

RENr. 0/0534/0001  
Ruhchemie Aktiengesellschaft

3-c 06049-A

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>Gew Victor</b>                  |  |
| EINGETRAGEN AM 12.1.1944           |  |
| BANK- u. KONTOKorrentnummer 332/82 |  |

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Formul. Nr. 61151

# Firma Einschreiben

Treibstoffwerk  
Gewerkschaft Victor

Castrop-Rauxel

TRAHVENNIGERDREIITKA... (mirrored text)

Ihre Zeichen      Ihre Nachricht vom      Unser Zeichen:      Tag

**F/Gat**      **5.1.1944**

Betrifft: Erfahrungsaustauschsitzung am 12.1.1944

Wie schon in unserem Schreiben vom 15.12.43 mitgeteilt, findet am 12.1.44, 9<sup>00</sup> vormittags im Hotel Kaiserhof in **Essen** eine Erfahrungsaustauschsitzung statt, wozu wir Sie freundlich einladen. Neben der Frage einer weiteren Verminderung des Kobaltgehaltes der Synthesekontakte sollen vor allem folgende Punkte eingehend erörtert werden:

- 1.) Erfahrungen mit der elektrischen Gasreinigung (Brabag)
- 2.) Neuere Erfahrungen in der Grobreinigung u.a. Korrosionsfragen (Essener-Steinkohle)
- 3.) Derzeitiger Stand der Versuche mit hochporöser Feinreinigungsmasse (Brabag)
- 4.) Erfahrungen mit der Gasvorreinigung durch Aktivkohle (Essener-Steinkohle)
- 5.) Einfluss der Syntheseprodukte insbesondere von Wasserdampf und Kohlensäure auf den Umsatz in der Synthese bzw. auf die Aktivität der Kontakte (Brabag, Krupp)
- 6.) Übertragung der Fahrweise Essener-Steinkohle auf den Betrieb anderer Werke (Rheinpreussen und Rauxel)
- 7.) Stellungnahme zur Zwischenbelebung der Kontakte

*Agen*

b.w.

- 8.) Fragen der Aktiv-Kohle-Anlage (Wirkungsgrad, Dampfverbrauch, Kohlenalter, Kohlewechsel, Kohleregeneration) 0-60-173
- 9.) Monatsmittelwerte: Seit wann wird anstelle des CO-Umsatzes der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz angegeben?
- 10.) Einsatz und Arbeitsleistung der Entleerungskolonnen für Syntheseöfen und Schwefelreinigung.

Wir bitten um baldige Mitteilung, welche Ihrer Herren an der Sitzung bzw. an dem gemeinschaftlichen Mittagessen in Kaiserhof teilnehmen werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

*[Handwritten signatures]*

Nach der Begrüssung sämtlicher Teilnehmer weist Martin daraufhin, dass mit der heutigen Tagung die Ruhrchemie einen Versuch unternimmt, den bisherigen Erfahrungsaustausch über die Synthese hinaus auf die Weiterverarbeitung der Syntheseprodukte auszudehnen. Die Voraussetzung für einen alle Teile befriedigenden Austausch über diese Gebiete ist die allgemeine Bereitschaft, gegenseitig auf diesem Gebiet eine faire Zusammenarbeit zu leisten und sich jederzeit gegenseitig Lizenzen zu erteilen. Von einer formellen Verpflichtung soll Abstand genommen werden. Die gemeinsame Arbeit zum Wohle unseres Vaterlandes soll bindend genug sein, diesen Erfahrungsaustausch vor jedem Missbrauch zu bewahren. Sollte dieser Anklang finden, so ist vorgesehen, in bestimmten Zeitabständen auch andere die Synthese berührende Arbeitsgebiete als die heutigen zu behandeln, wobei erwartet wird, dass alle Synthesewerke ihre Mitarbeit leisten.

Es wird vorgeschlagen, die vorgesehenen Vorträge in folgender Reihenfolge entgegenzunehmen:

- 1.) Dr. Grimme-Rheinpreussen: Herstellung von Isopropylalkohol und Methyl-Äthyl-Carbinol aus Gasol.
- 2.) Dr. Kolling-Ruhrchemie: Herstellung von Isogasolen und Flugbenzin aus Syntheseprodukten.
- 3.) Dr. Rottig-Ruhrchemie: Herstellung von Aromaten aus Primärprodukten der Synthese.
- 4.) Dr. Kölbel-Rheinpreussen: Gewinnung von Mischdieselkraftstoffen aus Synthese- und Teerölprodukten.
- 5.) Dr. Ohme-Hoesch-Benzin: Gewinnung von Fettsäuren aus den Kondenswässern der Drucksynthese.
- 6.) Dr. Ohme-Hoesch-Benzin: Übernahme und Zusammensetzung der Alkohole in den AK-Kondensaten der Drucksynthese.
- 7.) Dr. Roelen-Ruhrchemie: Herstellung von Fettsäure und Seifenprodukten.

1. Referat: Dr. Grinne, Treibstoffwerk Rheinpreußen.Über die Herstellung von Isopropylalkohol und Methyl-Äthyl-Karbinol.

Die Umwandlung von Olefinkohlenwasserstoffen zu Alkoholen unter Verwendung von Schwefelsäure ist, wie Ihnen bekannt sein wird, ein großtechnischer Prozeß, der in den Vereinigten Staaten seit den ersten Jahren nach dem Weltkrieg in ständig wachsendem Umfang durchgeführt wird. In Europa war dieses Verfahren bei Aufnahme unserer Arbeiten noch nicht eingeführt, abgesehen von kleineren Versuchsanlagen, die hauptsächlich für die Umwandlung von Äthylen aus Koksgas zu Äthylalkohol bestimmt waren. Es unterscheidet sich jedoch die Verarbeitung von Äthylen zu Äthylalkohol über die Schwefelsäureester in mancher Beziehung so weitgehend von der Aufarbeitung der übrigen Olefinkohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Alkoholen, daß in Folgendem die Äthylenverarbeitung, die im Rahmen der Fischer-Tropsch-Produkte keine Bedeutung hat, unberücksichtigt bleiben soll. Dagegen gilt das, was über die Verarbeitung von Propylen und Butylen berichtet wird, bei Berücksichtigung kleiner Varianten auch für die höheren Olefine Penten bis Hepten und erst bei den Olefinen von Okten aufwärts sind die Wege zur Gewinnung der entsprechenden Alkohole über Schwefelsäureester so unterschiedlich, daß sie nicht mehr zu vorliegendem Thema zählen. Obschon die Chemie der Auflösung von Olefinen in Säuren und die anschließende Hydrolyse der gewonnenen Ester zu Alkoholen relativ einfach erscheint, ist der Weg, um auf diese Weise zu guten Alkoholausbeuten zu gelangen, mit vielen Klippen besetzt. Diese Erfahrungen machten wir bei unseren Arbeiten, die wir im Laboratorium, teilweise gemeinsam mit der Ruhrchemie, im Frühjahr 1937 aufnahmen und die im Winter 1939/40 zur Inbetriebnahme der ersten großtechnischen Anlage in Europa auf unserem Treibstoffwerk führten. Um Ihnen die versteckten Schwierigkeiten bei der Verarbeitung der Olefine vor Augen zu führen, möchte ich Ihnen zunächst einige allgemeine Ausführungen über die Chemie der Olefin-Säure-Reaktion machen, bevor wir auf den speziellen Prozeß, wie er bei uns durchgeführt wird, kommen.

Schwefelsäure ist bis heute die einzige Säure, die zur technischen Umwandlung von Olefinen zu Alkoholen auf dem Wege über Ester benutzt wird. Andere Reagenzien von saurem Charakter sind zwar vorgeschlagen worden, sie sind aber ohne praktische Bedeutung, weil sie schlechtere Alkoholausbeuten ergeben. Wahrscheinlich erfolgt die Grundreaktion bei Anwendung aller sauren Zusatzstoffe so, daß die Olefine sich zunächst mit den Säuren zu definierten, esterartigen Verbindungen verbinden, die entweder sogleich oder in später folgenden Reaktionen unter Bildung von Alkohol hydrolysieren. Im Bestreben die konzentrierteren Schwefelsäuren bei dem Prozeß zu vermeiden, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden für eine "direkte" oder "katalytische" Wasseranlagerung an Olefine unter Alkoholbildung. Bei den meisten dieser direkten Methoden wird verdünnte Säure oder ein saures Salz angewandt, gewöhnlich unter gleichzeitiger Dampfzugabe und unter Anwendung von hohem Druck. Man kann aber annehmen, daß bei solchen Prozessen die Funktion der sauren Reagenzien anfänglich dieselbe ist wie bei den genauer bekannten Reaktionen mit konzentrierterer Säure, daß also intermediäre Esterbildung mit anschließender Hydrolyse stattfindet. Für die Alkoholausbeuten bei der Verarbeitung der Olefine mit Schwefelsäure sind drei Betriebsbedingungen von ausschlaggebender Bedeutung:

1. Die Säurekonzentration,
2. Das Säureolefinverhältnis,
3. Die Temperatur während der Olefinabsorption.

#### Säurekonzentration.

Die Konzentration der Schwefelsäure ist für den Verlauf der Olefinabsorption von großer Bedeutung. 100 %ige  $H_2SO_4$  ruft bei allen Olefinen Verkohlungen hervor und die Temperaturbeherrschung ist in solchen Fällen schwierig. Der Wassergehalt in weniger konzentrierten Säuren wirkt nicht nur als einfaches Verdünnungsmittel, da andere homogene Gemische von Schwefelsäure mit Verdünnungsmitteln dem Wasser unterlegen sind. Praktische Anwendung kann nach unseren Feststellungen für die Absorption der  $C_3 - C_7$ -Kohlenwasserstoffe nur 75 - 85 %ige Säure finden, also solche Schwefelsäuren, in denen Monohydrat  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  reichlich enthalten ist. Die Stabilität der Verbindung  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  wird schon

durch ihre hohe Bildungswärme angedeutet. Dieses Monohydrat bleibt auch bestehen, wenn es mit Olefinen reagiert, wobei nach der Gleichung



das Monoalkylsulfat sich ohne Austritt von Wasser bildet. Das ergibt sich aus der Zusammenstellung zahlreicher Salze, z. B. des isolierbaren Bariumsalzes, das die entsprechende Hydratwassermenge enthält. Für diese Annahme spricht ferner die Tatsache, daß bei Verwendung des reinen Monohydrats, also von 84 %iger Säure, die Reaktion mit Olefinen mit dem geringsten Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei voranschreitender Reaktion verläuft. Es findet also keine Anreicherung von Wasser in der übrigbleibenden unumgesetzten Säure statt. Werden dagegen Dialkylsulfate gebildet durch die Reaktion eines Monoalkylsulfates mit weiteren Olefinen nach der Gleichung



so ist das entsprechende Dialkylsulfat wasserfrei. Daraus mag sich erklären, daß die Reaktionswärme der Reaktion 2 sehr klein ist im Gegensatz zu der Wärmeentwicklung bei der Monoalkylsulfatbildung.

Schwefelsäureolefinverhältnis.

Das Verhältnis von Schwefelsäure zu Olefinen bestimmt weitgehend die Bildung von Mono- und Dialkylsulfaten nach der Gleichung 1 und 2. In gewissem Umfang verlaufen zwar beide Reaktionen nebeneinander her. Ferner erfolgt bei höheren Temperaturen eine Umwandlung von Mono- in Dialkylsulfat unter Abspaltung von Schwefelsäure. Wenn man nur die möglichst gute Ausnutzung der angewandten Schwefelsäure zu beachten brauchte, so wäre die weitgehende Bildung von Dialkylsulfat anzustreben, doch sind damit eine Reihe von Nachteilen bei der anschließenden Weiterverarbeitung der Ester verbunden. Die höheren Dialkylsulfate wie Butylsulfat, Amylsulfat usw. sind merklich löslich in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sodaß bei Bildung von Dialkylsulfaten ein Teil derselben in die restlichen Kohlenwasserstoffe übergehen. Aus dem gleichen Grunde enthalten Benzine, die mit Schwefelsäure raffiniert sind, primär

stets Dialkylsulfate. Auch für die Ätherbildung spielt die Anwesenheit von Dialkylsulfaten eine große Rolle, wie wir gleich noch sehen werden.

