

Über das günstigste Kobalt-Kieselgur-Verhältnis  
(Zu dem Bericht von Köbel, vom 9.3.38.)

510

Zusammenfassung.

1.) Es wird behauptet, die RCH bestimme die Zusammensetzung des Katalysators nach nebensächlichen Gesichtspunkten (Kobalt-Ausnutzung, Paraffinlähmung, Wiederaufarbeitungskosten). Richtig ist, dass für die Wahl der Zusammensetzung und Herstellungsart immer in erster Linie die beste Raum-Zeit-Ausbeute massgebend gewesen ist.

2.) Als Grundlage für die aufgestellten Behauptungen dienen erstens angebliche Feststellungen von Fischer und zweitens zwei Reihen von Labor.-Versuchen.

Die Behauptung, nach den Ergebnissen des KWI stehe fest, dass durch die Erhöhung der Kieselgurmenge über das Verhältnis 1:1 hinaus sich eine Verbesserung der Kontakte nicht erzielen lasse, ist falsch. Sie steht im Widerspruch zu der Veröffentlichung von Fischer und Koch, Gesammelte Abhandlungen, Band 10, Seite 564.

Bei den mitgeteilten Labor.-Versuchen sind die 1:2-Katoren aussergewöhnlich schlecht und deshalb unterlegen. Die 1:1-Katoren dagegen ergaben keine absolut bessere Leistung, als wir sie mit 1:2-Katoren normal auch erreichen. Die Ergebnisse sind daher nicht beweiskräftig.

3.) Die in dem Bericht aufgestellte, entscheidende Behauptung lautet: „Würde die Katorfabrik zur Erzeugung kieselgurärmerer Katoren übergehen, z.B. zu 1:1, so würde dies den Synthesebetrieben ermöglichen, ihre Erzeugung um 40 - 60% zu steigern.“

Diese Behauptung wurde nur überlegungs-mässig begründet, nicht aber auch durch den experimentellen Beweis aus genau entsprechenden Versuchen.

Derartige Labor.-Versuche haben wir inzwischen ausgeführt, nämlich mit gleichem Kontaktvolumen und steigender Gasbelastung. In allen Fällen waren die 1:1-Katoren deutlich schlechter, besonders hinsichtlich der Verflüssigung (grössere Methanbildung).

4.) Die neuen magnesiumhaltigen Katalysatoren haben im Betrieb bereits das geleistet, was die 1:1-Katoren im theoretisch günstigsten Falle leisten könnten, praktisch aber nicht erreicht haben.

Diese thoriumarmen Magnesium-Katoren können sofort mit voller Leistung der Katorfabriken hergestellt werden, die 1:1-Katoren würden wegen ihres 4 - 8 mal grösseren Thorium-Umlaufes zunächst den Bau neuer Thoriumfabriken erfordern.

5.) Die Forderung nach kieselgurarmen 1:1-Katoren kann als nicht ausreichend begründet, wenig aussichtsreich und als überholt bezeichnet werden.

gez. Roelen

RUHRBENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
Oberhausen-Holten

3447  
Oberh.-Holten, den 4. Mai 1938.  
Abt. EVA Roe/Hän.

520

008778

Herrn Prof. Martin.

Beiliegend überreichen wir einen Bericht über das  
günstigste Kobalt-Kieselgurverhältnis, mit Stellungnahme zu  
dem Bericht vom 9.3.38 von Herrn Dr. K e i b e l.

Ddr.:

Brabag,	Hg.
Viktor,	W.
Rheinpreussen,	A.
Ruhrbenzin,	Pf.
Essener-Benzin,	Gr.
Hoesch-Benzin,	Asb.
Krupp-Benzin,	Schu.
Schaffgotsch,	Ne.
Wintershall,	

*Roe*

521

Über das günstigste Kobalt-Kieselgur-Verhältnis.

(Zu dem Bericht von Külbel, vom 9.3.38.)

A.

003759

Über den Einfluß des Kobalt-Kieselgur-Verhältnisses wurden schon gleich bei Inbetriebnahme der Katorversuchsanlage in Holten zahlreiche Versuche gemacht. Diese ergaben eine Überlegenheit des Verhältnisses 1 : 2 gegenüber 1 : 1, sodaß bereits im März 1935 mit der halbtechnischen Herstellung von 1 : 2 - Katoren begonnen wurde. Seit dieser Zeit ist die Hauptmenge der Kator-Erzeugung mit diesem Co-Kgr-Verhältnis hergestellt worden.

Bei unseren Labor-Versuchen haben wir seit vielen Jahren um vergleichbare Werte zu erhalten die als günstig erkannte Beziehung 1 Liter Gas/Std. über 1 g Kobalt aufrecht erhalten. Unter Hinweis auf den Rauxeler Versuchsofen ist nun unter starrer Auslegung der genannten Proportion immer wieder behauptet worden, man könne eine höhere Gasbelastung bzw. bessere Raum-Zeit-Ausbeute statt durch Vermehrung der gesamten Katalysatormasse auch durch Vermehrung der Kobaltmenge innerhalb der Katormasse (höhere Kobaltdichte) erzielen.

Hierzu haben wir im vorigen Jahre bereits mit Bericht vom 25. August 1937 ausführlich Stellung genommen. Ein Abdruck dieses Berichtes liegt als Anlage bei. Das Ergebnis jener Untersuchungen war erneut die Bestätigung des Verhältnisses von 1 Co : 2 Kgr als zweckmäßig.

Mit Bericht vom 9.3.38 hat Külbel die oben genannte Behauptung erneut aufgestellt und begründet. Hierzu nehmen wir mit Nachfolgendem Stellung.

B.

- 1.) Auf Seite 2 des Berichtes heißt es, seinerzeit sei von Fischer eine Kieselgurmenge von 100 %/Co als optimal erkannt worden, und nach den Versuchsergebnissen des KWI stehe fest, daß durch Erhöhung der Kieselgurmenge über das Verhältnis 1 : 1 hinaus sich eine Verbesserung der Kontakte nicht erzielen lasse.

Diese Behauptungen sind falsch und bei sorgfältigem Literaturstudium nicht haltbar.

Diejenige Veröffentlichung des KWI, welche sich eingehender mit dem Kobalt-Kieselgur-Kontakt beschäftigt (Ges. Abh., Bd. 10, S. 564, beschreibt Versuche mit folgenden Mengenverhältnissen:

Co	1	1	1	1
Kgr	0,2	0,5	1	1,5

Es wurde gefunden, daß eine Verringerung der Kieselgurmenge auf weniger als 1 : 1 ein schnelleres Nachlassen zur Folge hat, während die besten Ergebnisse mit der kieselgurreichsten Mischung 1 : 1,5 erzielt wurden, nämlich 71 % Verflüssigung und gute Haltbarkeit während lang ausgedehnter Betriebsperioden. (Ein Abdruck dieses Teiles der genannten Arbeit liegt bei.)

