

3441-30/501-17

000358

IRON CATALYST

Experiments

Ruhrchemie-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 18. März 1940.
RCH.Abt.DVA. Ba/Wg.-

500330

Niederschrift über die Besprechung am 16.3.40 : Eisenkontakt.

Anwesend: Dr. Bahr,
Dr. Hagemann
Dr. Heckel,
Dr. Roelen,
Dr. Schenk.

Betr.: Einsatz des Eisenkontaktes des Forschungslabors i.d. D.V.A.

Es wurden die einzusetzende Kontaktart und die einzuhalten-
den Betriebsbedingungen besprochen. Das Forschungslabor stellt
einen 20% Kieselgur enthaltenden Eisenkontakt als Grünkorn her.
Dieser wird am 27.3.1940 in Ofen 11 eingefüllt. Der Kontakt wird
mit 400 Ltr. Wassergas je Liter Kontakt drucklos innerhalb 30 Stdn.
auf 245° angefahren. Beim Übergang auf Druck wird zunächst die
Temperatur auf 200° gesenkt, dann Kreislauf (1 : 2,5) und Druck
eingestellt und an die Reaktionstemperatur herangegangen.

Da es sich um eine laboratoriumsmäßig noch nicht geprüfte
Kontaktmischung handelt, sind die einzelnen Reaktionsbedingungen
(Dauer des Formierens, Reaktionstemperatur) im Laufe der kommenden
Woche zuvor im Forschungslabor zu ermitteln. Die am Ofen 11 an-
zubringende Heizwicklung wird zu ihrer Fertigstellung etwa
3 Wochen benötigen. Sie wird während einer Versuchspause am Ofen
angebracht.

Die Überholungsarbeiten an dem Hochdruck-Kompressor sind
gegenwärtig noch im Gang, sodaß über die Behebung des Nachlassens
der Kompressorleistung noch nichts Endgültiges gesagt werden kann.

Ddr.: Hg.,
Hl.,
Roe.,
Schn.

000360

Herrn

Dr. Heddel

Fällungsversuch.

Eisennitratlösung aufgekocht, dann Kgr. zugesetzt und 1 Minute gekocht, dann heiß KOH zugesetzt und abfiltriert, (ca: 5 Minuten) anschließend mit 600ccm ^{heißem} Wasser ausgewaschen

2.4 Kg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
0.064 Kg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
0.22 Kg $Hg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ } 10ltr.

1.33 Kg. KOH ~ 10ltr.

entsp. lt. Analyse:

~~38.5 gr. Fe~~

1.79 gr. Cu

1.64 gr. Hg - 3.10 gr. Hg_2O_3

Versuch mit je 268 cm³ Eisennitratlösung
entsp.: 10.3 gr. Fe

0.48 gr. Cu

0.83 gr. Hg_2O_3

gefällt mit 295ccm 2n KOH, 208ccm 3n KOH
133ccm 5n KOH, je Versuch + 12.1 gr. Kgr.

500302

Aktennotiz

über die Besprechung mit

Verfasser Dr. Heckel.

Durchdruck an:

Ma,
Hg,
Roe,
Schn,

in Holtten am 17.4. 40.

Anwesend:

Prof. Martin
Dr. Roelen
Dr. Schenk
Dr. Heckel

Zeichen:

Datum:

Abtg. PL Hl/Dr.

19.4.1940.

Betrifft: Paraffin-Synthese mit Eisen-Kontakten.

Einleitend gibt Roelen an Hand einer Zusammenstellung eine Übersicht über die bisher mit Eisenkontakten erzielten Ausbeuten und Produkte. Martin ist der Ansicht, dass der mit Eisenkontakt erzielte Paraffinanteil von 65% im Grossbetrieb wohl auf etwa 50% heruntergehen dürfte. Gleichzeitig betont Martin die Notwendigkeit einer bestmöglichen Gasausnützung mit Rücksicht auf die Kosten der Erzeugung.

Hinsichtlich der Gaszusammensetzung berichtet Roelen von der Möglichkeit durch Abstimmung des Kontaktes nach p_H -Wert die Art der erzeugten Produkte zu beeinflussen und damit auch die Richtung der Gasaufarbeitung. Das COH_2 Verhältnis soll nach den bisherigen Erfahrungen mindestens 1:1,2 betragen, günstiger wäre für eine stärkere Olefinbildung 1:1. Die Paraffinbildung wird nach den Versuchen von Schenk durch den höheren CO-Gehalt nicht erheblich beeinflusst. Es steigt lediglich die Menge der gebildeten Olefine.

Für die Planung neuer Anlagen wünscht Martin die folgenden Angaben jeweils für die erste und zweite Stufe:

- Menge und Zusammensetzung der Produkte,
- Höhe des Umsatzes
- Zusammensetzung von Eintretendem Gas und Restgas

Art der Fahrweise.

Als Ziel sei anzustreben, möglichst vollständige Gasaufarbeitung und eine Ausbeute von 160g pro m³ Wassergas einschliesslich Gasöl davon 140g flüssige Produkte.

Die Regeneration eines überwiegend Luxmasse enthaltenden Kontaktes lohnt sich nach Ausführung von Martin nicht. Das darin enthaltene Cu könnte an anderen Stellen zurückgewonnen werden.

Sobald der neue Ofen 12 in der B.V.A. mit Eisenkontakt in Betrieb kommt soll der Versuch gemacht werden, mit dem Festgas einen 42 Rohofen zu betreiben um einen Überblick über die noch ungeklärten Fragen des Arbeitens in der zweiten Stufe zu gewinnen. Allgemein soll die erste Stufe auf höchste Paraffin-Ausbeute gefahren werden, die zweite auf Maximal-Ausbeute ohne Rücksicht auf die Art der Produkte.

Für die geplante Vergrößerung bei Erupp dürften sich keine Schwierigkeiten ergeben, da normales Koks-Wassergas zur Verfügung steht, und die zweite Stufe mit Co Kontakt gefahren werden kann. Die Kontaktherstellung für Erupp könnte voraussichtlich in der Katorfabrik ohne besondere Änderungen durchgeführt werden. Lediglich die Neanschaffung einer Mühle zur gleichmässigen Vermahlung der Luxmasse dürfte notwendig sein.

Martin berührte die Frage einer Al-Synthese unter Verminderung des Anfalles an Benzin und Paraffin. Roelen weist auf die Ansätze hin, die sich aus gewissen Reelaufversuchen ergeben sowie auf die neuen Möglichkeiten der Nass-Synthese, bei der erst kürzlich in der B.V.A. Eisenkontakt erfolgreich eingesetzt wurde. Roelen berichtet ferner über die letzten aus der Oxo-Synthese stammenden Produkte. Martin empfiehlt eine besondere Beachtung den Teilen mit tiefem Siedepunkt zu widmen, da hierdurch unter Umständen ein guter Umsatz gefunden werden kann.

Ddr. La,
Bg,
Bos,
Schn,

Oberh.-Holtten, den 2.4.1940.
Abtg. L. Roe/Ur.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

K i e d e r s c h r i f t .

Telephonische Unterredung Martin-Roeslen am 20.4.40.

Betr.: Eisen-Katalysatoren.

Martin wies darauf hin, daß die I.G. eingehend über Eisen-Katalysatoren arbeite und bereits gewisse Erfolge erzielt habe. Insbesondere gebe die I.G. an, daß ihre Eisen-Katalysatoren unempfindlicher seien gegen kleine Mengen Schwefel und daß infolgedessen eine derartige Synthese ohne Einreinigung arbeiten könne. Diese Verhältnisse müßten mit unseren Katalysatoren ebenfalls geprüft werden.

Weiterhin wies Martin darauf hin, daß es für die weitere Errichtung von Synthese-Anlagen von entscheidender Bedeutung sei, daß die Katalysator-Herstellung so billig wie möglich werde, sowie das eine bessere Gasausnutzung (wenig Lehan, hohe Aufarbeitung) erreicht werde.

Nach den von F.-Labor bis jetzt vorliegenden Unterlagen sind Luxmasse-Katalysatoren einstweilen noch nicht so aktiv wie Fällungs-Katalysatoren. Da nun die Herstellung der Fällungs-Katalysatoren zu verbilligen soll versucht werden, bei der Herstellung der Eisen-Katalysatoren an Stelle von Salpetersäure Schwefelsäure anzuwenden. Da es denkbar ist, daß bei der Aktivierung mit Kalk die Ausscheidung von Gips Schwierigkeiten bereitet, so soll insbesondere versucht werden, Eisen-Katalysatoren aus schwefelsaurer Lösung mit Magnesia zu aktivieren.

Weiterhin gab Martin an, daß als Ausbeute 145 g flüssige Produkte ohne Gasol je norm Idealgas in 2 Stufen erreicht werden müßte. Eine Herabsetzung der Gasbelastung der Syntheseöfen sei in einem Maße bis zu 10% gegenüber der Normalleistung möglicherweise erträglich.

Es sollen baldigst alle Vorkehrungen getroffen werden, damit in der D.V.A. zu dem im Aufbau begriffenen Ofen 12 eine zweite Stufe gefahren werden kann.

Ddr.: Ma,
Hg,
Hl,
Schn.

He

000365

Begin (-155°C)

M.H. 1.2.155-50

Perfection (>370°C)

	Anteil %	Obstine %	Anteil %	Obstine %	Anteil %	Notgabe
100 Luam - 5 Ca - 10 Kp	25	60	25	50	50	20 (30)
100 Luam - 50 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 20 Kp	15	65	20	60	65	(40)
100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 120 Kp (Ph. 3,4)	10	70	25	68	65	—
100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 120 Kp (Ph. 7,8)	35	50	35	45	30	(30)
100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 120 Kp (Ph. 9,9, No 11)	30	60	30	50	40	—
100 Fe - 33 Ca - 5 Ca geod. Brnd.	15	80-85	20	85	65	(60)
100 Fe - 33 Ca - 5 Ca (Koll. 1+3)	20	85	40	85	40	(70)
100 Fe - 33 Ca - 5 Ca (Koll. 1:5)	40	80	40	85	90	(65)

Wasserdampf

CO-oxid Gas

17.4.40. W. H. H.

900306

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Eisenkatalysatoren.

1.) Katalysatorzusammensetzung.

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

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

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

2.) Anfahren.

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

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

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

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

3.) Gasart.

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

4.) Versuchsführung.

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

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

Der Druck lag bei 10 bis 20 atü.

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

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

5.) Reaktionsverlauf.

Unter den geschilderten Bedingungen erzielten wir bei einmaligem Durchgang in einer Stufe wiederholt Kohlenoxydumsätze von über 75 % bis zu mehr als 90 %.

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

6.) Ausbeuten.

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

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

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

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

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

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

Beispiel einer Gesamt-iedeanalyse:

Benzin	- 200 ^o C	34 %
Dieselöl	200 - 320 ^o C	16 %
Weichparaffin	320 - 460 ^o C	24 %
Hartparaffin	Über 460 ^o C	25 %
Loosparaffin		50 %

Dr.: Hg.

000370

Niederschrift über die Besprechung vom 23.2.1940.

Anwesend: Dr. Roelen
Dr. Bahr
Dr. Büchner
Dr. Schenk
Piro

Es wurde festgestellt, dass der Lurgikontakt in Bezug auf Ausbeute und Produktzusammensetzung den auf ihn gesetzten Erwartungen genügt. Um herauszufinden, welche Momente bei der Wirkungsweise dieses Kontaktes von ausschlaggebender Bedeutung sind, müssen folgende Fragen geklärt werden:

- 1.) PH-Wert des Kontaktes; Alkali nur in genau-begrenzter Menge zufügen: also vorher vollständig auswaschen, dann Alkali zugeben und durchkneten (Alkalimenge = 0,2-1%, Bahr). Bei unserem bisherigen Verfahren der Alkaliimpregnierung im Durchlauf ergeben sich sehr unterschiedliche PH-Werte.
- 2.) Lurgikontakt kann nur mit geglühter Kieselguhr hergestellt werden; Kieselguhr - Vorlage.
- 3.) Fällung:
 - a.) Fällung mit KOH
 - b.) " " NaOH
 - c.) " " Na_2CO_3
 - d.) " " $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$
- 4.) Reduktion: Statt Wasserstoffreduktion bei 250°C , Vorbehandlung mit Stickstoff oder Luft.

Ddr.: Hl
Sohn

000371



Vertraulich
Ko.:

Herrn Dr. Bahr,
Bauchemie, Holten.

Bauchemie A.G.,
Oberhausen - Holten.

Verw.Na/Hat. 22.9.39

Dr. Hr/Ma. 2.10.1939.

L.N.- F.T.-Eisenkontakt.

in Nachgang zu unserem Schreiben vom 27.9.39
teilen wir Ihnen mit, dass der uns von Ihnen übergebene
Eisenkatalysator hinsichtlich seiner Aktivität etwa gleich
gut ist, wie der in unserem Bericht Nr. 7 beschriebene Kon-
takt. Die Methanbildung ist bisher allerdings höher gewesen.
Wir vermuten, dass der bei Ihnen hergestellte Kontakt andere
Reduktionsbedingungen erfordert, als der unsere und haben
daher noch zwei Versuche zur Klärung dieser Frage in Gang ge-
setzt.

Wir hoffen, bis Ende dieser Woche in dieser Ange-
legenheit klar zu sehen und werden Sie dann sofort besch-
richtigen, ob die Herstellung einer größeren Menge in An-
griff genommen werden kann.

Heil Hitler !
L U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.

000372

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Bericht über den Kreislaufversuch der Lurgi bei der Hoesch-Benzin.

Am 22. ds.Mts. besichtigte ich den bei der Hoesch-Benzin laufenden Kreislaufversuch der Lurgi und erhielt durch Dr.Herbert Einblick in das bisher gewonnene Versuchsmaterial.

Zusammenfassendes Ergebnis.

Am Besichtigungstage war der Versuch 36 Tage in Betrieb und zeigte noch folgende Leistung: Bei einer Normalbeaufschlagung von rund 1000m^3 Synthesegas, einer Ofentemperatur von 195° und einem Kreislaufverhältnis von 1 : 2,8 zeigte der Ofen eine CO-Aufarbeitung von 87 % (CO+H₂-Aufarbeitung: 91 %) und ergab hierbei $130,6\text{ g flü.Prod./Nm}^3$ Idealgas. Der analytische Verflüssigungsgrad lag bei 83,8, der praktische Verflüssigungsgrad bei 70,0. Es lag mithin ein Verlust vor, der an dem Berichtstage rund 14 % des umgesetzten CO betrug. Die Ofenleistung war am 36. Versuchstage $2517\text{ kg flü.Prod./24-Stdn.}$ Über den Charakter des Produktes konnten noch keine endgültigen Angaben gemacht werden. Es ist s.Zt. mit etwa 53 Gewichte % Benzin, 25 Gewichte % Mittelöl und 22 Gewichte % Paraffin zu rechnen. Die Olefinsahl des Benzins soll verhältnismäßig niedrig liegen.

Im Folgenden wird auf die wesentlichen Punkte der Versuchsanordnung und bisherigen Versuchserfolge eingegangen.

Beschreibung der Apparatur.

Der Kontaktofen (10 A.) ist ein normaler Mannesmann - Doppelrohrfen von 10 m^3 Volumen. Eingesetzt ist ein Kobalt - Mischkontakt unserer normalen Produktion. Die Co-Füllung beträgt 785 kg. Das vom Kompressorenhaus ankommende Druckgas (7 atü) wird mit einem Druckdrehkolben gemessen, mischt sich mit dem im Kreislauf zurückgeführten Restgas und tritt in den Ofen ein. Nach Austritt aus dem Ofen wird das Paraffin aus dem Gasstrom in einem Leugenwäscher gewaschen, abgeschieden, von der Lauge getrennt und gewogen. Das Endgas passiert einen Junkers-Kühler, das anfallende Kondensatöl wird ebenfalls für sich abgesogen und getrennt gewogen. Der Restgasstrom durchläuft nunmehr das Kreislaufgebläse (Rotationspumpe nach Wittich) und wird in der Druckaktivkohle entbenziniert. Nach Durchgang durch einen Schlusshahn:

wird ein Teil des Restgases über ein Entspannungsventil und die Restgasuhr ins Freie geschickt, während der andere in den Kreislauf zurückkehrt. Das aus der Druckaktivkohle gewonnene AK-Benzin wird ebenfalls getrennt gewogen und das gleichzeitig anfallende Gasol in einer Gasuhr gemessen.

Nach Angabe von Dr. Kerbert hat sich die Versuchsapparatur, kleinere Störungen ausgenommen, bisher bewährt, Schwierigkeiten traten anfänglich an dem Kreislaufgebläse auf. Die Leistung des Gebläses ist derart, daß bei Normalbelastung des Ofens gegenwärtig ein Kreislauf von 1 : 2,8 gefahren werden kann.

Inbetriebnahme des Ofens.

Der Ofen wurde auf 100° aufgeheizt und bei 2 atü mit Restgas der ersten Stufe des Ofenhauses in Kreislauf angefahren. Es trat unter diesen Bedingungen bereits Reaktion ein. Es wurde unter Steigerung von Druck und Temperatur allmählich Synthesegas hinzugegeben und zwar derart, daß die CO+H₂-Menge nie über 10 % anstieg. Nach 1 Stunde waren 160° und 7 atü erreicht; nach insgesamt 4 Stdn. war der Ofen auf die beabsichtigten Betriebsbedingungen gebracht (190°, Kreislauf 1 : 1,8, Belastung 1500 m³/Std.)

Bisheriger Versuchsverlauf.

Der Versuch wurde am 17. August begonnen. Die hohe Aufarbeitung, die der Ofen beim Anfahren zeigte, veranlaßte die Lurgi, den Ofen zunächst mit 50 % Überlast in Betrieb zu nehmen. Bei 190°, einer Beaufschlagung von 1500 m³/Std. und einem Kreislaufverhältnis von 1 : 1,8 wurde am 1. Tage das eingesetzte CO+H₂ zu 99,6 % aufgearbeitet. Nach 3 Tagen war die Aufarbeitung des CO auf 86,5, des CO+H₂ auf 90,8 gesunken. Die Temperatur wurde deshalb auf 195° gebracht, ohne daß deswegen die Aufarbeitung wesentlich anstieg (CO+H₂ 91,9 %, CO 89,0 %). Demzufolge wurde am 5. Tage die Beaufschlagung des Ofens auf 1200 m³ herabgesetzt und folgende Aufarbeitung erzielt: CO 89,5, CO+H₂ 92,4. Unter diesen Bedingungen lief der Ofen bis zum 29. Betriebstage und gab hierbei unter Einhaltung der Temperatur von 195° und eines Kreislaufes von etwa 1 : 2,5 folgende Betriebswerte:

Betriebs- tag.	CO-Auf- arbeitg.	Verflüssigungsgrad analyt.	prakt.	Idealausbeute
13.	87,2	81,6	69,8	131,0
19.	85,6	83,6	72,2	133,1
27.	82,5	86,0	71,4	127,2

Die Aufarbeitung sank also noch weiterhin ab und es bestand ferner ein Bilanzverlust von rund 10 % des umgesetzten CO.

Demzufolge wurde am 29. Betriebstage die Gasbeaufschlagung auf 1000 m³ herabgesetzt und entsprach nunmehr der normalen Belastung. Die unter diesen Bedingungen zuletzt erzielten Werte sind folgende:

Betriebs- tag.	CO-Auf- arbeitg.	Verflüssigungsgrad analyt.	prakt.	Idealausbeute
30.	85,7	81,3	71,7	133,0
34.	87,6	85,4	70,0	131,9
35.	87,1	83,8	70,0	130,6

Die Aufarbeitung hat sich gegenwärtig also etwa gehalten und die 24 Stunden-Produktion des Ofens beträgt z.Zt. 2500 bis 2700 kg. Im Höchsfalle hatte sie bei 3032 kg gelegen.

Analytisches.

Eigentümlicherweise lag bei dem bisherigen Versuch die Kohlen-säure-Kontraktion etwa eben so hoch wie die Mengen-Kontraktion, die Stickstoff-Kontraktion jedoch nur 2 % höher. Die Berechnungen wurden nach der Mengen-Kontraktion durchgeführt, sodaß eine Kohlen-säurebildung nicht in Erscheinung tritt.

Am 19. Betriebstage zeigten die Gasanalysen folgendes Bild:

	CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Zahl
Sygas	13,9	—	0,1	27,9	54,3	0,3	3,5	—
Restgas	47,4	0,5	0,1	13,7	14,6	11,9	11,8	1,17
Kreisl.- gas	36,2	0,6	0,0	17,2	28,4	9,4	6,2	(1,23)

Beurteilung.

Der von der Lurgi bei der Hoesch-Benzin veranstaltete Kreislaufversuch entspricht in seinen Bedingungen in etwa dem zweiten von der Lurgi in unserer Druckversuchsanlage durchgeführten "Hochtemperatur-Kreislauf"-Versuch. Bei diesem Versuch erzielten wir damals bei 200°, bei einem Kreislauf von 1 : 2,2 und normaler Ofenbelastung über einen Zeitraum von 40 Tagen eine 93 %ige CO-Aufarbeitung und 146 g flü. Prod./Idealgas. Die gegenwärtige Ausbeute der Lurgi ist um rund 15 g niedriger, allerdings liegt die Temperatur auf 5° tiefer als damals hier. Über die Herkunft des verhältnismäßig hohen Bilanzverlustes bei dem Hoesch-Versuch ist man einstweilen nur auf Vermutungen angewiesen. Es kann s.B. die Messung des eintretenden Sygases durch den Druckdrehkolben fehlerhaft sein, es können Verluste an leichtsiedendem ^{Wasser} oder es unterlaufen methodische Fehler bei der Durchführung der analytischen Arbeiten.

Alle diese Möglichkeiten sind gemeinsam besprochen worden.

Angesichts der hohen Ofenleistungen wird für die Beurteilung des Versuches maßgeblich sein, welche Lebensdauer erzielt werden kann. Bei dem seiner Zeit in unserer Druckversuchsanlage durchgeführten Versuch wurde die Frage der Lebensdauer nicht eindeutig geklärt.

