

3441 - 30/5.07 - 19

L U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.
Laboratorium Mousonstrasse.

Frankfurt/Main, den 19.9.39.

000454

B e r i c h t Nr. 7.

Betr. Herstellung von überwiegend Paraffin aus Wassergas.

Versuchsordnung:

Für den Versuch wurde ein vertikal stehender Aluminiumblockofen von 4 m Länge verwendet. Die Kontaktschichtlänge betrug 3 m, Kontaktrohrdurchmesser 10 mm, Kontaktvolumen 235 ccm. Der verwendete Eisenkontakt enthielt 100 Fe-5Cu-9Al₂O₃-12o Kieselgur. Der Kontakt wurde bei 243° unter 20 atü Druck mit Wassergas und normaler Belastung im Kreislauf gefahren. Das Verhältnis Frischgas: Kreislaufgas betrug 1:2,5. Der Kontakt arbeitete konstant über 36 Tage ohne irgendwelchen Aktivitätsabfall. (Anschließend war eine Ausserbetriebnahme infolge einer mechanischen Störung notwendig. Der Versuch wurde daher - mit bisher gleichen Ergebnissen - wiederholt.)

Ergebnisse :

Gasanalysen: (Durchschnitt der letzten 18 Betriebstage

	<u>Eintrittsgas:</u>	<u>Restgas:</u>	<u>Kreislaufgas:</u>
CO ₂	5,1	26,6	19,7
C _n H _m	-	0,2	0,3
O ₂	0,1	0,2	0,2
CO	38,8	19,3	25,5
H ₂	50,7	41,2	43,9
CH ₄	0,2	1,3	1,0
N ₂	5,1	11,2	9,4
C-Z.	-	1,13	1,16

Kontraktion: 54,4% *2*

CO-Umsatz: 77,3%

H₂-Umsatz: 62,9%

CO+H₂-Umsatz: 69,2%

Aufarbeitsverhältnis: CO:H₂ = 1:1,06

Analytischer Verflüssigungsgrad: 96,7%

Ausbeute je Nm³ inertfreies Wassergas: 130 g

Zusammensetzung der Produkte: (vergl. Anlage 1)

Benzin bis 200° : 21 Gew.%

Öl 200-320° : 16 "

Paraffin ü. 320° : 63 "

Der Olefingehalt des Benzins betrug 77 Vol.%,

die Dichte D₁₅ = 0,694.

10.11.50
CO + H₂

Das Paraffin ist im Gegensatz zu den dunkelbraun gefärbten Produkten, welche mit Eisenkontakten gewöhnlich erhalten werden, hellbraun bis gelb gefärbt und kann durch Behandlung mit Granosil völlig gebleicht werden

Aufarbeitung des Restgases mit Kobalt-Kontakt.

Wie aus den vorstehenden Analysen hervorgeht, enthält das Restgas des Versuches 19,3% CO und 41,2% H₂. Es ist ohne weiteres möglich, das für Kobaltkontakte erwünschte Verhältnis CO:H₂ von 1:1,95 zu erreichen. Man kann dann dieses Restgas in einer 2. Stufe in bekannter Weise mit Kobalt-Kontakten umsetzen. Ein besonderer Versuch wurde hierüber nicht in Gang gesetzt, da genügend Erfahrungen vorliegen, um das Ergebnis sicher berechnen zu können.

Wie oben erwähnt, betrug der CO+H₂-Umsatz in der Eisenkontaktstufe 69,2%. Bei Verwendung einer 2., mit Kobalt-Kontakt arbeitenden Stufe kann mit einem CO+H₂-Umsatz von insgesamt 95% gerechnet werden, eine Ziffer, die einem etwa 90%igen CO-Umsatz bei der heutigen Mitteldruck-Synthese entspricht.

In der 2. Stufe können in dieser Weise nochmals 40 g Flüssigprodukte/Nm³ inertfreies Ausgangswassergas erhalten werden. Die Gesamtausbeute in beiden Stufen beträgt dann 170 g/Nm³ inertfreies Wassergas.