Die geschilderten Ergebnisse stimmen vollkommen mit unseren eigenen überein. Das Verhältnis 1 : 2 wurde lediglich deswegen damals noch nicht als günstig erkannt, weil es noch nicht mit in die Untersuchungen einbezogen worden war.

- 2.) Auf den Seiten 3 - 5 des Berichtes wird ausgeführt, daß sich die Wahl der Katalysatorzusammensetzung vor allem nach der besten Ausnutzung des Ofenraumes und der eingesetzten Gasmenge richten müsse. Demgegenüber mache die RCH nur nebensächliche Vorteile für den von ihr gewählten höheren Kieselgurgehalt geltend, nämlich

- a) bessere relative Ausnutzung des Kobalts,
- b) Hintanhaltung der Paraffinlähmung,
- c) geringere Wiederaufarbeitungskosten je Ofenfüllung

Diese Ansicht des Verfassers über die angeblichen Beweggründe der RCH zur Herstellung kieselgurreicher Mischungen ist unverständlich und nicht richtig.

Bereits im KWI wurde von Anfang an als Richtlinie für die Entwicklung der Katalysatoren die beste Ausnutzung von Ofenraum und Gasmenge angesehen, allgemein bekannt unter der Kurzbezeichnung: Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute. Daran hat sich auch nach der Übernahme durch die RCH nichts geändert. Selbstverständlich wurden auch unsere hierhergehörigen Labor.-Versuche unter diesem Gesichtspunkt ausgeführt. Dies geht klar und deutlich z.B. aus unseren früheren Berichten hervor, mit welchen wir zur Frage der Co-Dichte Stellung genommen haben und welche in der Anlage beigelegt sind (Ber.v. 20.3.37, S. 1 u. 2; Ber.v. 24.8.37, S. 1).

Die genannten 3, unter a) - c) oben aufgeführten Sachverhalte (Kölbel-Ber. S. 3) sind allerdings wiederholt von uns zur näheren Erläuterung der Verhältnisse geschildert, aber nicht als entscheidende Gründe für die Wahl der Kator.-Zusammensetzung bezeichnet worden, was vielleicht mißverstanden wurde. Die Kator.-Zusammensetzung ist niemals anders als nach der experimentell oder betrieblich festgestellten besseren oder schlechteren Raum-Zeit-Ausbeute festgesetzt worden, es sei denn, daß bei gleicher Ausbeute wirtschaftliche oder andere Vorteile den Ausschlag gaben.

Unsere Äußerungen über den günstigen Einfluß der Verdünnung des Kobalts mittels Kieselgur auf die Aktivität und Paraffinlähmung fußen auf umfangreichen experimentellen Erfahrungen. Hierzu stehen in völligem Widerspruch die rein überlegungsmäßigen Entgegenhaltungen des Kölbel-Berichtes (S. 3/4, zu 1 u. 2). Dem Verfasser erscheint eine weitere Vergrößerung der inneren Oberfläche über das Verhältnis 1 : 1 hinaus überflüssig, weil diese bereits von einer so hohen Größenordnung sei. Die praktische Erfahrung in Labor. und Betrieb dagegen

524 003732

hat immer wieder bestätigt, daß Verringerung der Kieselgurmenge vermehrte Methanbildung und verkürzte Lebensdauer zur Folge hat und umgekehrt, in Übereinstimmung mit den oben angezogenen Ergebnissen von Fischer und Koch. In folgerichtiger Weiterführung dieser Erkenntnisse haben wir dementsprechend heute bereits erfolgreiche Versuche mit Kieselgurmengen bis zu 2000 % / Co im Gange!

Auch die rein Überlegungsmäßigen Entgegenhaltungen zur Paraffinlähmung, wonach die relative Paraffinsättigung des Korbals immer gleich und unabhängig von der Kieselgurmenge sei, steht im Widerspruch zur experimentellen Erfahrung. Ausführliche Einzelheiten hierzu enthält unser beigefügter Bericht vom 24.8.37.

- 3.) Wir bezeichnen im Folgenden solche Co-Katoren als normal, deren Verhalten im Wesentlichen demjenigen der heutigen Co-Fabrik-Katoren aus der Kator-Fabrik gleichkommt.

Auf den Seiten 7 u. 10 des Kölbel-Berichtes werden die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen mitgeteilt, welche beide eine Überlegenheit der kieselgurärmeren Katoren erkennen lassen. Wir haben beide Reihen auch experimentell nachgeprüft unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen, jedoch mit unseren Katoren, bzw. mit solchen aus der Katorfabrik.

Der Vergleich ergibt, daß das Verhalten der von Kölbel hergestellten und benutzten Katoren als nicht normal im oben erläuterten Sinne bezeichnet werden muß. Bei beiden Versuchsreihen sind die kieselgurreichen Katoren ungewöhnlich schlecht. Nur daher rührt ihre Unterlegenheit.

Ganz besonders deutlich ist dies bei dem Versuch mit 2 g Co. Der 1 : 2 - Kator von Kölbel beginnt schon gleich mit nicht mehr als 50 % Kontraktion, während unter gleichen Bedingungen ein Durchschnitt-Kator der Katorfabrik mit 1 : 2 bei über 70 % anfängt (siehe Tafel Nr. 525).

Es ist auch nicht so, als ob aus den vorgelegten Versuchsergebnissen höhere Absolut-Werte bei den 1:1-Katoren, sei es an Ausbeute oder an Lebensdauer, zu entnehmen seien. Im Gegenteil, unsere üblichen 1:2-Katoren, sowohl aus dem Labor als auch aus der Katorfabrik ergaben gleich gute oder bessere Ergebnisse unter gleichen Bedingungen (siehe z.B. Tafel Nr. 523). Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß wir mit einem schlechteren Gas arbeiten (17 - 18 % Inerte, gegen 15 %). (Siehe besonders auch die beiliegende Tafel Nr. 526 !)

Vergleichsversuche mit einem Kator der Katorfabrik sind zwar im Text erwähnt (S. 9). Zahlenangaben darüber fehlen. Von diesem Kator wird behauptet, er sei noch etwas schlechter gewesen als die selbst hergestellten 1:2-Labor-Katoren. Das stimmt nicht mit unserem Befund überein. Hierzu legen wir einen Abdruck der Karte mit dem Ergebnis der üblichen Prüfung bei ( KZ 241a; nach 238 St. bei 185° noch 114 g/obm, gegenüber 98,9 g/obm nach 180 St. bei K8., S. 10).

Andere Versuchsergebnisse als von den beiden genannten Reihen werden nicht mitgeteilt. Diese beiden Versuchsreihen wurden nach unserer Meinung entweder nicht mit normalen Katoren oder nicht bei normaler Arbeitsweise durchgeführt. Unsere Katoren gaben regelmäßig andere Ergebnisse in dem Sinne, daß die 1:2-Katoren immer besser sind als die 1:1-Katoren, und daß unsere 1:2-Katoren durchweg absolut gleich hohe oder höhere Ausbeuten liefern als die besten von Kölbl beschriebenen 1:1-Katoren.