Baker

Ddr.: A,

Hg.

900376

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holtten, den 24.4.40.
Abtg. Pl. Hl/Ur.

Herrn Direktor H a g e m a n n .

In der Anlage überreichen wir eine Aufstellung über den Bedarf und die Kosten der Chemikalien zur Herstellung von je 100 l geformtem Eisenkontakt. Der Rechnung zugrundegelegt sind Mengen und Ausbeuten, die sich bei der halbtechnischen Herstellung der Eisenkontakte ergeben haben.

Wie aus der Aufstellung ersichtlich, liegen die Hauptkosten gegenwärtig noch bei Eisen-Nitrat und Kalilauge. Die z.Zt. in Gang befindlichen Versuche machen einen Ersatz der KOH durch NaOH bei der Fällung und folgenden Imprägnierung mit wenig KOH aussichtsreich, ebens einen geringen Verbrauch an Fällungsmitteln bei den Luxmasse-Kontakten.

Auf diese Weise dürften sich weiterer erhebliche Verbilligungen erzielen lassen.

Der mit RCH I bezeichnete Kontakt entspricht dem gegenwärtig in der D.V.A. eingesetzten Kontakt. RCH II hat im 42 Rohr-Ofen bei 230 - 235°C guten Umsatz und 65% Paraffinanteil ergeben.

Anlagen

Ddr.: Ha,
Asb,

Ruhr

Chemikalien - Mengen.

900377

Zur Herstellung von je 100 l fertigen Kontaktkorn werden benötigt:

	Lurgi	RCH I	RCH II
	(100 Fe, 5 Cu, 10 Al ₂ O ₃ , 120kg)	100 Fe, Luxmasse 5 Cu, 10 Kgr.)	50 Fe-Nitr, 100 Fe Luxmasse, 5 Cu, 10 CaO, 20 Kgr.)
	4 Füllungen mit je	2 Füllungen mit je	3 Füllungen mit je
Fe Nitrat	36 kg	-	18 kg
Luxmasse	-	100 kg	40 "
Cu Nitrat	0,96 "	2,7 "	0,96 "
Al Nitrat	3,3 "	-	-
Ca Nitrat	-	-	15 "
HNO ₃ (45%lg)	-	7,7 "	-
KOH	20 "	20 "	20 "
Kieselgur	6 "	1,5 "	3 "
Insgesamt:			
Fe Nitrat	144 kg	-	54 kg
Luxmasse	-	200 kg	40 "
Cu Nitrat	3,84 "	5,4 "	2,88 "
Al Nitrat	13,2 "	-	-
Ca Nitrat	-	-	4,5 "
HNO ₃ (45%lg)	-	15,4 "	-
KOH	80 "	40 "	60 "
Kieselgur	24 "	3 "	9 "

Ragemann

Chemikalien - Kosten.

900378

Für die Berechnung der Chemikalien-Kosten wurden die auf Grund der letzten Abschlässe gezahlten Freise zugrunde gelegt.

<u>Freise je 100 kg</u>	<u>RM :</u>
Fe Nitrat	106,-
Luxmasse	1,80
Cu Nitrat	160,-
Al Nitrat	130,-
Ca Nitrat	115,-
N ₂ in HNO ₃	60,-
KOH	140,-
Kieselgur	25,-

Für je 100 l fertiges Kontaktkorn errechnen sich :

	<u>Lurgi</u>	<u>RCH I</u>	<u>RCH II</u>
	.(100 Fe, 5 Cu, 10 Al ₂ O ₃ , 120 Kgr)	.(100 Fe Luxmasse, 5 Cu, 10 Kgr.)	.(50 Fe Nitr, 100 Fe Luxmasse, 5Cu 10 CaO, 20 Kgr.)
Fe Nitrat	152,64 RM	-	57,24 RM
Luxmasse	-	3,60 RM	0,72 "
Cu Nitrat	6,14 "	8,64 "	4, 61 "
Al Nitrat	17,16 "	-	-
Ca Nitrat	-	-	5,18 "
N ₂ in HNO ₃	-	0,93 "	-
KOH	112,00 "	56,00 "	84,00 "
Kieselgur	6,00 "	0,75 "	2,25 "
<u>Insgesamt:</u>	293,94 RM =====	69,92 RM =====	154,00 RM =====

Bei allen drei Kontakten betrug der Verlust an Staub je nach Korngrösse und Absiebung ca 10-20%. Bei Rückführung des Staubes in die Erzeugung würden sich die Chemikalien-Kosten demgemäss um 10-20% verringern.

Ddr.: Ka,
Aeb,

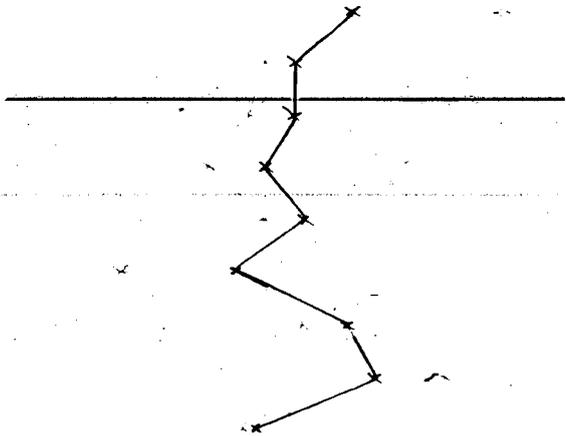
Durchschrift

Hagemann

900381

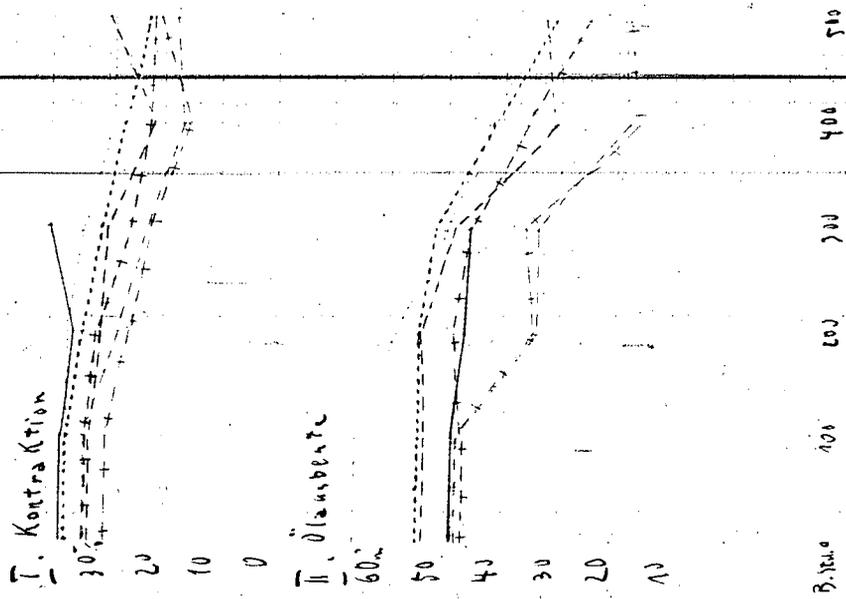
Körnung $T_{0.1}$ in %
Körnung

100	
90	
80	2700 1.40
70	2100 1.30
60	2000 1.20
50	2400 1.11
40	2300 1.00
30	2200 0.90
20	2100 0.80
10	2000 0.70



000382

Wirkung verschiedener Bleiharden als Träger.
 Kontraktion zu verschiedenen Zeiten: 100 Fe 500 1000 1000 Dichte.
 1. Feinst
 2. Feinst
 3. Feinst
 4. Feinst
 5. Feinst
 6. Feinst



7.12.44. Aachen.

000383

Einfluss der Längenverdünnung bei der Fällung
auf die Aktivität.

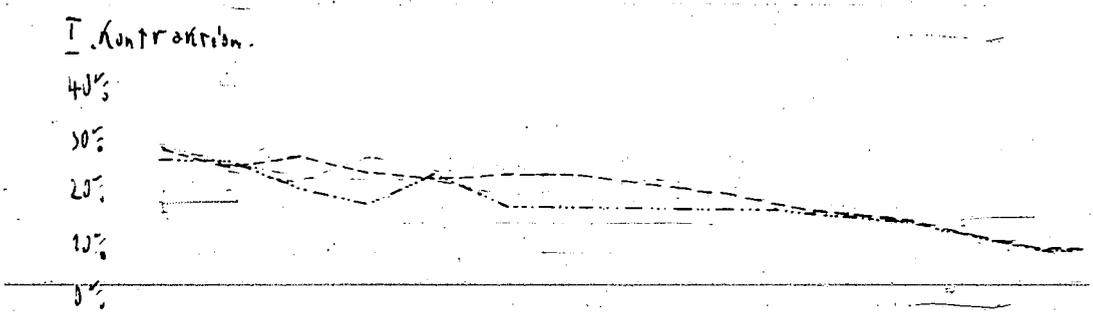
II

starke Verdünnung und Kieselsäuremenge. $K_2SiO_3 \cdot 2H_2O$

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. 50% Verd. bei 100 Kgr. | 5. 10% Verd. bei 100 Kgr. |
| 2. Vergleich unverdünnt mit 1. | 6. Vergleich unverd. mit 5. |
| 3. 50% Verd. bei 150 Kgr. | 7. 10% Verd. bei 150 Kgr. |
| 4. Vergleich unverdünnt mit 3. | 8. Vergleich unverd. mit 7. |

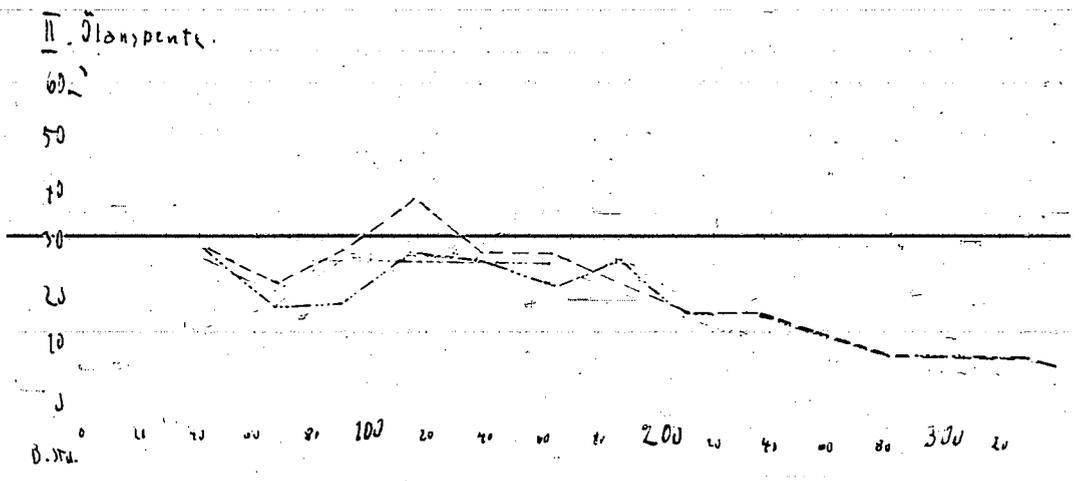
I Kontraktion.

40%
30%
20%
10%
0%



II Dampfte.

60
50
40
30
20
10
0
D. Std.



7. 10. 41.

Hecke.

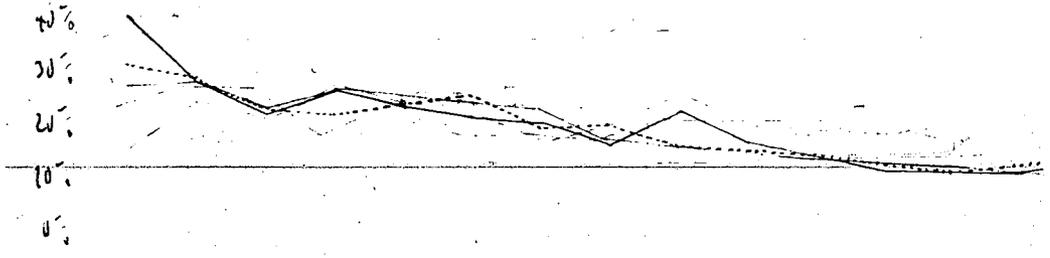
000384 Einfluss der Längenverdünnung bei der Fällung
auf die Aktivität.

I.

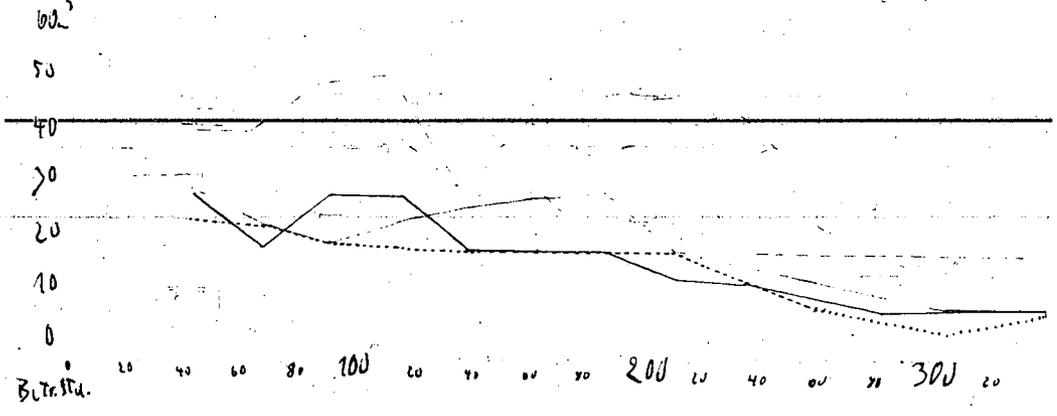
kt: 100 Fl. 5 in 20 l 100 Kym gef. mit KOH.

1. Normale Konzentration KOH sp. W. 1,083 — und
2. Verdünnt mit 10% H₂O
3. Verdünnt mit 20% H₂O
4. Verdünnt mit 50% H₂O

I. Kontraktion.



II. Flüssigkeit.



26.9.41.

Heddel.

000385

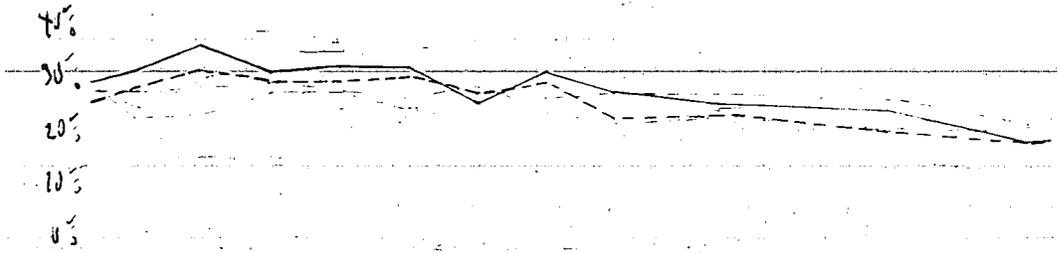
Einfluss der Fällung und Auswaschung
auf die Aktivität.

Kt: 100 Fe 5 cm 12 und 100 Kgm.

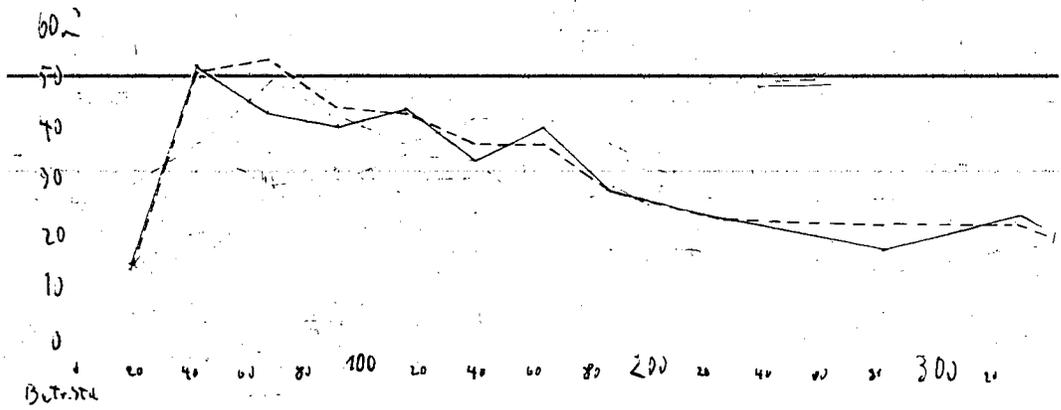
Fällung der Kationfabrik.

1. Flüg. 810 + 3 < nachgegeben, gemessen 600 m³ ———
2. " 810 + 25 " " 600 " - - - - -
3. " 810 + 25 " " 2100 " - - - - -
4. " 835 - - - " 2100 " - - - - -
5. " 835 - - - " 3000 " - - - - -

I. Kontraktion.



II. Wasseranteile.



23.9.44.
Haukel

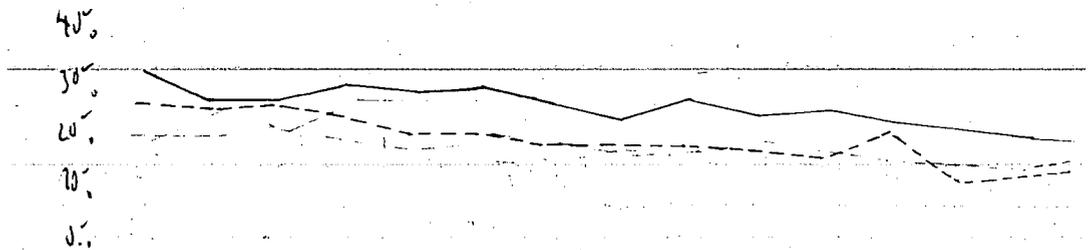
000386

Einfluss von vorgelegter und nachgelegter Guss (imprägniert) auf die Aktivität.

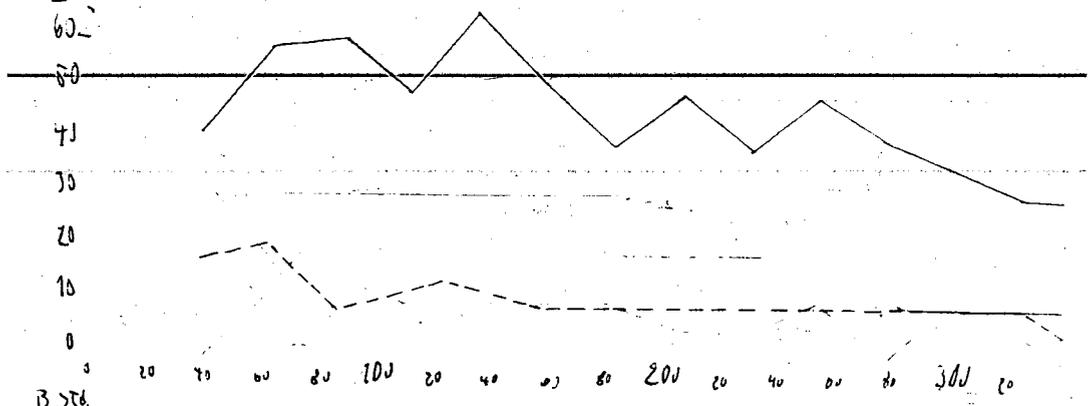
Kt. 10) Fl. 5m 10-20 10) Kyr.
Flg. mit Kom.

- 1. Kgr mit NaOH imprägniert vorgelegt ———
- 2. " " NaOH " nachgelegt - - -
- 3. " " LaOH₂ " vorgelegt ———
- 4. " " LaOH₂ " nachgelegt - - -

I. Kontraktion.



II. Ölensbente.



B. 576

23.9.41.
Kusch

000387

Aktivität von Fe²⁺ auf Bleicherde.

Einfluss des Fällungsmittels. Kt. 100000 im 100000 Bleicherde.

1. F. 100/1000/250/10₂ — 2. F. 100/500/50/10₂ — 3. F. 100/2000/250/10₂ — 4. F. 100/250/10/10₂ — 5. F. 100/50/10/10₂ — 6. F. 100/1000/250/10₂ —

I. Kontraktion.

30%
20%
10%
0%

II. Übersättigung

60%
50%
40%
30%
20%

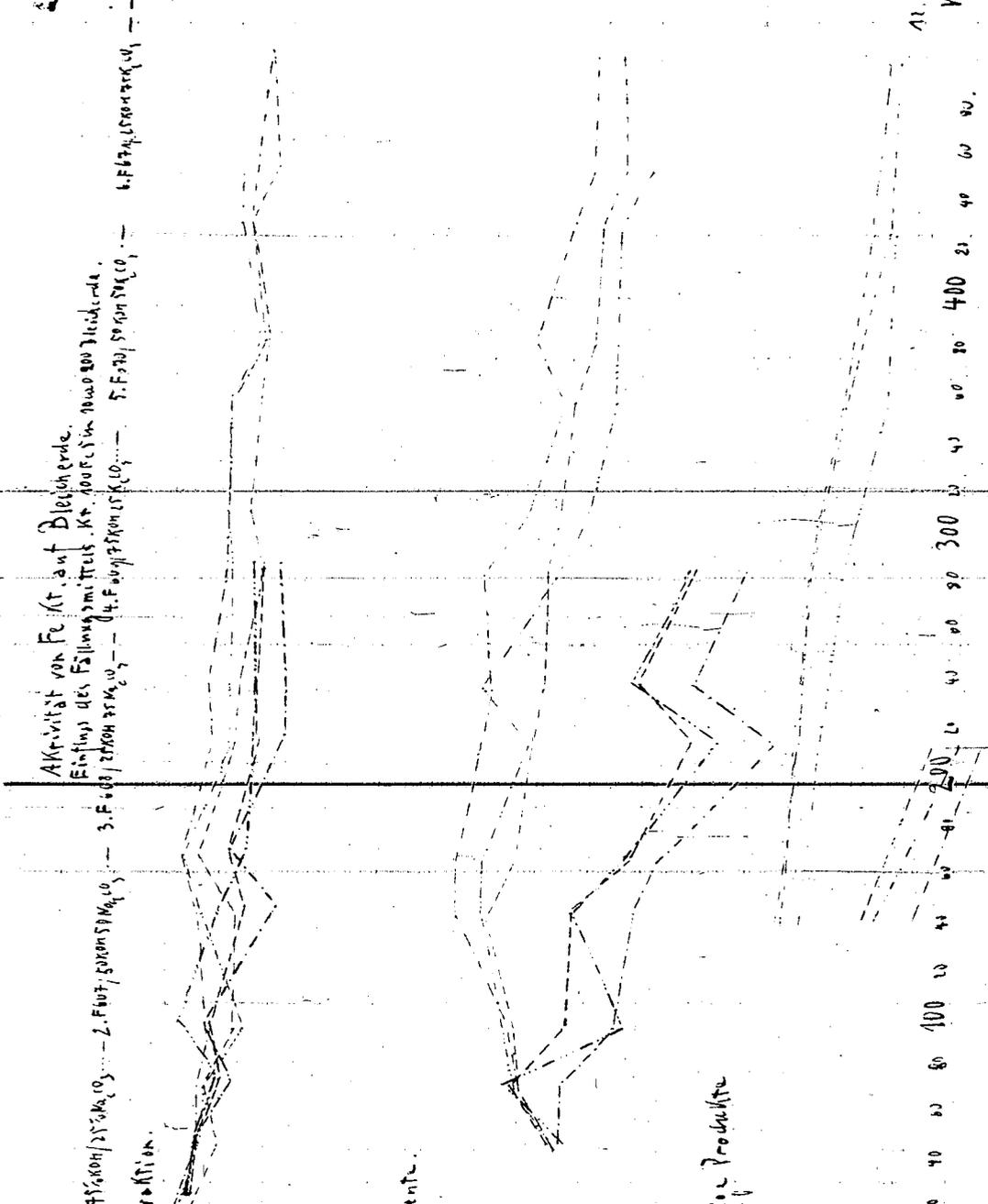
III. Flüssige Produkte

100%
90%
80%
70%
60%

B. Stab

20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500

12.11.11
M. A.



000388

Grossherzog und Labor.

