

A b s c h r i f t

Berlin, den 3. März 1943.

An den
 Beauftragten für den Vierjahresplan
 Der Generalbevollmächtigte für
 Sonderfragen der eisen-Erzeugung
 z. B. von Herrn Dr. A l t p e t e r,

G e h e i m !

B e r l i n W 9
Saarlandstrasse 126

47

(Geheim)

Betr. Kobaltversorgungslage.
 Ihre Zeichen: MinBl P Dr. Alt/Schw/BB.
306/43a vom 16.2.43.

Wir danken Ihnen für die Übersendung der Notiz vom 16.2.1943 mit dem Ergebnisse der Umfrage über den Ersatz von Kobaltkontakt durch Eisen in den Fischer-Anlagen. Auf Grund dieser Notiz und Ihrer neuerer Überlegungen haben wir den Eindruck gewonnen, dass es bei Ihrer Anfrage nicht alleindarauf ankommt, einen Eisen-Kontakt zu erhalten, der völlig gleiche Eigenschaften wie der Ruhrchemie-Kobaltkontakt hat, und der kurzfristig in die bestehenden Anlagen eingesetzt werden kann; Sie möchten vielmehr darüber hinaus auch über solche Möglichkeiten und Versuchsarbeiten unterrichtet werden, bei denen überhaupt der Eisenkatalysator anstelle des Kobaltkatalysators treten kann, wobei den sich daraus ergebenden artartigen Synthese-Bedingungen durch entsprechende apparative Veränderungen u. dgl. Rechnung getragen werden kann.

Soweit wir unterrichtet sind, scheiterte bis jetzt der Ersatz des Kobalts durch einen Eisenkontakt daran, dass die Benzinsynthesen in der Reaktionstemperatur durch die Wasserdruckseite auf etwa 220° begrenzt sind. Wir nehmen an, dass dies auch noch wie vor der springende Punkt ist und es darauf ankommt, einen Eisenkatalysator zu verwenden, der auch am Schlusse seiner Produktionszeit diese Temperatur nicht wesentlich übersteigt. Wir bitten Sie, uns mitzuteilen, ob diese Annahme richtig ist oder ob auch Temperaturen von etwa 240° infrage kommen.

Von der Annahme ausgehend, dass die Reaktionstemperatur nicht wesentlich über 220° liegen soll, berichten wir Ihnen in der Anlage über Versuche mit einem Eisen-Kupfer-Kontakt, die die Mitteilungen der Ruhrchemie und von Rheinpreussen über ihre Arbeiten mit ähnlichen Kontakten vielleicht noch ergänzen können. Um baldmöglichst Erfahrungen in technischem Masse zu gewinnen, sind wir bereit, in dazu geeigneten Anlagen mit von uns hergestellten Kontakten Versuche in technischem Ausmaß durchzuführen. Mit der Ruhrchemie haben wir bereits Verbindung aufgenommen. Wir glauben, dass wir auf diese Weise am schnellsten zu einem klaren technischen Ergebnis kommen.

Wir haben weiterhin Versuche mit anderen Kontakt-Kombinationen z.B. auf Basis eines Eisensinter-Kontaktes, der bei einer Temperatur von etwa 240° sehr gut arbeitet und zu einem Produkt mit 50 bis 60% Paraffin führt. Versuche mit solchen Kontakten bei tieferen Temperaturen sind in Gange und wir werden gegebenenfalls auf diese zurückkommen.

Bei der Einführung dieser Kontakte hoffen wir rasche weitgehende Änderungen der Syntheseeinrichtungen auszuwirken. Wie wir schon in unserem Schreiben vom 10.2.1943 erwähnten, geben die genannten Eisen-Kontakte bei der Umsetzung weniger Wasser und mehr Kohlensäure als die Kobaltkontakte. Wie weit dies den Suban einer Kohlensäurewäsche bedingt, muss noch geklärt werden.

Weiterhin ist Ihnen bekannt, dass wir verschiedenartige Versuche in flüssiger Phase mit Katalysatoren auf Eisenbasis sowohl mit fest angeordnetem wie mit feinverteiltem Katalysator durchgeführt haben. Hier liefen erfolgreiche halbtechnische Versuche über längere Zeit mit 2-3 verschiedenen Anordnungen. Zunächst will es scheinen, als ob solche Anordnungen grössere und damit zeitraubende Abänderungen in den vorhandenen Anlagen bedingen. Wir haben daher vorläufig auf Vorschläge verzichtet. Sobald wir aber die bestehenden Mitteldruckanlagen näher kennen, lassen sich vielleicht Wege finden, wie sich eine Umstellung durchführen lässt.