#### Temperatur:

Unter dem Einfluß von Schwefelsäure ist die Polymerisation von Olefinen zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen von doppelter oder dreifacher Molekülgröße möglich. Der Eintritt dieser Polymerisationsreaktionen ist von der Säurestärke und von der Temperatur abhängig. Propylen neigt verhältnismäßig wenig zu dieser Polymerisation, sodaß Temperatur und Säurestärke in weiten Grenzen bei der Adsorption gehalten werden. N.-Butylen dagegen ist wesentlich empfindlicher und Temperaturen über  $60^{\circ}$  sind bei der Adsorption unbedingt zu vermeiden. Noch empfindlicher ist Isobutylen, das nur bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen und bei Säurestärken von nicht mehr als 65 % in die Schwefelsäureester des tertiären Butylalkohols übergeführt werden kann, anderenfalls sich fast ausschließlich Polymerisate bilden. Amylen erfordert Temperaturen von weniger als  $40^{\circ}$ , falls die Polymerisation vermieden werden soll und bei den meisten höheren Olefinen fallen die zulässigen Adsorptionstemperaturen weiterhin stetig ab, sodaß die höheren Olefine von  $C_8$  ab nur noch bei Temperaturen von  $0^{\circ}$  und tiefer mit Schwefelsäure behandelt werden können ohne vorwiegende Polymerisation. In einer Mischung verschiedener Olefine kann durch die Polymerisation des einen Olefins ein anderes mit polymerisiert werden, was für sich allein noch nicht polymerisieren würde. Auch aus dem bereits gebildeten Äthylschwefelsäureester kann nachträglich durch längeres Lagern oder durch Erhitzung das aufgenommene Olefin in polymerisiertem Zustand wieder abgespalten werden.

Diese Polymerisationsreaktionen beeinflussen stark die Alkoholausbeute und gerade wegen dieser unerwünschten Nebenreaktion sind die Betriebsbedingungen im Interesse einer guten Alkoholausbeute sehr genau abzustimmen.

Die übrigen Reaktionsmöglichkeiten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine, bei denen gesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner unverseifbare Schwefelverbindungen wie Carbylsulfate, Sulfone usw. entstehen, möchte ich nur erwähnen.

### Verseifung der Ester.

Die vorstehend beschriebenen Umsetzungen finden bei der Absorption der Kohlenwasserstoffe in Säure statt. Bei dem anschließenden Verfahrensschritt der Hydrolyse der Schwefelsäureester sind weitere die Alkoholausbeute beeinflussende Nebenreaktionen zu beachten.

Mono- und Dialkylsulfate sind ziemlich beständig in Gegenwart von Wasser bei normaler Temperatur. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie leicht hydrolysiert, falls Wasserstoffionen im Überschuß vorhanden sind. Daher ist der Einfluß überschüssiger Schwefelsäure auf die Hydrolyse der Alkylsulfate sehr wichtig. Die Hydrolyse wird kompliziert durch die Möglichkeit, daß sich Äther anstelle der Alkohole bilden.

### Ätherbildung.

Diese Äther entstehen durch die Umsetzung der Dialkylsulfate mit Alkohol entsprechend der Gleichung 3.



Es bedarf besonderer Maßnahmen, um in einem normalen Estergemisch, in dem stets Diäylester vorhanden sind, die Ätherbildung zu unterdrücken. Umgekehrt sind wir durch die Kenntnis der Reaktionsverhältnisse bei der Ätherbildung in der Lage, direkt aus dem Ester zu hohen Ätherausbeuten zu kommen.

### Olefinabspaltung.

Die Reaktion nach Gleichung 1 vermag in beiden Richtungen zu verlaufen, d. h. unter Umständen kann sich auch das unter Esterbildung aufgenommene Olefin als solches wieder abspalten. Die Zersetzung der aus Alkohol und Schwefelsäure gebildeten Ester ist ja eine altbekannte Methode zur Herstellung der Olefinkohlenwasserstoffe. Zur Vermeidung dieses für die Alkoholsynthese unerwünschten Zerfalls darf die Hydrolyse nur in verdünntem Ester vorgenommen werden. Beim Propylester wird durch Verdünnung auf 40 % Säuregehalt die Olefinabspaltung praktisch verhindert. Bei den Estern der höheren Alkohole muß die Verdünnung mit Wasser vor dem Erhitzen erheblich weiter gesteigert werden.

Die Hydrolyse von Schwefelsäureestern führt zu sekundären bzw. tertiären Alkoholen. Primäre Alkohole, also solche Alkohole, deren OH-Gruppe endständig ist, kommen bei dieser Darstellungsweise nicht vor. Auf die übrigen Eigenschaften der nach vorlie-

gendem Verfahren gewonnenen Alkohole, komme ich gleich noch zurück.

Sie werden aus dem bisher Gesagten bereits entnommen haben, daß zwischen den verschiedenen Olefinkohlenwasserstoffen, Propylen, Butylen, Amylen bei der Schwefelsäurebehandlung merkliche Unterschiede bestehen. Aber auch zwischen den verschiedenen Isomeren gleicher Kohlenstoffzahl ist unter konstanten Bedingungen ein sehr unterschiedliches Verhalten festzustellen. Propylen, das nur in einer Modifikation vorkommt, ist besonders einfach mit Säure umzusetzen. Beim Butylen mit 3 Strukturisomeren liegen die Verhältnisse komplizierter. Isobutylen neigt besonders leicht zur Bildung von Polymerisaten und nur unter bestimmten Bedingungen ist daraus ein Butylalkohol, und zwar der tertiäre Butylalkohol zu gewinnen. 1-Butylen ist am einfachsten zu Alkohol aufzuarbeiten und ähnelt in seinen Reaktionsverhältnissen dem Propylen. 2-Butylen ist für die Überführung in die Butylschwefelsäureester schwieriger zu verwenden. Bei den höheren Olefinen sind die Unterschiede der einzelnen Isomeren in ihrem Verhalten gegen  $H_2SO_4$  noch ausgeprägter.

Daher ist die Verwendbarkeit und die Ausbeute beim Alkoholverfahren für ein gegebenes Olefinvorkommen nicht von vornherein anzugeben. Dafür ist vielmehr eine genaue Kenntnis aller Einzelheiten über das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Isomere erforderlich. Nach unseren bisherigen Beobachtungen herrschen selbst unter den Gasolgemischen der einzelnen Fischer-Tropsch-Werke merkliche Unterschiede in dieser Beziehung.

Wegen der Unterschiede im Reaktionsverhalten des Propylens, Butylens und Amylens wurde bei den bisherigen Anlagen in Amerika so vorgefahren, daß zunächst eine Trennung in die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen durchgeführt und dann erst die einheitlichen Fraktionen, also nur  $C_3$  oder  $C_4$  der Schwefelsäure zugeführt werden, um das Optimum der Alkoholausbeute zu erreichen. Im Gegensatz hierzu sind wir bewußt den neuen Weg gegangen, das Olefingemisch gemeinsam unter sorgfältiger Beachtung der Reaktionsbedingungen zur Umsetzung mit Schwefelsäure zu bringen und erst die fertig gebildeten Alkohole nachträglich voneinander zu trennen. Wir erzielen damit unter Beibehaltung

guter Alkoholausbeuten eine Reihe von Vorteilen, die besonders auf dem Gebiet des Betriebsmittelverbrauchs liegen.

Betriebsmittelverbrauch für eine t<sub>0</sub> Alkohol

|               | Absorption<br>Vorsäufung | Entwässerung<br>Trennung der einzel.<br>Alkohole | Schwefel-<br>säure-<br>konzentrat. | Sa.      |
|---------------|--------------------------|--|------------------------------------|----------|
| Strom         | 200 KW/h                 | 40 KW/h  | 60 KW/h                            | 300 KW/h |
| Wasser        | 85 cbm                   | 135 cbm  | 300 cbm                            | 520 cbm  |
| Dampf         | 3 t                      | 5 t  | 10 t                               | 18 t     |
| Schwefelsäure | 10 - 40 kg               |  | 10 kg                              |          |

gez. G r i m m o .

Martin: Die Entwicklung, die die aliphatische Grossindustrie in den USA durchgemacht hat, ist auf die Fülle der Rohstoffe zurückzuführen, die der Erdölindustrie zur Verfügung standen. Erst das Fischer-Tropsch-Ruhrochemie-Verfahren gab uns diese Rohstoffe in die Hand, die zum Ausbau neuer Verfahren auf diesem Gebiete führten. Während man in Amerika die Schwefelsäurefrage wenig zu beachten braucht und die Säure hier zum Teil auf Ammonsulfat weiterverarbeitet oder als Abfallstoff ungenutzt abgegeben wird, ist es mit das Verdienst Grimmes, dass durch die Überwindung apparativer Schwierigkeiten die Konzentrierung der Säure dieser bei uns kostbare Hilfsstoff dem Prozess immer wieder nutzbar gemacht wird.

Es erhebt sich die Frage, ob bei diesem Verfahren neben den sekundären und tertiären Alkoholen, die als Ausgangsstoffe für Sprengstoffe und Kunstharze äusserst kriegswichtig sind, auch primäre Alkohole entstehen. Wenn im Betrieb bis heute diese Alkohole noch nicht nachgewiesen werden konnten, so sollte doch wenigstens im Labormaßstabe untersucht werden, ob nicht durch irgendwelche Veränderungen der Reaktionsbedingungen die Bildung von primären Alkoholen erreicht werden kann.

Ziegler teilt mit, dass bei Versuchen bei Hoesch-Benzin primäre Alkohole gefunden wurden, während Grimme im Grossbetrieb noch keine primären Alkohole erfassen konnte, obwohl hier der Nachweis leichter zu führen ist.

Auf die Frage von Weittenhiller, warum die Schwefelsäure nicht in die Kokerei eingesetzt wird, erklärt Grimme, dass dies wohl möglich wäre, dass aber im Falle Rheinpreussen der Betrieb der Alkoholanlage möglichst auf sich selbst gestellt sein soll.

Löpmann weist auf die hohen Konzentrationsunterschiede der Schwefelsäure, die zwischen 72 und 86 % schwanken, hin und fragt, ob durch die Verschiedenheit der GasolKonzentration oder durch Schwankungen des Olefingehaltes diese Unterschiede bedingt sind. Grimme erklärt hierzu, dass vor allem die Konzentration der Olefine massgebend ist und dass auch der Gehalt an C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen oder an 1- bzw. 2-Butylen von Einfluss ist. Bei zu hoher Säurekonzentration treten Schwierigkeiten durch starke Wärmeentwicklung auf, durch die unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt werden.

Auf die Frage Schwenke, wie gross die Kosten des Verfahrens sind, gibt Grimm an, dass für eine t<sub>0</sub> Alkohol 60 kg, 300 m<sup>3</sup> Wasser, 10 t Dampf und 10 kg Schwefelsäure nötig sind. Da die gesamte Anlage 3 Mann pro Schicht als Bedienung beansprucht, so sind die Betriebskosten nicht hoch.

Auf die Frage Verreg, ob besondere Baumaterialien verwendet werden müssen, antwortet Grimm, dass der Bleieinsatz in der Schwefelsäurekonzentration stark reduziert werden konnte und dass in der Verseifung säurefestes Steinzeug, das greifbar ist, verwendet werden kann. Bei Kühlern und Kondensatoren kann auf Kupfer verzichtet werden, da normale Stähle sich gut bewährt haben.

Martin weist darauf hin, dass bei Berücksichtigung der Kriegsumstände und der damit gebotenen Sparsamkeit an Rohstoffen eine Entscheidung zwischen Reforming und katalytischer Umwandlung immer zugunsten des letzteren Prozesses ausfallen muss. Aber auch darüber hinaus bietet die katalytische Umwandlung wie aus den Schlussergebnissen zu entnehmen ist, noch Vorteile.

Grimme fragt an, ob bei Einsatz von  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen 5er-Ringe entstehen. Er selbst hat bei diesen Versuchen keinen Erfolg gehabt und nur eine Dehydrierung feststellen können, obwohl verschiedene Kontakte eingesetzt wurden. Röttig könnte auch keine 5er-Ringschliessung feststellen, wohl wurde beobachtet, dass beim Verarbeiten von Erdölprodukten, die 5er-Ringe enthalten, starke Kohlenstoffabscheidungen eintreten.

