

3437-24/1-27

Prot. Nr. 10 c 1.

Titel: Nass-Synthese.

Ich habe gefunden, dass Hartparaffin (aus der Paraffinfabrik) unter den Bedingungen der Nass-Synthese sowohl von Kobaltkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff als auch von Eisenkatalysator in Gegenwart von Stickstoff unter Bildung von Benzin, Dieselöl und Weichparaffin allmählich abgebaut wird (Versuchsdurchführung Barziniak). Hieraus muss man schließen, dass auch ^{wird} dasjenige Paraffin, welches bei der Nass-Synthese primär gebildet zu einem mehr oder weniger grossen Anteil wieder abgebaut wird. Ich vermutete nun, dass die Menge dieses wieder abgebauten Anteils beeinflusst werden kann ^{durch die} von der Fahrweise.

Zieht man nämlich aus dem Ofen sämtliche leicht siedende Produkte ab und dazu nur soviel Paraffin, dass der Flüssigkeitsstand gewahrt wird, dann erreicht man die längste Aufenthaltsdauer des Paraffins im Ofen und somit den höchsten Abbau des Paraffins und den geringsten Paraffinanteil in der Ausbeute.

Andererseits könnte man so fahren, dass man die leichteren Anteile möglichst wieder zurückführt, zumindest das Dieselöl und stattdessen mehr Paraffin aus dem Ofen entnimmt. Geht man von einer Aufschlammung des Dieselöls aus und führt das ganze entnommene Dieselöl einschliesslich des neu gebildeten immer wieder zurück, so wird man im Ofen dauernd mit einer minimalen Konzentration von Paraffin arbeiten, infolgedessen einen minimalen Abbau des Paraffins und einen maximalen Paraffinanteil in der Ausbeute erreichen. Es wird zweckmässig sein, hierbei das zurückgeführte Mittelöl nicht wie bisher dem Ofen am Kopf sondern dann am Boden zuzuführen.

Wir haben bisher nur die erste Fahrweise verwirklicht. Wir sollten die zum Zuführen des Mittelöls am Boden des Ofens erforderliche Leitung verlegen lassen und dann die zweite Fahrweise auch zu verwirklichen versuchen.

Ddr.: Gräter

Gronemann

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien

Oberhausen-Holtien, den 19.12.1941.
Abt. 72 Kce/Fa.

Herrn Dr. M e c k e l
Herrn Dr. S c h e n k .

Betr.: Lass-Synthese.

Wir sollten feststellen, ob und inwieweit bei der Lass-Synthese die einzelnen Katalysatorbestandteile getrennt hergestellt und in einfacher mechanischer Vermischung (gemeinsames Vermahlen) angewendet werden können (z.B. Fe, Ca, Cu, Kgr usw.). Auf diese Weise würden neue Katalysator-Zusammensetzungen zugänglich, welche auf dem bisher üblichen Wege der gemeinsamen Fällung nicht hergestellt werden können.

Oberh.-Wolten, den 17. Juli 1939 ⁹⁵
RD Abt. BVA. Roe/Hdm.-

Herrn Dr. Landgraf. ✓

Beitr.: Nass-Synthese.

Bei der Durchführung der Synthese am aufgeschlämmten Katalysator kann man so arbeiten, dass der Reaktionsdruck niedriger ist als der Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur oder umgekehrt so, dass er höher ist. Im ersten Falle wird das Reaktionswasser vorwiegend mit dem Endwasser ausgetragen, im zweiten Falle wird es vorwiegend im Reaktionsraum kondensiert.

Es wäre nun festzustellen, welche Unterschiede in beiden Fällen bestehen hinsichtlich Syntheseverlauf und Lebensdauer des Katalysators. Man kann z. B. annehmen, dass nur im zweiten Falle der Katalysator allmählich ^{abgebaut} kondensiert wird, nämlich durch das kondensierte Wasser, im ersteren Falle dagegen nicht. Würden wir dies experimentell bestätigen können, so würde daraus die Arbeitsregel folgen, dass man nach Arbeitsweise I. verfahren müsste.

Ich schlage daher vor, folgende Versuche zu machen. In einem der beiden kleinen stehenden Rührautoklaven wird eine Suspension von frischreduziertem Katalysator in einer eng geschnittenen Benzinfraction von 200 - 210° aufgeschlämmt und unter Stickstoff-Druck gesetzt. Dann wird auf 185° aufgeheizt und eine bestimmte Menge Wasser eingedrückt. Man rührt ein bis zwei Stunden lang bei 185°, kühlt dann schnell ab, filtriert vom Benzin ab und bestimmt in der Katalysatormasse den Reduktionswert.

Der zur Temperatur von 185° gehörige Sättigungsdruck des Wasserdampfes beträgt 11,5 at. Man müsste also zunächst nur so viel Stickstoff aufpressen, dass zusammen mit dem Wasser der Gesamtdruck 10 at. nicht erreicht. In einem weiteren Versuch müsste der Gesamtdruck von Stickstoff und Wasserdampf 15 bis 20 at. betragen. Die einzuführende Wassermenge müsste mindestens 1 bis 2 Mol. Äquivalente bezogen auf ~~2~~ Kobalt betragen.

Ddr.: Hl, BÜ. Durchschrift

Roe

Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Nass-Synthese.

Ich bitte, in dem 10 Liter-Rührautoklaven die Versuche über die KW-Synthese an aufgeschlämmten Katalysator als bald aufzunehmen. Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung der Fragen, welche in Bezug auf diese Syntheseart vorliegen.

1.) Syntheseverlauf.