Wir können die vorgelegten Versuchsergebnisse nicht als beweiskräftig anerkennen.

4.) Auf Seite 12 des Kölbl.-Berichtes werden Messungen des Raumbedarfs von Co-Katoren in Abhängigkeit vom Kieselgurgehalt mitgeteilt. Auch diese Angaben haben wir experimentell sorgfältig nachgeprüft.

Es ist bekannt, daß derartige Messungen je nach der Ausführung

des Schüttelns oder Rüttelns starken Schwankungen unterliegen können. Die in Zahlentafel 514 verzeichneten Werte sind daher Mittelwerte von drei verschiedenen Beobachtern. Zahlentafel 527 enthält die daraus errechneten Schüttvolumina und Co-Dichten verschiedener Katoren im Vergleich zu den Angaben des Kgl.-Berichtes, S. 12.

Gute Übereinstimmung besteht hinsichtlich des 1:2-Fabrikators. Bei den anderen Katorarten jedoch sind die Abweichungen erheblich. Die Co-Dichten der Labor-Katoren sowie des 1:1-Fabrikators werden von Kölbl ungewöhnlich hoch angegeben, und dementsprechend ebenso der Unterschied im Raumbedarf von 1:1- und 1:2-Fabrikatoren.

Dieser Unterschied im Raumbedarf jedoch bildet die zahlenmäßige Unterlage für die auf Seite 12 des Berichtes aufgestellte entscheidende Behauptung von der Überlegenheit der 1:1-Katoren. Berücksichtigt werden können hierbei natürlich nur technisch hergestellte Katoren.

Aus unserer Aufstellung (Nr. 527) geht hervor, daß wir den Unterschied im Raumbedarf von 1:1- und 1:2-Fabrikatoren nicht in der von Kölbl angegebenen Höhe bestätigen konnten (Raumbedarf von 1:2 in % desjenigen von 1:1 : 135 gegen 158). Außerdem geht aus der Aufstellung hervor, daß dieser Unterschied im Raumbedarf stark abhängig ist von der Art der Formgebung, also keineswegs allein vom Co/Kgr-Verhältnis abhängig und keineswegs nahezu unveränderlich ist.

5.)

Die entscheidende Behauptung, welche auf den Seiten 12 - 14 des Berichtes aufgestellt wird, lautet:

"Würde die Katorfabrik zur Erzeugung kieselgurtragerer Katoren übergehen, z. B. zu 1:1, so würde dies den Synthesbetrieben ermöglichen, ihre Erzeugung bei gleichem vorhandenem Ofenraum um 60 % zu steigern."

Rechnet man jedoch mit den auf Seite 12 des Berichtes in der Beweisführung für obige Behauptung zunächst gebrauchten Zahlen, so

kommt man zu einem noch günstigeren Ergebnis. Einem Raumbedarf von nur 51 - 54 % würde nämlich eine Leistungsteigerung von 80 - 90 % entsprechen, eine Zahl, welche der Verfasser jedoch nicht eingesetzt hat.

Zum leichteren Verständnis dieser Verhältnisse möge die beige-fügte schematische Übersicht, Tafel Nr. 530, dienen.

Erstaunlich ist nun, daß der Verfasser die oben ausgesprochene weitreichende Behauptung nur überlegungsmäßig begründet, dagegen nicht auch den experimentellen Beweis dafür versucht hat! Wir haben derartige Versuche ausgeführt.

Die von Kölbel durchgeführten Versuche, sowie unsere zugehörigen Vergleichsversuche sind nämlich nicht mit gleichem Kontakt-Volumen angestellt, sondern mit einer auf Kobalt bezogenen Gasbelastung bei wechselndem Kontakt-Volumen. Tafel 522a zeigt zunächst das Verhalten eines 1:1-Kators gegenüber dem gleichen Volumen eines 1:2-Kators bei der normalen Gasbelastung der Labor-Versuche (27 cm Schichtlänge, 4 Liter Gas/St.). Mit der Kontraktion lagen beide Katoren bis zu 400 Betr.-St. ungefähr gleich. Dann zeigte sich der für 1:1-Katoren charakteristische Abfall. Bereits bei der normalen Gasbelastung jedoch ergab der 1:1-Kator bei gleicher Kontr. weniger flüssige Produkte, und zwar wie bekannt infolge seiner größeren Neigung zur Methanbildung.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit der höheren Gasbelastung von 6 Liter/St. und Rohr durchgeführt. Hierbei zeigte sich das Mißverhältnis zwischen Kontraktion und flüssigen Produkten bei dem 1:1-Kator noch deutlicher (Tafel 524).

Nach der Behauptung von Kölbel sollen jedoch die 1:1-Katoren darüber hinaus noch weiter erfolgreich belastet werden können, statt proportional dem Co-Gehalt! Auch dies haben wir experimentell versucht. Das Ergebnis ist aus Tafel 528 zu ersehen und für den

1:1-Kator noch ungünstiger als alles bisher geschilderte. Steigende Gasbelastung führt bei 1:1-Katoren zu immer stärkerer Methanbildung. Will man mehr flüssige Produkte erhalten, so muß man das Kobalt verdünnen, z.B. durch Kieselgur.

Zum Beweise dessen brauchen wir uns nicht auf unsere Labor-Versuche zu beschränken. Die Brabag berichtete z.B. ebenfalls über abnorm hohe Methanbildung mit einem im Betrieb gefahrenen 1:1-Kator (Erfahrungsaustausch-Bericht vom 6.4., Seite 6).

Alle diese Erfahrungen stimmen darin überein, daß es nicht möglich ist, die hohe Co-Dichte der 1:1-Katoren durch entsprechend hohe Gasbelastung auszunutzen. In Wirklichkeit ist denn auch etwas derartiges praktisch noch niemals mit Erfolg ausgeführt worden.

Auch die Betriebserfahrungen mit 1:1-Katoren stimmen damit überein. In Zahlentafel 529 haben wir die Daten der Öfen Nr. 85 und 88 von Werk Schwarzheide laut Betriebsberichten aufgezeichnet. Man sieht, daß der 1:2-Kator deutlich überlegen war und daß die absolute Kobaltmenge für die Gasbelastung nicht allein maßgebend ist.

Wir glauben allen Grund zu haben zu der Ansicht, daß die eingangs dieses Abschnittes wiedergegebene Behauptung von Kälbel durchaus falsch ist.

6.) Mit unseren zahlreichen, oben angeführten Labor.-Vergleichsversuchen konnten wir bei der rein chemischen Prüfung der katalytischen Wirksamkeit eine bessere Leistung der 1 : 1 - Katoeren nicht feststellen. Nun haben diese aber ein härteres Korn als die 1 : 2 - Katoeren und lassen sich infolgedessen besser formen. Es ist möglich, daß aus dieser physikalischen Überlegenheit heraus im Betrieb mit 1 : 1 - Füllungen gute Ergebnisse erzielt werden.