Löpmann weist auf die hohen Anlagekosten hin und fragt an, ob auch Anlagen mit kleinerem Jahresdurchsatz als die vorgesehenen 28 000 tate unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten gebaut werden können. Hierauf entgegnet Röttig, dass wohl auch kleinere Anlagen wirtschaftlich arbeiten, dass aber je grösser der Durchsatz, desto einfacher der Betrieb ist. Weittenhiller und Martin befürworten eine Zusammenlegung der Ausgangsprodukte der Synthesewerke im Ruhrgebiet, die in einer gemeinsamen Anlage verarbeitet werden könnten. Damit kann einmal eine grössere Anlage errichtet und ferner Bedienungspersonal eingespart werden, eine Frage, die auch nach dem gewonnenen Krieg berücksichtigt werden muss.

Schwenke fragt an, ob nicht eine vorherige Trennung der Produkte in die einzelnen Kohlenwasserstoffe und die getrennte Verarbeitung dieser Fraktionen wünschenswert ist. Martin bejaht dies und weist darauf hin, dass die  $C_7$ - und  $C_8$ -Fraktionen zyklisiert werden soll, während die  $C_9$  bis  $C_{12}$ -Fraktion der katalytischen Spaltung zuzuführen wären. Diese Fragen sind wohl in der Planung begriffen aber noch nicht spruchreif, da die RCH vorerst noch andere kriegswichtige Aufgaben verwirklichen muss.

Weittenhiller betont, dass nach den vorliegenden Unterlagen die Kosten des RCH-Verfahrens absolut tragbar und geringer sind als die Kosten des in Waldenburg zurzeit durchgeführten IG-Verfahrens, bei dem angeblich das Petrol den 2-3fachen Betrag des Normalpreises kostet.

4. Referat: Dr. Köbel, Treibstoffwerk Rheinpreußen.

---

Mischdieselmotorkraftstoff aus Syntheseprodukten und Teerdien.

---

Sie hätten gesehen aus dem sehr interessanten Vortrag des Herrn Dr. Kölling, welcher Umweg beschritten werden muß, um von den Syntheseprodukten zu Hochleistungskraftstoffen für Ottomotoren zu kommen. Der Grund für diesen Umweg ist die Geradkettensstruktur unserer Syntheseprodukte, die ihrer direkten Verwendung im Otto-Motor als großer Nachteil entgegensteht. Dieser Nachteil bedeutet einen unschätzbaren Vorzug für die Verwendung der Syntheseprodukte als Dieselmotorkraftstoff. Infolge dieser geradkettigen Struktur und der davon abhängigen großen Zerfallneigung besitzen die Syntheseprodukte theoretisch die günstigsten Voraussetzungen für die motorische Verbrennung nach dem Dieselmoterverfahren. Diese Vorzüge sind so groß, daß nach dem Stand der Technik der heutige Dieselmotor nicht in der Lage ist, diese besonderen Vorzüge restlos auszunutzen. Dieses liegt zum Teil daran, daß die motorische Entwicklung bisher und auch heute noch in der Richtung der schwer zündenden Kraftstoffe getrieben wird. Da aber zur Erzielung von Höchstleistungen Motor und Kraftstoff auf das engste angepaßt sein müssen, kann man mit derartig eingestellten und konstruierten Motoren aus dem Kogasin nicht das Letzte herausholen. Man hat sich auch mit dem Gedanken getragen, einen besonderen Motor für das Kogasin zu schaffen, der die Zündwilligkeit des Kogasins auszunutzen imstande ist. So könnte man beispielsweise daran denken, die Kompressionsdrücke wesentlich herunterzusetzen und damit auch das Gewicht des Motors wesentlich zu verringern, was für Flugzeugmotoren von ausschlaggebender Bedeutung wäre. Vor übertriebenen Hoffnungen in dieser Richtung wird von seiten der Motorenbauer gewarnt, da die dem Dieselmotor eigene schwere Bauart nicht allein durch die hohen Kompressionsdrücke, sondern vor allen Dingen auch durch die starken Fliehkräfte bedingt ist. Diese Fliehkräfte erfordern dann besondere Beachtung, wenn man auf Grund einer hohen Zündwilligkeit bzw. eines geringen Zündverzuges zu schneller laufenden Motoren übergehen will. Auch

die besondere Eigenschaft des geringen Zündverzuges kann heute noch nicht voll ausgenutzt werden, da der Engpaß der Entwicklung schnellstlaufender Motoren weniger bei der Zündwilligkeit des Kraftstoffes liegt als vielmehr bei der Aufbereitung des Kraftstoff-Luft-Gemisches in der kurzen Zeit zwischen Einspritzung und einsetzender Verbrennung. Solange es noch keine Aggregate gibt, die eine bessere Verteilung der Kraftstofftröpfchen in der komprimierten Luft bewirken, als es heute nach dem Stand der Technik möglich ist, solange wird auch das Kogasin motorisch nicht viel höher bewertet werden können als andere normale Diesekraftstoffe. Um trotzdem die besonderen Vorzüge des als Diesekraftstoff prädestinierten Kogasins restlos auszunutzen, haben wir auf Rheinpreußen den Weg beschritten, weniger zündwillige und minderwertige Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere Tesröle, mit Kogasin zu vermischen. Auf diese Weise wird die nicht voll ausnutzbare Güte des Kogasins zugunsten einer Steigerung der Menge ausgewertet.

Der Gedanke der Vermischung leichtzündender mit schwerzündenden Ölen ist lange bekannt und fast ebenso alt wie der Dieselmotor selbst. Das zu lösende Problem lag auch nicht etwa in der Festsetzung des optimalen Mischungsverhältnisses, sondern vielmehr in dem Umstand, daß derartige Mischungen schwerzündender Öle meistens aromatischer bzw. naphthenbasischer Herkunft mit leichtzündenden Ölen aliphatischen Charakters im Laufe der Zeit und dauernd sehr lästige Ausscheidungen bilden, welche die Lagerbehälter verschmutzen, die Kraftstoffleitungen zusetzen und die Einspitzorgane verkoken. Ein technisch gangbarer Weg zur Vermeidung dieser Ausscheidungen war zur Zeit der Aufnahme unserer Arbeiten, d. h. im Jahre 1936, nicht bekannt. Es gelang uns, innerhalb recht kurzer Zeit eine Reihe brauchbarer Arbeitsweisen zu finden, von denen eine ganz besonders einfache Methode schon 1937 zunächst in kleinerem Maßstabe technisch, von Anfang 1939 an großtechnisch durchgeführt wurde.

### 1) Ausgangsstoffe.

Bevor ich hierauf zu sprechen komme, möchte ich Ihnen zunächst einiges über die Ausgangsprodukte und über das Mischungsverhältnis sagen.

#### a) Syntheseprodukte.

Von den Syntheseprodukten sind etwa 50 % zum Einsatz als Mischdieselmotorkraftstoff geeignet. Nimmt man ein mittleres Mischungsverhältnis von Syntheseprodukten und Teeröl von 1 : 1, so könnte man damit maximal eine Mischdieselmotorkraftstoffmenge erzeugen, die etwa der Menge an erzeugten Primärflüssigprodukten entspricht. Von den Flüssigprodukten sind die Fraktionen innerhalb des Siedebereiches 150 - 320° für die Verarbeitung geeignet. Die Siedegrenzen des Kogasins richten sich nach der Kältebeständigkeit der gewünschten Dieselmotorkraftstoffe. Für kältebeständige Winterkraftstoffe wird man mit dem Siedeschluß nicht höher als 250 - 260° gehen, für Sommeröle kann man ohne Bedenken Fraktionen mit einem Siedeende bis zu 320° benutzen. In folgender

Tabelle I

| 1) Siedelage v. Kogasin u. Kältebest. d. Mischkraftstoffes. |          |          |
|---|----------|----------|
| Kog. Fraktion   | 150-250° | 150-320° |
| Ausfl.-Punkt  | -26° C   | -6° C    |
| Stoßpunkt   | -34° C   | -12° C   |
| Mischung Kog./Teeröl  |          | 1 : 1    |
| Stoßpunkt d. Teeröles                                       |          | -15° C   |

habe ich die Zusammenhänge kurz dargestellt. Es erübrigt sich, noch besonders darauf hinzuweisen, daß sowohl an Kobalt als auch an Eisen gewonnene Produkte gleichmäßig gut geeignet sind. Auch daß die Zündwilligkeit nach den nie-

drigsiedenden Fraktionen hin abnimmt, bedarf keiner besonderen Erwähnung, sie reicht in allen Fällen vollkommen aus. Je tiefer die Siedelage, umso größer ist das Bestreben, hochmolekulare Stoffe, insbesondere Asphalte, aus den Teerölen auszuschleiden.

#### b) Schwerzündende Komponente.

Als schwerzündende Komponente sind grundsätzlich alle technisch zugänglichen Kohlenwasserstofföle brauchbar, wie z. B. Steinkohlenteeröle, Teeröl aus der Innenabsaugung, Schweißöle, Braunkohlenteeröle, Hochdruckhydrieröle usw. In der Hauptsache haben wir uns naturgemäß mit der Verarbeitung von Steinkohlenteerölen beschäftigt, die in unseren eigenen Kokereien anfallen und in unserer Teerdestillation aufbereitet werden. Die einzigen Anforderungen, die an diese Öle zu stellen sind, ist, daß sie bei normaler Temperatur keine kristallinen Ausscheidungen bilden und daß ihre Siedegrenze zwischen  $180 - 360^{\circ}$  liegen soll. Für qualitativ höchstwertige Dieselmotortreibstoffe wird vorteilhaft eine zwischen  $180 - 320^{\circ}$  siedende Fraktion des Steinkohlenteeröles, das sogenannte Waschöl, eingesetzt. Die Eigenschaften dieses Waschöls habe ich in folgender

Tabelle 2

| 2) Eigenschaften v. Steinkohlenteeröl $180-320^{\circ}$ . |                        |
|---|------------------------|
| $d_{20}$ .....  | 1,03                   |
| Cetanzahl .....   | unter 12               |
| Stockpunkt .....  | $- 15^{\circ}$         |
| % C .....   | 89,0                   |
| % H <sub>2</sub> .....                                    | 7,0                    |
| % S .....   | 0,5                    |
| Verk. Neigung .....                                       | 4,87 % Benzin          |
| Conradsontest .....                                       | 0,26 % unl.            |
| Zähigkeit .....   | $1,2^{\circ}$ E b/20°C |
| Flammpunkt .....  | $90^{\circ}$ C         |

aufgeführt. Dieses Öl wird vorher bei gewöhnlicher Temperatur vom ausgeschiedenen Naphthalin befreit. Für weniger hohe Ansprüche können auch sogenannte Anthracenöle der Siedelage  $270 - 360^{\circ}$  eingesetzt werden, die durch Tiefkühlung von Anthracen befreit werden müssen. Größere technische Erfahrungen besitzen wir noch in der Verarbeitung von wasserstoffreichen Steinkohlenteerölen, die nach dem Innenabsaugverfahren von Still gewonnen werden. Wir haben versuchsweise mehrere Kesselwagen eines derartigen Produktes des Röchling-Konzerns verarbeitet und recht gute Erfahrungen damit gemacht.

## 2) Mischungsverhältnis.

Das Verhältnis, in dem schwerzündende Öle und Kogasin zu mischen sind, hängt natürlich ab von den Eigenschaften der schwerzündenden Komponente. Um hochwertige Dieseldieselkraftstoffe für leichtlaufende, schnellere Motoren mit einer Zündwilligkeit von etwa 65 - 70 Cetenzahlen herzustellen, muß das Gemisch bei Verwendung von Steinkohlenteeröl 40 - 55 % Kogasin, bei Verwendung von Innenteeröl ca. 40 % Kogasin, bei Verwendung von Hochdruckhydrieröl auf Basis Steinkohle etwa 50-55 Gew.-% Kogasin enthalten. Die Abhängigkeit der Zündwilligkeit von Mischungsverhältnis ersehen Sie aus folgendem Schaubild (Anlage 1), das die Verhältnisse der Mischung von Steinkohlenteerölen und Kogasin wiedergibt.