Die Zusammensetzung der Produkte aus beiden Stufen proportional gemischt ist aus Anlage 2 ersichtlich. Es gehen über :

bis 200°	: 27 Gew.%	Benzin	oder	46 g/Nm ³	inertfr. Wassergas
von 200-320°	: 20	" Öl	"	34	" "
über 320°	: 53	" Paraffin"		90	" "

Hingegen liefert die heutige Mitteldrucksynthese bei 130 g Gesamtausbeute nur ca. 27 Gew.% Paraffin oder 35 g/Nm³ Idealgas.

000457

Zusammenfassung :

Beim Betrieb des von uns entwickelten Eisen-Kontaktes mit Wassergas im Kreislauf unter 20 Atm. Druck und Nachschaltung einer 2. Stufe mit Kobalt-Kontakt lässt sich Wassergas unter Wegfall der Konvertierungs-Anlage mit einer Ausbeute von 170 g/Nm^3 inertfreies Ausgangsgas in Paraffin, Öl und Benzin verwandeln.

Die Paraffinausbeute ist $2\frac{1}{2}$ mal so gross als bei Verwendung von lediglich Kobalt-Kontakten.

Es würde sich hiernach zwecks Steigerung der Paraffinerzeugung empfehlen, vorhandene Mitteldruckanlagen durch Vorschaltung einer mit Eisenkontakten arbeitenden Stufe zu erweitern. Diese Erweiterung kann bis zum Vierfachen der heutigen Kapazität vorgenommen werden, ohne dass zusätzlich Kobalt-benötigt wird.

L U R G I

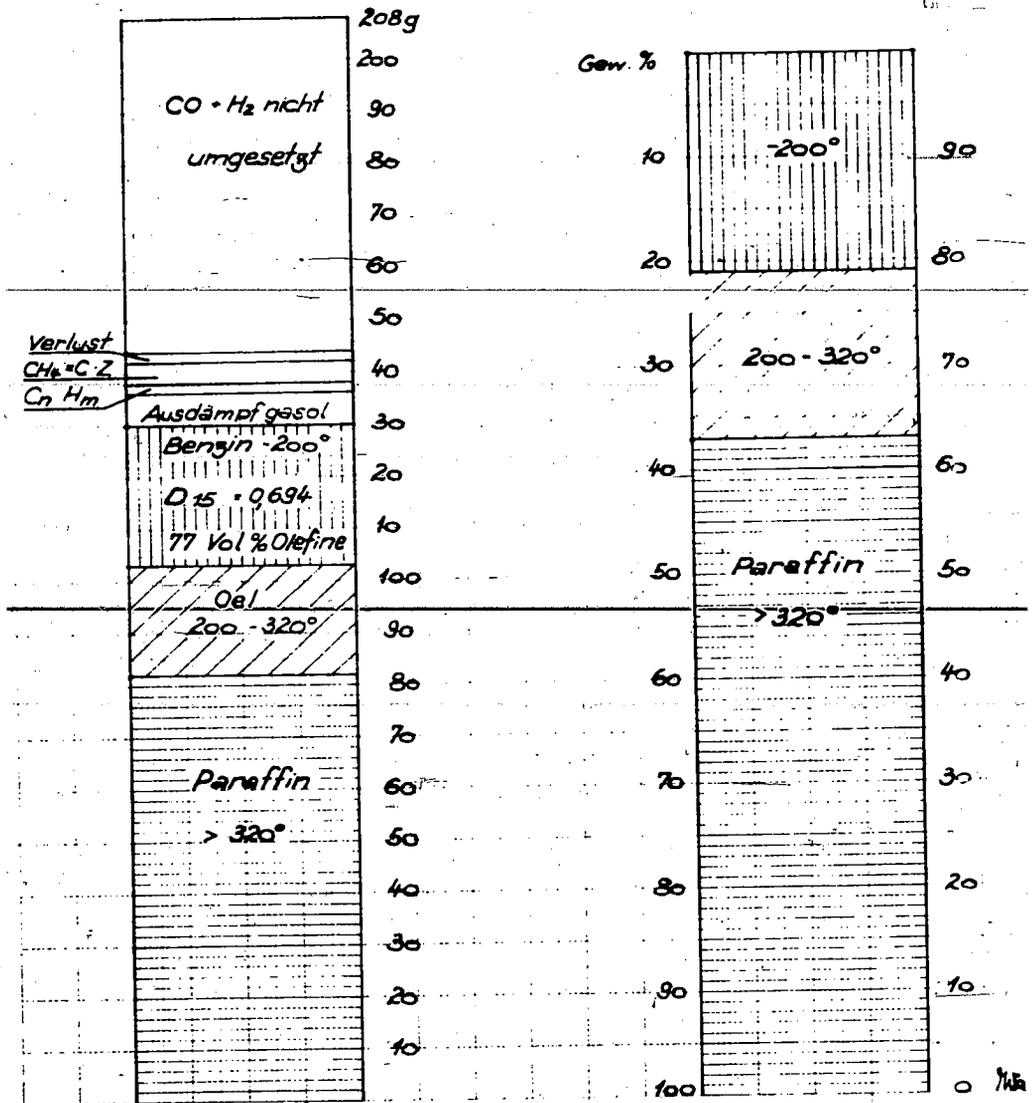
Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.
Laboratorium Mousonstrasse.