- a) Wie gross ist die Verflüssigung (Bildung von CO_2 , CH_4) im Vergleich zur Trockensynthese ?
- b) Welches ist die Druckabhängigkeit der Raum-Zeitausbeute, beginnend vom Normaldruck über Mitteldruck bis zu z.B. 100 atü ?
- c) Welches ist die Druckabhängigkeit der Karbonylbildung ? Tritt die von Fichler beschriebene Karbonylbildung bei höheren Drücken als z.B. 50 atü mit unserem Katalysator ein, z.B. mit Sinter-^{und}Katalysatoren, wie sie die I.G. verwendet, nicht ?
- d) Kann man die Verflüssigung durch Wärmeregulierung mittels Zusatz entsprechend siedender Flüssigkeiten (Vorschlag Tramm) nachhaltig verbessern ?
- e) Es ist die Druckabhängigkeit von der Drehzahl des Rührers festzustellen (Getriebeeinbau erforderlich).

2.) Katalysatoren.

- a) Bisher sind in wesentlichen unsere normalen Katalysatoren für die Trockensynthese, nur im zerkleinerten Zustande, verwendet worden. Von besonderer Wichtigkeit wäre es festzustellen, ob man die Kieselgur weglassen kann. Bei Verwendung von nur Magnesium als Aktivator würde man einen ausserordentlich leicht regenerierbaren Katalysator erhalten, welcher nur aus Kobalt und Magnesium bestünde. Gegebenenfalls könnte man noch Magnesiumoxyd als Träger zu verwenden suchen.



Es wäre auch festzustellen, ob für die Nass-Synthese die Aktivatoren im selben Mengenverhältnis zugesetzt werden müssen, wie bei der Trockensynthese und schließlich auch, ob etwa bei der Nass-Synthese andere Aktivatoren als Thorium und Magnesium vorteilhaft sein können.

- b) Gar nichts bekannt ist darüber, welches die günstigste Konzentration des Kobalts in der Aufschlämmung ist. Es ist denkbar, dass es im Hinblick auf die beschränkte Löslichkeit der Gase im Öl eine optimale Kobalt-Konzentration gibt.
- c) Man könnte daran denken, das lästige Absetzen der Katalysatormasse dadurch zu verhindern, dass man Schutzkolloide zuführt, welche die Kobaltteilchen in der Schwebe halten.
- d) Man müsste auch versuchen, kupferhaltige Katalysatoren anzuwenden, welche unmittelbar in der Ölsuspension reduziert bzw. in Gang gebracht werden können.
- e) Man kann grundsätzlich die Katalysatormasse in verschiedenen Korngrößen anwenden. Man kann eine Aufschlämmung eines sehr feinen Pulvers anwenden, oder man kann die Masse körnig in dem Öl zur Anwendung bringen. Falls das Korn formbeständig ist, kann man auch, wie es bei der Ausführung der I.G. geschieht, das Korn fest anordnen und Öl und Gas in dieser Katorschicht bewegen. Letzteren Versuch könnten wir unter Umständen parallel zu den Versuchen in dem 10 l Rührautoklaven in dem bereits von Herrn Hanisch benutzten stehenden Reaktionsrohr ausführen.

3.) Gaszusammensetzung.

- a) Durch besondere Versuche haben Jacob und ich festgestellt, dass die aktiven Gasbestandteile eines normalen Synthesegases im Öl nicht im gleichen Verhältnis gelöst enthalten sind. Vielmehr werden CO und Wasser-

stoff von der H_2 in Verhältnis 1 : 1 aufgenommen.

Es entsteht die Frage, ob man bei der Nass-Synthese ein anderes günstiges Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis anwenden muss als bei der Trockensynthese.

- b) Bei der Trockensynthese stellt sich auf natürliche Weise in Richtung des Gasstromes ein Konzentrationsabfall der aktiven Gasbestandteile ein. Dadurch wird es möglich, bei einmaligen Durchgang ein ausreagiertes Endgas zu erhalten.

Bei der Nass-Synthese ist dies in allen den Fällen nicht möglich, bei welchen innerhalb des Reaktionsraumes geführt wird und dadurch ein Konzentrationsabfall unmöglich gemacht wird.

Wir müssten diesem Umstand bei unseren Versuchen besondere Beachtung schenken und gegebenenfalls durch apparative Änderungen einen Konzentrationsabfall ermöglichen.

- c) Es ist denkbar, die Nass-Synthese mit einem Gas zu betreiben, welches einen sehr hohen Gehalt an Inerten aufweist. Auf diese Weise würde man mit einem hohen Absolutdruck (z. B. 100 atü) fahren können, ohne durch Karbonylbildung beeinträchtigt zu werden.

4.) Wiederbelebung.

- a) Von besonderer Wichtigkeit ist die grundsätzliche Feststellung, ob der Katalysator bei der Nass-Synthese durch anwesendes Wasser in flüssiger Form oxidiert wird, da diese Möglichkeit als Ursache des schnellen Erlahmens bis auf weiteres in Betracht gezogen werden muss. Wir müssten hierüber durch Parallelversuche mit und ohne Rückfluss, mit anschließender Bestimmung des Reduktionswertes, in der extrahierten Trockenmasse, Aufklärung zu schaffen versuchen.

- b) Kann man den Katalysator bei der Nass-Synthese, wie bei der Trockensynthese, mittels Wasserstoff bei der



Synthesetemperatur wiederbeleben? Ist hierzu Normaldruck erforderlich, oder gelingt die Hydrierung auch bei erhöhtem Druck?

- c) Kann man die extrahierte Trockenmasse eines ausgebrauchten Katalysators der Nass-Synthese durch Trockelregeneration wieder verwendbar machen?

Edr.: Hl.
Bü.