössere Menge von hochsiedendem Kracköl erhalten können, dessen Siedende voraussichtlich bei etwa 280° liegen wird.

Ich bitte, hiervon mehrere Kubikmeter herüberzunehmen, beispielsweise in 500 Ltr. Fässern. Von diesem Kracköl wird alles bis 230° Siedende abgetrieben und an die Schmierölanlage zurückgegeben. Der Destillationsrückstand (etwa 230° bis 280°) soll, so gut dies uns möglich ist, im Vakuum fraktioniert werden. Dies könnte nach Vorschlag B r e d e r in der grossen Kolonne versucht werden.

Auf diese Weise würden wir eine grössere Menge von Ausgangsprodukt zur Herstellung von höheren Alkoholen erhalten.

Ddr.: Hl.

Rec



Herrn Dr. Hansen.

Bez.: Schmiermittel.

Wie wir bereits mündlich besprochen haben, ist es denkbar, dass man vorteilhafte Schmiermittel erhält, wenn man in dem Gemisch aus Schmierölen und Schmierölsäuren letztere nicht in Form ihrer Seifen, sondern als Ester anwendet. Diese sollten weniger oxydationsempfindlich und weniger korrodierend sein.

Ich bitte daher herzustellen :

- 1.) Gemische aus Schmierölen mit den Estern aus Schmierölsäuren und Schmierölkoholen.
- 2.) Wie vor jedoch mit den Estern aus Schmierölsäuren und Metriol.
- 3.) Gegebenenfalls Veresterung mit unseren synthetischen Alkoholen aus den Hydrierungsprodukten des Kohlenoxyds.

Ddr.: Jac.

Oberhausen-Halten, den 8.7.1941.
Abt. F. Haa/Pa.-

Herrn Dr. M a n n e n .
Herrn J a c o b .

Betr.: Diesel-Aufspaltung.

In J.Amer.Chem.Soc. Bd.63. Febr. 1941 S.484 wird von Mellan beschrieben, dass Phenol-Ester durch Hydrieren mittels Kupfer-Chromit in Alkohole und Cyclohexanol übergeführt werden können, während Hydrierung mit Nickel ausserdem Spaltung in Säure und andere Produkte ergeben kann.

Wir sollten daher versuchen, unsere bei der Oxo-Synthese als Nebenprodukte anfallenden höher molekularen Produkte mittels Kupfer-Chromit zu hydrieren, um auf diese Weise vielleicht einheitlichere Primär-Produkte zu bekommen als bisher. In diesem Zusammenhang weise ich noch darauf hin, dass auch die Fettsäure-Hydrierung zu Fettalkoholen in Bottleben mittels Kupfer-Chrom-Katalysatoren durchgeführt wird.

DGr.: Hl
Bl
Lm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtan

Oberhausen-Holtan, den 19. 12. 1941
Abtg. FL Roe/Gi.

Herrn Dr. H a n s e n .

Betr.: Alkyl-Nitrate.

- 1.) Ich bitte festzustellen, ob und wie weit Alkyl-Nitrate bereits als Weichmacher vorgeschlagen sind.
- 2.) Kann man Alkyl-Nitrate aus Gemischen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen mittels selektiver Lösungsmittel abtrennen und etwa auf diese Weise aus unseren Rohgemischen rein gewinnen?

Ddr.: BU.

*Einheiten im Anlagenverzeichnis
überprüfen*

Oberh.-Holten, den 2. Oktober 1939 ³
RD Abt. NVA Roe/Kdm.-

Herrn Dr. B ü c h n e r . .

Betr.: Verzweigungszahlen der Kohlenwasserstoffe.

Ich bitte, alle Geräte zu beschaffen, welche nötig sind, um die Verzweigungszahlen von Kohlenwasserstoffen zu bestimmen nach dem Verfahren, welches von W e b e r in der neuesten Nummer der angewandten Chemie (Nr. 39 vom 30.9.39) beschrieben hat. Zunächst wären die dort genannten Daten zu reproduzieren um festzustellen, wieweit unsere Arbeitsweise genaue Werte gibt. Später wären mittels dieses Verfahrens laufend Produkte zu untersuchen, welche bei unseren Versuchen unter verschiedenen Bedingungen entstehen.

Ddr.: Hl.