Angenommen aus diesem oder aus einem andern Grunde würden die 1 : 1 - Katoeren im Betrieb wirklich die vorausgesagte Mehrleistung bringen, welches würde dann die tatsächliche, zahlenmäßige Erhöhung der Produktion gegenüber dem heutigen Stand sein? Hierzu äußert sich der Bericht nur unklar.

Nehmen wir eine vorhandene Anlage mit einem bestimmten Ofenraum an. Da ein Einbeziehen der Lebensdauer in die Erörterung schlecht möglich ist, so muß sich der Vergleich auf den Gasdurchsatz beschränken. Heute beträgt der Durchsatz bei normalen Co-Th-Katoeren mit 200 % Kgr rund 1000 - 1500 cbm/Std. u. Ofen, mit 100 % Kgr ebenfalls rund 1000 - 1500 cbm/Std. u. Ofen.

Die mit 1 : 1 - Füllungen zu erwartenden Gasdurchsätze schätzen wir, unter Bezugnahme auf die Angaben des Kälbel-Berichtes, je nach der angewandten Rechnungsgrundlage folgendermaßen:

- |    |  |               |   |
|----|--|---------------|---|
| a) | bezogen auf die Co-Menge, 1 Lit./1 g Co u. Std.  | 1250 cbm/Std. |   |
| b) | " " das Mehr an Kobalt im Ofen und auf den jetzigen Minimaldurchsatz, 1250 kg Co gegenüber 850 kg Co mit 1000 cbm/Std. | 1470          | " |
| c) | " " die jetzige Minimalbelastung, + 50 %   | 1500          | " |
| d) | " " die jetzige Maximalbelastung von z.B. 1300 cbm/Std., + 50 %  | 1950          | " |

Im theoretisch günstigsten Falle würden also die Öfen mit 1950 cbm/Std. belastet werden können. Daß dies lediglich durch Übergang zu 1:1-Katoren erreicht werden könne ist aber nach dem heutigen Stand nicht abzusehen.

Die ROH besteht garnicht darauf, daß starr an der einmal angewandten Katorzusammensetzung festgehalten wird. Sie sieht aber den Fortschritt weniger in der Rückkehr zu alten Vorschriften als darin, neue Beobachtungen beizubringen und auszunutzen. Sie hat jetzt durch Einführen von Magnesium in den Kator unter gleichzeitiger Herabsetzung des Thoriumgehaltes mit der Herstellung wirksamerer Katoren begonnen. Dadurch ist den Synthesetrieben bereits die praktische Verwirklichung der oben genannten theoretischen Höchstbelastungen größenordnungsmässig (mit 1800 cbm/Std.) möglich geworden.

Selbst wenn derartige Durchsätze mit 1:1 Katoren ( nur Th.) jemals erreicht werden sollten, so würde ihre allgemeine Herstellung gegenüber den neuen Mg-Katoren doch nicht in Frage kommen, falls nicht noch andere außergewöhnliche, neue Vorteile hinzu kämen. Die 1:1-Katoren würden nämlich einen 4 bis 8 mal größeren Thoriumumlauf verursachen. Dies würde nicht nur eine erhebliche Verteuerung bringen, sondern auch von den Katorfabriken mit den bestehenden Anlagen garnicht bewältigt werden können. Es müßten große und kostspielige Thoriumfabriken neu errichtet werden. Schon aus diesem Grunde würde die allgemeine Einführung der alten 1:1-Katoren zunächst auf gewisse praktische Schwierigkeiten stoßen, während die neuen Mg-Katoren mit den vorhandenen Betriebsmitteln in voller Kapazität hergestellt werden können.

Im übrigen zeigen auch die mit den Mg-Katoren betriebsmässig erreichten hohen Gasbelastungen erneut und besonders deutlich, daß für den Gasdurchsatz die absolute Kobaltmenge garnicht allein maßgebend ist.

Wir glauben daher den Vorschlag, wieder die alten 1:1-Katoren herzustellen, nach dem heutigen Stand als überholt bezeichnen zu können.

o.

003756

Bei der Beurteilung unserer früheren und jetzigen Stellungnahme zur Frage der Kator-Zusammensetzung muß man berücksichtigen, daß es sich nicht um Labor-Versuche für eine unabhängige wissenschaftliche Aufklärung handelt, sondern um eine verantwortliche Beratung der Katorfabrik. Entscheidend ist, welche Folgen eine Maßnahme bei den derzeitigen der Katorfabrik zur Verfügung stehenden Betriebsmitteln haben kann.

Wir wollen keineswegs behaupten, daß das Kobalt-Kieselgur-Verhältnis von 1:2 das endgültig günstigste sei. Wir sind aber auch nicht der Meinung, daß einige wenige Labor.-Versuche, wie sie von Külbel vorgelegt wurden und deren Beweiskraft zudem nicht unbestritten ist, genügen zur Begründung so endgültiger und kategorischer Feststellungen, wie sie in dem Bericht enthalten sind.

Der Inhalt des vorliegenden Berichtes gibt uns keine Veranlassung, der Katorfabrik die Einführung eines anderen Kobalt-Kieselgurverhältnisses zu empfehlen.

gez. Roelen

gez. Heckel

Tafel 2.  
Einfluß der Thoriummenge.

Kontakt	Temperatur °C	Betriebs- stunden	% Kontrakt	cm/cbm Mischgas			° des angew.	CO-Verbrauch (für Bildung von K.W.St)	
				Öl	Benzin	Öl + Benzin		% flüssig	% gasförmig
Co + 12% ThO <sub>2</sub>	185	64	55	69,5	33	102,5	71	67	33
	190	90	65	85,5	42	127,5	85	70	30
	195	570	62,5	77	53	130			
Co + 18% ThO <sub>2</sub>	185	64	58,5	80	35,5	115,5	75	72	28
	190	90	68	92	45,5	137,5	89	72	28
	195	570	63	80,5	58	138,5			
Co + 24% ThO <sub>2</sub>	185	64	18	7,5	9,5	17			
	190	90	22,5	13,5	12	25,5			
	195	570	16,5	10	13,5	23,5			
Co + 48% ThO <sub>2</sub>	185	64	0,0	0	0	0			
	190	90	0,0	0	0	0			

Einfluß der Kieselgurmenge.