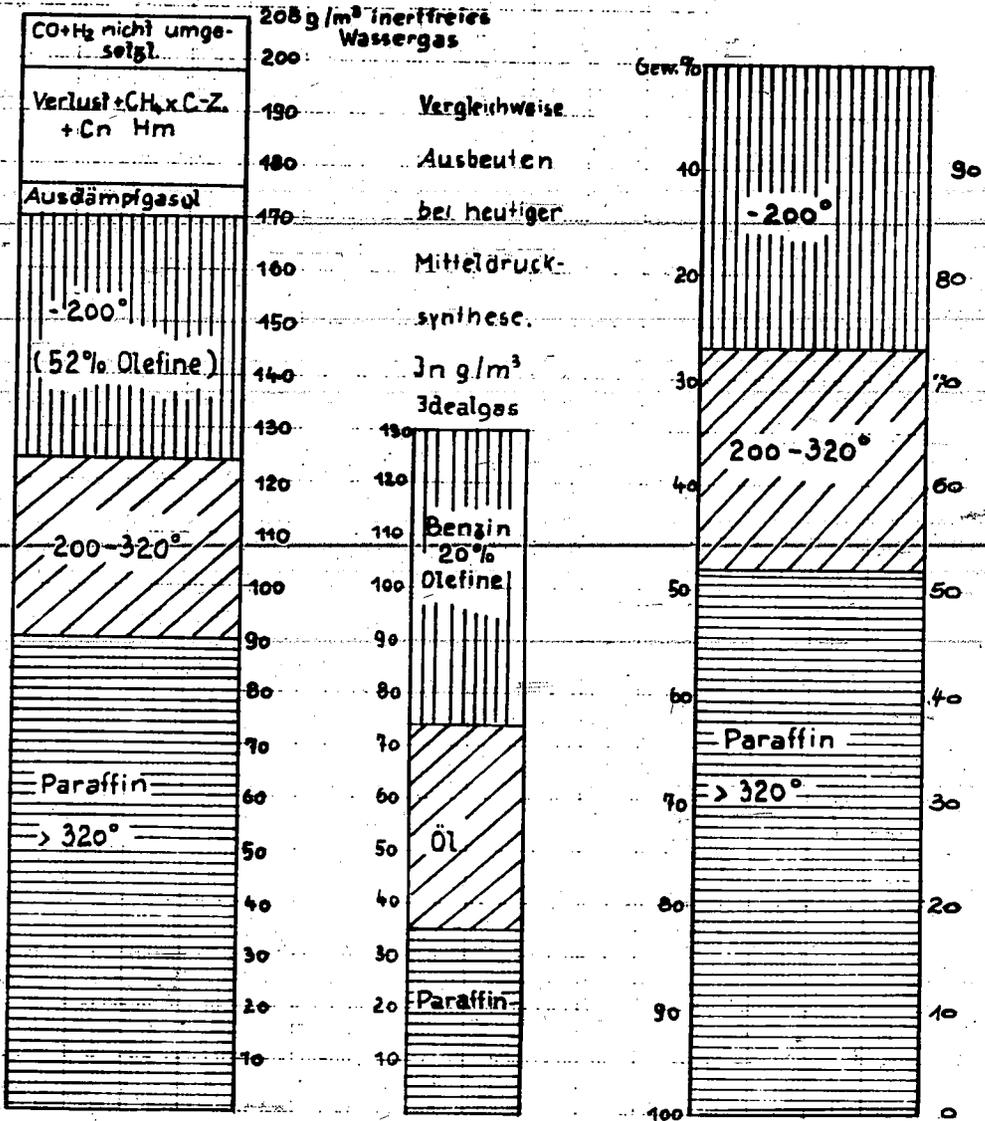
2 Anlagen.