F 9 16 100 FLS in 10 Gew 100 kg.

- 5. Filterpapier Trowal
- 6. Filter, reine Impregnat
- 7. Fadenkern Kato
- 8. Fadenkern Nirmal

1. Füllung in Isen abnehmen

2. Niederschlag in Isen abnehmen

3. " " " " " "

4. " " " " " "

Rekt. 300°/3005/17M. Bärstein, 257.

I. Kontraktion.

30%

20%

10%

5%

II. Ölanspunkte.

50%

40

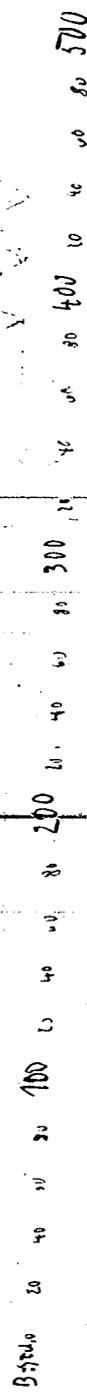
30

20

10

0

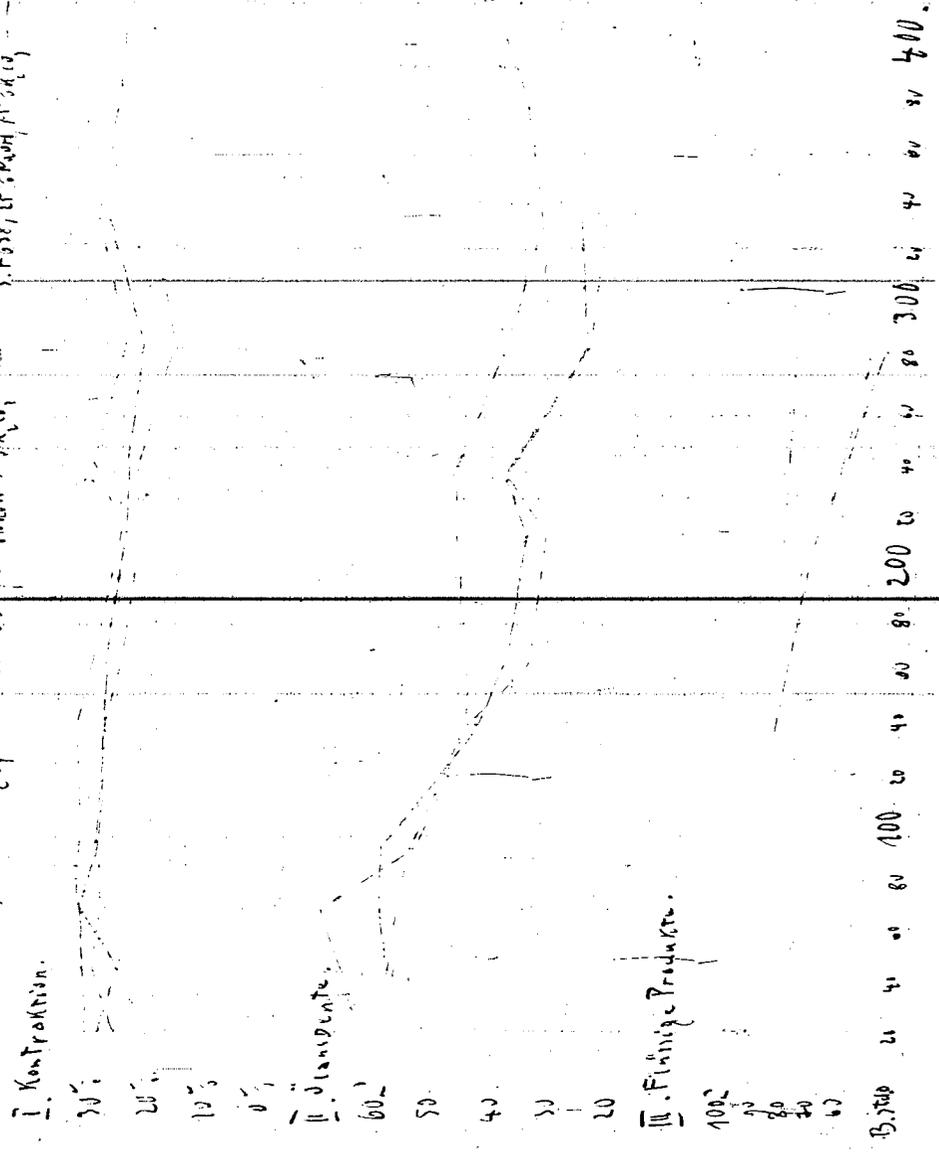
Bestand



000389

Aktivität von FeKt. auf Bleierne.

Einfluss des Fällungsmittels, Kf. 100 FeS₂ in 100 ml 20% K₂CO₃-Lösung.
L. FeS₂ / Fällungsmittel K₂CO₃ / 2. Fällung, Kf. 100 FeS₂ in 100 ml 20% K₂CO₃-Lösung



I. Kontraktion.

30

20

10

0

II. Übersäure.

60

50

40

30

20

III. Flüssige Produkte.

100

80

60

40

20

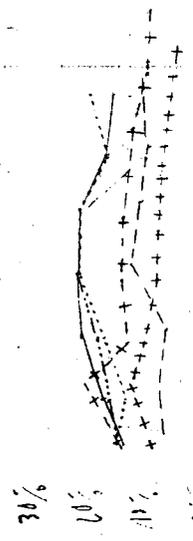
B. Stup 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400

2.11.40. Kuhn

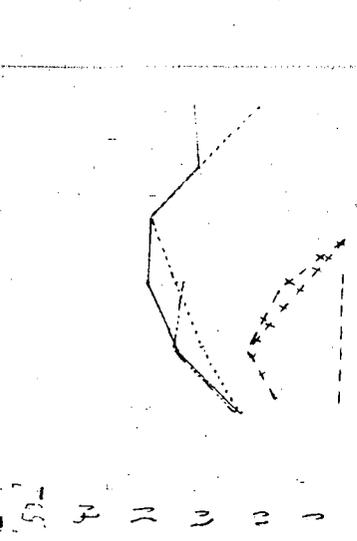
000391

Großcharge und Labor
 15.10.1906 im 100kg-Konfig.
 1. Füllung im Labor abgelesen
 2. Mit Waage d. Dr. Sch. im Labor 12
 3. " " " " " " 44
 Red. 300/300 kg / 1760. Betrieb (mp. 255)

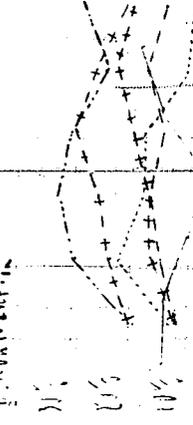
I. Kontraktion.



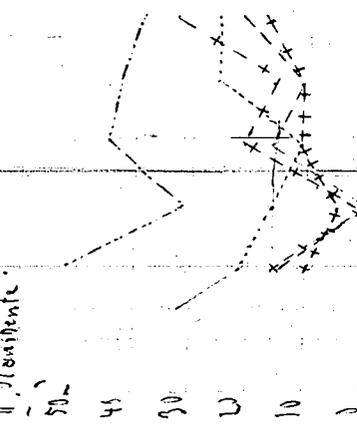
II. Dilatante.



I. Kontraktion.



II. Dilatante.



Zeit. 20 40 60 80 100 200

4. Filterpresse --
 5. Fallhöhe Kat +
 6. Fallstrom konstante

000392

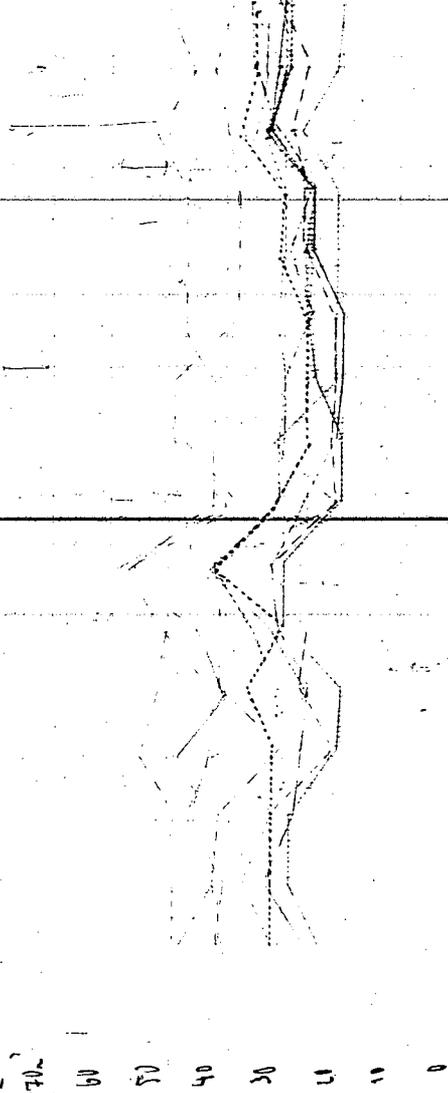
1/100 Fe 5h 1100
 Gefäßgröße 2-100 KCH - Maßstab
 Eisenkontakt mit geminkter Fällung.
 100g mit 120 g FeSO₄ mit 600 g Wasser.
 Prüftemperatur 23,5°
 An. - KCH 100/100,14

1.	90 "	10 "
2.	80 "	20 "
4.	70 "	30 "
5.	60 "	40 "
6.	50 KCH	50 KCH
7.	40 "	60 "
8.	30 "	70 "
9.	20 "	80 "
10.	10 "	90 "

I. Kontrolleisen.



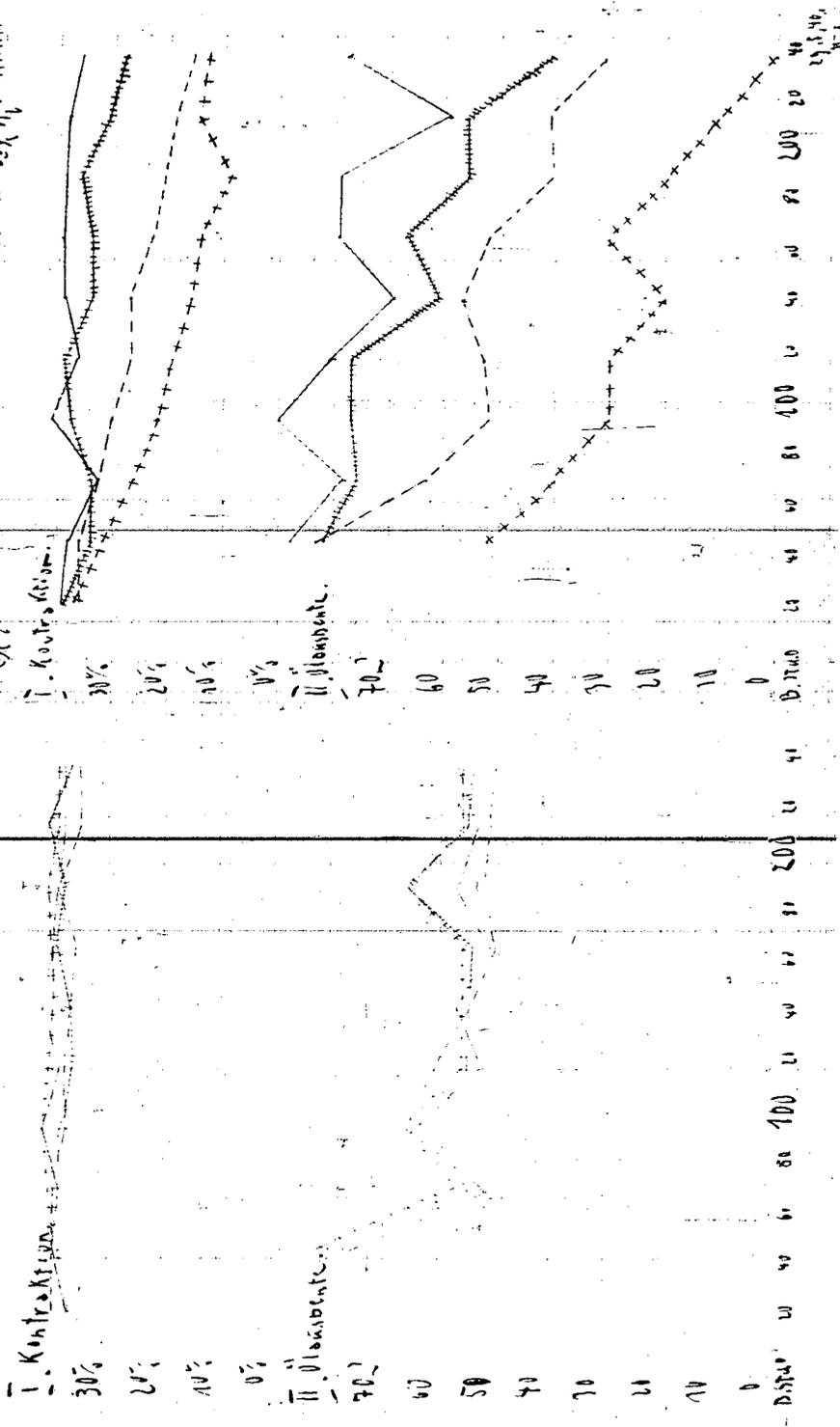
II. Ölstandarte



200 400 600 800 1000

900393

Wäschanq mit $Ca(OH)_2$ -Wasser und Aktivität.
 ANTESIN 1000 1000 plus gew. mit 600 m² H₂O
 600 m² H₂O
 1200 m² H₂O
 1100 m² H₂O
 ANTESIN 1000, 1000 plus gew. mit 600 m² H₂O
 600 m² H₂O
 1200 m² H₂O
 1100 m² H₂O



1000

000394

Gemischte Fällung nach Aktivität.

164.100 Fe₂SO₄ 10 Kgr. (100)

I. Na₂CO₃ + KOH 1:1 38:60

2. 50:50

3. 64:33

4. 75:25

5. 90:10

II. Na₂CO₃ + K₂CO₃

1. 33:66

2. 50:50

3. 66:33

4. 75:25

5. 90:10

I. Kontraktion.

40%

30%

20%

10%

0%

II. Ölansichte.

60mm

50

40

30

20

10

0

II. Kontraktion.

40%

30%

20%

10%

0%

II. Ölansichte.

60mm

50

40

30

20

10

0

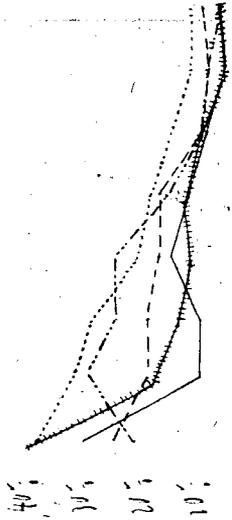
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000

9.5.40.
Mittl.

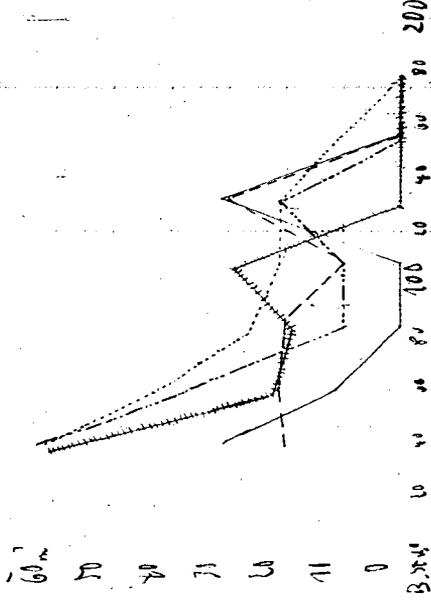
000395

Soda fälling and Impregnation.
 Nr. 100 Fe 50, 1000/1000 Kon. Nitrosol 2, 1000/1000
 Spritzmittel 1. 4% Kon. 2. 5% Kon. 3. 8% Kon. 4. 10% Kon. 5. 15% Kon. 6. 20% Kon.

I. Kontrolle.



II. Ölansichte.



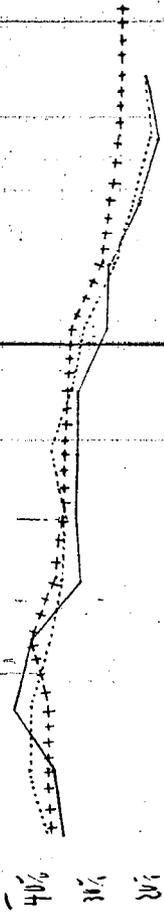
4. 5. 10. KHM.

000396

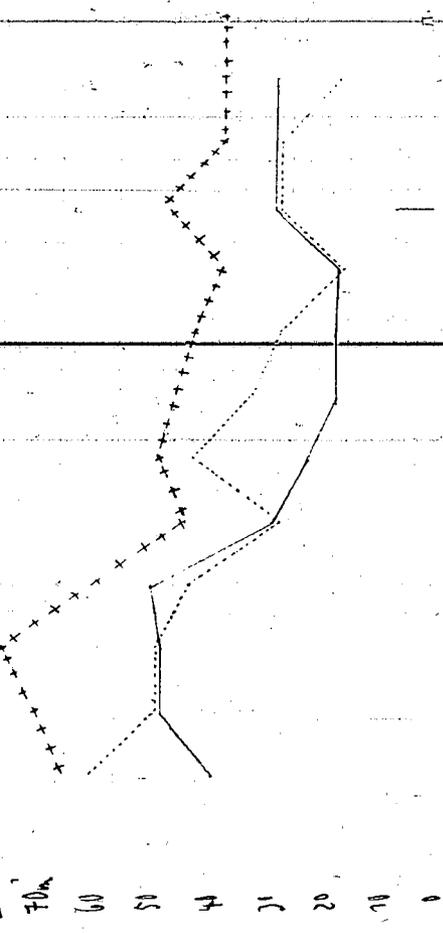
Ca - Wasser Weichheit.
 100 Zms. 100 Fe für 1000 1000 Gr

F 422 851 pH 9,2 n.d. Weich. pH 9,2 o. ertrunken pH 7,5 } Wasserwert pH 9,4
 F 410 851 pH 9,2 n.d. Weich. pH 9,2 o. ertrunken pH 7,5 }
 F 428 851 pH 9,4 n.d. Weich. pH 9,4 o. ertrunken pH 7,5 } Wasserwert pH 12

I. Kontraktion.

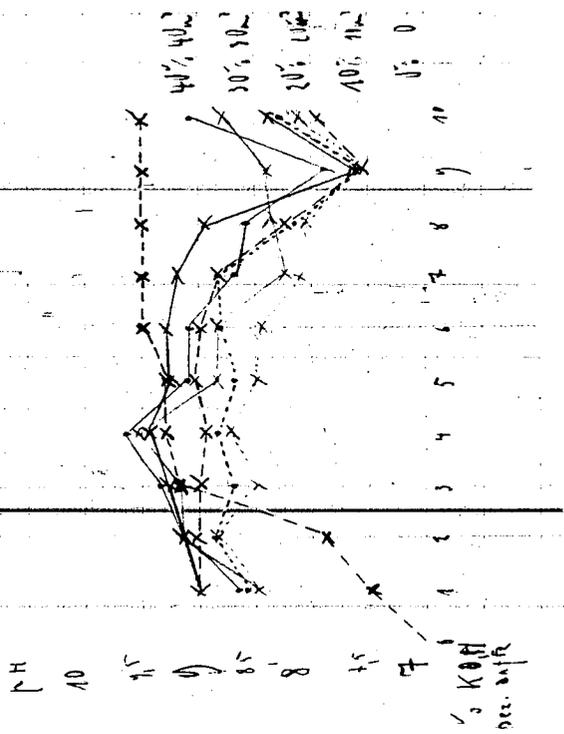


II. Dispersente.



1006397

Impregierung mit KH und Aktivität.
 Kt. MUF 5m 10cm 100 Kgm 120.



— 01 — Kontraktion
 während des A. des B. Std.
 — 02 — Kontraktion
 während der 2. AB. Std.
 — 03 — Kontraktion
 während des 3. AB. Std.