Das Verhältnis von Kobalt zu Kieselgur war in den bisherigen Versuchen wie 1:1 gewählt worden, so daß in das Kontaktrohr 4 g Grundmetall auf 4 g gereinigte Kieselgur eingefüllt wurden. In einer neuen Versuchsreihe variierten wir die Menge Trägersubstanz bei gleichbleibender Kobaltmenge, und zwar betrug das Verhältnis Metall zu Kieselgur 5:1, 2:1 und 2:3. Daneben wurde zum Vergleich ein Kontakt mit gleichen Mengen Metall und Träger untersucht. Wie die in Tafel 3 gegebene Übersicht erkennen läßt, bewirkt eine Verminderung der Trägermenge auf 1/5 eine deutliche Herabsetzung der Aktivität, während die Unterschiede im übrigen nicht sehr ausgeprägt sind. Wenn man nicht allein die einmal erzielten Höchstaussbeuten, sondern auch die Haltbarkeit der Kontakte während lang ausgedehnter Betriebsperioden ins Auge faßt, wird man die Kontakte mit einem Metall-Träger-Verhältnis 1:1 und 2:3 als ziemlich gleichwertig bezeichnen können, dagegen aus der Verringerung der Kieselgurmenge auf die Hälfte das schnellere Nachlassen des Kontaktes Nr. 2 erklären können.

Beachtung verdient die mit dem Kontakt 4 g Kobalt und 0,72 g Thoriumoxyd auf 6 g Kieselgur erzielte Menge von 153 cm flüssigen Produkten je cbm, womit 71 % der bei vollständigem Kohlenoxydverbrauch erzielbaren Ausbeute erreicht worden sind.

Eine Voraussetzung für diese neuerliche Steigerung der Ausbeute war die Senkung der Reaktionstemperatur um annähernd 15° unter die bisher übliche von 200—205°, wodurch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe auf ein Minimum zurückgedrängt wurde. Die Verschiebung in der Richtung niedrigsiedende → höher-

Tafel 3.

Einfluß der Kieselgurmenge.

Kontakt: Co + 18% ThO<sub>2</sub> (mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällt).

Nr.	Metall zu Kieselgur	Betriebs- temperatur °C	Betriebs- stunden	Kontr. %	cm/cbm Mischgas			° des angew.	CO-Verbrauch für Bildung von K.W.St.	
					Öl	Benzin	Öl + Benzin		% flüssig	% gas- förmig
1	5:1	180	88	41,5	56	23,5	79,5	60	62	38
		190	214	51,5	59,5	39,5	99			
		200	455	50,5	47,5	45,5	93	67	65	35
		200	904	32	21	29	50			
2	2:1	180	46	61	86	32	118	83	66	34
		190	214	69	91,5	47	138,5			
		200	455	64,5	66	55	121	89	63	37
		200	904	50,5	43	48	89			
3	1:1	180	46	53,5	63,5	27,5	91	73	58	42
		190	214	68,5	97	47	144			
		200	455	66	57,5	61	118,5	89	63	38
		200	904	53	52	51,5	103,5			
4	2:3	180	46	54,5	79,5	34	113,5	75	70	30
		190	214	68,5	100	53	163			
		200	455	65,5	67	59	126	89	66	34
		200	904	53,5	53	46,5	99,5			

siedende Produkte ist an dem starken Anwachsen der sich freiwillig abscheidenden Ölfraktion zu erkennen. Das Verhältnis Benzin zu Öl erreicht bei diesen Versuchen den Wert 1:2 gegenüber früher 2:1 bis höchstens 1:1. Diese Beobachtung beweist von neuem die schon eingangs gemachte Feststellung, daß innerhalb des Aktivitätsbereiches der Kontakte die vorwiegende Bildung höher-siedender Kohlenwasserstoffe notwendig an die größtmögliche Senkung der Betriebstemperatur gebunden ist.

10324

# Vergleichsversuch mit Co-Ta-Kontak zu dem Bericht von Dr. Köhler.

2 g Co · 4 g Hgr ; 4 l gereinigtes Sy-Gas / h.

60 % Kontraktion



Normales Fertigrohr  
der Katalfabrik  
vom 12. 7. 25  
im Mittel: 17,5 % Kontraktion  
CO/H<sub>2</sub> = 1:1,49

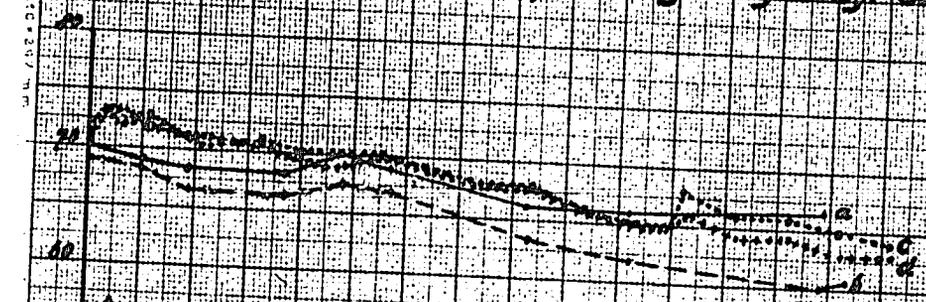
Bericht Köhler,  
S. 7, Teil I, H.  
15 % Kontraktion,  
CO/H<sub>2</sub> = 1:1,49

125260  
Gr  
C.3  
C.2  
Nr. 525  
28.4.38  
Köhler

Vergleichsversuche mit Co-Th-Katzen zu dem Bericht von Dr. Kälbel

19 Co; 4 l. gereinigter Sy-Sauer / h.

A 4 210 234 7 11



% Konversion

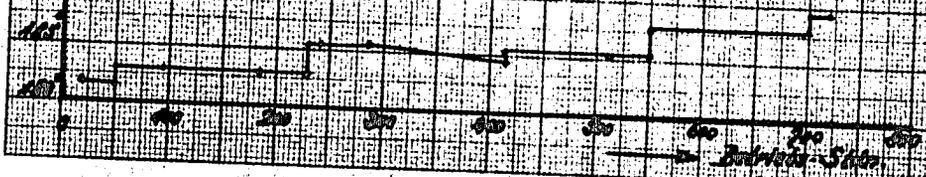
a: Bericht Kälbel, S. 10, 100 % Kgr. - 15 % Inerte  
 b: " " " S. 10, 200 " " - 15 " "

c: RCH-Labor, Labor-Kontakt, 200 % Kgr.

d: " " " Mittelwerte aus 2 Labor-Katzen und 2 Festkörpern der Katalysatorfabrik, alles 200 % Kgr.

in Mittel 17,5 % Inerte.