Dr. Hr/Dr. E/Blr.

Bilanzen und Zusammensetzung der Produkte
beim Betrieb von Eisenkontakt mit Wassergas
im Kreislauf. (Kreislauf 1:25)



Hinereinanderschaltung von Eisen- und Kobaltkontakt zwecks völliger Aufarbeitung von Wassergas. Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte.



000460

LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M.B.H.

GERVINUSSTR. 17-19

FRANKFURT A.M.

SCHLIESSFACH 227

DRAHTANSCHRIFT:
LURGIWERKE

FERNRUF:
SAMMELN: ZEPPELIN 50351

POSTSCHECKKONTO:
44804 FRANKFURT A.M.

BANKVERBINDUNG:
METALLGESELLSCHAFT A.G.
FRANKFURT A.M.

Ruhrchemie A.G.,

Oberhausen-Holten.

RUHRCHEMIE
11. OKT. 39M 00400
Beantwortet am:

JHRE ZEICHEN:

JHRE NACHRICHT VOM:

UNSERE ZEICHEN:
Dr.Gr/Blr.

FRANKFURT A.M.
10.10.39.

BETRIFFT: **LW/Versuche mit Eisenkontakten.**

In unserem Schreiben v.7.ds.Mts. ist uns ein Irrtum bezüglich der Gasanalysen unterlaufen. Die tatsächlichen Analysen sind folgende:

	<u>Eintrittsgas :</u>	<u>Restgas:</u>
CO ₂	0	15,8
C _n H _m	0	0,2
O ₂	0,3	0,3
CO	39,0	24,0
H ₂	50,5	34,5
CH ₄	0	2,9
H ₂	10,2	22,3
G-Zahl	-	1,10

Wir bitten Sie, hiervon Kenntnis nehmen zu wollen und zeichnen mit

13/10

<i>Heil</i>	<i>gas</i>
<i>Heil</i>	

Heil Hitler !

LURGI

12.10.39

Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.

000461

LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

GERVINUSSTR 17-19 FRANKFURT A.M. SCHLISSFACH 227

DRAHTANSCHRIFT
LURGIWÄRME

FERNRUF:
SAMMELNR ZEPPELIN 50351

POSTScheckkonto:
44804 FRANKFURT A.M.

BANKVERBINDUNG
METALLGESELLSCHAFT A.G.
FRANKFURT A.M.

Ruhrochemie A.G.,
Oberhausen-Holten.

RUHRCHEMIE
12. OKT 1939 09268
Beantwortet am:

JHRE ZEICHEN:

JHRE NACHRICHT VOM:

UNSERE ZEICHEN:
Dr. Hf/Bf.

FRANKFURT A.M.
7. Okt. 39.

BETREFF: LT/Versuche mit Eisenkontakten.

Wir teilen Ihnen nachstehend die weiteren Resultate
des eingesandten Eisenkontaktes mit:

Reaktionsbedingungen:

- Kontaktrohr ϕ 10 mm
- Schichtlänge 3 mm
- Druck 20 atü
- Temperatur 235°
- Kreislauf 1:2,5

Gasanalysen: Eintrittsgas: Ausgangsgas:

H₂

CO ₂	0	15,8
C _n H _m	0	0,2
O ₂	0,3	0,3
CO	39,2 <i>e</i>	24 <i>H₂</i>
CH ₄	50,5	34,5
N ₂ <i>Kont.: 54%</i>	0	2,9
C-Zahl	10,8	22,3
		1,10

CO + H₂ Umsatz 70%
 Verflüssigungsgrad (CH₄ + C_nH_m) 92%
 Ausbeute: 125 - 130 g / Nm³ inertfreies Ausgangsgas.