29. 4. 40.

000398

Aktivität und pH Wert.

Kr. F 391 100 FeSO₄ 10600 ATG 120 A. pH 7.0 --- L. pH 8.5 +++

I. Konstanten.

40%
30%
20%
10%
0%

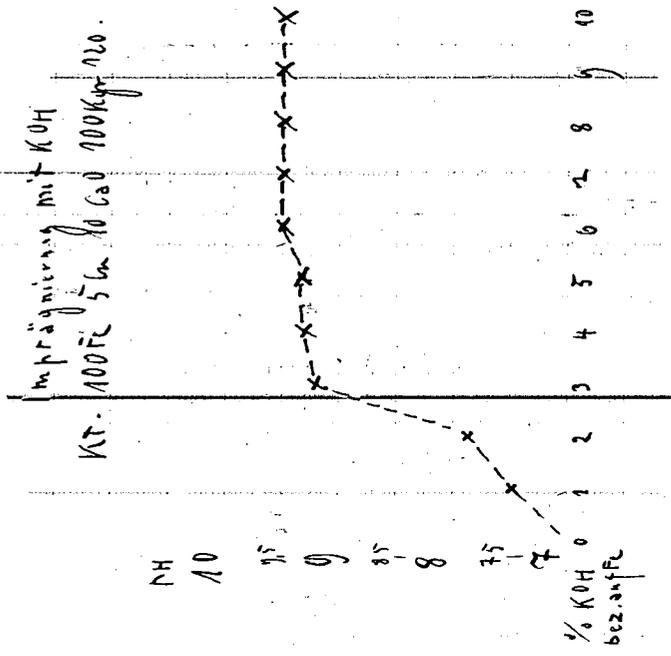
II. Konstante.

70%
60
50
40
30
20
10
0

3000 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300

11. 4. 49.

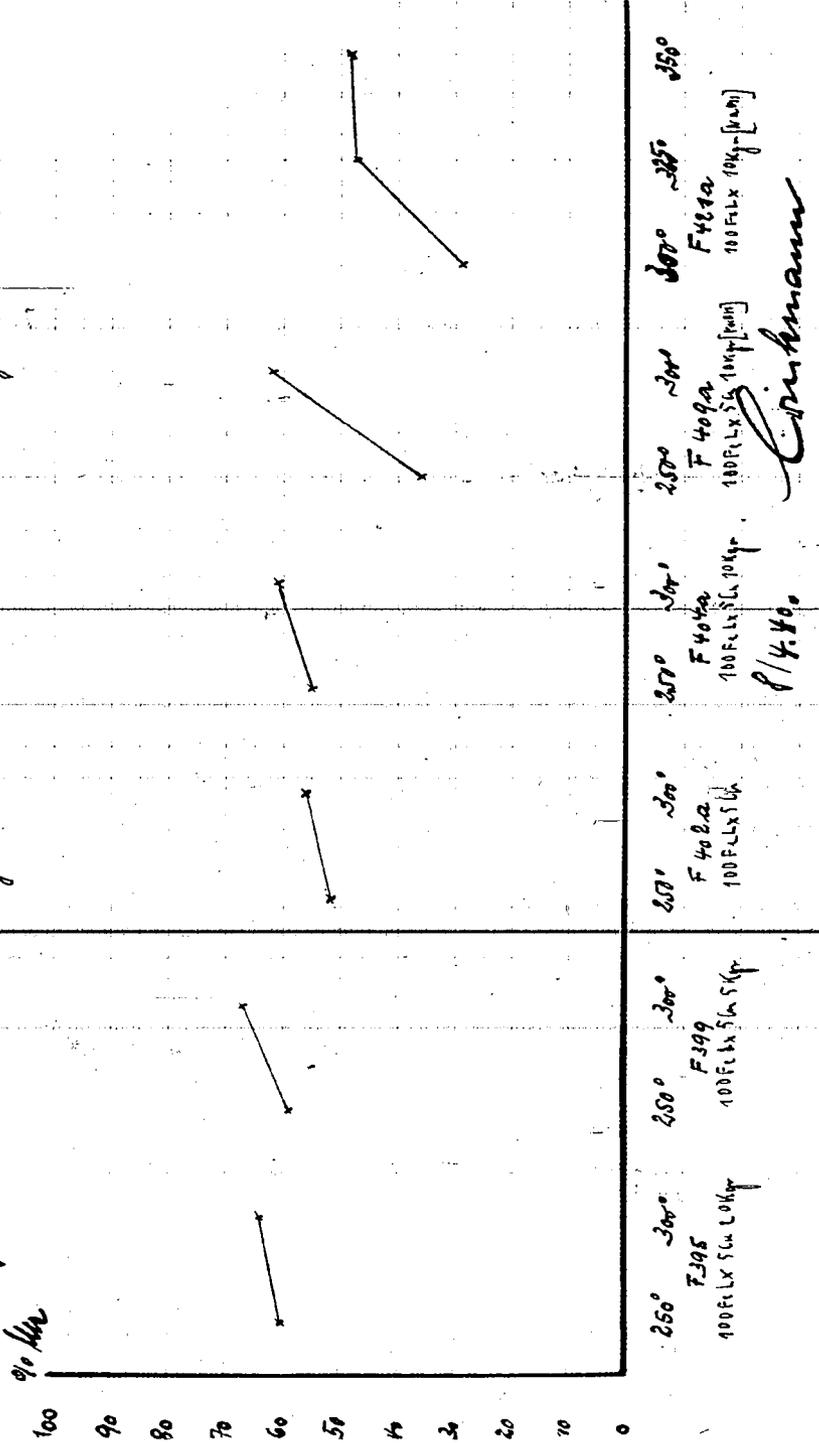
000399



9.4.40. normal

000400

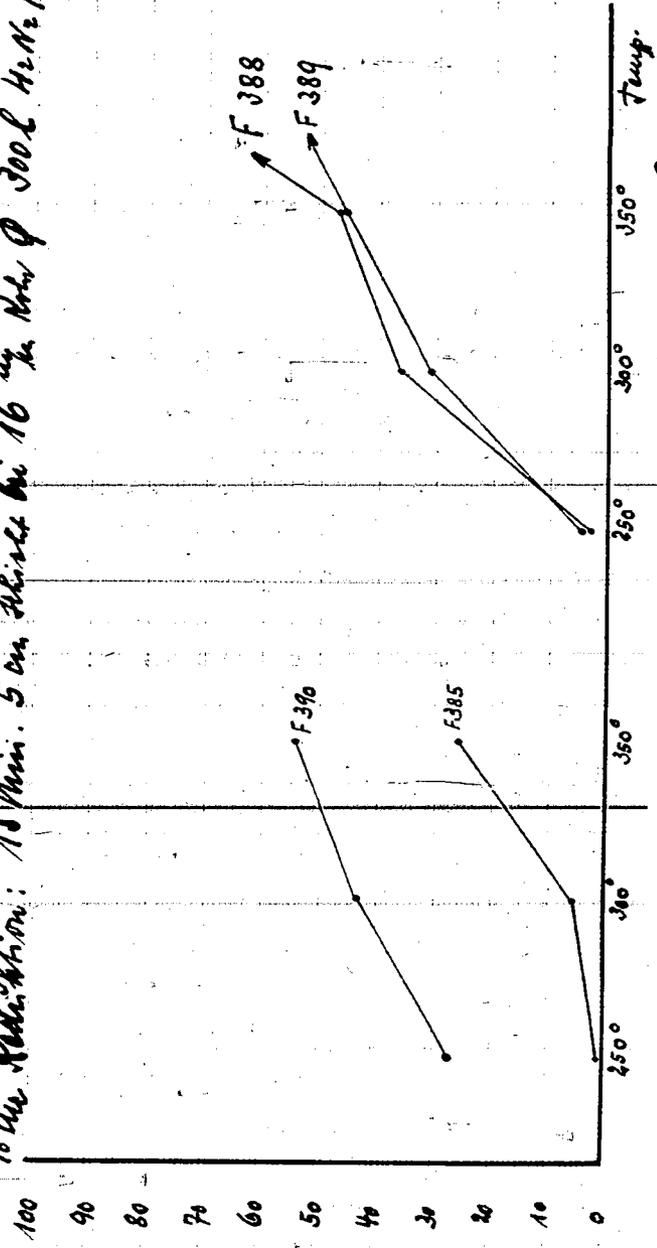
Ergebnis über die Reduzierbarkeit von Eisen - Zink-Erzen.



Erismann

000401

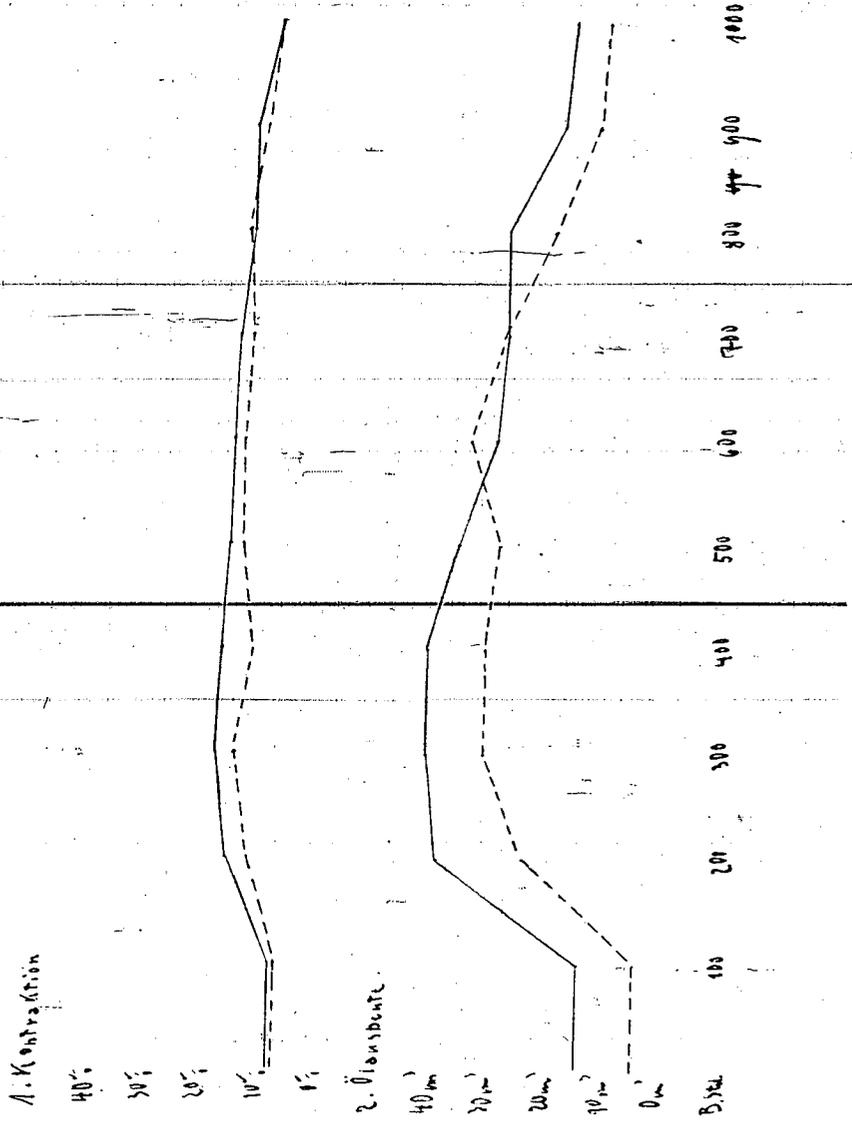
Ergebnis über die Reduktion von Eisen. Datenbestimmung
 mit 0,9 g Fe - 5 Cu - Zusatz:
 Wasser: 100 Fe - Cu - 10 CaO - 100 Fe aus Eisen
 10% Reduktion: 15/min. 5 cm Durchmesser bei 16 $\frac{1}{2}$ in Rohr \varnothing 300 L H₂N₂/Stk



5/4.40 Eisenman

000403

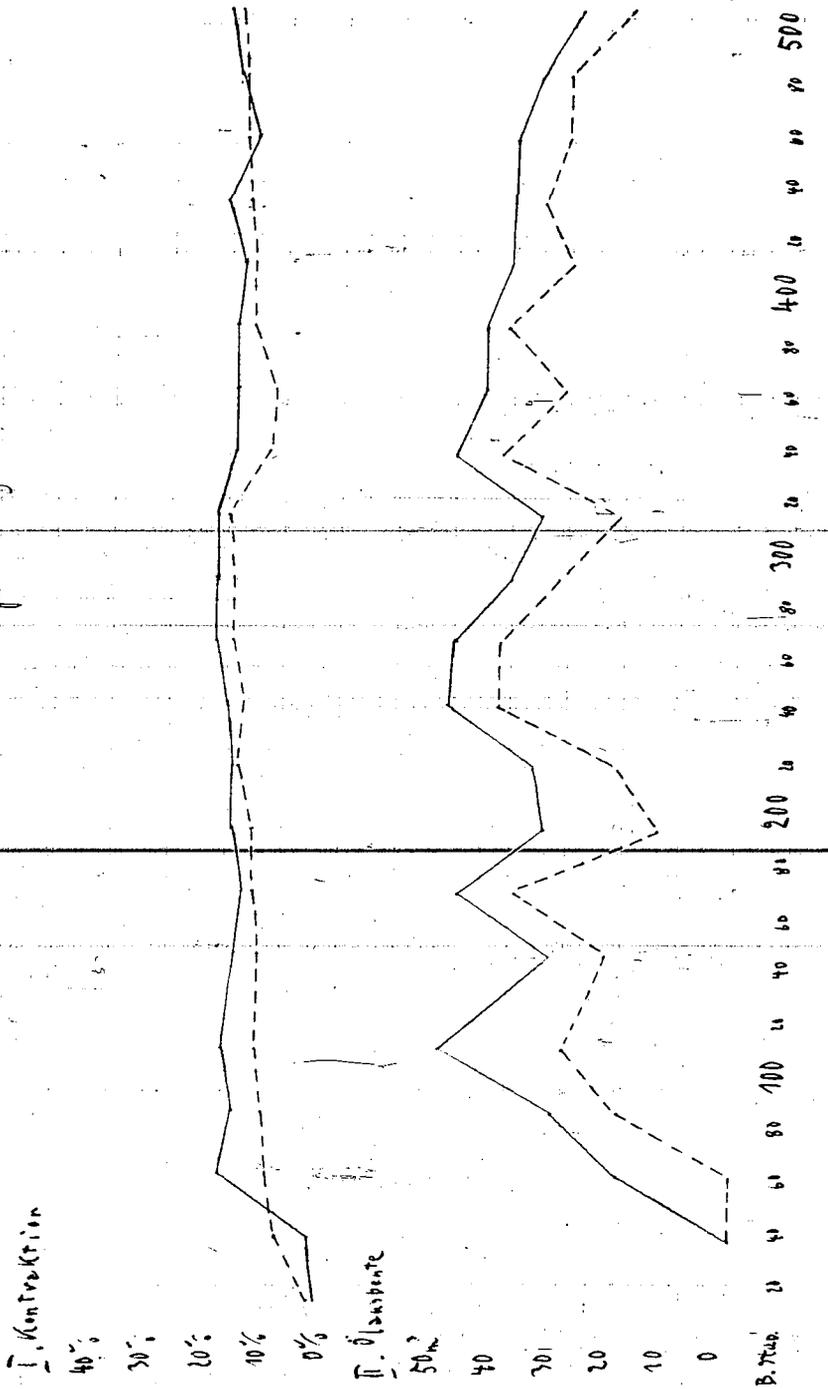
Kt. F 220 a
Aktivität und Reduktion von Fe-Kontakten.
100 Fe 30 Ca 2 Ch 40 Kr 40. Reduktion: 1. A. 250° 3000 Verschluss 1 Std.
Betriebs-Temperatur: 230°. Druck: 1000 Torr. 2. 250° 3000 Verschluss 2 Std.
Mittelwerte von je 100 Stk.



25.1.40.
Nathan.

000404

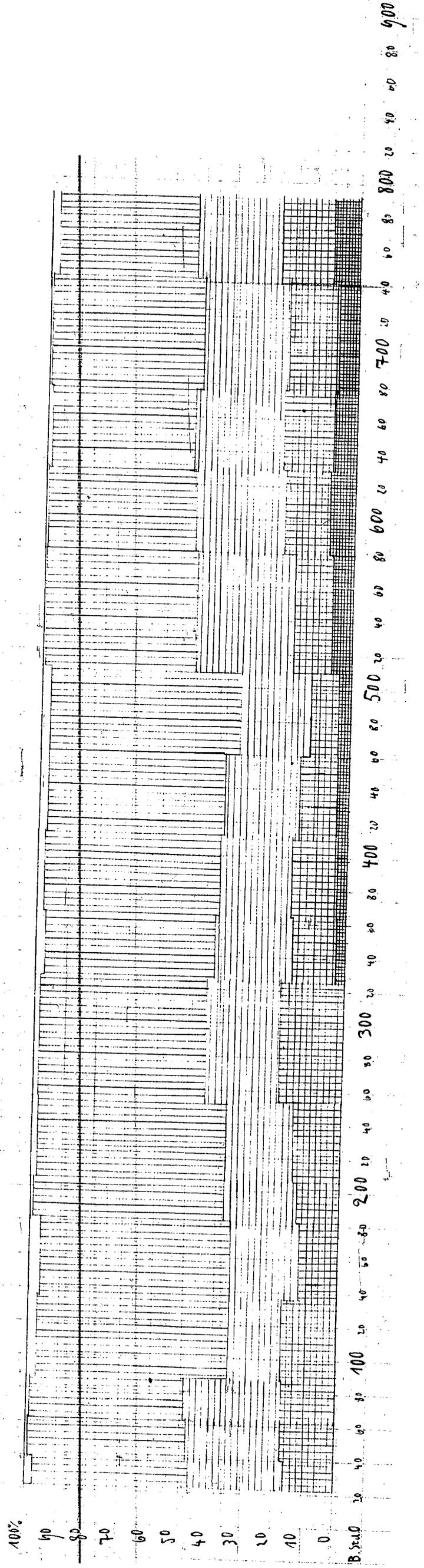
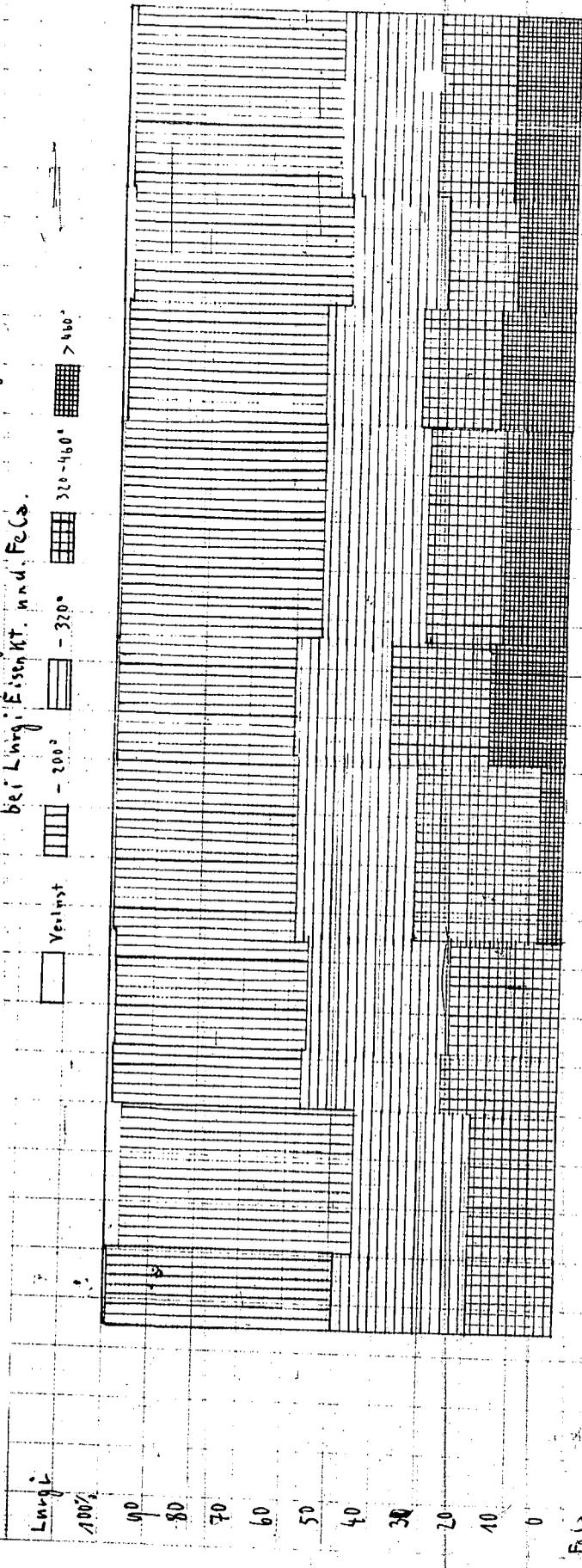
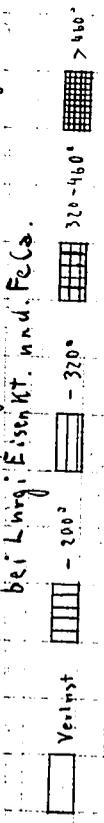
Wirkung der Reduktion
Kohlst: P 220 a Zus. 100 Ecu 300 a 2 Ca 40 kg 120. Bohrlötlmp. 230°. Drucklos, Wasserdampf, gerader Durchgang.
Reaktion: 1. 250° 300 L Wasser gas / 1 Std. } 21 m Schicht. ---
2. 150° 300 L Wasser gas (2 Std.) ---



3. 1. 10.
Methan

000405

Verteilung der flüssigen Produkte nach Siedelage
 bei Lurgi-Eisenkt. und FeCo.



100%
 90
 80
 70
 60
 50
 40
 30
 20
 10
 0
 100 20 40 60 80 100 200 300 400 500 600 700 800 900

Reduktion und Aktivität

000406

Kt. F 221a. Grundzüge v. 28. 11. 39. Z. Nennleistung: 100 F. 10 M. 5 G. 100 Kgr 100.