Temperatur



200 min  
 = Betriebs-Stufe

RCH

103770

M. 213

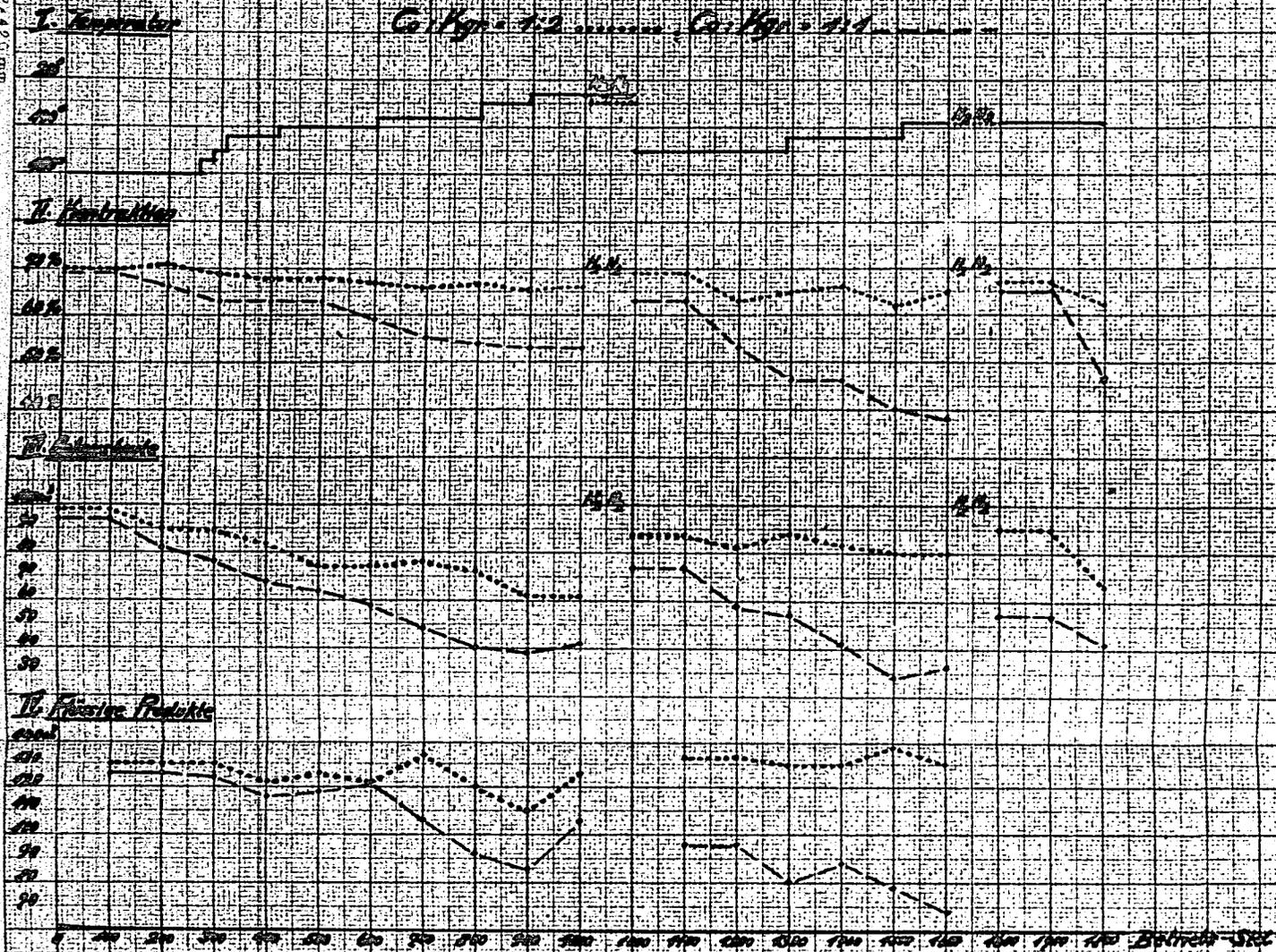
29.1.32  
 Kälbel

# Einfluss des Kieselgehalts des Abgases bei verschiedener Fahrweise.

## Betriebsweise nach Co:Kgr = 1:1

Mittel aus je 2 Versuchen. Normale Reduktion, 4.2.500/25 Co.

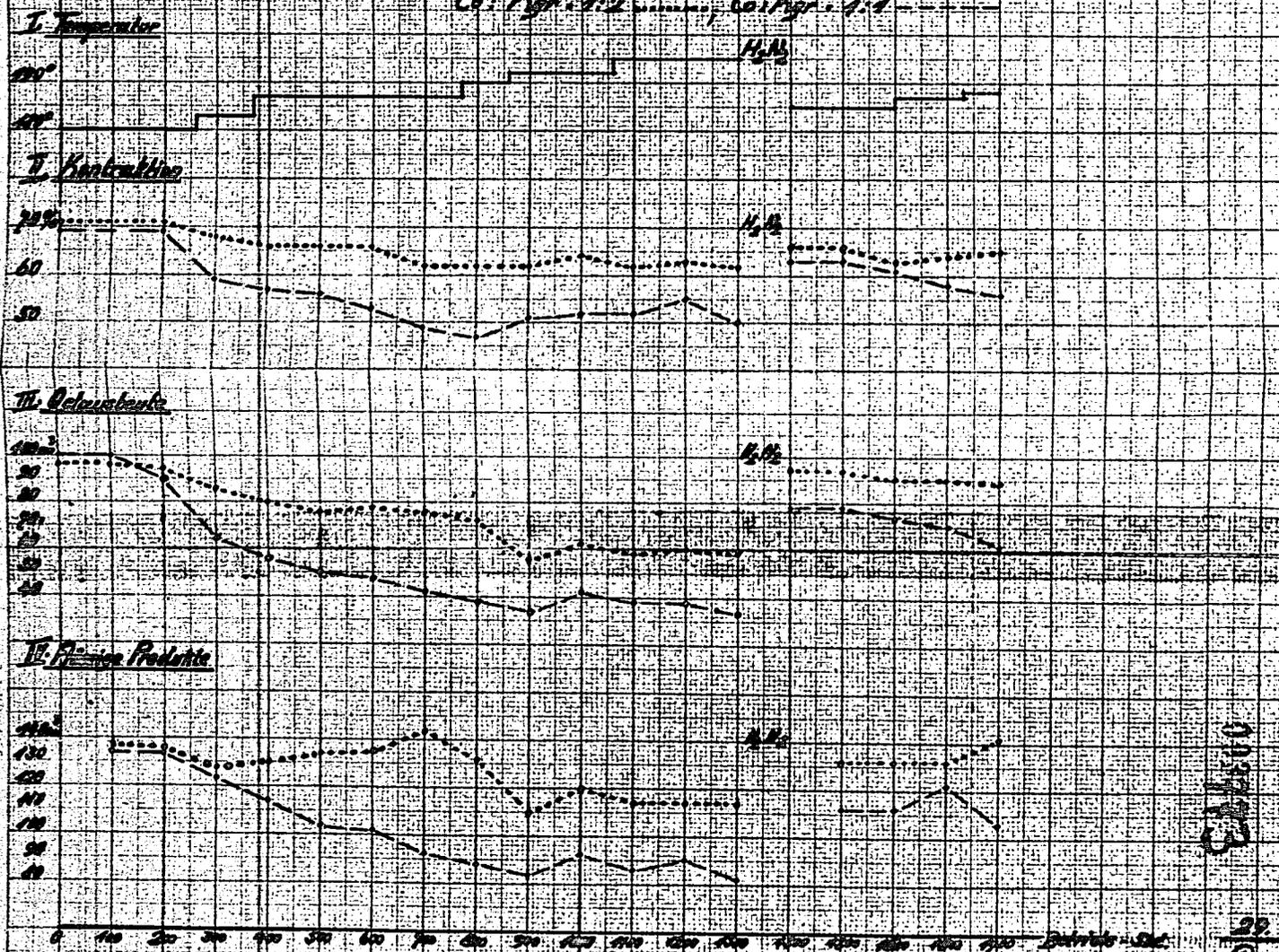
Co:Kgr = 1:2 ..... Co:Kgr = 1:1



## Betriebsweise nach Co:Kgr = 1:2

Mittel aus je 2 Versuchen. Normale Reduktion, 4.2.500/25 Co.