Bei der Dringlichkeit der Angelegenheit sind wir über unsere Mitteilungen hinaus jederzeit zu mündlichen Besprechungen bereit und sehen Ihren weiteren Nachrichten entgegen.

Heil Hitler!
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

A b s t r a k t

1. März 1947.

Über den Einsatz des Kobaltkontaktes bei Mitteldruck-Kohlenoxydhydrierung durch Eisenkontakt.Problemstellung:

Im Zusammenhang mit der Paraffinoxydation wurden auch Syntheseverfahren zur Erzeugung von Paraffin bearbeitet. Bei den Kontaktarbeiten lag also die Aufgabe darin, einen Kontakt zu finden, der in der Hauptsache die Reaktion der Kohlenoxydhydrierung in Richtung auf hochsiedende Produkte (Paraffin $> 120^\circ$) lenkt. Da beim Gelingen eine neue Anlage in Frage gekommen wäre, für die Öfen mit höherem Druckbereich auf der Wasserseite in Aussicht genommen waren, war für die Untersuchungen die Grenztemperatur für bestehende Anlagen von untergeordneter Bedeutung.

Es liegen aber auch Befunde vor, die darauf hinweisen, dass es bei gewissen Kontaktkombinationen möglich ist, die Temperatur zu erniedrigen, vorläufig allerdings noch auf Kosten einer hohen Paraffinerzeugung. Diesen Beobachtungen müsste in Zusammenhang mit den vorliegenden Fragenkomplex weiter nachgegangen werden.

Kontakt:

Der am besten durchgearbeitete und in erster Linie zu besetzende Eisenkontakt wird auf dem Fällungswege erzeugt und enthält Kupfer, Kalium, MgO und Kieselgur (weiterhin als "Standardkontakt" bezeichnet). Sein Schüttgewicht beträgt unreduziert 0,42 pro Tonne Kontakt sind 60 kg Kupfer notwendig. Es wird vorteilhaft eine Korngröße von 2-4 mm angewandt. Seine Festigkeit übertrifft die des Rubrenie-Kobaltkontaktes beträchtlich. Er wurde seither in kleinen Laboröfen geprüft. Ferner lief ein Vierstufenversuch mit vier je 2 m langen Eisenrohren, deren lichte Weite ca. 15 mm betrug. Die Abfuhr der Reaktionswärme erfolgte durch Ölumlaufl. Die eingebaute Kontaktmenge belief sich pro Rohr auf 0,8 - 1,0 Liter unreduzierten Kontakt. Zur Zeit wird weiterhin ein ca. 600 Liter Kontakt fassender Versuchsöfen (Einzelrohre Durchmesser 15 mm ohne Verdrängerrohre; Kühlung: siedendes Wasser) ausprobiert.

Reduktion:

Der Kontakt kann mit Wasserstoff oder auch dem als Synthesegas verwendeten Wassergas im Ofen selbst reduziert werden (200-230°). Er kommt dabei nach etwa 5 Tagen auf volle Produktion. Es ist also nicht wie bisher nötig, die Kontakte von einer zentralen Stelle mit einem besonderen Gas zu reduzieren. Man kann jedoch auch daran denken, um die Produktionskapazität des Synthesefofens besser auszunutzen, den Kontakt vorher in einem getrennten Reduktionsofen vorzureduzieren, wodurch er schneller auf volle Leistung kommt.

Synthesebedingungen:

Der Kontakt arbeitet am besten bei 12 atü Druck und höher. Man kann jedoch auch bei Drucken um 10 atü fahren. Man benutzt zweckmässig ein Synthesegas, das gleiche Anteile CO und Wasserstoff enthält.

Der anorganische und organische Schwefel muss, ebenfalls wie bei Kobaltkatalysator, entfernt werden. Es besteht jedoch der Eindruck, als ob der Kieselkontakt gegen organisch gebundenen Schwefel nicht ganz so empfindlich ist wie der Kobaltkontakt.

Synthesetemperatur:

In den kleinen Laborröfen lag die Temperatur bei einer Kontaktbelastung von 240:1 und einem CO-Verbrauch von ca. 38 % bei 230°.