Reduktionsbedingungen
3.1 m. Sinterföhrungen

Gas Menge Dauer Temperatur

- 1. Wasser 300L / 1Std. 300°
- 2. W. 300L / 1Std. 250°
- 3. W. 300L / 1Std. 200°
- 4. W. 412 / 30Std. 245°
- 5. H₂ 300L / 1Std. 300°
- 6. H₂ 300L / 1Std. 250°
- 7. H₂ 300L / 1Std. 200°

I. Kontraktion.

40%

30%

20%

10%

0%

B. Std.

II. Ölansichte.

50%

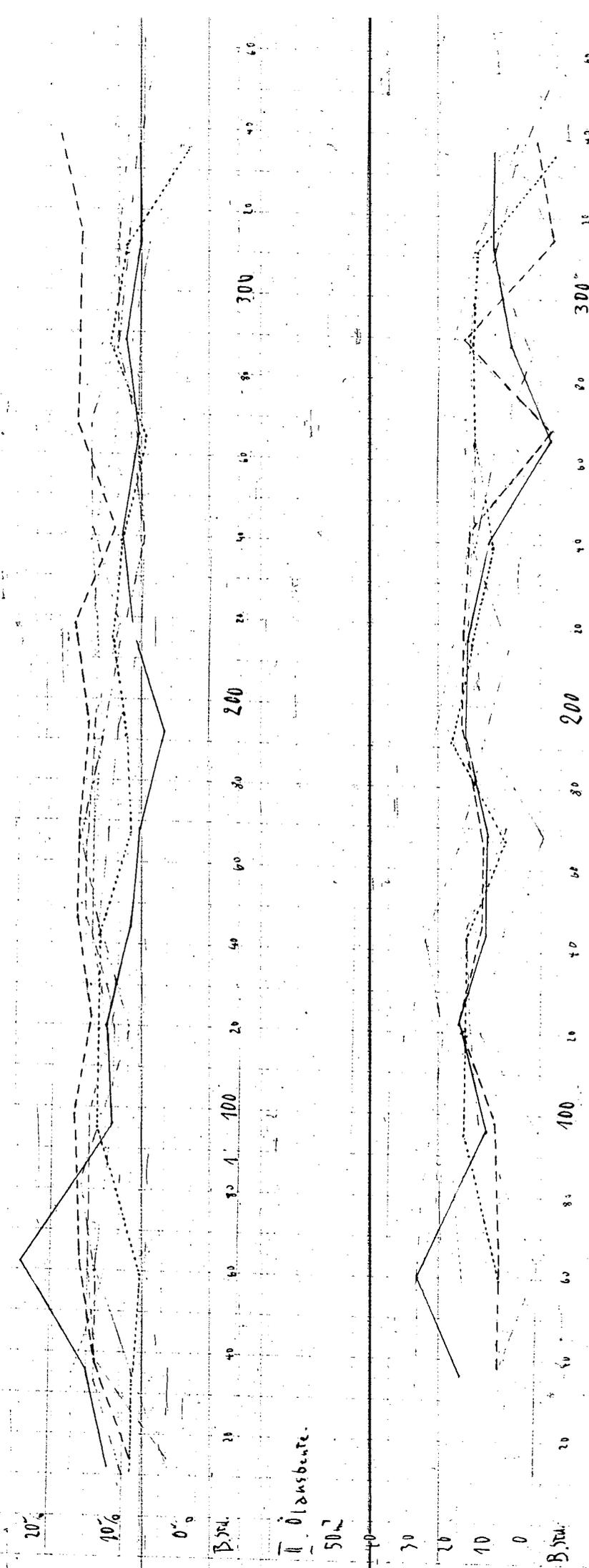
30%

20%

10%

0%

B. Std.



5.1.40. Nachm.

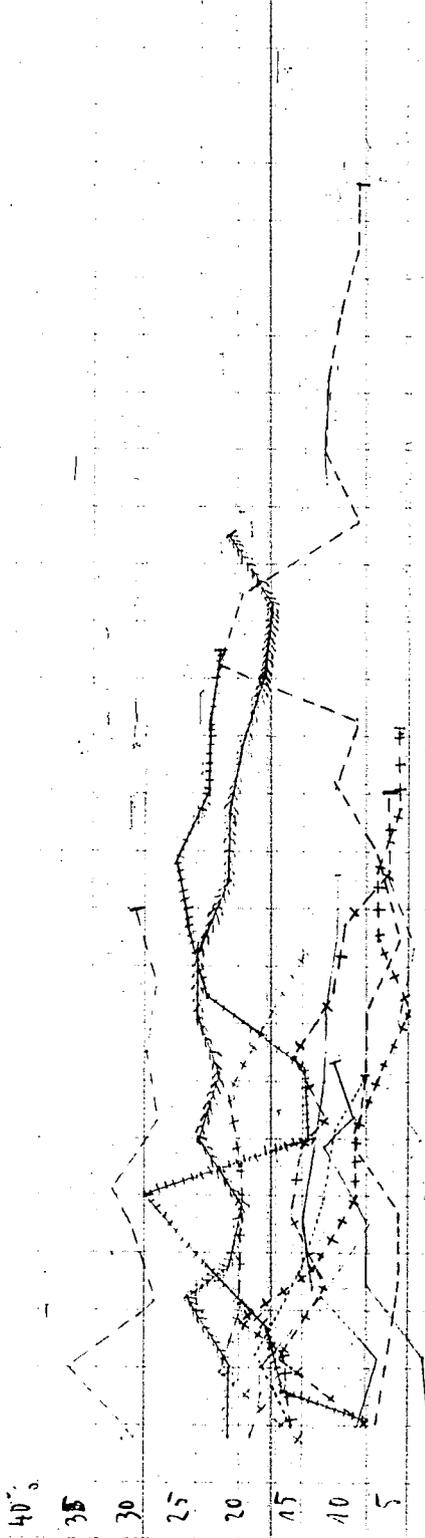
000407

Fe-Kontakte zur Paraffinbildung

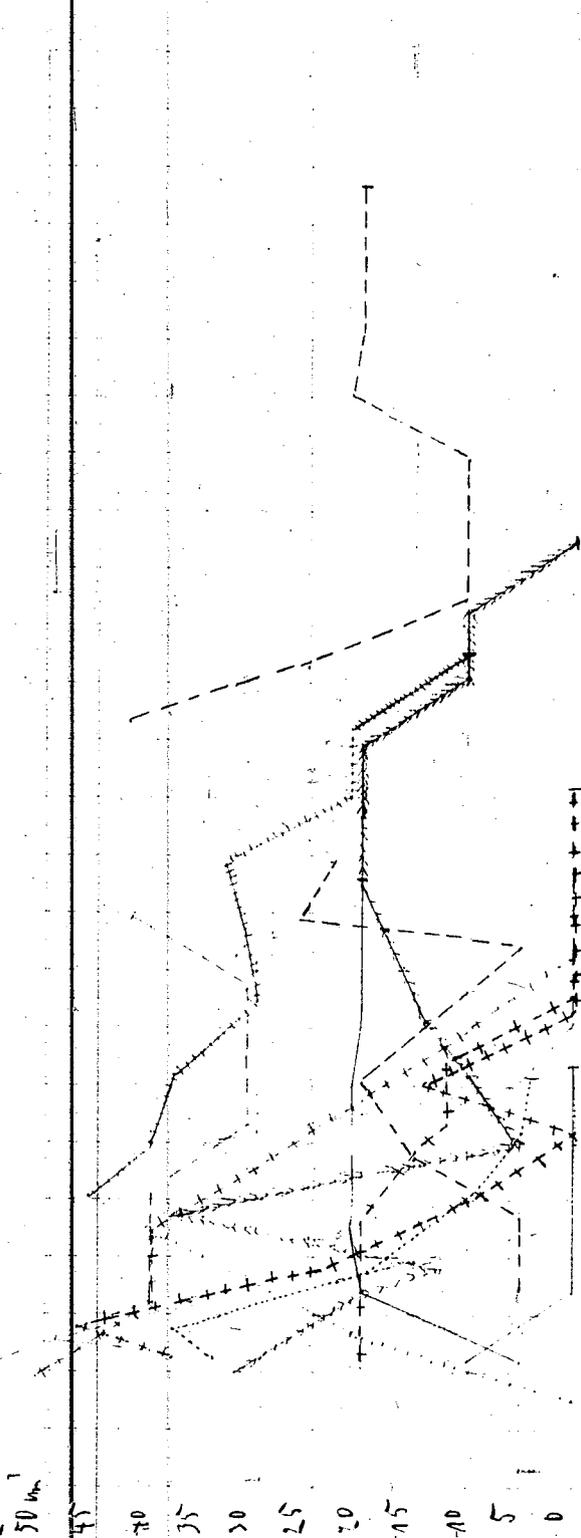
- Drucklose Prüfung mit Messergas
- 1. 100 Fe 20 m / F 105 / 135°
 - 2. 100 Fe 40 m / F 110 / 130°
 - 3. 100 Fe 10 m / F 102 / 145°
mit 100 mg Fe 2 O₃ - Modifiz.
 - 4. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
 - 5. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
mit 100 mg Fe 2 O₃ - Modifiz.
 - 6. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
 - 7. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
 - 8. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
 - 9. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°
 - 10. 100 Fe 10 m / F 105 / 135°

- 11. Fe 100 60 m / F 105 / 135°
- 12. Fe 100 30 m / F 106 / 145°
- 13. Fe 100 5 m / F 105 / 135°
- 14. Fe 100 10 m / F 105 / 135°

I. Konzentration



II. Olenipente



Distanz 0 100 200 300 400

15.11.39. M. N. N.

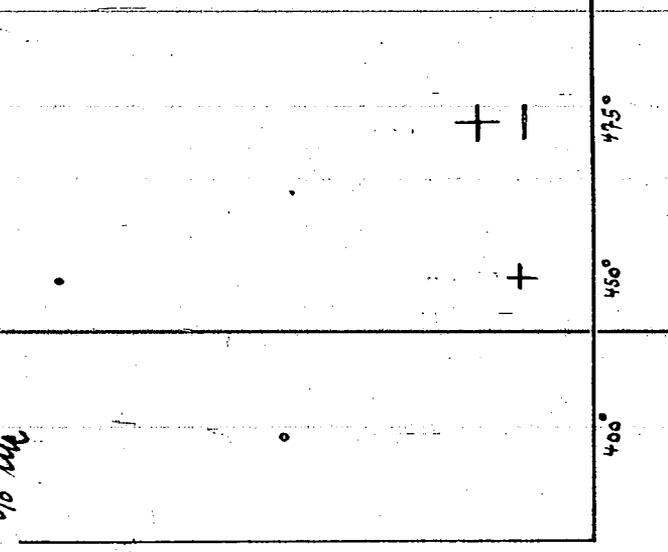
000408

Vergleich über die Reduzierung des Eisens:
 Eisen - Calcium - Kupfer - Zink - Zinn - Zinn - Zinn
 Eisen - Calcium - Mangan - Zinn - Zinn
 Eisen - Mangan - Zinn

100 Fe - 30 Ca - 2 Cu - 100 Zn F 176
 100 Fe - 15 Ca - 25 Mn F 183
 100 Fe - 10 Mn F 197

% Me

F. Nr.	400°	450°	475°
176	17,0	36,5	÷ 0
183	÷	÷	0,6
197	÷	0,65	1,3



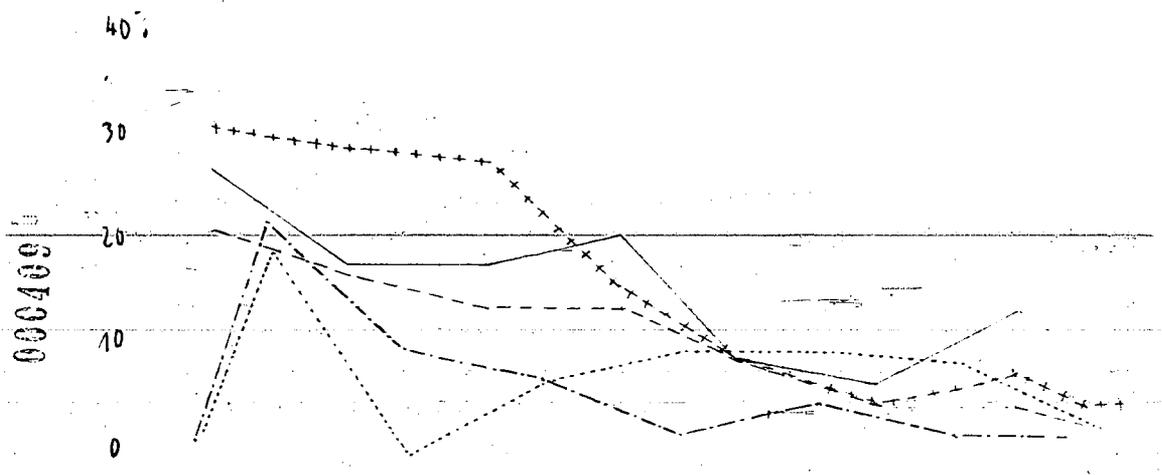
15/11.39

Carlsberg

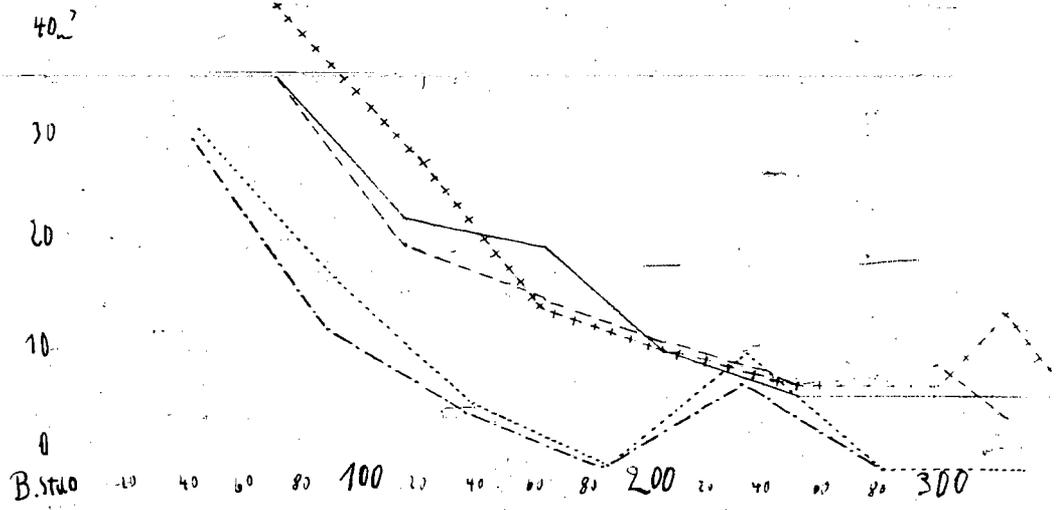
Grosschargen von Lwrg: Fil. Kt.

- | | | | |
|--------------------------|----------------------------|-------|------------------|
| 1. F 198 a v. 17. 10. 39 | Filterpresse Stäube | | } Wäsche 151/152 |
| 2. F 198 b " " | " Kattde Fäden | ----- | |
| 3. F 193 v. 28. 10. 39 | Filterpr. Kattde, Pödenkom | ——— | } Wäsche 601 |
| 4. F 193 a " " | " Trölkentz. " | ——— | |
| 5. F 193 b " " | " Stäube-Kontak | +++ | |

I. Kontraktion.



II. Dispersions



000410

40%

30%

20%

10%

0%

50

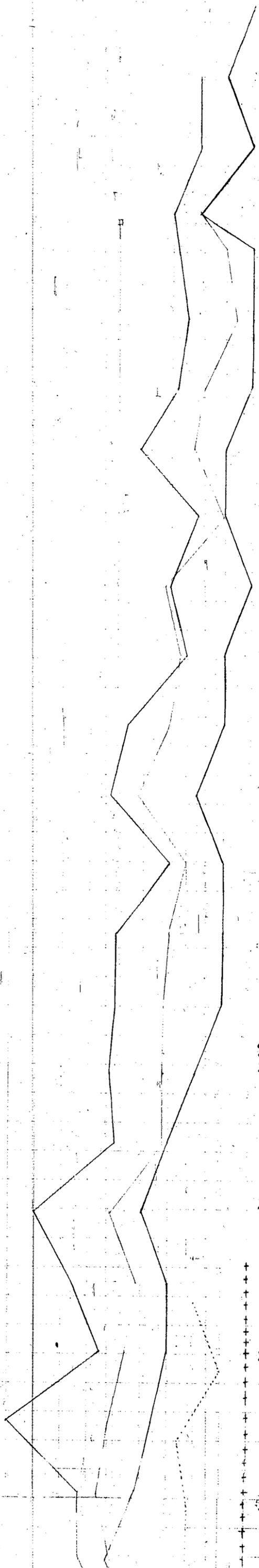
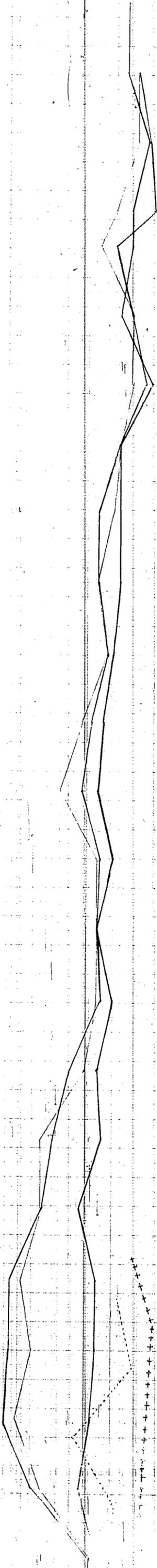
40

30

20

10

0



100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700

000411

Fe - Cor - Kgr. Kontakte

- 1. F 188 100-33-70
- 2. F 184 100-33-40
- 3. F 186 100-33-26-40 nicht abgelesen
- 4. F 176 100-33-26-100
- 5. F 188 100-33-26-40 abgelesen

I. Kontaktskizze

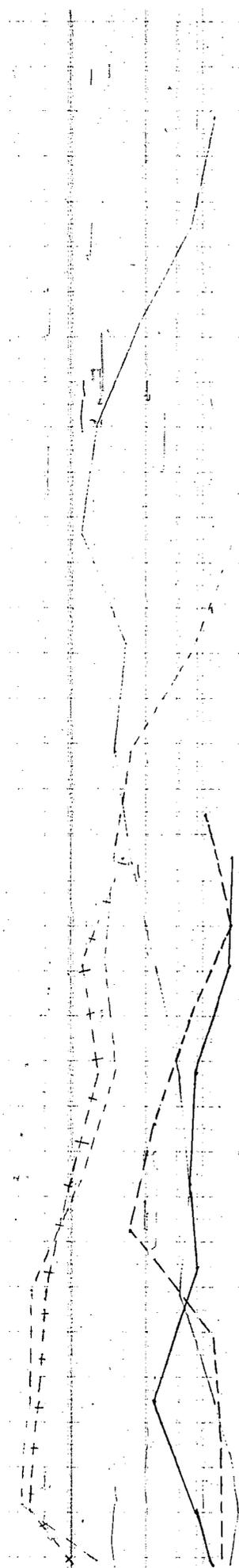
40%

30%

20%

10%

0%



II. Ölleistung

40%

30%

20%

10%

0%



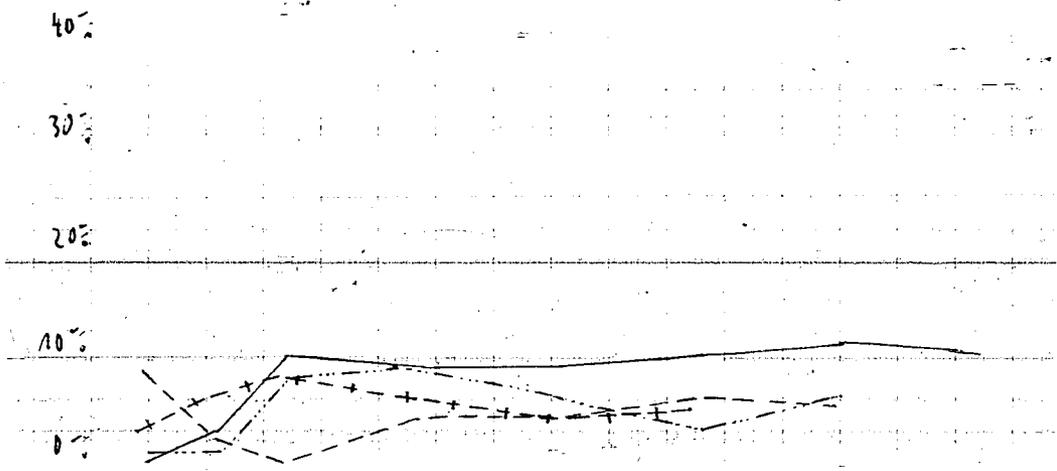
3500 20 40 60 80 100 20 40 60 80 200 20 40 60 80 300 20 40 60 80 400 20 40 60 80 500 20 40 60 80 600 20 40 60 80 700

000412

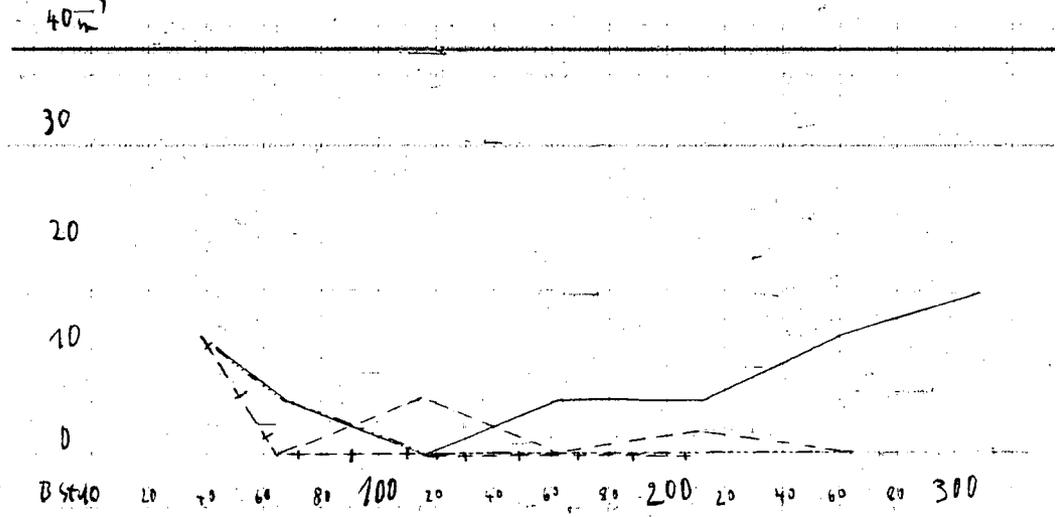
100 Fe 25 Ca 25 Mn

- - - F 177 (2 NaOH) aktiviert $\frac{20}{20}$
 + - - F 184 + 40 kg - 120
 = = = F 183
 - - - F 182 gefällt $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\frac{1}{2} \text{NaOH}$

I. Kontraktion



II. Disubstanz



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.- Holten, den 27.4.1940.
Abtg. FL H1/Ur.