Co:Kgr = 1:2 ..... Co:Kgr = 1:1



537

537

537

537

1.5.26

29. 4. 38  
Roh NWA

**B.V.A.- F.**

Ofen-Nr.: 11 B

Rohr-Nr.: 4

Datum: 14.10.37

Probennahme: 14.10.37

Eingang: 15.10.37

Auftrag-Nr. 4134

Kenn-Nr. 2415

Kübel-Nr. 105

Fertigkorn vom

Einstellung Nr.

Red. Bez.

Bemerkungen: Kbl. in 10 g.

100 Co 15 Th 100 Kgr.

Ausgangsmaterial: Reg. Karbonat

Produktion vom 12.10.37 Korn: 1-3 mm

Eingefüllt: 4 g Co = 31 cm Schicht

% Metall: % CO<sub>2</sub>

Reduktion: h h

Datum	15.10.	16.10.	17.10.	19.10.	22.10.	23.10.	25.10.	27.10.	28.10.										
Zeit	16 <sup>00</sup>	17 <sup>00</sup>	0 <sup>00</sup>	17 <sup>00</sup>															
Lit. / Std.	4.26	4.20	3.96	4.02	4.02	3.96	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
Temperatur	115/105	105/105	115/114	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105	115/105
Betr. Std.	4	19	36	85	135	159	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203
% Kontr.	73	70	70	67	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
ccm / cbm				112/35			16/49												
„ Benzin																			
„ Öl	-	25/119	7/102	22/108	19/114	12/110	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109	12/109
„ fl. Prod.				143			151												
„ Wasser	-	16/150	12/124	39/109	37/115	20/108	17/112	35/113	16/110										
mm Druck	151	151	751	111	151	151		151	151										
ccm Kont.	71/119	60/121	66/120	67/122	67/123	66/122	62/122	70/122	69/125										
	E.G.	63	11kan	11kas	11kan	11kan	11kan	11kan	11kan										
			19	20c	113	96	22												

74250  
 986

Vergleich der Kobaltdichten von unreduzierten und reduzierten  
Co-Katalysatoren.

	Kontakt 100 Co : 15 ThO <sub>2</sub> : 200 Kgr			Kontakt 100 Co : 15 ThO <sub>2</sub> : 100 Kgr		
	unreduziert	reduziert	% Zunahme	unreduziert	reduziert	% Zunahme
1) Labor-Kontakt						
a) normal	57 g Co/l	66 g Co/l	16	92 g Co/l	118 g Co/l	28
1-3 mm	70 "	77 "	10	—	—	—
b) getrommelt						
2) Katorfabrik 1-3 mm	83 "	87 "	5	95 "	118 "	24
3) Fadenkorn 2,5 mm						
a) m. Flusiersieb zerkleinert	74 "	77 "	4	89 "	114 "	28
" 2,5 " b) m. Schlagwerk zerkleinert	77 "	82 "	6	99 "	127 "	28
" 2,2 " c) "	—	—	—	103 "	127 "	23
" 2,0 " d) "	87 "	92 "	6	100 "	127 "	27

003726  
509

23. 4. 38

Fleisch

Nr. 514

# Vergleich von Schüttvolumen und Co-Dichte in Abhängigkeit von Kieselgur-Gehalt und Formgebung

Alle Angaben beziehen sich auf reduzierte Kaloren.

	Schüttvolumen in cm <sup>3</sup> /g Co				Co-Dichte in g Co/Liter				
	1:2	1:1	1:2 1:1	1:1 1:2	1:2	1:1	1:2 1:1	1:1 1:2	
<b>A. Angaben des Berichtes v. Dr. Köhler:</b>									
1. Labor-Kontakt, 1-2 mm	10.3	5.6	184	94.4	97	119	54	104	
2. Kator-Fabrik	2.5% Kgr. 11.0	11% Kgr. 6.95	158	63	91	145	62.8	159	
<b>B. Eigene Messungen:</b>									
1. Labor-Kontakt, 1-3 mm normal	15.1	8.5	178	56	66	118	56	179	
2. " " 1-3 gebrommelt	13.0	-	-	-	77	-	-	-	
3. Kator-Fabrik, 1-3 mm	11.5	8.5	135	74	87	118	73.7	136	
4. Fadenhorn, 2.5 mm, Passiersieb	13.0	8.8	148	67.5	77	114	67.5	148	
5. " 2.5 " Seidgewerk	13.2	7.9	155	65	82	127	64.5	155	
6. " 2.3 " "	-	7.9	-	-	-	127	-	-	
7. " 2.0 " "	10.9	7.9	138	72.5	92	127	72.5	138	

0.33  
 1.76  
 5.27

A 4 2106230 W M

Vergleichende Darstellung der Raum-Zeit-Umsätze.

539

Nr. 530

Bericht Dr. Kölbl

Bericht RGH-Labor

Betrieb Schwarzheide

539

003777

Erforderliches Kator-Volumen  
bei gleicher Gasverarbeitung,  
nach Bericht Kölbl, S. 12.  
nach Labor-Versuchen:

Bei gleichem Kator-Volumen  
zu erwartende Gasverarbeitung  
nach Bericht Kölbl, S. 12-14,  
nur rechnerisch!