000462

LURGI
GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK
M. B. H.

EMPFANGER Ruhrchemie A.G.,

DATUM 7.10. BLATT 2

Zusammensetzung der Produkte :

Benzin - 200°	31 Gew.%
Ol 200-320°	25 "
Paraffin	44 "

Das Paraffin ist rein weiss, Ol und Benzin sind farblos, der Sauerstoffgehalt des Benzins beträgt 2%.

Von dem Kontakt unseres Berichtes Nr. 7 unterscheidet sich der vorliegende durch die Farblosigkeit der Produkte und durch ein günstigeres CO - H₂- Aufarbeitungsverhältnis. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, lediglich mit Eisenkontakten ~~assergas~~ restlos aufzuarbeiten. Dagegen ist die Methanbildung fühlbar höher (Verflüssigungsgrad 92 gegenüber 96,7% bei dem Kontakt unseres Berichtes Nr. 7). Auch die Produktzusammensetzung entspricht noch nicht der unseres früheren Versuches. Es ist allerdings möglich, dass die ~~Produktmenge~~ ^{Paraffin} bei längerem Betrieb noch zunimmt.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieser Kontakt in grösserem Masstab für den halbtechnischen Versuch hergestellt werden soll oder ob zwecks Klarstellung der Qualitätsdifferenzen einer unserer Herren zu Ihnen entsandt wird, der zusammen mit einem Ihrer Chemiker mit Ihren und unseren Chemikalien je einen Versuchs-Kontakt herstellt.

In der Annahme, dass die Versuchsanlage nunmehr nahezu betriebsbereit sein wird, möchten wir, um nicht zu viel Zeit zu verlieren, vorschlagen, dass Sie die grössere Kontaktmenge (nebst einer Reservemenge von 10 Ltr. für uns) nunmehr herstellen, da die Ergebnisse, auch wie sie sich nach den vorstehenden Ziffern darstellen, doch recht interessant sind. Sollten Sie anderer Ansicht sein oder sollte die Versuchs-Anlage wider Erwarten noch längere Zeit bis zu ihrer Betriebsfähigkeit benötigen, so wäre es empfehlenswert, die Kontaktfrage zunächst noch weiter zu klären.

Unser Herr Dr. Herbert wird Sie voraussichtlich Mittwoch oder Donnerstag kommender Woche in Holten aufsuchen, um die Gelegenheit mit Ihren Herren nochmals zu besprechen.

Heil Hitler !
LURGI
Gesellschaft für Wärmetechnik M. B. H.

000463

LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M.B.H.

GERVINUSSTR. 17-19

FRANKFURT A.M.

SCHLISSFACH 227

DRAHTANSCHRIFT:
LURGIWERKE

FERNRUUF:
SAMMELNR ZEPPELIN 50351

POSTSCHECKKONTO:
44804 FRANKFURT A.M.

BANKVERBINDUNG:
METALLGESELLSCHAFT A.G.
FRANKFURT A.M.

Ruhrochemie A.G.,
Oberhausen - Holten.

Handwritten signature

RUHRCHEMIE

-3.0KT 39N -06554

Beantwortet am:

JHRE ZEICHEN:

Verw.Ma./Hat.

JHRE NACHRICHT VOM:

22.9.39

UNSERE ZEICHEN:

Dr. Hr/Ma.

FRANKFURT A.M.

2.X.1939.

BETREFF: L.W.- P.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 Kontakt. Die Methanbildung ist bisher allerdings höher gewesen. Wir vermuten, dass der bei Ihnen hergestellte Kontakt andere Reduktionsbedingungen erfordert, als der unsrige und haben daher noch zwei Versuche zur Klärung dieser Frage in Gang gesetzt.