000413

Herrn Dr. B a h r .

Zu dem von uns gelieferten Eisenkontakt F 404 (Ofen 11) sind noch
die folgenden Angaben zu ergänzen: Reduktionswert 53,7% (essig-
säurelösliches Eisen) Schüttgewicht 620g/ltr.

Ddr: Hg,

h

000414

Herrn

Dr. Heckel

Se - Mont. 5. 1305

$33.6 \% \text{ Fe} \sim 100$
 $0.37 \% \text{ Cu} \sim 1.1 \% \text{ v. Fe}$
 $2.11 \% \text{ CaO} \sim 6.21 \% \text{ v. Fe}$
 $31.00 \% \text{ Hg} \sim 100 : 92.3$

Se - Mont. 5. 1306 : 1307

$35.0 \% \text{ Fe} \sim 100$
 $1.25 \% \text{ Cu} \sim 3.58 \% \text{ v. Fe}$
 $2.98 \% \text{ CaO} \sim 6.80 \% \text{ v. Fe}$
 $30.24 \% \text{ Hg} \sim 100 : 86.5$

Se - Mont. 5. 1307

$36.80 \% \text{ Fe} \sim 100$
 $0.63 \% \text{ Cu} \sim 1.70 \% \text{ v. Fe}$
 $2.24 \% \text{ CaO} \sim 6.08 \% \text{ v. Fe}$
 $31.13 \% \text{ Hg} \sim 100 : 84.5$

Oberk. Kalken des 84. 5. 41.

Kontag 3

22/75.

000415

35

Je Vila

Herren

F 1100
F 1258

100g Hart. 978

Hart. 978 F 1258

100g

100g Hart. 978

Hart. 978 F 1258

100g Hart. 978

100g Hart. 978

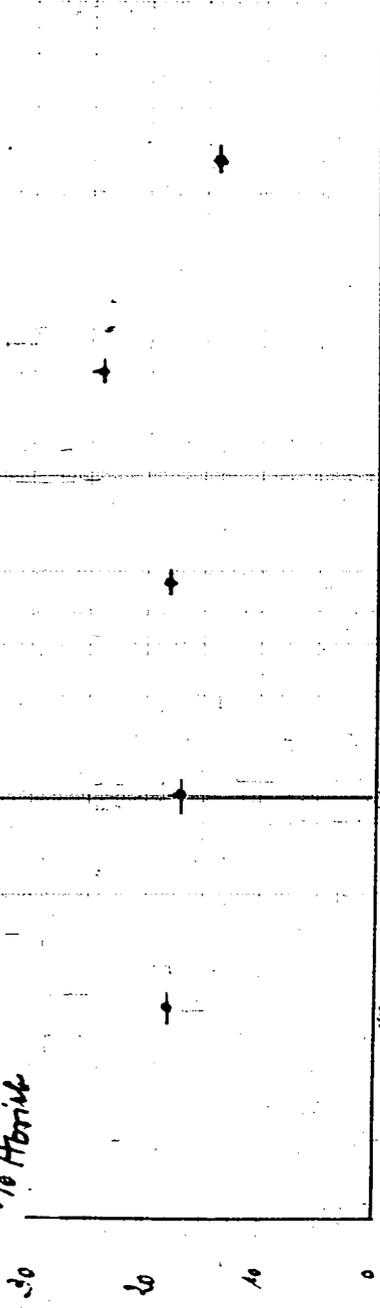
000416

Abweichbestimmungen im Eisenbestimmungs-
Abzug: 50 g Kon. 5 Min. bei 80 Torr / Min. genommen.

- F 492 100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 100 Kgr
- F 493 100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 200 Kgr
- F 494 100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 200 Kgr
- F 495 100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 10 Kgr
- F 496 100 Fe - 5 Ca - 10 CaO - 30 Kgr

Konzentration 1 Min.
" " " " " " " " " " " "

6/10 April



492 493 494 495 496
9/5.40 Eisenbestimmung

000417

Residual value 12.500

F.C. Rücklage
350 €

all other 200 000

Finanzierung
500 €

000418

Kalor Labor 2

Rechtschreibung: R. 2. 41.

Fe - Kontakt

Zeit	t. der Tropfen	Tropf: oben		Tropf unten	Temperatur um 4 P	Einschätzung
		norm. Messung	norm. Messung			
9:45					1500	
9:55	178°	110°	109°	30°		
10:00	175°	150°	145°		200-250	
10:05	171°	185°	172°	62°		
10:10	168°	205°	208°	122°		
10:15	165°	215°	230°	160°		
10:20	162°	240°	246°	182°		
10:25	160°	265°	275°	210°		
10:30	158°	272°	285°	225°		
10:35	155°	280°	291°	245°		
10:40	152°	271°	281°	252°		1950-2000
10:45	150°	252°	-	222°		
10:50	148°	251°	262°	222°		
10:55	146°	248°	279°	226°		
11:00	144°	248°	279°	226°		
11:05	142°	248°	286°	232°		
11:10	140°	248°	292°	235°		
11:15	138°	248°	293°	232°		
11:20	135°	238°	295°	231°		
11:25	130°	290°	298°	250°		
11:30	125°	170°	171°	280°	50-500	400-450
11:35	120°	110°	142°	280°		
11:40	110°	75°	79°	300°		

Handwritten signature or note at the bottom right of the page.

RechnungRechnung 25.2.41

906419

Fe-Konsum

Zeit	V d.	Trag haken	Wagen nummer	Fracht in t	Fracht in t
11 20	300°	100°	40°	1800	2000
11 40	290°	100°	45°	1700	2000
12 00	280°	100°	50°	1600	2000
12 10	270°	100°	55°	1500	2000
12 20	260°	100°	60°	1400	2000
12 30	250°	100°	65°	1300	2000
12 40	240°	100°	70°	1200	2000
12 50	230°	100°	75°	1100	2000
13 00	220°	100°	80°	1000	2000
13 10	210°	100°	85°	900	2000
13 20	200°	100°	90°	800	2000
13 30	190°	100°	95°	700	2000
13 40	180°	100°	100°	600	2000
13 50	170°	100°	105°	500	2000
14 00	160°	100°	110°	400	2000
14 10	150°	100°	115°	300	2000
14 20	140°	100°	120°	200	2000
14 30	130°	100°	125°	100	2000
14 40	120°	100°	130°	0	2000
14 50	110°	100°	135°	0	2000
15 00	100°	100°	140°	0	2000
15 10	90°	100°	145°	0	2000
15 20	80°	100°	150°	0	2000
15 30	70°	100°	155°	0	2000
15 40	65°	100°	160°	0	2000
15 50	60°	100°	165°	0	2000
16 00	55°	100°	170°	0	2000

Ang. Frachtpfand nur gesch. Abt.

52 1/2 t

28.2.41

Herrsch

Item der Arbeit

000420

Bericht: Reagenzbestandteil von Cu -Fraktionen

1. Normale Reduktion 350° 45 Min. 2. Hauptliche Reduktion 400° 20 Min

Probe			
23	10,11	34%	57%
W ₃	10,00	24%	63%
Fertighon v. 8.9.41.		30%	65%

Errechnete Charge 12.

Wärmering	Kostenabtrieb	Ergebn
Fe	27,00%	27,85%
Cu	1,20% 430 v. Fe	1,20% 732 v. Fe
CaO	2,11% 1330 v. Fe	2,74% 1815 v. Fe
Kupf	33,71% $100:121$	31,73% $100:115$
N ₂	0,40% 170 v. Fe	0,15% 54 v. Fe

Alkohol v. 2: 100g Kost.
verbrauchen

$417 \text{ m}^2 \frac{n}{10} \text{ Fe}$

$302 \text{ m}^2 \frac{n}{10} \text{ Fe}$

Kosten

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Rückversuchsanlage.

Obh.- Holten, den 1. Nov. 1940
HSH. Lt. Dr. / chH.

Kuhn

000421

Herrn von A s b o t h.

Retr.: / reazo - Anrochemie.

Für den mit unserem Schreiben vom 14. Oktober 1940 mitgeteiltem Vorschlag über den Betrieb mit Wassergas u. Eisenkontakt geben wir Ihnen das Schaltschema mit den dazugehörigen Richtzahlen der Gaszusammensetzung nach beiden Stufen (ausgewertet auf Grundlage "Wag-Wassergas").

Zur Kostenersparnis wird man gegebenenfalls das Gasol im Freislaufgas der I. Stufe und das Benzin + Gasol im Freislaufgas der II. Stufe belassen können.

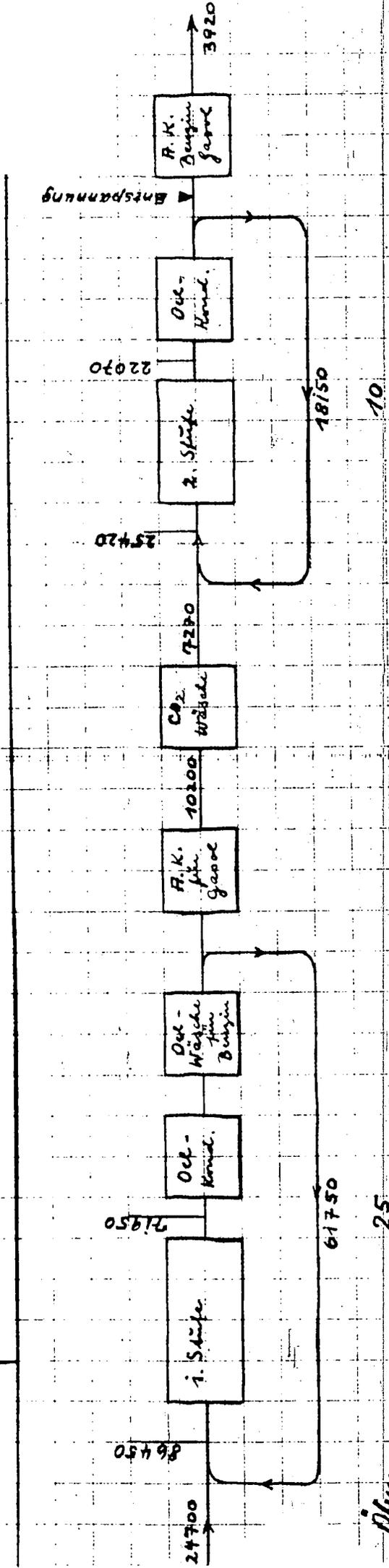
Nach der Kondensation der II. Stufe soll dann die Entspannung erfolgen, wodurch die nachgeschaltete A.V.-Anlage zur Aufnahme des Benzin + Gasol als Normaldruck-Anlage ausgebildet werden kann.

Die CO_2 -Äsche ist so auszuliegen, daß die CO_2 des Restgases der I. Stufe unter einem Wasserdampf von 90 % soweit herausgenommen wird, das noch 4 - 5 Vol. % im Synthesegas II enthalten sind.

Die prozentuale Anreicherung der aktiven Bestandteile durch die CO_2 -Äsche geht von 50 % im Restgas I auf 70 % im Synthesegas II, wodurch ein höherer Umsatz erzielt wird und die Zahl der Öfen in der II. Stufe kleiner zu sein braucht.

Bdr.: Ma.,

Hg.



Opus

Belastung in 2 Stufen: 705 Nm³ Wgas / Opus, 8H (Integral des Opus: 10 m³)

Stufe	1.	2.	1.	2.
Kreislauf	1+2.5	1+2.5		
Gas				
CO ₂	6.0	31.9	24.5	4.6
CO	40.0	22.3	27.4	31.2
H ₂	49.0	27.3	33.4	38.2
CH ₄	0.9	9.0	6.7	12.6
N ₂	4.1	9.5	8.0	13.4
H ₂ : CO	1.225	1.225	1.225	1.225
Kontraktion		56.8		
relative Reichtum	89	49.6	60.8	69.4

Einsatz

1. Stufe	2. Stufe
24700 m³ Wgas	2270 m³ Sygas I
61750 m³ Restgas I	18150 m³ Restgas II
86450 m³ Kreislaufgas	25420 m³ Kreislaufgas

Sp. Nr. 40.

Druckversuchsanlage.

900423

Herrn Professor Martini.

Betr.: Stadtgas aus Restgas der Eisensynthese.

Zur Frage über die Verwendung von Restgasen aus der Eisensynthese als Stadtgas soll als Beispiel das Restgas für die Arezno-Anlage zugrunde gelegt werden (vergl. Schrt. Meyer v. 1.11.1940 an v. Asboth mit Anlage DVA Nr. 13):

Unter der Voraussetzung, daß die Entspannung des Restgases hinter der Aktivkohle erfolgt (in diesem Falle ist diese als Druck-A.L.-Anlage zu bauen), erreicht das Restgas

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
20,0	12,0	15,0	28,0	25,0

nach der CO₂-Wäsche (mit 95 %igem Wascheffekt) folgende Zusammensetzung:

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
1,2	14,8	18,5	34,5	31,0

Dieses als Stadtgas zu verwendende, gewaschene Restgas hat folgende Eigenschaften:

1.) Inerte rd. 32 %.

~~2.) Oberer Heizwert Ho = 4292 kcal/Nm³~~
Ho = 4000 kcal/m³ (15°C, 76 mm Hg)

3.) Unterer Heizwert Hu = 8872 kcal/Nm³

4.) Theoretischer Luftbedarf und Abgasvolumen bei vollkommener Verbrennung:

a.) Luftbedarf 2,58 Nm³ Luft/Nm³ Gas,

b.) Abgasvolumen 3,25 Nm³/Nm³ Gas folgender Zusammensetzung:

	feucht	trocken
CO ₂	10,5 %	12,6 %
H ₂ O (Dampf)	16,8 %	---
N ₂	72,7 %	87,4 %

- 5.) Spezifisches Gewicht (Luft = 1) = 0,665.
6.) Aufgrund des niedrigen technischen Heizwertes und des hohen spezifischen Gewichtes muß der Normale Gasdruck im Versorgungsnetz mindestens 92 mm W.S. betragen.

Der Reinheitsgrad des Stadtgases ist hoch, da dieses gegenüber dem Stadtgas aus Gaswerks- oder Kokereibetrieben frei von Schwefel, Ammoniak, Naphthalin, Cyan oder Harzbildnern ist.

Für das obige Beispiel ist Wassergas mit nur 11 % inerten Bestandteilen zugrunde gelegt; weit ungünstiger sind alle Daten, wenn der Inertengehalt im ausgehenden Wassergas, wie beispielsweise z.Bt. bei RB 13 - 15 %, noch höher ist.

Beurteilung dieses aus Restgas hergestellten Stadtgases:
Bewertet nach den für Deutschland geltenden Richtlinien für Stadtgas ist

- a.) derlere technische Heizwert mit 4000 kcal/m^3
sehr niedrig,
b.) der Inertgasgehalt ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$) außergewöhnlich hoch,
c.) der Sauerstoffgehalt mit 0 % sehr günstig,
d. das spezifische Gewicht (Luft = 1) mit 0,665
außergewöhnlich hoch und darum ungünstig,
e.) der Reinheitsgrad hoch, wegen der Verunreinigung
des Versorgungsnetzes günstig.

Da nun, bedingt durch den Synthesebetrieb, der Heizwert Schwankungen unterlegen sein kann, erscheint es zweckmäßig, den Heizwert in Höhe von 4300 kcal durch die Beimischung von sKW aus Destillations- oder Krackgasen in Höhe von rd. 2 % sicherzustellen, wenn hierfür keine bessere Verwendung als Treibgas oder zur Herstellung von Polymerbenzin vorliegt.

Udr.: Hg.

Druckversuchsanlage.

MC
Herrn Professor Martin.

900425

Betr.: Eisenkontakt-Synthese.

Lebensdauer
10.11.40
Die gewünschten Daten aus der Eisensynthese mit Wassergas im Kreislauf sind nach dem bei uns eingesetzten Kontakt des Ft. in Ofen 11 - 7. Füllung -

100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Kgr. mit KOH gefällt folgende:

<u>1.) Versuchsdauer:</u>	70 Tage
<u>2.) Temperatur:</u>	rd. 243 °C
<u>3.) Gasdruck:</u>	rd. 20 atü
<u>4.) Kreislauf:</u>	1 + 2,7
<u>5.) CO + H₂-Umsatz:</u>	76 %
<u>6.) CO + H₂-Verfl.-Grad:</u>	54,5 %
<u>7.) Ausbeute:</u>	107 g flüss. Prod./Nm ³ Nutgas (CO+H ₂) + 14 g Gasol / " " (" ")

8.) Siedelage der flüssigen Produkte:

Benzin	- 200 °C	38 Gew. %
Öl	200 - 320 "	16 "
Weichparaffin	320 - 460 "	14 "
Hartparaffin oberh.	460 "	31 "

Aus diesem Ergebnis und früheren Versuchen ist für den Betrieb mit Eisenkontakten allgemein zu sagen:

- Zu 1.) Die Lebensdauer des Eisenkontaktes ist nach den bisher bei uns in der DVA eingesetzten Kontakten im Vergleich zum Kobaltkontakt mit Wassergas im Kreislauf (z.B. Ofen 10, 10. Füllung) geringer. Immerhin wird man aber, gemessen an der Aktivitätskurve dieses 70 tägigen Versuches, auf eine Lebensdauer von etwa 4 Monaten kommen:

000426

Betr.-Tag	5 - 10	65 - 70
Temperatur °C	241	243
CO + H ₂ -Umsatz	75,5 %	73 %
Ausbeute an flüss. Prod. g/Nm ³ Nutzgas	118	100

Zu 2.) Der Temperaturbereich wird zwischen 235 - 260 °C liegen.
(30 atü bis 50 atü Wasserdampfdruck)

Zu 3.) Der Gasdruck muß zweckmäßig rd. 20 atü betragen.
Jedoch wird man hierbei die Weiterentwicklung des Kontaktes berücksichtigen müssen, die gegebenenfalls den Betrieb bei geringerem Druck zuläßt.

Zu 4.) Das Kreislaufverhältnis muß mit rd. 1 + 3 zur Aufrechterhaltung des im Frischgas vorhandenen CO - H₂-Verhältnisses eingehalten werden, da andernfalls die CO₂-Bildung ansteigt, die Wasserbildung zurückgeht und so die Zumischung von CO für das Gas der 2. Stufe notwendig macht. Aber auch hier kann die Zusammensetzung des Kontaktes sich dahingehend günstig auswirken, daß das Kreislaufverhältnis gesenkt werden kann.

Zu 5.) In der 1. Stufe wurden 70 - 75 % des im Frischgas vorhandenen CO + H₂ umgesetzt, der Rest von 30 - 25 % ist in der 2. Stufe aufzuarbeiten.

Zu 6.) Der analytische CO + H₂-Verflüssigungsgrad liegt gegenüber dem-Betrieb-mit-Kobaltkontakt um rd. 3 % niedriger.

Zu 7.) Im Zweistufenbetrieb, dessen geeignete Fahrweise spätere Versuche noch zeigen müssen, vielleicht unter Einschaltung einer CO₂-Wäsche zwischen der 1. und 2. Stufe (vergl. Schreiben Heger vom 1.11.1940 an von Asboth betr. "Arezzo"), wird man zu einer Gesamtausbeute von

140 g/Nm³ Nutzgas

einschl. Gasol
bestimmt bekommen.

Zu 8.) Zur Siedelage der flüssigen Produkte ist besonders zu erwähnen, daß in bisher allen Versuchen der Anteil an Paraffingas oberh. 320 °C siedend zugunsten des Benzins anfangs stark und dann allmählich abfällt. (Vergl. beiliegendes Kurvenblatt

DVA Nr. 79) Auffallend ist auch hier, wie beim Kobaltkontakt, der hinreichend gleichbleibende Anteil an Dieselöl mit rd. 16 Gew.% vom Gesamtprodukt und die gleichbleibende Menge Weichparaffin von 320 - 460 °C mit rd. 14 Gew.% vom Gesamtprodukt; d.h. nur das Hartparaffin wurde weniger und der Anteil an Benzin dafür größer.

Die Versuche zur Entfärbung des gelb-braunen Paraffin-gatsches werden z.Zt. im Labor Dr. Velde durchgeführt. Über den Charakter der flüssigen Produkte (vergl. Bericht von Dr. Velde an Dr. Roelen u. Heger vom 21.11.1940) ist noch zu sagen, daß die Oktanzahl für das unbehandelte Benzin trotz des hohen Olefingehaltes von

rd. 75 Vol.% (P_2O_5 - H_2SO_4 löslich)

mit ~~45 - 50~~

außerordentlich niedrig liegt.

Über den Gehalt und den Charakter der Sauerstoffverbindungen werden z.Zt. in den Laboratorien genauere Untersuchungen durchgeführt.



Ddr.: Hg.