Bei gleichem Kator-Volumen  
beobachtete Gasverarbeitung  
(mittlere Kontraktion bei gleichem Durchsatz)  
nach Labor-Versuchen:

erzielte Gasverarbeitung  
(Kontraktion mal Durchsatz)  
nach Betriebsergebnis:

Labor-Katoren:	Co. Kgr. 1:2 1:1		1:2 1:1		1:2 1:1						
	Kator-Volumen	100	55	100	100	100	100				
Gasmenge (Überföhrung bei gleichem Umsatz)	100	100	100	122	100	89					
							(berrechnet aus der Kontraktion bei gleichem Durchsatz)				
							(nach Tafel Nr. 341) (4-4000 Bohn-Steln)				
Fertigern der Katorfabrik:	Co. Kgr. 1:2 1:1		1:2 1:1		1:2 1:1		Dp. 88, 1:2 1:1 900 85				
Kator-Volumen	100	83	100	100	100	100					
Gasmenge (Zurückführung bei gleichem Umsatz)	100	100	100	160	100	94,4					
		(nur rechnerisch)					(berrechnet aus der Kontraktion und Durchsatz) (6-38 Bohn-Tage) (6-Tafel Nr. 341)				
							(wie oben) (nach Tafel Nr. 340) (1-500 Bohn-Steln)				

Vergleichsversuch zu Bericht Nr. Kallhal

Nr. 5322

Gleiche Kontaktanordnung (20 cm Schicht in Röhren von 10 mm L. d.)  
 beaufschlagt mit 0,8 g  $\text{SiO}_2$  / h. Normale Reduktion.

540  
 003778

Reihe 1: Verhältnis d. Röhren 1:1,20 G: Mg = 1:1, Inhalt 49 g Co

2 " " " 1:2,20 G: Mg = 1:2 " 49 g Co

Reaktionstemperatur gleichbleibend  $1025^\circ$  Inerte: 19,2% in Mittel. G: h = 1000

Reaktionsdauer von je 100 Betriebsstunden

I. Kontaktlinien



II. Reaktionskurve  $\text{NiSi}_2$ -Si



III. Flüssige Produkte  $\text{NiSi}_2$ -Si



20. 1. 34

W. Kallhal

Erhöhte Gasbelastung auf gleiche Kontaktvolumina Nr. 524

Gleiche Kontaktvolumina (2) im Schritt im Reaktor vor 19 mm. W) beschäftigt mit 0,15 m<sup>3</sup> Gas/Std

- 1. Laborkontakt P: 4058 100 G: 25700, 1200 Kgr. auswert. 35% Co. } Normale Reduktion
- 2. Laborkontakt P: 4059 100 G: 45700, 2000 Kgr. auswert. 75% Co. }

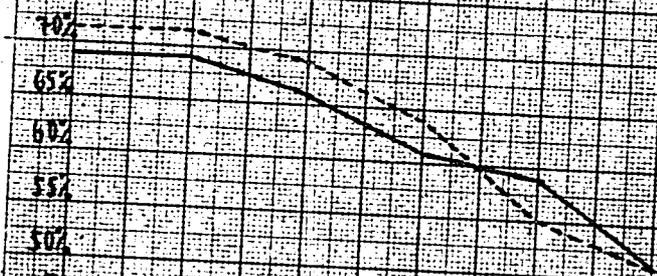
Gasbelastung bez. auf 1 m<sup>3</sup> bet. Co: Kgr. = 1: 125%  
 500 Kgr. = 1: 190%

1:1 — 1:2

Mittelwerte von je 100 Betriebsstd.

50  
3779

I. Kontraktion



II. O<sub>2</sub>ansätze in % m<sup>3</sup> Sy. Gas.



III. Fläzige Produkte in % m<sup>3</sup> Sy. Gas



Betriebsstd.

0 100 200 300 400 500

20.10.58  
 1200

Nr. 528

# Einfluss des Co-Kgr-Verhältnisses auf die Verflüssigung bei hoher Gasbelastung

Kator: Normales Fertighorn der Katorfabrik, 45%  $\text{TiO}_2$

Co-Kgr = 1:1, vom 4.6.30

... = 1:2, vom 21.3.30

542

Temperatur: 185°

Schicht: Je 2.7cm lang,

0.03780

Gasbelastung: Je 2 Liter/Std. und 1g Co -- 125% Treibg.

Reihe:	1	2	3	4
Co-Kgr	1:2		1:1	
g Co	3.85	4.0	5.35	6.4
Lit./Std.	7.7	8.0	10.70	12.8
Mittelwerte aus den 15. bis 130. Betriebsstunden				
% Kohlr.	68	69	56	57
Öl, cm <sup>3</sup> /cbm	83	89	26	28

Ergebnis: Wurde die auf Co bezogene Gasbelastung von normal 1l/kg Co auf 2l/1g Co erhöht, so gaben die kohaltreicheren Katoren der Mischung 1kg vorwiegend Methan und entsprechend weniger flüssige Produkte.

20.3.30

M. A.

# Betriebsgehalt aus Werk Schwarzheide

Oper 85  
 Oper 88  
 Kenn-Nr. 447 A Co 1922 bis Apr 1923 1,1  
 Kenn-Nr. 448 A Co 1923 bis Apr 1924 1,1

003781  
 543

543

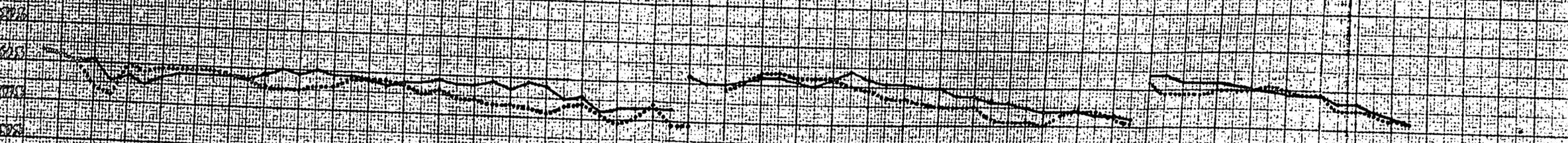
I. Temperaturverlauf



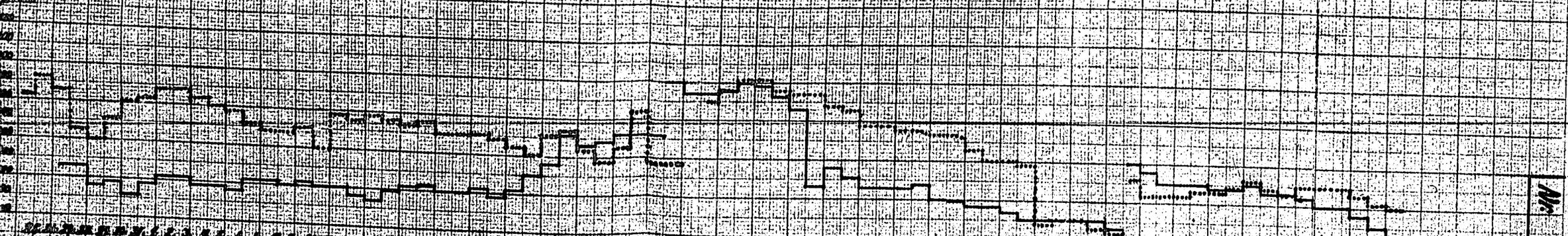
II. Substitutions



III. Verbrauchs



IV. Abschalt-Summen



Jan Feb Mär Apr Mai Juni Juli Aug Sept Okt Nov Dez  
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31

Nr. 529