## 3) Raffinationsverfahren.

Wie ich schon eingangs erwähnte, bestand das einzige Problem der Herstellung von Mischdieseldieselkraftstoffen in der Erzielung lagerbeständiger Produkte. Kogasin scheidet bekanntlich infolge seiner aliphatischen Struktur aus Teerölen hochmolekulare, asphaltlack- und pechartige, bituminöse Bestandteile aus, die zur Verschmutzung der Lagerbehälter, Zusetzen der Kraftstoffleitungen, Schädigung der Einspritzorgane und Verkokung der Düsen führt. Unbehandel-

DE 957

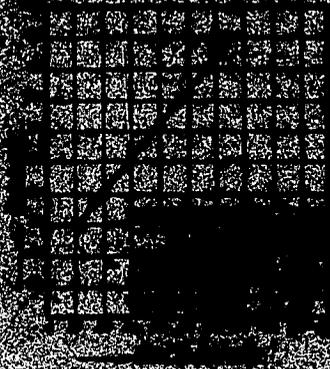


Figure 1

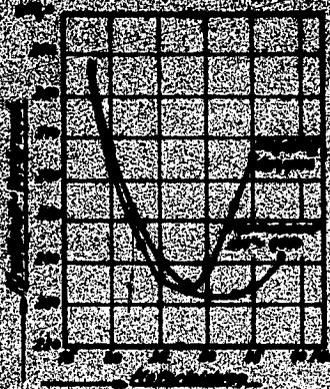
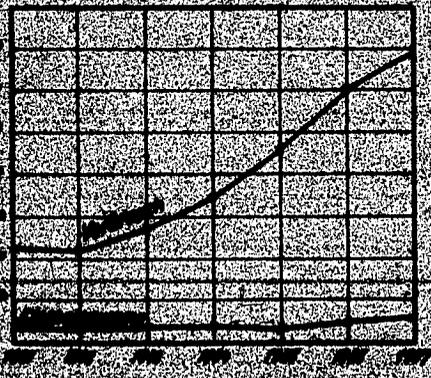


Figure 2



te Mischungen sind daher für den praktischen Motorbetrieb absolut ungeeignet. Sehr störend sind außerdem noch die sauren phenolartigen Bestandteile der Teeröle, die zu Korrosionen und zur Verpichung des Motorinnern, insbesondere der Düsen und Ventile führen. Es lag nun der Gedanke nahe, die asphalthaltigen Bestandteile des Gemisches durch Aufkochen auszuflocken und anschließend zu destillieren, wie dieses in einem Patent der G.f.T. beschrieben ist. Wir haben dieses Verfahren eine Zeit großtechnisch durchgeführt, mußten aber sehr bald davon Abstand nehmen, da auf diese Weise ein lagerbeständiges Produkt nicht zu erzielen war und da aus Abnehmerkreisen immer lauter werdende Klagen über Ventilverpichung und Düsenverkokung sich als berechtigt herausstellten. Da durch einmalige Ausfällung der asphalthaltigen Teerölbestandteile das Problem nicht zu lösen war, die Ausscheidung dieser Stoffe dagegen nur noch weiter ging, mußte nach einem anderen Reinigungsverfahren gesucht werden, das gleichzeitig die sauren Teerölanteile mit entfernt. Grundbedingung für ein solches Verfahren war - zur Zeit seiner Auffindung noch mehr als heute - daß die Substanzverluste und die Kosten sehr gering sein mußten. Eine durchgreifende Raffination auf chemischem Wege, z. B. mit Hilfe von starker Schwefelsäure oder mit Aluminiumchlorid scheidet von vornherein aus, da die Teeröle außerordentlich reich an reaktionsfähigen Stoffen sind; die Reinigungsverluste waren bei derartigen Verfahren gar nicht tragbar. Wir wandten uns dann einem uns patentierten Verfahren der selektiven Extraktion mit Essigsäure zu, womit schon recht gute Ergebnisse erzielt wurden. Ich will hierauf nicht näher eingehen, weil wir inzwischen zu betrieblich wesentlich einfacheren Verfahren gekommen waren. Diese Verfahren beruhen auf der Beobachtung, daß unter dem Einfluß starker Elektrolyten, vor allem Dingen sauer hydrolysierender Substanzen oder Gase aus der Mischung von Teerölen mit Kogasin sowohl die phenolischen Anteile als auch die asphaltartigen Stoffe momentan und für die Dauer ausgeschieden werden, und zwar so, daß unter normalen Bedingungen Ausscheidungen mit Sicherheit vermieden und außerordentlich verkokungsfeste Kraftstoffe erhalten werden. Die-

se Verfahren genügen der Bedingung der Einfachheit und Billigkeit in vollem Umfange, da unter den milden Bedingungen wirklich nur die unerwünschten Bestandteile des Gemisches entfernt werden, so daß die Verluste sehr gering sind. Das Verfahren ist so verblüffend einfach, daß ich in der Lage bin, Ihnen dasselbe innerhalb weniger Minuten vorzuführen. Zur Entfernung letzter Spuren von Elektrolyten und phenolischen Anteilen wird das gereinigte Gemisch mit verdünnter Natronlauge gewaschen und zur Stabilisierung auf Lagerbeständigkeit mit wenig Bleicherde behandelt. Es ist charakteristisch für diese Verfahren, daß eine chemische Einwirkung der wässrigen sauren Elektrolyten oder der sauren Gase, wie  $\text{SO}_2/\text{HCl}$ , auf das Teeröl nicht eintritt, es findet also keine Polymerisation oder Kondensation statt. Dieses ist auch daran zu erkennen, daß das Raffinationsmittel nicht verbraucht wird und immer wieder verwendet werden kann. Man hat sich die Reinigungswirkung so vorzustellen, daß das Lösungsvermögen des Teeröl-Kogasin-Gemisches für die gelösten oder kolloidal dispergierten Asphaltstoffe sowie für die sauren phenolischen Stoffe durch den Zusatz der sauren Elektrolyten oder saurer Gase derart herabgesetzt wird, daß diese Stoffe aus der Mischung ausfallen. Auf dieser eigenartigen Wirkung beruhen auch die geringen Verluste, die je nach der Qualität des Teeröles 5 - 20 % betragen, da wirklich nur die motorisch unbrauchbaren hochmolekularen Asphaltstoffe und phenolischen Anteile ausgeschieden werden.

### :) Eigenschaften.

- Ein in der nächsten Tabelle 4 gebrachter Vergleich zwischen dem angewandten Steinkohlenteeröl, dem daraus erhaltenen Mischdieselmkraftstoff und einem hochwertigen Kraftstoff aus Erdöl veranschaulicht die Wirkung unseres Verfahrens, zeigt aber auch gleichzeitig, daß der Mischdieselmkraftstoff dem hochwertigen Erdölkraftstoff in vielen Daten überlegen ist.

Tabelle 4.

Mischdieselmkraftstoff aus Steinkohlenteeröl und Kogasin II. Vergleich mit dem dazu verwendeten Teeröl und mit einem Marken-Kraftstoff aus Erdöl.

| Eigenschaften                                 | Steinkohlenteeröl | Mischkraftstoff         | Erdölkraftstoff |
|---|-------------------|-------------------------|-----------------|
| Dichte bei 20°                                | 1,03              | 0,862                   | 0,857           |
| Farbe   | schwarz undurchs. | gelb, blaue Fluoreszenz | braun           |
| Siedekennziffer                               | 258°              | 260°                    | 275°            |
| Cetanzahl                                     | unt. 20           | 78                      | 61,3            |
| Zähigkeit °g b 20°                            | 1,2               | 1,2                     | 1,31            |
| Flammpunkt °C                                 | 90                | 92                      | 86              |
| Stockpunkt °C                                 | -                 | -34                     | -30             |
| Filtrierbarkeit (HWA)                         | --                | --                      | --              |
| Kohlenstoffgehalt %                           | 89,0              | 86,8                    | 86,7            |
| Wasserstoffgehalt %                           | 7,0               | 12,0                    | 12,2            |
| Schwefelgehalt %                              | 0,5               | 0,23                    | 0,26            |
| Unterer Heizwert kcal/kg                      | -                 | 10050                   | 10100           |
| Verkokungsneigung:<br>(Hagemann u. Hammerich) |                   |                         |                 |
| a) Benzinunlösliches %                        | 4,87              | 0,042                   | 0,112           |
| b) Hartasphalt %                              | 2,53              | 0,022                   | 0,060           |
| c) Koks %                                     | 2,34              | 0,020                   | 0,052           |
| Conradson-Test                                | 0,26              | 0,004                   | 0,051           |

Greifen wir einmal die für einen Dieselmkraftstoff wichtigsten Daten, wie Zündwilligkeit, Verkokungsneigung und Kältebeständigkeit zur Beurteilung heraus. Bei dem angewandten Mischungsverhältnis von 1 : 1 liegt die Zündwilligkeit des Mischdieselmkraftstoffes bei 78 Cetanzahlen noch wesentlich höher als die normale Zündwilligkeit des Erdölkraftstoffes mit 61 Cetanzahlen. Diese drückt sich praktisch durch ein besonders leichtes Starten der Dieselmmaschinen und durch eine rauchlose Verbrennung bei gutem Wirkungsgrad aus.

Die Verkokungsneigung, gemessen nach der Methode von Hagemann und Hammerich und nach dem bekannten Conradsontest, liegt beim Mischdieselmkraftstoff um eine Zehnerpotenz tiefer als bei dem in Vergleich gezogenen Markenkraftstoff aus Erdöl. Auch die Kältebeständigkeit, die sich durch einen Stockpunkt von  $-34^{\circ}$  charakterisiert, reicht wenigstens für deutsche Verhältnisse vollkommen aus. In allen übrigen Daten steht der Mischdieselmkraftstoff in keiner Weise hinter dem Erdölkraftstoff zurück. Die Tatsache, daß die Anwesenheit von Teeröl im Mischdieselmkraftstoff weder durch das Aussehen noch durch den Geruch festzustellen ist, war in Friedenszeiten von nicht zu unterschätzender psychologischer Bedeutung, da der Dieselfahrer, gewitzigt durch zum Teil sehr schlechte Erfahrungen, nichts mehr von Teerölkraftstoffen wissen wollte und jeden Kraftstoff ablehnte, der noch irgendwie als solcher zu erkennen war. Die überlegene Verkokungsfestigkeit des Mischdieselmkraftstoffes wurde bestätigt durch eine Arbeit von Schmidt und Kneule, die eine sehr große Anzahl von Kraftstoffen auf diese Eigenschaft untersuchten, wobei unser Mischdieselmkraftstoff sowohl bei der motorischen Prüfung als auch bei der in Vergleich gezogenen Verkokungsneigung nach Hagemann und Hammerich und nach dem Conradsontest die höchste Beständigkeit gegen Verkokung besaß; die nach den analytischen Daten zu erwartenden ausgezeichneten Verbrennungseigenschaften des Mischdieselmkraftstoffes wurden durch jahrelange praktische Erfahrungen immer wieder bestätigt. Von den Verbrauchern wird neben dem guten Anspringen und dem qualmfreien Auspuff ein besonders gutes Beschleunigungsvermögen bei jeder Belastung festgestellt. Diese Beobachtung wird belegt durch die Feststellung, daß bei Betrieb mit Mischdieselmkraftstoff der Bereich des besten Wirkungsgrades bzw. des geringsten Kraftstoffverbrauches sich über ein viel größeres Belastungsgebiet erstreckt als bei anderen Kraftstoffen, die ein ausgeprägtes Wirkungsmaximum bei einer ganz bestimmten Motorbelastung zeigen. Diese typische Eigenschaft des Mischdieselmkraftstoffes tritt besonders deutlich zutage bei einem Ver-

Kapazität von jährlich 18 000 t Mischdieselmotortreibstoff, deren Aussehen ich Ihnen in Bilde zeigen kann.

Die technische Durchführung des Verfahrens gelang ohne jede Anfahrschwierigkeiten, bis Ende des vergangenen Jahres wurden insgesamt 60 000 t Mischdieselmotortreibstoff hergestellt. Die Kosten für eine derartige Anlage mit einer Leistung von 18 000 t/jahr belaufen sich alles in allem auf rund Rm 200 000,--. An Bedienungspersonal sind für dreischichtigen Betrieb insgesamt drei Vorarbeiter und 6 Arbeiter erforderlich, also je Schicht 1 Vorarbeiter und 2 Arbeiter. Die Gesamtkosten des Verfahrens einschließlich Löhne, Betriebsmittel, Kapitalkosten, Amortisation, Raffinationsverluste sind, je nach der Teerölqualität, auf etwa Rm 20,-- je t Mischdieselmotortreibstoff anzusetzen.