Wir hoffen, bis Ende dieser Woche in dieser Angelegenheit klar zu sehen und werden Sie dann sofort benachrichtigen, ob die Herstellung einer grösseren Menge in Angriff genommen werden kann.

Heil Hitler !

LURGI

Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.

9103

He

000464

LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M.B.H.

GERVINUSSTR. 17-19

FRANKFURT A.M.

SCHLISSFACH 0100

DRAHTANSCHRIFT:
LURGIWÄRME

FERNRUF:
SAMMELNR ZEPPELIN 50351

POSTSCHECKKONTO:
44804 FRANKFURT A.M.

BANKVERBINDUNG
METALLGESELLSCHAFT A.G.
FRANKFURT A.M.

An die
Ruhrochemie A.G.,
z.Hd.v.Herrn Dr. ROELEN
Oberhausen-Holtens.

RUHRCHEMIE
29. NOV 39V 14384
Beantwortet am:

IHRE ZEICHEN:

IHRE NACHRICHT VOM:

UNSERE ZEICHEN:
Dr.lir/Blr.

FRANKFURT A.M.
27.11.39.

BETREFF: L7/Eisenkatalysator.

Am 18. ds. Mts. kündigten Sie die Übersendung einer Probemenge eines nach unseren Vorschriften hergestellten Katalysators an und baten um Feststellung des Nickelgehaltes. Die Probe ist jedoch bis heute noch nicht eingegangen. Zu der Sache selbst möchten wir noch folgendes bemerken:

Es ist uns in Übereinstimmung mit Ihnen bisher nicht gelungen Nickel festzustellen, wenn das Eisen mit Ammoniak ausgefällt wurde. Offenbar scheint das Eisenhydroxyd Nickel zu adsorbieren. Dagegen fanden wir in dem mit Ihren Chemikalien hergestellten Kontakt einwandfrei Nickelspuren nach folgender Methode:

Der Kontakt wurde mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht. Anschliessend wurde die Lösung mit heissem Wasser verdünnt, die Kieselsäure filtriert und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag von CuS wurde abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht und Schwefelammonium in Überschuss zugesetzt. Es fallen dann Sulfide von Eisen, Kobalt und Nickel aus. Der Niederschlag wird sorgfältig heiss ausgewaschen und mit Zn-HCl bei 30° behandelt, wobei sich das Eisen auflöst, während Nickel und Kobalt zurückbleiben. (Die Behandlung mit Zn-HCl darf nicht bis zur völligen Lösung der Sulfide verlängert werden, andererseits darf auch nicht zuviel Eisen ungelöst bleiben, da sonst die Analyse unklar wird). Man dekantiert vorsichtig und filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und löst den Rückstand einschliesslich Filter durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, dampft dann bis fast zur Trockne ein, nimmt erneut ein wenig Wasser auf und filtriert ab. Das Filtrat soll bei 5 g Lufwaage 5 ccm betragen. Man macht es schwach ammoniakalisch, setzt Dimethylglyoxim zu und erhitzt zum Kochen; es tritt eine rosa Färbung auf.

Da beiderseits das grösste Interesse besteht, nicht noch mehr bei der Reproduktion der Kontaktqualität zu verlieren, haben wir die mündlich in Aussicht gestellte 2 Ltr.-Probe eines mit unseren Chemikalien hergestellten Kontaktes Mitte vorige Woche per Express

Handwritten notes in a box, including numbers 76 and 77.

./.

Rührchemie A.G., z.Hd. von Herrn Dr. Poelen,
Oberhausen - Holten,

27.11.

2

zur Absendung gebracht. Wir hoffen, dass diese an unseren Herrn Pfeiffer adressierte Probe inzwischen eingetroffen und Ihnen übergeben worden ist.

Wir möchten Sie nun bitten, für die weitere Kontaktherstellung lediglich Merck'sche Chemikalien zu verwenden, da es vielleicht eine weitere wochenlange Verzögerung bedeuten würde die Bedingungen zu finden, unter denen sich mit den bei Ihnen vorhandenen Chemikalien brauchbare Kontakte herstellen lassen. Wir können ja auch nicht sagen, ob die von uns gefundenen Nickelpuren die beobachteten Unterschiede wirklich verursacht haben. Es wäre uns lieb, wenn Sie unter Verwendung Merck'scher Chemikalien recht bald eine 2-3-Ltr.-Probe in unreduziertem Zustand an uns senden würden. Wir wollen den Kontakt dann hier reduzieren und Ihnen eine 2 Ltr.-Probe so rasch wie möglich zurücksenden, damit anschließend die Herstellung der Hauptmenge erfolgen kann.