Bei einer Vierstufen-Fahrweise mit einer Gesamtbelastung von 120:1 wurde bei dieser Temperatur (230°) ein Gesamt-CO-Umsatz von 84% erreicht (Ansaube ca. 150g H₂, Raumzeitumschweife 0,45 kg/l/tag). Zu berücksichtigen ist, dass hierbei die Raumzeitumschweife höher liegt als zur Zeit bei Kobaltkontakten, so könnte man damit rechnen, dass bei entsprechender Herabsetzung der Gesamt-Kontakt-Belastung die Synthesetemperatur noch gesenkt werden könnte; ob man dabei wesentlich unter 220° kommen wird, sodass noch eine genügende Temperaturreserve bleibt, kann zur Zeit nicht gesagt werden. Da ein vorhandener von der Kuhlchemie gelieferter 10 cm Syntheseröfen ausreichend bis 40 atm geht, was einer Betriebstemperatur von 250° entspricht, wurde bis jetzt angenommen, dass technisch mit dieser Endtemperatur gerechnet werden könnte.

Neuerdings gelang es im Laboratorium, durch andersgeartete Zusätze zu tieferen Synthesetemperaturen zu gelangen. Dieser Temperatursenkung wurde, da sie auf Kosten der erstrebten Paraffinerzeugung, vorläufig keine Beachtung geschenkt. Einer weiteren Verfolgung dieses Befundes steht aber im Bedarfsfalle nichts entgegen.

	Temperatur	CO-Umsatz	stl. Kont-	Paraffin
		in einer	Belastung	> 320°
		Stufe		
Neue Kontakte	220	35	720:1	12
Standard-Kontakt	220	19	720:1	73

Das gleiche, hinsichtlich der Temperatursenkung und Ansteigen des Gehaltes an niedrigsiedenden Produkten, gilt auch für den Standardkontakt, wenn man in ihm die Kieselgurmengen erhöht und mit dem MgO-Gehalt heruntergeht, evtl. bis zum völligen Wegfall des MgO.

Produkte:

Das Charakteristische für den Standardkontakt ist die Erzeugung eines verhältnismässig hohen Betrages an hochsiedenden Anteilen. Es werden mitunter bis 70% über 320° Siedendes erhalten. Man kann also die Synthese in erster Linie als eine Paraffin-Synthese bezeichnen. Das Gesamtprodukt setzt sich wie folgt zusammen:

(Vierstufenverfahren-Versuch 677-680 - bei 230°C)	
<185°	Benzin 26%
<320°	Mittelöl 12 %
<450°	Paraffin 19 %
>450°	Paraffin 43 %
	<u>100 %</u>

- 3 -

Hierbei muss aber noch ein Unterschied erwähnt werden. Bei Kobaltkontakt erhält man praktisch keine sauerstoffhaltigen und wenig ungesättigte Verbindungen. Bei dem verliegenden Eisenkatalysator hat man dagegen rund 10% Alkoholgehalt und einen Olefingehalt von 30 bis 35 % im Gesamtanfall. Wie experimentell festgestellt wurde, stört dieser Sauerstoffgehalt für die Paraffinoxydation nicht. Es ist auch anzunehmen, dass im Bereich des Dieselöles der Sauerstoffgehalt keine Rolle spielt, allerdings wird die Qualität des Öles als Aufbesserungskomponente für minderwertige Öle etwas leiden. In der Benzinfraction wird vermutlich der Sauerstoffgehalt ebenfalls keine Produktverschlechterung ergeben.

Ausbeute:

Durch Verwendung des Wassergases ist die Ausbeute etwas erhöht. Bei den Versuchen wurde z.B. ein synthetisches Gasgemisch (48,5% CO, 48,5% H₂, 1,0% CH₄, 2% N₂) in 4 Stufen umgesetzt und praktisch dabei 140 bis 160 g/m³ Produkt bei 230° erhalten, ohne zwischengeschaltete Abscheidung der Kohlensäure. Die festen und flüssigen Produkte (Benzin, Mittelöl, Paraffin, Wasser) wurden jedoch nach jeder Stufe herausgenommen.