Zum Schluß ist es vielleicht interessant, einen Blick zu werfen auf die wirtschaftliche Entwicklung der deutschen Eigenversorgung, die in Anlage 3 wiedergegeben ist. Hieraus ergibt sich das erstaunliche Bild, daß in der Zeit von 1931 bis 1937 der deutsche Bedarf um mehr als das Dreifache angestiegen ist, während die deutsche Eigenerzeugung in dieser Zeit mit rund 100 000 t ziemlich gleich geblieben ist. 1937 mußten also 90 % des Dieselmotortreibstoffes eingeführt werden. Die Ursache dieses im Vergleich zur Benzinversorgung kolossalen Mißverhältnisses lag in der Hauptsache daran, daß durch die damalige Preis- und Zollpolitik dem Hersteller kein Anreiz zur Produktion von Dieselmotortreibstoff gegeben war, da bis kurz vor dem Krieg inländischer Dieselmotortreibstoff zu einem Preise von Rm 14,50 je 100 kg verkauft werden mußte, für ausländischen Dieselmotortreibstoff jedoch ein um etwa Rm 2,-- höherer Preis zugelassen war. So kam es denn auch zu der widersinnig anmutenden Maßnahme, einen so hochqualifizierten Dieselmotortreibstoff wie das Kogasin II mit großen Verlusten zu einem Benzin zu vercracken, das man auf anderem Wege in mindestens gleicher Qualität wesentlich einfacher und billiger herstellen konnte.

Trotz dieser ungünstigen Preisgestaltung hat Rheinpreußen schon 1937 die Produktion aufgenommen in der Erkenntnis, daß die Verhältnisse eines Tages doch zur Revision dieser falschen Preispolitik zwingen würden. Die Entwicklung hat die Richtigkeit unserer Planungen bestätigt, heute wird für synthetisches Dieselloil inländischer Herkunft ein Gesamt-  
 ab-Werks-Erlös von Rm 25,-- zugelassen. Der Mischdieselkraftstoff kann als synthetisches Produkt diesen Preis beanspruchen, zumal da er in der Kältebeständigkeit und im motorischen Verhalten gegenüber reinem Kogasin ganz erhebliche Vorzüge besitzt. Da bei einem Einsatzpreis für Kogasin von Rm 25,-- je 100 kg, für Teeröl von Rm 13,75 je 100 kg die Selbstkosten für Mischdieselkraftstoff nicht mehr als Rm 21,-- bis Rm 22,-- je 100 kg betragen, ist seine Herstellung auch wirtschaftlich lohnend und kann für das verwendete Kogasin einen beachtlichen zusätzlichen Gewinn von Rm 6,-- bis Rm 8,-- je 100 kg bringen.

gez. K o e l b e l

Martin bezeichnet die von Koelbel ausgearbeitete Methode als ein einfaches und schönes Verfahren und empfiehlt, die aus-  
 geschiedenen Phenole der Kunsthazindustrie zur weiteren Verwertung zuzuleiten.

Ulrich fragt, ob als Zusatzelektrolyten auch Schwefeldioxyd zur Anwendung gelangen könne. Dies bejahte Koelbel und weist daraufhin, dass Schwefeldioxyd ohne Druck und Kohlendioxyd unter Druck ebenfalls gute Resultate ergaben.

Auf die Frage Löpmanns, ob höhere Teerölzusätze möglich sind, betont Koelbel, dass Zusätze von 35 % Teeröl bei der MAN noch gute Versuchsergebnisse brachten. Doch ist diese Frage nicht wichtig, da es an Teeröl mangelt.

## 5. Referat Dir. Dr. Ohme, Hoechst-Benzin GmbH.

### Die Gewinnung der Fettsäuren aus den Neutralisationsabläufe.

Bei der Mitteldrucksynthese entstehen bekanntlich neben den Kohlenwasserstoffen auch gewisse Mengen Fettsäuren. Diese Fettsäuren sind in den aus den Öfen austretenden Endgasen dampfförmig enthalten. Durch die bei jeder Mitteldruckanlage durch indirekte Kühlung erfolgende Kondensation der Produkte und des Reaktionswassers würden die dabei mit kondensierten Fettsäuren zu starken Korrosionsschädigungen in der Kondensation und in den nachgeschalteten Anlageteilen führen. Aus diesem Grunde ist es unerlässlich, die geringen Fettsäuremengen vor der Kondensation in dampfförmigem Zustand zu neutralisieren. Dies erfolgt in der Weise, daß das Endgas mit Sodalösung beriblast wird, wobei die im Endgas enthaltenen Fettsäuren als fettsaure Natriumsalze in der ausgebrauchten Lauge anfallen. Aus betriebsbedingten Gründen, vor allem, um unnötige Alkaliverluste zu vermeiden, wird mit sehr verdünnten Lösungen von Soda gearbeitet. Ein Arbeiten mit konzentrierten Lösungen und mehrmalige Einspritzen derselben, d. h. ein Laugeumlaufbetrieb, kommt ebenfalls nicht infrage, da dabei Schwierigkeiten in der Scheidung des Öles von der Lauge durch Emulsionsbildung auftreten. Es ist deshalb auf den Mitteldruckanlagen nicht zu umgehen, daß die Ablauge der Neutralisation stark verdünnte Sodalösungen darstellt, die in sehr niedrigen Prozentsätzen fettsaure Natriumsalze in Lösung enthält. Die Konzentration des unverbrauchten Alkalis in der Ablauge beträgt etwa bis zu 0,5 % und die Konzentration der Fettsäure etwa 0,5-1 %. Diese sehr verdünnten Seifenlösungen wurden bisher auf sämtlichen Werken einer weiteren Verwertung nicht unterworfen, da es im allgemeinen schien, daß die Gewinnung dieser Fettsäuren, wenn diese zum Teil auch gute Erlöse erbringen, wirtschaftlich nicht durchführbar sei.

Ogleich die Endgase mit Sodalösung neutralisiert werden, befinden sich immer noch gewisse Fettsäuremengen in den Kondensationsprodukten. Diese Restfettsäuren gehen zum Teil in das Reaktionswasser, zum Teil in das Kondensatöl und werden wohl heute im allgemeinen durch Laugenwäschen aus dem Kondensatöl entfernt. Die so mit Hilfe einer Laugenwäsche gewonnenen Fettsäuremengen werden wohl

praktisch heute überall einer Verwendung zugeführt. Diese Mengen sind jedoch im Verhältnis zu den in den Neutralisationsabläugen verlorengehenden Fettsäuremengen nur gering.

Angeregt durch die kriegsbedingte Verknappung der Fettsäuren wurden bei uns nunmehr Untersuchungen angestellt, auch aus den Endläugen die darin enthaltenen Fettsäuren zu gewinnen. Durch eingehende Prüfung der Verhältnisse wurde bei uns ein brauchbares Verfahren gefunden, das es gestattet, die Fettsäuren mit etwa 90 % Ausbeute auf wirtschaftliche Weise zu gewinnen. Die zunächst im Laboratorium durchgeführten Untersuchungen führten im Sommer vorigen Jahres zur Errichtung einer technischen Anlage, die seit September ununterbrochen in Betrieb ist und alle an sie gestellten Erwartungen erfüllt hat. Bevor ich jedoch zu einer eingehenderen Erläuterung dieses Verfahrens komme, möchte ich einige andere Möglichkeiten streifen, die eventuell auch zur Gewinnung der in der Ablauge enthaltenen Fettsäuren angewandt werden könnten. Ich muß jedoch gleich vorausschicken, daß diese Versuche zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt haben, da diese infrage stehenden Verfahren nur gestatten, einen kleinen Anteil der vorhandenen Fettsäuren zu gewinnen. Wir prüften im Zusammenhang mit der Fragestellung die Möglichkeit, aus den verdünnten Lösungen die Fettsäuren mit Kalk auszufällen. Wir mußten jedoch dabei feststellen, daß die Löslichkeit der fettsauren Kalksalze noch zu groß ist bzw. die Konzentration zu klein ist, um eine praktisch quantitative Abscheidung derselben zu erreichen. Auch bei mehrmaliger Fällung der Natriumsalze der Fettsäuren mit Kalk wurde keine restlose Ausfällung der Fettsäuren erreicht. Zum Beispiel erzielten wir bei einer Lauge, die rund 10 g. Fettsäuren/l enthielt, durch 2-malige Fällung mit einem hinreichenden Kalküberschuß nur eine Ausfällung von 2,3 g Fettsäuren, d. s. also nur etwa 23 %. Allerdings zeigte sich bei der Untersuchung dieser auf diese Weise gewonnenen Fettsäuren, daß in erster Linie nur hochsiedende Fettsäuren ausgefällt worden waren. Es wurden dabei 72,2 % von C<sub>8</sub> an aufwärts gefunden. Eine wirtschaftliche Gewinnung auf diese Weise kam jedoch nicht in Betracht.

Desweiteren versuchten wir, Fettsäuren durch Austreiben mit Kohlensäure aus den angesäuerten verdünnten Lösungen in Freiheit zu setzen. Wenn bei einer Temperatur von 95° der Kohlensäurestrom durch die Säurelösung hindurchtrat, konnten aus der Ausgangslauge,

die wieder etwa 10 g/l enthält, immerhin 3,6 g/l = 36 % gewonnen werden. Auch hierbei war die Ausbeute, d.h. die Gewinnungsmöglichkeit zu gering, als daß sie wirtschaftlich hätte durchgeführt werden können, zumal bei der Fällung mit Kalk als auch bei der Austreibung mit Kohlensäure außerdem erhebliche Mengen Säure einsteils zum Spalten der Kalksalze, andererseits zum Ansäuern der Lösungen benötigt wurden.

Ich komme nunmehr dazu, das eigentliche Verfahren, wie es bei uns in Anwendung ist, zu erläutern. Wir prüften zunächst die Möglichkeit, die Fettsäuren, nachdem diese in den Endlaugen durch Säuren z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, in Freiheit gesetzt worden sind, durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zu gewinnen. Eine allgemeine Anforderung an das Lösungsmittel ist die, daß es praktisch keine Löslichkeit in Wasser besitzt, damit die Verluste mit dem Abwasser in tragbaren Grenzen bleiben, da es sich immerhin bei der Extraktion um erhebliche Wassermengen handelt. Als geeignetes Extraktionsmittel konnten wir z. B. Trichloräthylen oder auch das in der Synthese selbst anfallende Leichtbenzin verwenden. Es gelingt dann durch die Extraktion bei geeigneter Wahl der Betriebsverhältnisse, praktisch die gesamten Fettsäuren in dem Lösungsmittel anzusichern. Das fettsäurehaltige Lösungsmittel kann dann wiederum nach verschiedenen Methoden aufgearbeitet werden. Entweder können die Fettsäuren auf destillativem Wege gewonnen werden, wobei an das Lösungsmittel die Bedingung zu stellen ist, daß der Siedepunkt desselben unterhalb des Siedebeginns der niedrigsten zu gewinnenden Fettsäuren liegt. Ein zweiter Weg besteht darin, daß dieses fettsäurehaltige Extraktionsmittel mittels einer Natronlauge wäsche von den Fettsäuren befreit wird. Die Natronlauge kann dann mit Fettsäuren praktisch beliebig weit angereichert werden, aus welcher die Fettsäuren dann wieder durch Mineralsäure frei gemacht werden. Der zweite Weg erscheint auf den ersten Blick etwas umständlicher. Wir haben uns jedoch aus verschiedenen Gründen für dieses Verfahren entschieden. Die Vorteile der Gewinnung der Fettsäuren durch eine Leugenwäsche aus dem Lösungsmittel liegen darin, daß zumindest in den Anlageteilen, die mit den Lösungsmitteln in Berührung kommen, keine Korrosionsangriffe von seiten der Fettsäuren zu erwarten sind, da das Lösungsmittel praktisch kontinuierlich von den darin enthaltenen Fettsäuren durch Alkali befreit wird. Eine destil-

lative Abtrennung der Fettsäuren aus dem Extraktionsmittel würde auch an die Destillationsanlage erhebliche Anforderungen bezüglich der Korrosionsfestigkeit stellen. Außerdem ist es dabei notwendig, auf ein genaues und möglichst niedrige Siedende des Extraktionsmittels Wert zu legen, da die niedrigsten Fettsäuren immerhin einen Siedepunkt wie z. B. die Essigsäure von  $118^{\circ}$  aufweisen. Ein weiterer Nachteil der destillativen Abtrennung besteht darin, daß durch die Extraktion mit einem Lösungsmittel auch noch gewisse Restmengen Öl aus der Lauge, die infolge der beschränkten Scheidemöglichkeit in dieser enthalten sind, in die Fettsäuren gelangen. Es würde dann in den abdestillierten Fettsäuren stets ein erheblicher Teil Unverseifbares enthalten sein. Auch diese Unannehmlichkeit wird durch Neutralisation der Fettsäuren aus dem Lösungsmittel mit Hilfe von Natronlauge vermieden.