*Schibenzin Alkylgruppenforschung
Oberhausen-Rottum*

Oberhausen-Rottum, den 27. Febr. 1940. (27/40)
KB Abt. BVA Roe/Khl.-

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Schwarzlaufen.

Der schwarze Bestandteil des Paraffins beim Schwarzlaufen ist nach allem, was wir wissen, wahrscheinlich kolloides Kobalt. Für das Auftreten von Kobalt in kolloidem Zustand ist bisher keine Erklärung gebacht.

Es wäre denkbar, dass das kolloide Kobalt durch Reduktion von Co-Verbindungen, wie z.B. durch Aldehyde oder dergl. entsteht, wie wir das bei der Destillation unserer Oxo-Rohprodukte sehen. Dann wäre die Reihenfolge der Vorgänge so: Der frische Katalysator bewirkt unter Druck zunächst Oxo-Synthese in grösserem Umfang; Beweis ist das Auftreten von sauerstoffhaltigen Produkten. Die entstandenen Aldehyde reduzieren infolge der hohen Temperatur bereits vorhandene Kobaltsalze. Dabei entsteht kolloides Kobalt.

Später hören diese Vorgänge bald auf, weil mit zunehmender Carbiddbildung die Oxo-Synthese zurückgedrängt wird.

Hierzu könnte man Modellversuche machen.

odr.: Hl.
Schn.
Han.

Roe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 16.6.1942. 45
Abt. FL Roe/Fu.

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Chlorexpunkt.

Herr Prof. Martin hat mir den beiliegenden Auszug aus der Dissertation von Trautvetter zur Kenntnis gegeben, aus welchem hervorgeht, dass mittels der Bestimmung des Chlorexpunktes bestimmte Kohlenwasserstoffgemische günstiger analysiert werden können als mittels des Anilinpunktes.

Ich bitte die Arbeit durchzusehen und mir die zur Vervielfältigung in Frage kommenden Teile anzugeben, damit wir in Zukunft bei unseren Analysen die Bestimmung der Chlorexpunkte einführen können.

Ddr.: Han.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 17.11.1942. EHG
Abtg. FL Roe/Fu.

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Ich bitte zu versuchen, ob nicht Seifenlösungen aus Gemischen von Olefinen und Paraffinen die ersteren bevorzugt herauslösen, sodass man durch eine Seifenextraktion Olefine anreichern könnte. Hierzu wären zunächst normale Seifen- und Arbeitsbedingungen anzuwenden, später gegebenenfalls solche Seifen, deren Säuren oder Basen abgeändert sind (andere Karbonsäuren, Sulfosäuren, Erdalkalien, organische Basen usw.). Schliesslich wären auch andere physikalische Bedingungen wie erhöhter Druck und erhöhte Temperatur anzuwenden.

R

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 12.7.1944
Abtg. FL Roe/Fu.

647

Herrn Dr. B ü c h n e r . ✓

Herr Dr. Herbert / Lurgi teilte mit, dass sich Alkohole aus Kohlenwasserstoffen vermutlich mit Phenolen und Cresolen extrahieren lassen werden.

Wir sollten eigene Versuche machen und an Lurgi eine grössere Probe zu Extraktionszwecken absenden.

Roe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Molten

Oberhausen-Molten, den 12.12.1941.
Abt. Pl. Koe/ru.

648

Herrn Dr. B l o h n e r .

Betr.: Synthese-Öfen.

Ich bitte festzustellen, in welcher Weise der Flammpunkt (Feuergefährlichkeit) unserer synthetischen Kohlenwasserstoffe durch Chlorierung mit zunehmendem Chlorgehalt abnimmt. Zweck dieser Versuche ist, die Schaffung eines nicht oder nur wenig feuergefährlichen, Wärme regulierenden Mediums für unsere Synthese-Öfen, um in den jetzt vorhandenen Öfen mit Eisenkontakten fahren zu können.

Zu diesem Zweck wäre ferner nötig zu wissen, ob ein chloriertes Kohlenwasserstoffgemisch, welches sich nach Siedelage und Flammpunkt für die genannte Benutzung eignet, bei Dauererhitzung auf 250 - 300° in Eisengefäßen verändert wird oder ob es die Wandungen korrodiert.

Bdr.: Han.
El.
Sche.