Gaszwischenbehandlung:

Hier muss noch einmal auf die bereits in unserem Brief vom 10.2.43 erwähnte Tatsache hingewiesen werden, dass der Sauerstoffgehalt des Gases nicht, wie das beim Kobaltkontakt geschieht, praktisch nur als H₂O ausgeschieden wird, sondern etwa zur Hälfte als CO₂ und zur anderen als H₂O in dem Endprodukt erscheint. Geht man deshalb von einem Gas CO:H₂=1:1 aus, und wird es, wie bei dem Standardkontakt der Fall ist, in diesem Verhältnis umgesetzt, so ist das Restgas ohne weiteres wieder synthesegerecht.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, dass der Standardkontakt verhältnismässig unempfindlich gegen CO₂ ist. Es besteht also noch die Möglichkeit, dass man vielleicht ohne CO₂-Wäsche zwischen den Stufen auskommt. Dabei ist aber zu beachten, dass bislang mit CO₂-freiem Syntheseeingangsgas gefahren ist. Wie sich dies mit technischem Wassergas gestaltet, muss der Versuch zeigen.

Aus dem Synthesee-Restgas hinter der letzten Stufe braucht man die Kohlensäure nicht entfernt zu werden. Man kann es unmittelbar durch die vorhandene A-Kohle-Anlage fahren, die leichten Kohlenwasserstoffe und das Gasol weitgehend gewinnen und dann das Restgas verfeuern.

Lebensdauer und Regeneration des Kontaktes:

Der Standardkontakt konnte im Kleinen 150 Tage gefahren werden. Dabei ging seine Anfangsaktivität (100%) auf etwa 80% zurück. Über seine Lebensdauer im Grösseren und die Regenerierbarkeit im Ofen durch H₂-Behandlung oder Extraktion kann einstweilen noch keine bestimmte Aussage gemacht werden. Jedoch dürften sich damit die gleichen Vorteile wie für den Co-Kontakt herausheben lassen. Eine Aufarbeitung des Katalysators durch Lösen und Umfällen bietet keine Schwierigkeit.

Wie könnte die Umstellung auf Fe-Kontakt vor sich gehen?

Es würde sich unserer Ansicht nach empfehlen, den Eisenkatalysator zuerst bei den Mitteldruck-Anlagen einzusetzen und die hierdurch freiwerdende Kobaltmenge zum Nachschließen für die drucklosen Synthesee-Anlagen zu verwenden. Damit wäre auch deren Kontaktbedarf für längere

Zeit gesichert. Es ist wahrscheinlich möglich, bis dieses Problem dringen wird, auch einen drucklos arbeitenden Eisenkontakt auszubereiten.

Die Kontakt-Herstellung und Regeneration könnte, da es sich um einen Füllungs-Kontakt handelt, wahrscheinlich ohne weiteres in der Anlage der Rührchemie durchgeführt werden. Es könnte jedoch auch eine der beiden Katorfabriken, Rührchemie oder Schwarzhütte, auf Eisenkontakt umgestellt werden, während die andere weiterhin Kobaltkontakt verarbeitet.

Patentschutz:

Über das Verfahren mit dem geschilderten Kontakt laufen Patentanmeldungen die unter dem folgenden Kennzeichen eingereicht sind:

I 9 608 IVb/12c	Verf.s.Herstellung fester Paraffinkohlenwasserstoff
I 9 050 IVb/12c	Verf.s.Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 70 23c IVb/12c	Verf.s.Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 72 4c7 IVb/23b	Verf.s.Reinigung von Kohlenoxyd-Reduktionsprodukten

Es sind ferner mehrere Anmeldungen in Vorbereitung.

Weiterbearbeitung des Problems:

Kontaktarbeit:

Das nächste Problem für die Kleinversuche ist, den Katalysator reproduzierbar auf niedrige Synthesetemperatur zu bringen.

Grossversuch:

Um baldmöglichst Erfahrungen in technischem Maße zu gewinnen, wäre es zweckmässig, Versuche in einer bestehenden technischen Mitteldruck-Anlage an anderer Stelle zu machen und einen von uns hergestellten Kontakt auch in einem dortigen Versuchsofen betreiben lassen.

Nachdem wir nunmehr die Sachlage geschildert haben, möchten wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass wir durch erfolgte und noch drohende Einberufungen an der Weiterverfolgung dieses Problems stark gehindert werden. Wir sind zur Zeit dabei zu prüfen, ob wir durch personelle Umstellung und dergl. in der Lage sind, die Kleinversuche weiterzuführen und den Grossversuch zu machen. Wir behalten uns vor, auf diese Frage noch einmal zurückzukommen, falls wir durch drohende Einziehungen so grosse Schwierigkeiten sehen, dass das Ergebnis der Untersuchungen in Frage gestellt ist.

gez. Schürmann,

gez. Wenzel