Unter Berücksichtigung dieser geschilderten Tatsachen haben wir deshalb die bei uns laufende Anlage etwa folgendermaßen errichtet:

Die Endlaugen der I., II. und III. Stufe werden gegebenenfalls mit Hilfe einer einfachen Dosiervorrichtung durch Schwefelsäure bzw. Salzsäure bis zu einem bestimmten  $p_H$ -Wert, etwa 6-6,5, angesäuert und dann im kontinuierlichen Betrieb mit dem in der Synthese selbst anfallenden Leichtbenzin extrahiert. Dieses Leichtbenzin befindet sich stets in einem in sich geschlossenen Kreislauf. Zur Erzielung einer ausreichenden Extraktion des Wassers ist nur eine außerordentlich einfache Apparatur notwendig, die praktisch nur aus einem Mischrohr und einem Scheider besteht. Das durch die Extraktionsvorrichtung hindurchgedrückte Extraktionsbenzin wird nach der Extraktion sofort noch durch eine Natronlaugewäsche gedrückt, wie sie für die normale Benzinlaugung üblich ist, sodaß für die Umwälzung des Benzins überhaupt nur eine Pumpe notwendig ist.

Die Natronlauge wird ebenfalls im Kreislauf geführt und nach der gewünschten Anreicherung mit Seifen ausgewechselt. Nach Auswechslung der mit Natronseifen angereicherten Natronlauge wird diese mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Fettsäuren, da sie nunmehr in konzentrierter Form vorliegen, als scharfe Schicht abtrennen. Die leicht zu befürchtende Emulsionsbildung des Benzins mit der Seifenlösung kann durch kleine Kunstgriffe restlos beherrscht werden.

Als eine interessante Erscheinung der Extraktion der Abwässer mit Benzol sei hier mitgeteilt, daß es durch geeignete Wahl des Verhältnisses von Ablauge : Benzol möglich ist, die Zusammensetzung der erhaltenen Fettsäuren in gewissen Grenzen zu beeinflussen. Bei hohem Benzolüberschuß über die Ablagemenge ist es möglich, auch die niederen Fettsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, restlos zu extrahieren, während bei niedrigen Benzolüberschüssen diese wasserlöslichen Fettsäuren nur bis zu einem gewissen Grade mit extrahiert werden. Da die niederen Fettsäuren praktisch im Benzol und im Wasser gleich gut löslich sind, verteilen sich diese Fettsäuren entsprechend ihren Verteilungskoeffizienten auf Benzol und Lauge. Je mehr Benzol ich anwende, desto mehr werde ich von diesen Fettsäuren auswaschen können. Diese Tatsache kann man sich zu nutze machen, wenn man die Fettsäuren für einen bestimmten Verwendungszweck gewinnen will. Soll z. B. aus bestimmten Gründen der Anteil der niederen Fettsäuren möglichst klein gehalten werden, so werde ich dementsprechend mit kleinen Benzolmengen extrahieren. Läge ich jedoch Wert darauf, sämtliche Fettsäuren zu gewinnen, so werde ich eben einen entsprechend größeren Benzolüberschuß an. Die bei uns im Betrieb mit verschiedener Benzolmenge erzielten Fettsäurezusammensetzungen sind zum Beispiel folgende:

Bei einem Fall I wurden auf ein Teil Lauge 0,5 Teile Benzol angewandt. Es ergab sich dabei, daß bis einschließlich  $C_4$  nur 7,5 % enthalten waren, während der Rest höhere Fettsäuren waren. Bei einem Fall II, bei dem auf ein Teil Lauge 4 Teile Benzol in Anwendung waren, war der Anteil der niederen Fettsäuren bis einschließlich  $C_4$  29,6 %. Bei Anwendung dazwischenliegender Benzolmengen lagen auch die Anteile der niederen Fettsäuren zwischen den angegebenen Grenzen.

Man kann auch durch diese Fahrweise eine getrennte Gewinnung von vornehmlich höheren und vorwiegend niederen Fettsäuren erreichen, wenn man mit 2 getrennten Extraktionsbenzolkreisläufen arbeitet, dabei werden in dem Umlaufbenzol der ersten Extraktion vornehmlich die hohen Fettsäuren extrahiert, während in dem zweiten Kreislauf anschließend die niederen Fettsäuren gewonnen werden. Man kann auf diese Weise mit zwei Extraktionsstufen oder auch bei entsprechend größerem Benzolüberschuß in einer Extraktionsstufe mühelos 95 % der vorhandenen Fettsäuren gewinnen.

Absolut betrachtet sind diese Fettsäuremengen allerdings immerhin verhältnismäßig klein, sie machen auf die Gesamt-Prüfherzeugung nur 0,2-0,3 % aus, sodaß sie bei Betrachtung einer Gesamtanlage kaum ins Gewicht fallen. Wenn man allerdings die außerordentliche Knappheit der Fettsäuren berücksichtigt und außerdem noch bedenkt, daß der Zusatz an Fettsäuren für bestimmte Fertigerzeugnisse oft verhältnismäßig niedrig ist, so wird ersichtlich, daß durch die Gewinnung auch dieser kleinen Fettsäuremengen eine ganz beträchtliche Mehrerzeugung an daraus herstellbaren Produkten möglich wird.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Gewinnung dieser Fettsäuremengen, auch dieser kleinsten Mengen, in jedem Falle wirtschaftlich durchgeführt werden kann, da die Anlagekosten und die Bedienungskosten derart niedrig sind, daß sie kaum ins Gewicht fallen. Bedienungspersonal ist praktisch überhaupt nicht notwendig, daß die erforderlichen zwei Pumpen ohne weiteres in einem anderen Pumpenhaus mit untergebracht werden können, wie es bei uns der Fall ist. Die reinen Betriebskosten an Säure und Alkali liegen auch so, daß sie in jeder Weise tragbar sind, wenn es auch auf den ersten Blick so scheinen möchte, als ob der Aufwand an Säure und Alkali entsprechend den großen zu verarbeitenden Wassermengen doch zu teuer würde. Zum Beispiel liegen bei uns die Betriebsmittelkosten der Anlage pro kg Fettsäure bei etwa 0,15 - 0,17 RM.

Diese Kosten sind ohne weiteres tragbar, da der Handelspreis für Fettsäuren von  $C_{10}$  an aufwärts bei etwa 0,74 RM/kg liegt. Der Anteil der Fettsäuren von  $C_{10}$ - $C_{20}$  liegt etwa zwischen 55-60 % der gewonnenen Fettsäuren.

Wie schon gesagt, sind die Anlagekosten außerordentlich niedrig, da wir für die gesamte Anlage normales Eisen verwandt haben. In normalen Zeiten würde man wahrscheinlich die Rohrleitungen und Scheider aus säurebeständigem Material erstellen. Wir haben es jedoch vorgezogen, mit Rücksicht auf die Schnelligkeit der Fertigstellung, eventuell Korrosionsangriffe in Kauf zu nehmen und gegebenenfalls einen Krümmer oder ähnliche Teile, die besonders beansprucht werden, ab und zu auszuwechseln. Bisher haben wir jedoch keinerlei schwerwiegende Korrosionsschäden feststellen können. Für die Förderung der angesäuerten Lauge haben wir eine Pumpe mit Preßstoffgehäuse in Benutzung.

06031

- 67 -

Ich kann demnach zusammenfassend sagen, daß es mit nur kleinen Mitteln in kurzer Zeit möglich ist, eine Anlage zu errichten, die es gestattet, die Fettsäuren, die in den Neutralisationsabfällen der Drucksynthese anfallen, praktisch restlos zu gewinnen und damit auf diesem Gebiet alle Möglichkeiten auszuschöpfen, die die Fischer-Synthese bietet.

gez. O h n e .

6. Referat Dir. Dr. Ohme, Hoesch-Bensin GmbH.

Die Alkoholvergewinnung aus dem Abwasser  
der A.K.-Anlage.

Ich möchte im Anschluß hieran gleich das weitere Problem behandeln, das ebenfalls die Gewinnung von Nebenprodukten der Fischer Synthese zum Gegenstand hat. Genau so wie gewisse Mengen Fettsäuren als Primärprodukte entstehen, bilden sich auch gewisse Mengen Alkohole, Aldehyde und Ketone. Diese nicht sauren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe haben alle einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt und werden in der Hauptsache nicht in der Kondensation, sondern erst in der A.K.-Anlage abgeschieden. Beim Ausdämpfen der Aktivkohle gelangen diese Kohlenwasserstoffe in das Kondensat und gehen wohl bisher überall im Abwasser verloren. Wir haben schon vor einiger Zeit Untersuchungen darüber angestellt, um welche Größenordnung es sich bei diesen Stoffen handelt und in großen Zügen versucht, festzustellen, welche sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Wir konnten auf unserer Anlage feststellen, daß in dem Abwasser im Durchschnitt etwa 0,4 % Alkohole, Aldehyde und Ketone enthalten sind. Wenn ich im folgenden von Alkoholen spreche, so ist darunter stets das Gemisch von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen zu verstehen. Bei Untersuchungen des Scheidewassers zu verschiedenen Zeiten einer Ausdampfung konnte festgestellt werden, daß, wie zu erwarten, im ersten Teil der Ausdampfung der Anteil der leichtsiedenden Alkohole überwiegt, während im zweiten Teil der Anteil der hochsiedenden größer ist. Ebenfalls ist der absolute Betrag während des ersten Teils der Ausdampfung höher. Wir konnten Werte bis zu 0,7 % ermitteln. Auch die Durchschnittswerte sind gewissen Schwankungen unterworfen. Wenn wir einen Wert von 0,4 % für den Durchschnitt angeben, so ist das etwa die unterste Grenze, die wir festgestellt haben. Wir haben jedoch zeitweise auch im Durchschnitt höhere Werte beobachtet und zwar konnten wir einen gewissen Zusammenhang mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis im Synthesegas feststellen. Diese Variation ist jedoch wohl nur bei der Drucksynthese möglich, da bei Normaldruckanlagen des  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verhältnis ziemlich fest liegt. Wird jedoch bei

einer Druckanlage das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis, vor allem in der I. Stufe, stark abgesenkt, so kann ein gewisser Anstieg in der Menge der erzeugten Alkohole beobachtet werden. Die Werte gehen dann etwa herauf bis zu 0,6 %.

Nachdem diese immerhin verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen ermittelt waren, wurde geprüft, ob es wirtschaftlich möglich ist, aus diesen verdünnten Lösungen diese Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Es sei hierbei zunächst daran erinnert, daß die gesamten Alkohole aus den Sulfitablaugen aus Lösungen von etwa 0,25 - 0,5 % stammen. In der Sulfitablaugerei ist es eine Selbstverständlichkeit, aus diesen verdünnten Lösungen die Alkohole zu gewinnen. Die Gewinnung erfolgt in allen Fällen wirtschaftlich. Es müßte also auch möglich sein, aus unseren vorliegenden Abwässern die Alkohole wirtschaftlich zu isolieren. Bei Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Alkoholgewinnung aus diesen verdünnten Lösungen kommt noch hinzu, daß bei den Sulfitablaugen im allgemeinen überwiegend Äthylalkohol vorliegt, während die Alkohole des Abwassers der Syntheseanlagen von  $C_1$  bis zu  $C_5$  reichen. Die Erlöse für die höheren Alkohole, insbesondere Propylalkohol, Butylalkohol, liegen jedoch wesentlich höher als die für Äthylalkohol, sodaß die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung der Alkohole aus Synthesewässern wesentlich günstiger ist als aus Sulfitablaugen.

Die quantitative Untersuchung und Identifizierung der in dem Alkoholgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe bereitet außerordentliche Schwierigkeiten. Infolge der Unmöglichkeit einer restlosen Entwässerung der Alkohole auf destillativem Wege bilden sich stets azeotrope Gemische. Die Unübersichtlichkeit wird noch gesteigert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen, die auch wieder azeotrope Gemische liefern. Wir haben bisher noch nicht die langwierige Arbeit und Mühe aufwenden können, um sämtliche Komponenten zu identifizieren.