DVA

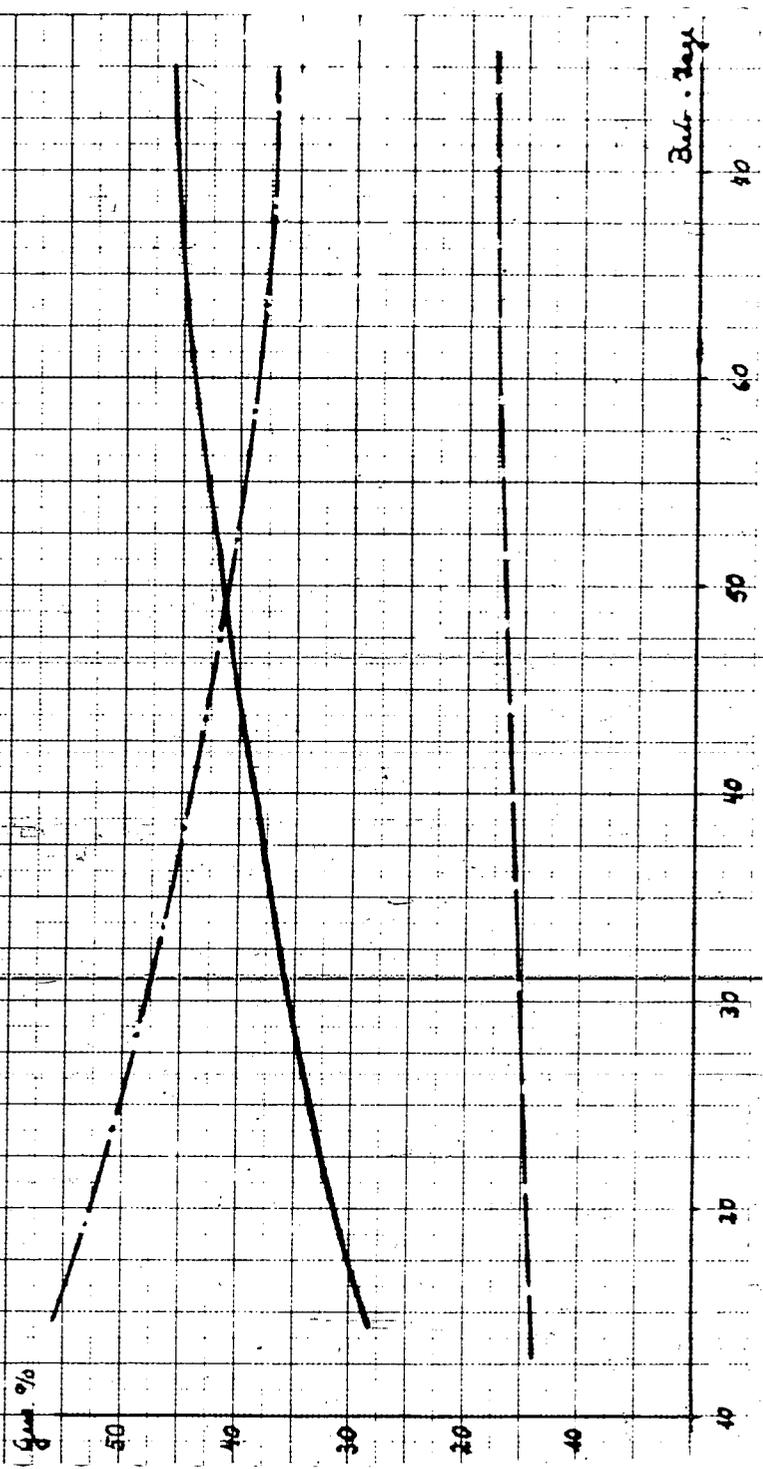
Nr. 79

Veratessingehalt > 320° siedend

Mittelälggehalt 200-320°

Benzingehalt - 200°

505128



Ber. 2. Tag

27.10.20

*1) Me
2) Die
3) Die
4) Die
5) Die
6) Die
7) Die
8) Die
9) Die
10) Die*

900429

Oberh.-Holten, den 15. 8. 1941

Herrn Dr. Roelen

Das KWI hat vor kurzem eine Anmeldung getätigt, und zwar am 21. 1. 1941, nach welcher Eisenkontakte unterhalb 230° mit Gasmischungen betrieben werden, welche 2 bzw. mehr als 2 Teile Wasserstoff und 1 Teil Kohlenoxyd enthalten. Man gibt an, dass man im mehrstufigen Betrieb und durch ständiges erneutes Zufügen von Kohlenoxyd oder kohlenoxydreichen Gasen nach den einzelnen Stufen imstande ist, bei Temperaturen zwischen 200 und 230° die Synthese mit befriedigender Ausbeute durchzuführen. Man sollte feststellen, ob tatsächlich ein grösserer Wasserstoffgehalt der Synthesegase die Betriebstemperaturen abzusenken gestattet.

Holten, den 22. Dezember 1941

000430

24.12.41

He

Herrn Prof. Dr. Martin

24.12.41

Betr. Eisenkontakt Schwarzeide

Gelegentlich meines Besuches bei Herrn Dr. Wagner in Carburol-Wachen habe ich mich auch mit ihm bzw. Herrn Dr. Meier über die Weiterentwicklung des Eisenkontaktes unterhalten. Die mir angegebenen Zahlen sind immerhin ausserordentlich interessant, sodass ich sie hier kurz festhalten möchte.

Es ist bekannt, dass Ruß auf den Eisenkontakt sowohl auf Benzin als auch auf Paraffin hauptsächlich anzuwenden kann. Lediglich die Zuschläge zu dem Eisenkontakt sind anders. Die Herstellungskosten sind nach Ansicht von Kuhland grössenordnungsmässig wohl die gleichen wie bei Kobalt. Die Arbeitsbedingungen der Synthese sind folgende:

15 atm. Gasdruck,

max. Temperatur nach über 3 Monate Laufzeit 220°C.

Es wird ein Ideal-Gas, bestehend aus reinem CO und H₂ verarbeitet, d.h. ein praktisch inertfreies Gas und zwar in einem Verhältnis von 1:0.6-0.8 CO/H₂.

~~Die Synthese wird einstufig in geradem Durchgang mit normaler Belastung gefahren.~~

Der Umsatz beträgt ca. 80 % des CO, die Vergasung etwa 5.6 %.

Der Anfall an Paraffin war im Durchschnitt der ganzen Laufzeit bisher etwa 70 % über 320° siedend; zurzeit beträgt der Anfall der über 320° Siedenden etwa 75 %.

Die Temperatur liegt noch unter 220° bei gleicher Aufarbeitung von 80 % des CO.

Ein Abfall der Aktivität des Kontaktes ist noch in keiner Weise festzustellen.

Von den über 320° Siedenden sind etwa 25 % Paraffin-gatsch von 320-490° siedend und etwa 75 % Hartparaffin mit einem Schmelzpunkt von etwa 167°.

Durchschrift

Am interessantesten erscheint mir die ausserordentlich niedrige Temperatur bei einer relativ hohen Aufarbeitung des Nutzgases. Dies kann letztendes nur auf das weitgehend inertfreie Synthesegas zurückzuführen. Es wäre daher sehr interessant festzustellen, wie gross der Einfluss des Inertgehaltes auf die notwendige Synthesetemperatur ist bei Einhaltung der gleichen Aufarbeitung des Nutzgases. Da andererseits der Paraffinanteil wesentlich abhängig ist von der Synthesetemperatur, würde bei Vorliegen klarer Erkenntnisse die Möglichkeit bestehen zu kalkulieren, wie weit es sich lohnt, ein Synthesegas von seinen Inerten zu befreien, da auf der anderen Seite die hochsiedenden Produkte evtl. einen höheren Wert darstellen als die niedrigsiedenden.

Das Problem der Befreiung des Synthesegases von Inerten scheint mir im Laufe der Entwicklung nicht mehr schwierig zu sein. Falls man grundsätzlich mit einer Drucksynthese arbeitet, dürfte die Abscheidung der Inerten - sowohl der Kohlensäure als auch gegebenenfalls des Stickstoffes - durch Zerlegung des Gases in einer Fräntl-Anlage möglich sein, ohne dass das Synthesegas hierdurch mehr belastet wird als normal. Bei dieser Arbeitsweise würde man natürlich auch die Grob- und Feinreinigung ersparen können, da in der Zerlegung der Schwefel restlos herausgenommen wird

Ich habe diesen Punkt bereits früher einmal mit der Fa. Linde eingehend bearbeitet und bei meinem jetzigen Besuch das Problem wieder neu aufgenommen. Das besonders Vorteilhafte bei der Weiterverfolgung dieses Problems ist, dass man auf diese Weise in der Zerlegung mit Leichtigkeit ein CO-reicheres Gas herstellen kann, vorausgesetzt natürlich, dass man den freiwerdenden Wasserstoff später für die endgültige Aufarbeitung des Gases wieder restlos benötigt. Eine andere Möglichkeit, ein CO-reicheres Gas herzustellen und trotzdem später durch Tieftemperatur sowohl die Kohlensäure als auch den Schwefel etc. herauszunehmen, ist die, dass man den Wassergasgeneratoren während der Gasperiode Sauerstoff zusetzt.



Die hierfür erforderlichen Sauerstoffmengen, um das umgekehrte Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2$, wie es das normale Wassergas aufzeigt, zu erhalten, sind so gross, dass die dabei anfallenden Stickstoffmengen mehr als ausreichend sind um die für die Fränkl-Anlage erforderliche Spülgasmenge zu decken. Eine ausreichende Spülgasmenge stand bisher nicht zur Verfügung, sodass man hätte Luft anwenden, was jedoch aus Sicherheitsgründen sowohl von Linde als auch von mir abgelehnt wurde.

Nachdem nunmehr grundsätzlich, wahrscheinlich wohl auch für die Zukunft, das kohlenoxydreichere Gas aus Koks durch Verwendung von reinem Sauerstoff gewonnen werden kann, kann damit auch das Problem der Gasserlegung bzw. der Gasreinigung durch Kälte wieder aufgenommen werden.

~~SEA~~ Albert

Co. Hagemann
Roelen

Durchschrift

000432

Druck

1. Fe-Kontakt zur Bruchgleichung: 15% mit $m = 1-0,15 = 0,85$
2. Bruchgleichung: 50% $30-0,85 = 5-0,85 = 0,15$
3. Bruchgleichung: 20% $10-0,85 = 1,15$

Drucklos:

4. Fe-Kontakt $\frac{1}{3}$ 55g Abnahme $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ auf $30-0,33 = 20-0,33 = 16,67$
5. Fe-Kontakt $\frac{2}{3}$ 55g Abnahme $\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$ auf $30-0,66 = 23,33$

Die Abnahme wurde ... mit ...
Abnahme 70%

Bruchteil der Fe-Kontakt zur Bruchgleichung: $50-0,05 = 49,95$ - wenn $m = 0,95$
 $25\% \text{ Fe} \rightarrow 50-0,25 = 47,5$
 $25\% \text{ Fe} \rightarrow 50-0,25 = 47,5$

u_2	π_4	5,5	
u_2	π_0	12,3	
u_3	π_0	23,5	43,5 = u_3
u_3	π_0	15,3	
u_4	π_8	19,7	23 = u_4
u_4	π_{10}	8,2	
u_5	π_{10}	11,8	

Bruchteil der Fe-Kontakt zur Bruchgleichung: $50-0,05 = 49,95$
 $25\% \text{ Fe} \rightarrow 50-0,25 = 47,5$
 $25\% \text{ Fe} \rightarrow 50-0,25 = 47,5$

Quelle

diagram . $C_2^1 \quad 3 \quad C_2^0$

$C_2^2 \quad 2 \quad 4$

990434

$C_3^0 \quad 1 \quad 0 \quad 1 \quad 4 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 3$

$C_3^1 \quad 3 \quad 0 \quad 1$

$C_4^0 \quad 1 \quad 0 \quad 7 \quad 1 \quad 5 \quad 3 \quad 0 \quad 0 \quad 4$

$C_4^1 \quad 4 \quad 0 \quad 1 \quad 7 \quad 1$

For n trials with n successes in n trials, the probability is $\frac{1}{2^n}$.
Probability with n successes in n trials is $\frac{1}{2^n}$.

A Binomial (70)

900135

Aktennotiz

000436

über die Besprechung mit der Firma
Büttner-Werke

Verfasser: Kastner

in Urdingen am 27.1. 19 42

Durchdruck an: die Herren
Prof. Martin,
Dir. von Asboth,
Dipl.Ing. Bibus,
Dr. Gehrke,
Dipl.Ing. Köppern,

Anwesend: die Herren
Overhoff v.d.Pa. Büttner-
Werke
Kastner v.d.Pa. RCH

Zeichen:

Datum:

Abt. TB.Kst./Wf. 29.1.42

1337

Betrifft: Kontakt-Trocknung.

Herr Overhoff teilt mit, dass Rheinpreussen bei einer Kontakt-Erzeugung eine neue Formgebung gemeinsam mit den Büttner-Werken ausgearbeitet hat, die wahrscheinlich auch für uns verwendbar sein könnte. Nach Angaben des Herrn Dr. Kölbl von Rheinpreussen hat der in Rheinpreussen hergestellte Kontakt ungefähr die gleichen Schwierigkeiten in der Verformung ergeben wie unser Kontakt. Der Staubanfall soll aber nur mehr 10 % betragen. Der Rheinpreussen-Kontakt ist eine plastische Masse (wie Rübenkraut), die sich nicht mehr in der Strangpresse verformen lässt.

In ca. 14 Tagen können wir wahrscheinlich über die Herstellung, Verformung und Trocknung des Rheinpreussen-Kontaktes nähere Angaben erfahren.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 20.4.1942.
Abt. FL Roe/Fu.

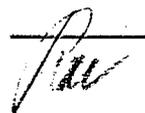
V e r t r a u l i c h !

800437

Herrn Dr. H e c k e l .

Betr.: Eisenkontakte.

Bei der Brabag hat Herr Dr. Meyer einen spezifischen Paraffin-
bildner entwickelt, welchen er als Eisendreistoff-Kator bezeich-
net. Dieser liefert bei 78% Co-Umsatz ohne Gasol 130 g/Ncbm
Idealgas und mit Gasol 145 g.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Roe' or similar, written over a horizontal line.

He

Bemerkungen zu dem Eisenkontakt der Mitteldrucksynthese.

1. Die Bedeutung des "Restalkalis" und des "Aktivierungsalkalis" bei der Herstellung des gefüllten Eisenkontakts.

*1) Bii
4 HcM*

Während Kobalt bzw. der Kobaltkontakt durch Alkalien nur recht wenig beeinflusst wird, besitzt das Alkali für den Eisenkontakt den seit langem bekannten, hervorragenden Wert als Aktivierungsmittel. Darüber hinaus können durch Alkalien die Reaktionen des Eisenkontakts innerhalb gewisser Grenzen eine Lenkung erfahren. In den Jahren 1934 - 1936 haben wir in Milheim bei dem Versuch, einen Eisenkontakt für die Niederdrucksynthese zu entwickeln, den Einfluss der verschiedenen Alkalien auf Eisenkontakte näher studiert. Die damals erzielten Ergebnisse besitzen auch heute noch eine Bedeutung. Sie sollen deshalb im Folgenden kurz erörtert werden.

Der Einfluss des Alkalis war naturge-
ma-
ß-
lich am deutlichsten bei den reinen (trägerlosen) Eisenkontakten zu erkennen. Vorwiegend wurde damals ein kupferreicher Eisenkontakt verwendet von folgender Zusammensetzung: 100 Tl. Fe, 25 Tl. Cu, 25 Tl. MnO, der als solcher heute keine Bedeutung mehr besitzt. Die Wirkung der verschiedenen Alkalien äußerte sich in folgender Weise: Wurde der Kontakt mit N a t r o n l a n g e gefüllt, so ergab sich ein mittelwirksamer Kontakt. Dieser konnte durch einen nachträglichen Zusatz von 0,1 - 0,5 % ^{*)} Aktivierungsalkali (K₂CO₃) zu seiner Wirksamkeit nicht unbeträchtlich gesteigert werden. Dass ausserdem bei diesem Kontakt auch das (trotz weitgehender Wäsche) im Kontakt verbliebene Restalkali (Natronlauge bzw. Natriumnitrat) eine aktivierende Rolle spielte, ergab sich u.a. aus dem Vergleich mit dem durch A m m o n i a k gefüllten Kontakt. Dieser war an sich wenig aktiv und den NaOH-Kontakten unterlegen. Für seine Aktivierung wurde ein Zusatz von 1 % K₂CO₃ benötigt. Wurde ferner der mit NaOH gefüllte Kontakt durch Extraktion mit Wasser im Soxhletapparat von dem Restalkali so weit wie möglich befreit, so wurde die Wirksamkeit des Kontakts dadurch merklich beeinträchtigt. Am wirksamsten war der mit K a l i l a n g e ge-

^{*)} In % der angewandten Fe - Cu - MnO - Menge.

Fragen würde: 1) Kann die Fe Kontakt (ob k neuer) verbessert werden?
2) Ist Fe O vorhanden?

fällte Kontakt und zwar ohne nachträglichen aktivierenden Zusatz lediglich durch das in ihm verbliebene Restalkali. Dies entspricht durchaus der Beobachtung, dass die aktivierende Wirkung der Alkalien mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Wurden dem NaOH-Kontakt grössere Mengen Aktivierungsalkali (1 bis 5 % K_2CO_3) zugesetzt, so prägte sich dies in den Kontakteigenschaften deutlich aus. Ein derartig stark mit Alkali versetzter Kontakt zeigte die Eigentümlichkeit, bereits bei niedriger Temperatur leicht anzuspringen und ferner neigte er zu einer erhöhten Paraffinbildung. Andererseits war hiermit meistens eine verkürzte Lebensdauer verbunden, die sich häufig, jedoch nicht in allen Fällen, in einer baldigen Bildung von gelbgefärbten Produkten äusserte.

Bei der Verwendung von Carbonaten als Fällungsmittel wiederholten sich die obigen Beobachtungen, dass die mit Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat gefällten Kontakte einer Nachaktivierung bedurften, der Kaliumcarbonat - Kontakt indessen sprach auf eine solche nicht mehr weiter an. Wurde er z.B. mit Natriumcarbonat nachaktiviert, so blieb das ohne Einwirkung. Ein Zusatz von Rubidiumcarbonat bewirkte die baldige Bildung von gelbgefärbten Produkten.

Nachdem die Bedeutung des Restalkalis für die Aktivität und das Verhalten des Kontakts erkannt worden war, wurde es deutlich, weshalb trotz scheinbar genau eingehaltener gleicher Herstellungsbedingungen öfter Schwierigkeiten in der Reproduzierung der Versuchsergebnisse auftraten. Es lag dies dann meist daran, dass ein grösserer oder geringerer Gehalt an Restalkali im Kontakt zurückgeblieben war. Als erste Voraussetzung für die Herstellung gleichmässig arbeitender Kontakte wurde deshalb eine sehr weit getriebene Wäsche des Filterkuchens angesehen. Wesentlich unübersichtlicher wurden die Verhältnisse, als der Uebergang auf die Kieselerde-Trägerkontakte erfolgte. Zwar liessen sich die auf Kieselgur z.B. mit Soda gefällten Eisenkontakte infolge der körnigen Ausbildung des Filterkuchens sehr rasch filtrieren und scheinbar gut auswaschen, indessen war die Aktivität dieser Kontakte wesentlich geringer als die der trägerfreien und ihre Reproduzierbarkeit häufig schlecht. Am günstigsten verhielt sich ein soda-gefällter Kontakt, der 100 Fl.

Eisen, 25 Tl. Kupfer, 25 Tl. Manganoxyd und 200 Tl. Kieselgur enthielt. Eine Nachaktivierung mit Q bis 0,2 % Kaliumcarbonat brachte hier keinen Erfolg. Wurden jedoch grössere Mengen, 0,5 bis 1 % K_2CO_3 , nachträglich zugesetzt, so liess sich eine deutliche Reaktionsbeeinflussung erkennen, indem ein solcher Kontakt eine erhöhte Kohlensäurebildung und geringere Wasserbildung aufwies. Am deutlichsten trat dies bei dem mit Ammoncarbonat gefällten Kieselgurkontakt hervor. Es hatte den Anschein, als ob das Restalkali und auch das Aktivierungsalkali, sei es ganz oder teilweise, durch die Kieselgur gebunden und unwirksam gemacht wurde. Z.B. gab ein Laboratoriumsversuch folgendes eigenartiges Ergebnis: Ein mit Soda gefällter Kieselgurkontakt wurde auf der Nutsche trocken gesaugt, jedoch nicht gewaschen. Der Filterkuchen erwies sich als noch stark alkalisch. Wurde dieser Kontaktkuchen nun im Trockenschrank bei 105° getrocknet, so ging seine alkalische Reaktion vollkommen verloren. Auch durch Aufkochen mit Wasser wurde aus ihm kein Alkali mehr extrahiert. Der wässrige Auszug war neutral. Es waren beim Trocknen offenbar nichthydrolysierbare Alkalisilikate entstanden.

Dies war der Stand der damaligen Normaldruck-Versuche. Auch gegenwärtig stehen noch keine anderen Eisenkontakte zur Verfügung wie diejenigen, die zur Erzielung befriedigender Umsätze bei 15 - 20 atü betrieben werden müssen. Die Nachaktivierung dieser Kontakte ist auch heute noch eine Kernfrage, vor allem, um den Druckbereich auf den der Kobalt-Mitteldrucksynthese zu erniedrigen. Ob es möglich ist, das Aktivierungsalkali wirksamer anzusetzen, wenn man es erst dem reduzierten Kontakt zufügt, müsste der Versuch lehren. Man könnte dies vielleicht so ausführen, dass man den in den Ofen eingefüllten reduzierten Kontakt vor Inbetriebnahme mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung berieselt oder bebrannt. Vielleicht ist auch daran zu denken, eine präparierte Kieselgur zu verwenden, nämlich eine solche, die zuvor mit verdünnten Alkalien behandelt worden ist. - Ueberdies will man einige Erfolge schon dadurch erzielen, dass man eine geeignete Kieselgursorte von vornherein für die Eisenkontakte aussucht.