Um bezüglich der Qualität der Chemikalien ganz sicher zu gehen, nennen wir Ihnen nachstehend die Bezeichnung im Merck'schen Katalog I Nr.12 vom August 1936:

Eisennitrat krist.	Kat.Nr. 5982	100	g	212.--
Kupfernitr. reinst, krst.	" 2752	100	" "	215.--
Aluminium-Nitrat krist.	" 1086	100	" "	155.--
Kaliumhydroxyd rein in Plätzchenform	" 5022	100	" "	180.--

Ferner wurde Kieselgur Nr.120 verwendet.

Wir begrüßen Sie mit

Heil Hitler !

LURGI

Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.

D U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.

000466

Frankfurt/Main, den 1.9.39.
Dr.E/Blr.

9) 5% Cu
1) 1% Cu

Herstellung des Eisenkontaktes

der Zusammensetzung: 100 Fe- 5 Cu- 9 Al₂O₃- 120 n-Gur.

Neuber

Lösung 1:

2,4 kg Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, 0,064 kg Cu(NO₃)₂ · 6 H₂O und
0,22 kg Al(NO₃)₃ · 9 H₂O werden in Wasser gelöst und die Lösung
auf 10 Ltr. aufgefüllt.

Lösung 2:

1,33 kg KOH werden in Wasser gelöst und ebenfalls auf
10 ltr. aufgefüllt.

Fällung:

Nachdem Lösung 2 zum Sieden erhitzt ist, werden 0,4 kg
Nieselgur hineingegeben und die Lösung 1-2 Minuten in lebhaften
Sieden erhalten. Es ist dabei zu beachten, dass nicht länger als
2 Minuten gekocht wird, da sich sonst der Kontaktbrei schlecht fil-
trieren lässt. Nun wird Lösung 2 von der Flamme genommen und die
ebenfalls zum Sieden gebrachte Lösung 1 in dicken Strahl in Lösung 2
eingegossen, wobei darauf zu sehen ist, dass infolge der grossen
Neutralisationswärme die Lösung nicht überkocht. Zweckmässig nimmt
man zur Fällung ein Gefäss von 30 ltr. Inhalt. Lösung 1 wird bei der
Fällung nicht vollständig zugegeben, sondern man bemisst die Menge
so, dass am Ende der Fällung das pH der Lösung 9,2 ist. (Es bleiben
etwa 100 cm³ von Lösung 1 übrig). Nach beendeter Fällung wird sofort
filtriert (Dauer höchstens 5 Min.) und zweimal mit je 6 ltr. heissem
Wasser gewaschen. Jeder Guss wird auf einmal zugegeben. Der Filter-
kuchen wird so trocken gesaugt, dass er gerade noch plastisch ist.
Er wird dann durch eine 2½ mm Strangpresse gedrückt und bei 110°
im Luftstrom getrocknet. Nach dem Brechen des Kontaktes bekommt
man etwa 0,9 kg Fadenkorn. [Der Kontakt wird darauf bei 250° mit 2m³/l
Wasserstoff je 100 cm³ Kontakt 20 Min. lang reduziert. Die Reduktion
erfolgt in einer Birne von 0,9 ltr. Inhalt (Ø 12 cm, Höhe 8 cm). Man
kann etwa 300-500 cm³ Kontakt auf einmal reduziert werden. Der Re-
duktionswert soll etwa 0,5 - 3% betragen und die Farbe des reduzierten
Kontaktes soll tiefschwarz sein. Ist der Kontakt rotstichig, so muss
weiterreduziert werden etl. bei 260 - 270°.]

3882 Fe
2481 Cu
1086 Al
5022 Koh

3 H₂O (Kontaktbrei)