Wir haben nur in groben Zügen die Untersuchungen angestellt. Im Gesamtprodukt konnten etwa 15-20 % Aldehyde und Ketone festgestellt werden, der Rest besteht aus Alkoholen und zu einem gewissen Anteil aus Estern, vor allem Methyl- und Äthylester der

Essigsäure. Eine Übersicht über die Siedelage des Gesamt-Produktes wurde durch mehrmalige Feinfraktionierung erhalten. Die gleichen Proben wurden auch von anderen Stellen untersucht, u.a. von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, die für das Produkt Interesse hat. Eine dritte neutrale Stelle untersuchte ebenfalls das Alkoholgemisch. Leider ergaben sich zwischen diesen drei Untersuchungsstellen beträchtliche Differenzen bei der prozentualen Aufteilung in bestimmte Fraktionen. Der Anteil  $-70^{\circ}$ , der in der Hauptsache aus Methylalkohol, Aceton und Essigsäure-Methylester besteht, wurde von den drei Untersuchungslaboratorien zwischen 9,2 und 13,7 % gefunden. Die Äthylalkoholfraktion, d. h. zwischen  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$  siedend, wurde von der Reichsmonopolverwaltung zu 15 % ermittelt, während wir etwa 30 % und die dritte Stelle etwa 37 % ermittelten. Der Anteil der  $C_3$ -Fraktion lag bei den einzelnen Stellen zwischen 15-28 %, der Anteil an  $C_4$ -Alkoholen wurde zwischen 20-45 % ermittelt, während die höheren Alkohole 10-15 % betragen. Es zeigt sich aus der großen Differenz der Ergebnisse, daß eine eindeutige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Jedoch schon diese obige Aufteilung des Gemisches entsprechend seiner Siedelage genügte bereits, um zu erkennen, daß es wünschenswert wäre, diese Produkte zu gewinnen. Von besonderem Interesse wäre die Anwesenheit von Iso-Propanol und Methyl-Äthyl-Carbinol gewesen. Diese Stoffe konnten jedoch nur in untergeordneten Mengen von etwa 5 bzw. 15 % bezogen auf das Gesamtprodukt festgestellt werden. Die Reichsmonopolverwaltung hatte jedoch schon aufgrund der ersten orientierenden Untersuchung einer eingesandten Probe größeres Interesse daran, sodaß sie uns bei der Beschaffung einer geeigneten Anlage behilflich war. Wir haben uns nunmehr entschlossen, die Gewinnung der in dem Abwasser der A.K.-Anlage enthaltenen Alkohole großtechnisch zu betreiben.

Da das Problem der Alkoholgewinnung aus derartig verdünnten Lösungen, wie schon gesagt, bereits anderweitig gelöst ist, war es bei uns nur notwendig, auf die dort gemachten Erfahrungen zurückzugreifen. Das Abwasser wird in einer Kolonne mit 50 Böden einer Vorkonzentrierung unterworfen, wobei etwa ein Alkoholgehalt im Destillat von 70 - 75 % erzielt wird. Eine noch weitgehendere Entwässerung durch einfache Destillation ist nicht

möglich, da die azeotropisch siedenden Gemische z. B. von Äthylalkohol noch 4,4 % Wasser, von n-Propylalkohol 28,3, von n-Butylalkohol 42,5 % Wasser enthalten. Eine weitergehendere Entwässerung erfolgt daher in einer Entwässerungskolonne, die mit einem wasserentziehenden Mittel, wie z. B. Benzol oder Benzol-Benzin-Gemisch oder Trichloräthylen arbeitet. Das Entwässern mit Trichloräthylen, das sogenannte Drawinol-Verfahren, bietet gewisse Vorteile in Bezug auf den Wassergehalt des ternären Gemisches, das als Kopfprodukt anfällt, sodaß wir nach diesem Verfahren unsere Produkte aufarbeiten werden. Die vorkonzentrierten Alkohole werden in den oberen Teil einer Kolonne eingespeist, bei Gegenwart von Trichloräthylen wird das Wasser in Form des ternären Gemisches, Alkohol, Wasser, Trichloräthylen, am Kopf der Kolonne entweichen und über einen Kondensator und Kühler in einen Abscheider gelangen. In dem Abscheider scheidet sich eine wasserreiche und wasserarme Schicht ab, wobei die wasserarme, die vorwiegend Trichloräthylen enthält, wieder in die erste Kolonne zurückgelangt, während die wasserreiche Schicht einer zweiten Kolonne zugeführt wird. An dem Kopf dieser zweiten Kolonne wird ein binäres Gemisch von Alkohol-Trichloräthylen abgezogen, das vorwiegend aus Alkohol besteht, während das Wasser am Boden dieser zweiten Kolonne abgeführt wird. Das Kopfprodukt der zweiten Kolonne, das binäre Alkohol-Trichloräthylengemisch, gelangt ebenfalls wieder in die Hauptkolonne zurück. Die wasserfreien Alkohole werden in der Hauptkolonne am Boden abgezogen und dann mit Hilfe eines Blasengerätes in die einzelnen Fraktionen zerlegt.

Auf unserer Anlage wird in diesem Monat eine Kolonne für die Vorkonzentrierung der Alkohole aufgestellt werden, die uns von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein zur Verfügung gestellt worden ist. Das Vorkonzentrat mit einem Alkoholgehalt von 70 % wird dann zur Aufarbeitung auf die wasserfreien Alkohole einer Verwertungsstelle der Reichsmonopolverwaltung zugeführt, wo die Aufarbeitung im Lohn für uns erfolgt. Der Äthylalkohol bleibt dann selbstverständlich in Händen der Reichsmonopolverwaltung, während die anderen Alkohole uns zur Verfügung gestellt werden. Insgesamt sind wir dann in der Lage, täglich etwa 600 kg Alkoholgemisch zu gewinnen, was monatlich etwa 20 t beträgt. Obwohl

auch diese Mengen absolut betrachtet wiederum nur gering sind, besteht jedoch sowohl bei der Reichsmonopolverwaltung als auch bei der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau starkes Interesse, auch diese Mengen zu gewinnen.

gez. O h m e .

Martin empfiehlt, da diese Untersuchungen von Ohme nur in einer Drucksynthese durchgeführt wurden, diese auch auf die Normalsynthese auszudehnen. Grimme macht darauf aufmerksam, dass durch die direkte Kondensation der Ölfraktionen in der Normalsynthese durch das umlaufende Kühlwasser die Alkohole zum grössten Teil ausgewaschen werden, sodass ihre Konzentration in den Aktivkohle-Dampfkondensaten bei diesen Anlagen sehr gering sein dürfte. Ebenso ist die Säurekonzentration durch die direkte Kühlung ebenfalls äusserst gering, zumal bei der Normalsynthese nur etwa 2-3 gr Säure je Liter Reaktionswasser gegen rd. 40 gr bei der Drucksynthese gefunden werden.

7. Referat: Dr. Roelen, Ruhrchemie,  
Synthetische Waschmittel, ausgehend von den Produkten  
der Kohlenoxydhydrirung.

Die Herstellung von Waschmitteln aus den Produkten der CO-Hydrirung ist heute schon auf mehreren und ganz verschiedenartigen Wegen möglich, deren grosstechnische Anwendung auch bereits mehr oder weniger weit fortgeschritten ist. Es kommen im wesentlichen sechs verschiedene Arbeitsweisen in Betracht:

- 1.) Die Gewinnung der Primärfettsäuren, also derjenigen Fettsäuren, welche als Nebenprodukte bei der KW-Synthese unmittelbar primär entstehen;
- 2.) Die ParaffinOxydation.
- 3.) Die Sulfonierung von Primärolefinen oder Krackolefinen.
- 4.) Die Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.
- 5.) Die Synthese von Fettsäuren aus Olefinen und Wassergas auf dem Wege über die Oxo-Synthese.
- 6.) Die Synthese von Fettalkoholen aus Olefinen, CO und H<sub>2</sub> mittels der Oxo-Synthese.

Hiervon wird die direkte Sulfonierung von synthetischen Olefinen, soweit mir bekannt ist, zurzeit technisch nicht ausgeübt. Die Gründe hierfür liegen teils in den Eigenschaften der Produkte, teils in den mit dieser Art Sulfonierung verbundenen Nachteilen. Ich möchte daher auf diese Arbeitsweise nicht weiter eingehen.

Über die Paraffinoxydation sowie über die Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen liegen bereits eingehende Veröffentlichungen vor, sodass ich mich auch bei diesen beiden Verfahren auf die Erwähnung derselben beschränken kann.

Wenig oder nichts ist dagegen bisher bekannt geworden über die Gewinnung und Weiterverarbeitung der höheren Primärfettsäuren. Angesichts der herrschenden Waschmittelknappheit ist aber das Interesse hierfür bei allen Synthesewerken sehr gross, zumal der Anfall dieser Fettsäuren durch Laugenwäsche zwangsläufig erfolgt.

Es hat sich nun gezeigt, dass es aus einer Reihe von Gründen nicht möglich ist, für die Gewinnung von brauchbaren Seifen aus diesen Waschlaugen eine einheitliche Arbeitsweise anzugeben. Zunächst wird die Laugung auf den einzelnen Synthesewerken sehr verschiedenartig ausgeführt. Die einen laugen unmittelbar nach der Kondensation, also das Gemisch aller Molekülgrössen, und gewinnen dementsprechend Waschlaugen, welche unerwünschte niedere und die brauchbaren höheren Fettsäuren gleichzeitig enthalten. Die anderen waschen nach der desillativen Trennung die verschiedenen Fraktionen gesondert. Hierbei kann die Waschlauge der Dieselölfraction sogleich ein solches Fettsäuregemisch enthalten, dass eine Abtrennung von für Waschmittelzwecke unerwünschter niederer Säuren nicht mehr nötig ist. Dies ist z.B. bei RCH der Fall.

Diese verschiedene Art der Laugung beeinflusst aber nicht nur die Molekülgrösse des gewonnenen Fettsäure-Gemisches. Sie scheint auch die Qualität desselben entscheidend zu beeinflussen. Die begleitenden Verunreinigungen scheinen beispielsweise nach Art und Menge

erheblich gutartiger zu sein, wenn man vor der Destillation laugt. Derartige Säuren lassen sich dann leichter aufarbeiten, als Säuren aus Destillat. Unterschiede in der Beschaffenheit der Rohfettsäuren scheinen auch herzuführen von Verschiedenheiten in der Durchführung der Synthese. Näheres ist aber darüber noch nicht ermittelt worden. Ferner ist die Konzentration der angewandten Laugen nicht einheitlich. Die einen waschen mit relativ verdünnten Laugen und vermeiden teils bewusst die Bildung von Emulsionen. Die anderen waschen so, dass sich eine Emulsionsschicht bildet, in welcher Form dann bereits ein Seifenkonzentrat bequem gewonnen werden kann.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Primärfettsäuren fällt also in sehr verschiedenartiger Beschaffenheit an. Deshalb sind auch verschiedene Arten der Aufarbeitung erforderlich. Wenn diese Aufarbeitung zum Zwecke der Erzeugung von Seifen für Waschzwecke erfolgt, so besteht sie im wesentlichen aus zwei Teilen:

- 1.) aus der Entfernung der verunreinigenden Nebenbestandteile,
- 2.) aus der Fertigmachung eines brauchbaren Waschmittels.

Die Fertigmachung kann auf die längst bekannten und erprobten Methoden der Seifenindustrie zurückgreifen. Hier sind keine neuen Arbeitsweisen erforderlich. Man könnte meinen, dass Ähnliches auch für die Entfernung der Verunreinigungen gelte, indem man z.B. die Erfahrungen der Paraffinoxydation benutzt. Dies ist aber nicht ohne weiteres möglich, teils weil die zu verarbeitenden Mengen jeweils zu beschränkt sind, teils wegen der nicht unerheblichen chemischen Unterschiede z.B. gegenüber den Produkten der Paraffinoxydation. Anlässlich der Herstellung von Seifen aus Oxofettsäuren haben wir alle diese Arbeitsweisen geprüft und zum Teil weiterentwickelt, zum Teil neu ausgearbeitet.

Bevor ich einen Überblick hierüber gebe, möchte ich einiges über die Natur der verunreinigenden Begleitstoffe sagen. Zunächst handelt es sich um gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe, deren Menge im wesentlichen von der Konzentration der Lauge abhängt und beträchtlich sein kann. Diese Kohlenwasserstoffe müssen deswegen entfernt werden, weil sie die Waschwirkung herabsetzen. Sodann können wechselnde Mengen höherer Alkohole enthalten sein. Diese müssen soweit wie möglich entfernt werden, weil schon geringe Anteile in der fertigen Seife ein unangenehmes Ziehen auf der Haut verursachen. Sodann ist Eisen enthalten, welches die rote oder braune Farbe bewirkt, sonst aber nicht stört. Die bösartigsten Verunreinigungen sind schliesslich die ihrer Natur nach nicht näher bekannten Geruchsträger. Sie sind deswegen so unangenehm, weil sie einerseits bei den chemischen und physikalischen Trennungen meist hartnäckig mit den Fettsäuren vergesellschaftet bleiben, und weil andererseits noch geringste Spuren derselben auf der Haut oder in der Wäsche einen widerlichen Geruch zurücklassen können.