2. Die Reduktion des Eisenkontakts.

Die in Milheim seinerzeit verwendeten Eisenkontakte wurden vor Inbetriebnahme einer Reduktion mit Wasserstoff nicht unterworfen. Sie wurden unmittelbar auf Synthesegas geschaltet und erreichten dann von Stunde zu Stunde langsam ansteigend nach etwa 20 bis 30 Stunden ihre Höchstkontraktion. Eine Wasserstoffvorbehandlung bei höherer Temperatur als der Reaktionstemperatur wirkte sich bei diesen Kontakten nicht förderlich, in vielen Fällen sogar schädlich aus. Das leichte Ingangkommen verdankten die damaligen Milheimer Kontakte offenbar ihrem hohen Kupfergehalt (25 %). Andererseits weiss man, dass solche stark kupferhaltigen Kontakte das Erhitzen auf höhere Temperaturen meistens schlecht vertragen. Sonderversuche zeigten übrigens damals, dass auch Kontakte mit einem sehr geringen Kupfergehalt (0,2 %) ohne Wasserstoffvorbehandlung in Gang kamen, wozu sie allerdings lange Zeit gebrachten.

Als in der Druckversuchsanlage der erste Eisenkontakt des Forschungslaboratoriums in Ofen 11 eingesetzt wurde, versuchte man, zunächst auf eine vorherige Reduktion zu verzichten und den Kontakt unmittelbar mit Wassergas in Betrieb zu nehmen. Dieser erste Versuch war jedoch ein Versager, und in der Folgezeit sind alle eingesetzten Eisenkontakte zuvor in der Reduktionsanlage der Katorfabrik mit Wasserstoff reduziert worden. Auch die L u r g i hielt eine vorherige Reduktion des Eisenkontakts für unerlässlich. Bemerkenswert ist die damalige Vorschrift der L u r g i, dass ~~es sich nur um ein "Aardüsenieren" des Kontakts handeln dürfe.~~

Der Gehalt an metallischem Eisen sollte nach der L u r g i in reduzierten Kontakt einige wenige Procente ^{*)} nicht überschreiten. Andernfalls würden weniger aktive Kontakte erhalten.

Wenngleich man gegenwärtig aus Sicherheitsgründen die vorzüglichen Versuchszwecken dienenden Eisenkontakte stets einer Reduktion unterwerfen wird, so sollte man andererseits im Hinblick auf die sich bietenden technischen Vorteile nicht unterlassen, Versuche anzustellen, den Eisenkontakt ohne Vorreduktion

^{*)} Aus dem Gedächtnis zitiert. Die genaue Zahl findet sich in der damaligen Herstellungsvorschrift der L u r g i.

unmittelbar im Reaktionsofen in Betrieb zu nehmen. Nach allem, was man darüber weiss, liegen beim Eisenkontakt hinsichtlich der Reduzierbarkeit ganz andere Verhältnisse vor wie bei Kobalt. Während der Kobaltkontakt durch Wasserstoff bei 400 bis 410° in Kürze vollständig zu freiem Metall reduziert werden kann, erscheint es nach den Angaben der Literatur und nach eigenen früheren Versuchen sehr fraglich, ob der Eisenkontakt unter den gleichen Bedingungen überhaupt in nennenswertem Mass zu metallischem Eisen reduziert wird. Vielmehr ist wahrscheinlich, dass die Reduktion hier vorwiegend nur bis zur FeO - Stufe führt. Dieses Eisenoxyd setzt sich dann in Reaktion mit Kohlenoxyd, ohne dass freies Metall auftritt, zu Eisencarbid um, etwa nach folgender Grundreaktion :



Die sehr wahrscheinliche Annahme, dass der reduzierte Eisenkontakt kein freies Eisenmetall sondern Fe rooxyd enthält, erlaubt einige besondere Reaktionseigentümlichkeiten des Eisenkontakts zu verstehen, worauf in Abschnitt 3 noch näher eingegangen werden soll.

Hinsichtlich der Reduktion der höheren Eisenoxyde (Fe₂O₃ oder Fe₃O₄), wie sie im unreduzierten Eisenkontakt angenommen werden können, interessiert hier die Tatsache, dass Kohlenoxyd ihnen gegenüber ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel darstellt als Wasserstoff. Es sind jedenfalls für ihre Reduktion durch CO keine höheren Temperaturen als die Reaktionstemperatur des Eisenkontakts erforderlich.

Es sei hierbei noch ein weiterer Punkt genannt, dem bei der Inbetriebnahme des Eisenkontakts Aufmerksamkeit zu schenken ist. Dies ist die Ueberführung der im getrockneten Grünkorn anwesenden Oxydhydrate in die betreffenden Oxyde. Diese Dehydratierung spielt vielleicht bei der gegenwärtigen sogenannten Reduktion des Eisenkontakts mit Wasserstoff die Hauptrolle. Und es ist möglicherweise für die Hervorbringung eines aktiven Kontakts wesentlich, dass sich die Dehydratisierung, die Reduktion der Oxyde und die Reaktion selbst wegen ihrer sehr verschiedenen Gleichgewichtspartialdrucke für Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht überlagern. Um den Eisenkontakt ohne Vorreduktion mit Wasserstoff im Reaktionsofen selbst im Betrieb zu nehmen, kann es deshalb von Vorteil sein,

eine Dehydratisierung voranzugehen zu lassen und diese unter Anschluss von kohlenoxydhaltigen Gasen mit Luft oder Stickstoff bei etwa 200° vorzunehmen. Nachdem die Wasserabgabe beendet ist, kann unter Steigerung des Ofens auf Reaktionstemperatur auf das Synthesegas gewünschter Zusammensetzung übergegangen werden. Dieses Verfahren wurde bei den Milheimer Eisenkontakten mit Erfolg angewendet.

3. Das Temperaturverhalten des Eisenkontakts.

Die älteren und auch die neueren Versuche in der Druckversuchsanlage haben übereinstimmend ergeben, dass der Eisenkontakt in dem ihm entsprechenden Temperaturbereich wesentlich temperaturunempfindlicher ist als der Kobaltkontakt. Dies äussert sich einerseits beim Inbetriebnehmen eines frischen Kontaktes, andererseits wurde auch bei den in Betrieb befindlichen Kontakten häufig beobachtet, dass sie gegenüber Temperatursteigerungen von 5° und mehr recht unempfindlich waren. Macht man sich die in Abschnitt 2 dargelegte Annahme zu eigen, dass der reduzierte Eisenkontakt in seiner Masse als Ferroxyd vorliegt, so lässt sich das unterschiedliche Verhalten des reduzierten Eisenkontakts gegenüber dem Kobaltkontakt sehr wohl begreifen. Der reduzierte Kobaltkontakt, der je nach Reduktionswert 50 bis 60 % Kobaltmetall enthält, adsorbiert entsprechend dem starken Adsorptionsvermögen des metallischen Kobalts bei der Beaufschlagung mit Synthesegas grössere Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Entwicklung von Adsorptionswärme, und es bedarf in dem Temperaturbereich der beginnenden Reaktion dann oft nur einer kleinen zusätzlichen Aktivierungsenergie, um einen sich rasch ausbreitenden Reaktionsherd anzuregen. Demgegenüber ist das Adsorptionsvermögen der Metalloxyde wie vorliegend des Eisenoxyds gegenüber Kohlenoxyd und Wasserstoff gering. Hier muss Teilchen für Teilchen des Kontaktes zunächst mit Kohlenoxyd umgesetzt werden, bevor grössere Wärmemengen aus der exothermen Reaktion resultieren.

4. Praktische Folgerungen aus dem Temperaturverhalten des Eisenkontakts.

2
1
Die Tatsache, deren Deutung in Abschnitt 3 versucht wurde, dass der Eisenkontakt nicht so temperaturempfindlich ist wie der Kobaltkontakt, sollte bei der Konstruktion der zukünftigen Reaktionsöfen für Eisenkontakte ausgenutzt werden. Während der empfindliche Kobaltkontakt aus Sicherheitsgründen eine Ueberdimensionierung der Kühlflächen unbedingt erforderte, wird man bei dem trägeren Eisenkontakt in dieser Beziehung sparsamer konstruieren können. Es ist vielleicht nicht so sehr die Einsparung an Material und Baugewicht, die den Anreiz dazu geben, wie, neben der Vereinfachung der Konstruktion, die Vorteile hinsichtlich Füllung und Entleerung des Kontakts, die sich ergeben, wenn bei dem Röhrenofen Rohre mit freiem Querschnitt ohne Zentralrohr und Wärmeleitbleche und beim Lamellenofen grössere Lamellenabstände angewandt werden.

Bahr

Dinslaken, den 18.3.1942.

Ddr.

Herrn Professor Martin

Herrn Heger und Herrn Pfetsing.

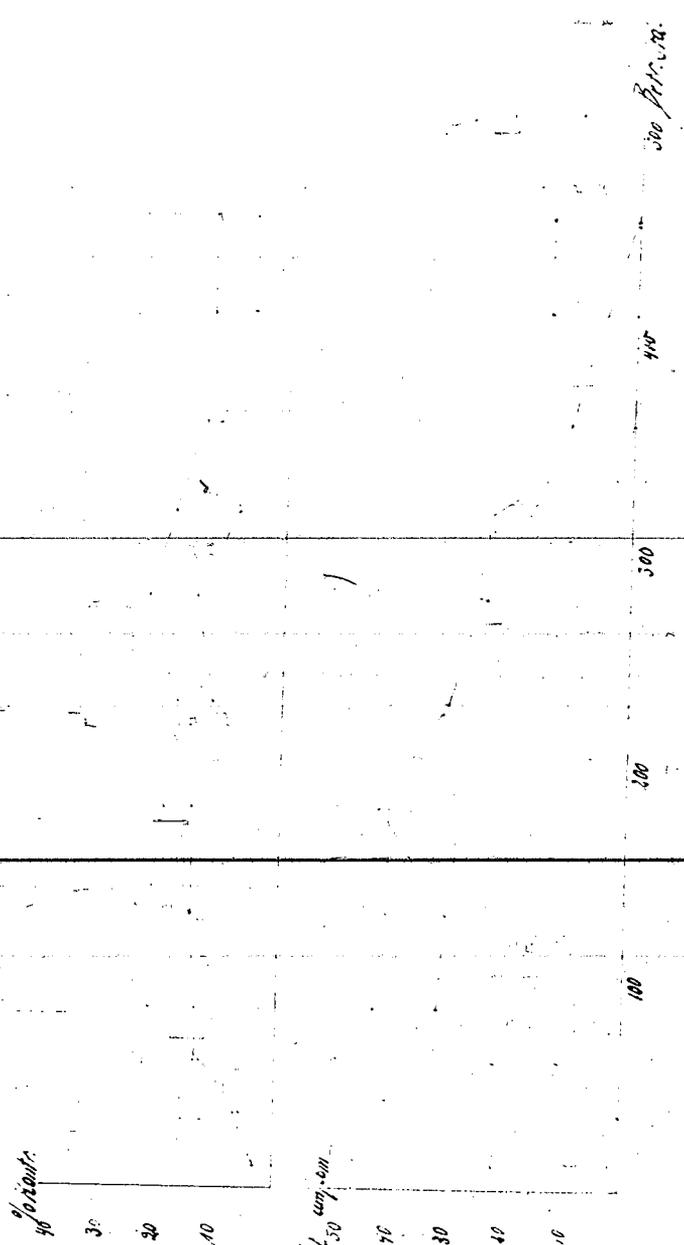
60645

Syntheseverlauf eines arabischen pyranosem Erikenkohlenhydrats
mit reduzierender Dehydratung.

Zusammensetzung: 100% - 56 10 bis 0 150 kg; F 1571; Fällungsmittel: KOH, Garort: N. y.
unverändert; normal reagiert; 30 bis 300 l mit 8 Inbryl erwarmt.

%/auste
40
30
20
10

Öl₅₀ emp. em
70
30
40
10



500 Pflanzl. w. d.

Hilfsmittel zur
Fällung

Obern Lauen-Holten, den 11.1.1943
Ma/Scho.

VERTRAULICH!

Herrn Dir. Dr. d. Mann,
Herrn Dir. Alberts,
Herrn Dr. Roelen,
Herrn Dr. Hecke.

990440

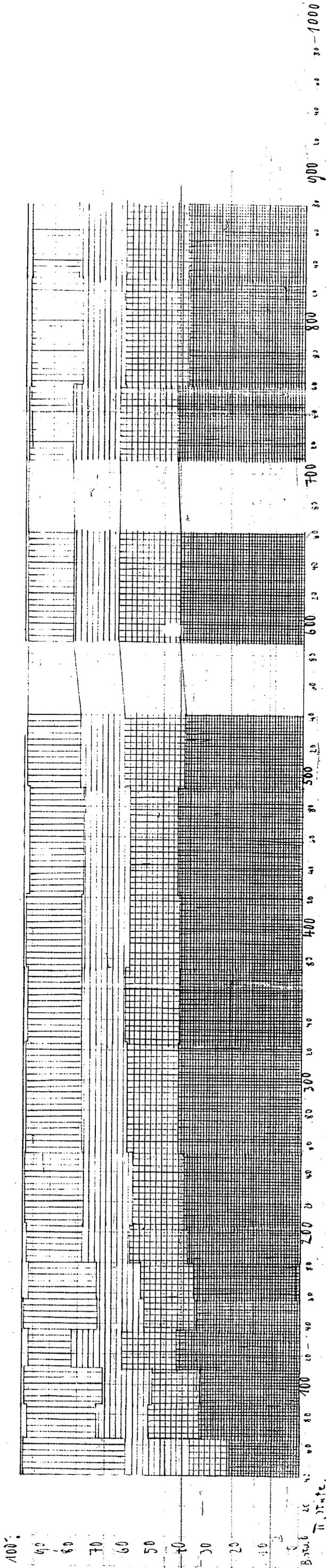
Betrifft: Eisenkontakt-Synthese.

Bei der letzten Sitzung in Lauen soll anlässlich Herr Dr. Kol-
bel von Rheinpreussen geäußert haben, dass es dort gelungen wäre,
einen Eisenkontakt zu entwickeln, der praktisch bei den Betriebstem-
peraturen des Mibaltkontaktes arbeitet, sodass wahrscheinlich eine
Verbindung der heutigen Kontaktarten notwendig wäre. Man scheint han-
delt es sich um Betriebstemperaturen zwischen 200 und 300°C.

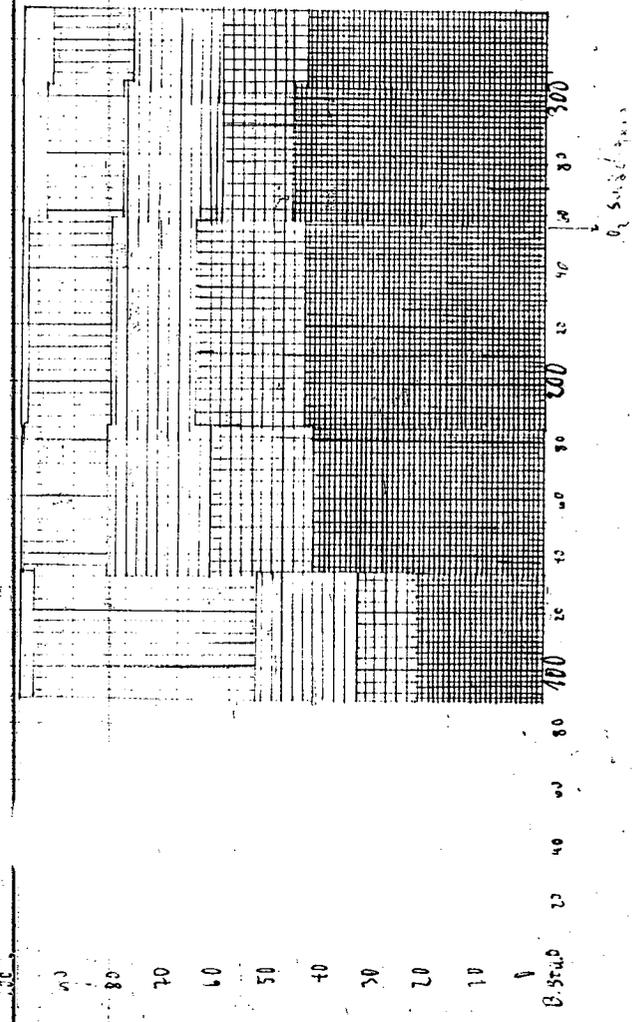
Versuch 222. Paraffindichtung. P. 2867.

000447

I. Stufe.



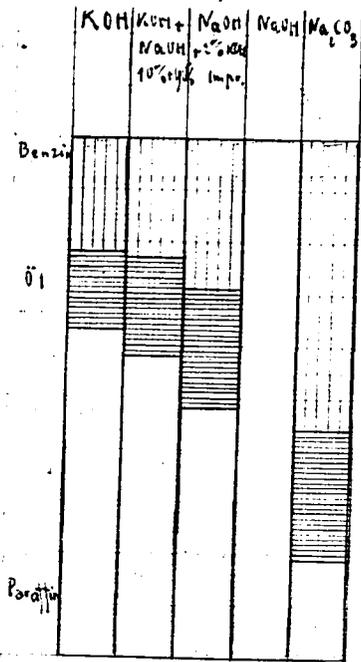
II. Stufe.



000448

Einfluss von Kontaktherstellung und Kontaktzusammensetzung
auf die Zusammensetzung der Produkte.

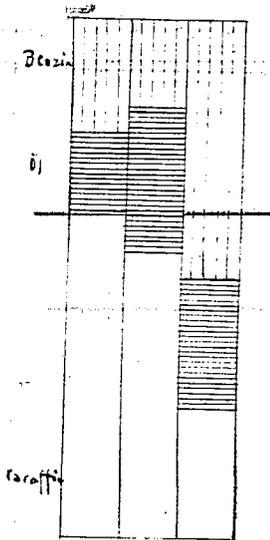
1. Art der Fällung. Kontakt 700 Fe - 500 1000 100 Kgr.



Abnehmende Alkalität:
Abnehmende Paraffinbildung,
Zunahme der Benzinbildung.

2. Cu-Gehalt. Kontakt 100 Fe x Cu 1000 100 Kgr. Fällung mit KOH.

Cu 5% 1% 0%

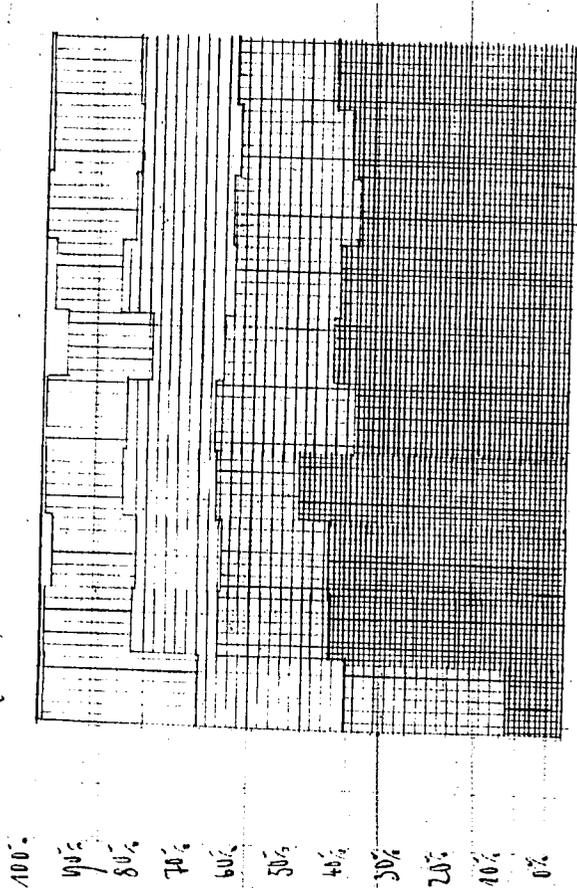


Abnehmender Cu Gehalt:
Abnehmende Paraffinbildung,
Zunahme der Benzinbildung.

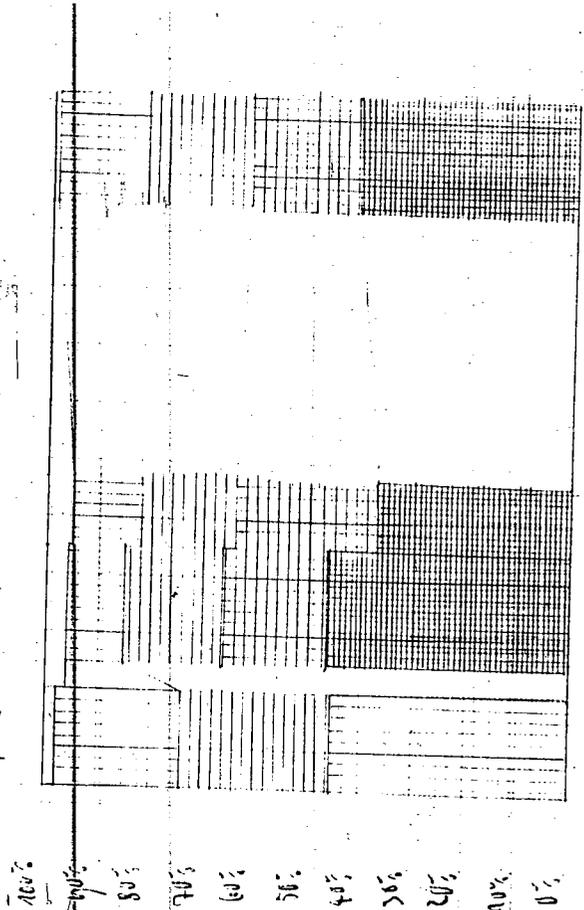
Ohne Cu:
Zunahme der Benzinbildung.

Fe₂O₃ K₂O mit KOH und mit NaOH und KOH Imprägnierung.
 Vergleich der Produkte.

I. Versuch 296 (KOH)



II. Versuch 297 (NaOH + KOH)



Eska 20 40 60 80 100 200 40 60 80 300