Die Aufarbeitung der Produkte der Paraffinoxydation erfolgt bekanntlich im wesentlichen mittels fraktionierter Destillation. Aber die Fettsäuredestillation ist technisch nicht einfach und erfordert säurefeste Baustoffe, welche zurzeit kaum beschaffbar sind. Hinzu kommt, dass zwar wohl das gelöste Eisen, nicht aber z.B. die unangenehmen Geruchsträger durch Destillation entfernt werden können. Man sucht daher möglichst ohne Destillation auszukommen, was auch durchaus möglich ist.

Anschliessend wurden von dem Vortragenden die wichtigsten Methoden zur Aufarbeitung der Primärfraktionen anhand eines Übersichtschemas im einzelnen erläutert.

Wir haben heute noch eine weitere Möglichkeit, um ausgehend von den Primärprodukten der Kohlenoxydhydrierung zu Waschmitteln zu kommen. Hierzu bedienen wir uns einer neuer Reaktion, welche im Jahre 1938 bei uns entdeckt wurde. Sie besteht in der Anlagerung von Wassergas an olefinische Doppelverbindungen, wobei die jeweils nächst höheren Aldehyde entstehen. Da unter geeigneten Bedingungen auch zwei Moleküle der an der Reaktion teilnehmenden Olefine mit einem Molekül Kohlenoxyd zusammentreten können, so können auch Ketone nach dieser Reaktion erhalten werden. Sie stellt also einen allgemein anwendbaren Weg dar, um zu Oxo-Verbindungen zu gelangen.

Beispielsweise erhält man aus Äthylen Propylaldehyd oder Diäthylketon, aus Cyclohexen Hexahydrobenzaldehyd, aus Olsäure Oxomethylstearinsäure usw. Die Reaktionsbedingungen sind verhältnismässig milde, nämlich Drücke oberhalb von 50 at, 190-200°, sowie die Gegenwart von Katalysatoren.

Zur Herstellung von Waschmitteln geht man aus von Olefinen der Molekülgrösse  $C_{11}$ - $C_{18}$ , d.h. von Primär- oder Krackolefinen des Dieselölbereiches. Aus diesen gewinnt man mittels der Oxo-Synthese die entsprechenden Fettaldehyde.

Zur Gewinnung von Seifen hat man nun nötig, diese Fettaldehyde mit Luft zu oxydieren und in bekannter Weise aus dem entstehenden Gemisch von Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen die letzteren abzutrennen und die Fettsäuren zu verseifen.

Werden die Fettaldehyde statt mit Luft oxydiert mit Wasserstoff hydriert, was bei Aldehyden bekanntlich sehr leicht durchführbar ist, so erhält man die entsprechenden Fettalkohole. Die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt hierbei zweckmässig in der Weise, dass man die Ausgangsolefine vor der Oxo-Synthese durch fraktionierte Destillation in so enge Schmitze zerlegt, dass man später die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe von den gebildeten Fettalkoholen durch einfache Destillation abtreiben kann. Diese Synthese liefert nahezu chemisch reine Fettalkohole beliebiger Molekülgrösse mit hoher Ausbeute z.B. mit Ausbeuten von 95%. Die gebildeten Fettalkohole sind ausschliesslich primäre Alkohole, was für ihre weitere Verwendung ein entscheidender Vorteil ist.

Zur Herstellung von Waschmitteln werden diese Fettalkohole in bekannter Weise sulfoniert und liefern dabei ein Produkt, welches dem aus natürlichen Fettalkohol hergestellten Fewa durchaus gleichwertig ist. Eine Grossanlage zur Herstellung von Fettalkoholen aus den Primärolefinen der RGH befindet sich in Holten im Bau und wird voraussichtlich noch in diesem Jahr in Betrieb kommen.

Ausgehend von den Fettalkoholen kann man auch auf dem Wege über die Alkalischnmelze zu Fettsäuren in an sich bekannter Weise gelangen. Grossanlagen für diese Reaktion sind bekanntlich in Deutschland vorhanden. Die Oxo-Synthese bietet also den Vorteil, dass sie auf dem Wege über die Fettalkohole wahlweise Sulfonate oder Seifen aus ein und derselben Anlage herzustellen gestattet.

Martin: Diese Ausführungen Roelens sollen zeigen, wie man mit einfachen Mitteln gerade jetzt zur Kriegszeit die Fettsäuren vor allem für die Gefolgschaft verwerten kann, wobei besondere Sorgfalt auf die Neutralisation der Seifenlaugen angewandt werden muss, um Hautkrankheiten zu vermeiden. Ferner ist zu berücksichtigen, dass durch die Gewinnung der Fettsäuren auch der Grund mancher Korrosionserscheinungen beseitigt wird. Später soll über diese Fettsäureverwertung noch eingehender berichtet werden.

Braune fragt an, ob das Schäumungsvermögen ein Mass für die gute Reinigungswirkung der Seife ist und ob prinzipielle Unterschiede zwischen der Brauchbarkeit niedriger und hoher Fettsäuren bestehen. Roelens betont, dass die niedrigen Fettsäuren gute Schaumbildner aber wenige gute Reinigungsmittel sind, während die höheren Säuren trotz des geringen Schäumens einen besonderen Wascheffekt ergeben. Thies weist darauf hin, dass der unangenehme Säuregeruch durch Erhitzen der Lauge auf 120-140° über 12-24 Stunden wesentlich zurückgedrängt werden kann. Roelens bestätigt dies und erklärt, dass die von ihm durchgeführte gleichzeitige Belüftung bei höheren Temperaturen besonders gut wirksam ist.

Martin bittet, eine kurze Erklärung über die Kobaltlage entgegenzunehmen. Laube führt hierzu aus:

Die Beschaffung von Kieselgur, Thorium und Magnesium bereitet zurzeit keinerlei Schwierigkeiten, dagegen ist ein Ersatz des Kobalt fast unmöglich geworden. Da die RCH als Treuhänderin der anderen Werke die Beschaffung der Rohmaterialien für die Kontakt-herstellung übernommen hatte, war ihre besondere Aufmerksamkeit der Kobalteindeckung vor dem Kriege gewidmet. Gleichzeitig mit dem Bau der Synthesewerke wurde auch das Werk Letmate so ausgestaltet, dass es unseren monatlichen Bedarf decken konnte. Da die RCH aufgrund ihrer Dividenseinkommen bei den Reichsstellen Vorratseinkäufe durchsetzen konnte, wurden bis 1939 730 t in schwierigen Verhandlungen beschafft. Hierbei ist zu bedenken, dass diese Menge bis dahin den halben Weltjahresverbrauch an Kobalt darstellte. Seit Kriegsausbruch konnte aus dem Auslande kein Kobalt zusätzlich erworben werden. Auch wurden in Finnland,

*Laube hat Antwort*

Russland, Belgien und Frankreich keine grösseren Bestände gefunden. Die in Aussicht stehende Anlieferung von Kobalt aus Afrika ist ebenfalls unmöglich geworden.

In einer Sitzung im Rüstungsamt im November 1942 wurde über die Kobaltlage der gesamten deutschen Kobalt verarbeitenden Industrien beraten. Da die Synthesewerke noch einen Kobaltvorrat für etwa rd. 2 Jahre besitzen, besteht die Gefahr, dass das Reichsamt auf diesen Vorrat zurückgreift und ihn zum Teil unter die Stahlindustrie verteilt. Von Seiten der Ruhrchemie ist alles unternommen worden, um diese Aufteilung zu verhindern. Gleichzeitig müssen aber wir selbst uns die Aufgabe stellen, mit den Kobaltvorräten so sparsam wie nur möglich umzugehen. Für den Ersatz der Verarbeitungsverluste benötigte die Katalysatorfabrik der RCH bisher rd. 90-100 t Kobalt im Jahr. Vom Reichswirtschaftsministerium sind vorerst 7,5 t im Monat = 94 tate zur Deckung der Verluste in allen drei Katalysatorfabriken freigegeben. Schon diese Tatsache zeigt, dass alles getan werden muss, um Kobaltverluste sowohl in den Katalysatorfabriken wie auch in den Synthesewerken zu vermeiden.

Da das von der RCH beschaffte Kobalt Eigentum der einzelnen Werke ist und da der Vorrat bei einzelnen Werken vor allem den zuerst in Betrieb gekommenen weiter aufgebraucht wurde als bei den jüngeren Werken, wird vorgeschlagen, die Kobaltreserve zusammenzulegen und gemeinsam zur Verlustdeckung einzusetzen. Auf diese Weise könnten sämtliche Werke bis Ende 1944 ohne Einschränkung ihrer Produktion in Betrieb gehalten werden.

Martin weist darauf hin, dass eine solche Ausnutzung des Kobaltvorrats im Interesse der Reichsverteidigung liegt und dass sie, wenn wir sie nicht selbst vornehmen, von den Reichsstellen wahrscheinlich zwangsweise durchgeführt wird. Die Frage, ob Kobalt durch andere Metalle zu ersetzen ist, wurde und wird von der RCH, von KWIFK und der IG-Farben-Industrie bearbeitet. Die von uns ausgearbeiteten Eisenkontakte, die einen Ersatz des Kobalt darstellen, benötigen eine um 50° höhere Reaktions-temperatur und einen höheren Gasdruck, wenn man das Synthesegas mit ähnlichen Ausbeuten wie mit Kobaltkontakten aufarbeiten will. Es erscheint möglich, die Drucksynthese auf Eisenkontakte

umzustellen, doch kann hierüber erst in einigen Monaten nach Inbetriebnahme eines Grossofens näheres ausgeführt werden. Durch diese Umstellung der Drucksynthesen könnte ein Kobaltvorrat auf längere Zeit für die Normalsynthese geschaffen werden, da für die Normalsynthese bisher noch keine Lösung der Kobaltfrage gelungen ist. Alle Werke müssen in ihrem Synthesebetrieb durch Verlängerung der Lebensdauer des Kontaktes, durch Anpassung der Fahrweise und durch peinlichste Überwachung der Gasreinheit gegebenenfalls durch Erstellung einer Vorreinigungsanlage mittels Aktivkohle dieser Kobaltlage gerecht werden. Von dieser Seite aus kann durch Erhöhung der Lebensdauer der Verlust in den Katalysatortfabriken erheblich eingeschränkt werden.

Löpmann berichtet über die Erfahrung, die die Chem. Werke Ess. Steinkohlesowohl mit der Vorreinigung des Gases wie mittels Aktivkohle wie auch mit der diesem Werk eigenen Betriebsweise gemacht hat. Durch die Entfernung der Harzbildner und eines Teils der organischen Schwefelverbindungen in der Aktivkohle-Vorreinigung gelang es wohl, eine wesentliche Einsparung an Feinreinigungsmasse und eine erhöhte Schwefelreinheit des Synthesegases zu erreichen, ohne aber hierdurch die Lebensdauer des Kontaktes, das vorher schon acht Monate betragen hatte, weiter erhöhen zu können. Nach Löpmanns Ansicht ist die Fahrweise der beiden Synthesestufen, wie sie bei den Chem. Werken Ess. Steinkohle durchgeführt wird, allein dafür verantwortlich zu machen, dass diese langen Laufzeiten und damit eine Verminderung der Kobaltverluste erreicht werden könnten. Löpmann weist nochmals auf seine Ausführung zu dieser Fahrweise vom 18.4.42 hin, die über die RGH sämtlichen Synthesewerken zugeleitet wurden. Martin bittet über diese Darstellung hinaus einen eingehenden Bericht vor allem unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen den einzelnen Werken zuzustellen. Diese sollen dann prüfen, inwieweit sie in der Lage sind, die Fahrweise der Ess. Steinkohle in ihrem Betrieb durchzuführen. Löpmann stellt einen schriftlichen Bericht hierüber in Aussicht.

Martin dankt noch einmal sowohl den Referenten für ihre interessanten Ausführungen wie auch für die in den Diskussionen vorgebrachten Gedanken, die sicherlich in manchen Fällen die Arbeiten weiter befruchten werden.