

3451 - 30/5 01 - 1

SYNTHESIS WITH

COBALT CATALYST

D (32)

Betr.: Olefinsynthese - Dauerversuch über Kobaltkontakt  
im 4 m - Doppelrohrfen Nr. 10.

1. Aufgabe:

Durch einen Wassergaskreislauf-Dauerversuch über 6 Monate sollte gezeigt werden, daß die Verarbeitung von 75.000 Nm<sup>3</sup> Wassergas/Stde. durch Inbetriebhaltung von 63 MD-Syntheseöfen möglich ist, wobei mit Alterwerden des Kontaktes die Belastung reduziert, jedoch der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz möglichst bei rd. 63 % gehalten wird. Es sollte über 6 Monate eine Kontaktleistung von 280.000 Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>-Umsatz/m<sup>3</sup> Kontakt erzielt werden. Die obere Temperaturgrenze war aufgrund der bestehenden Öfen mit max. 25 atü = 225°C, der durchschnittlich zu-fahrende Kreislauf mit 1 + 3 gegeben. Die Fahrweise war aufgrund unserer früheren Versuche so gewählt worden, daß das Benzin aus dem Rücklaufgas mittels einer Druck-Aktivkohleanlage herausgenommen wurde.

2. Versuchsapparatur:

Für diesen Versuch wurde wie früher die gleiche Apparatur, bestehend aus einem 4 m-Doppelrohrfen, Kondensation und A.K.-Anlage verwendet, wie diese in unserem Bericht vom 1.11.1941 auf Seite 2 näher beschrieben wird. Der Ofen besaß 85 Doppelrohre 44 x 24 mm mit einer Länge von 4 m, sodaß das Kontaktvolumen des Ofens 362 Ltr. betrug.

3. Kontakt:

Als 22.Füllung dieses Ofens wurde ein Normal-kobaltmischkontakt, 2 - 3 mm, Röstgur (Buscherhoff), Kenn-Nr. 1070, der Katorfabrik verwendet. Die analytischen Daten dieses Kontaktes waren: Reduktionswert 45 %, Staub 1,4 %, Abrieb 18,2 %, Schüttgewicht 280 g/Ltr. (Ofen) und 284 g/Ltr. (Labor); das Grünkorn enthielt 24 % Co, 1,25 % ThO<sub>2</sub>, 1,84 % MgO und 42,83 % Kgr, das reduzierte Korn 31,8 % Co. Eingefüllt waren 101,3 kg red. Korn mit 32,2 kg Co. Der Kontakt wurde gleichzeitig an das Treibstoffwerk Krupp geliefert.

#### 4. Anfahrt:

Der Ofen wurde am 29.10.1942 mit Restgas KW im geraden Durchgang unter Normaldruck ( $700 \text{ Nm}^3/\text{Großofen,Stde.}$ ) kalt angefahren und in der Temperatur bis auf  $167^\circ\text{C}$  gebracht. Nach 3 Tagen wurde die Temperatur des Ofens unter Restgasdurchgang bis auf  $120^\circ\text{C}$  erniedrigt, der Ofen auf Wassergas im Kreislauf unter einem Gasdruck von 7 atü, bei 25 % der Normalbelastung umgestellt, die Temperatur bis auf  $181^\circ\text{C}$  erhöht, wobei ein  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz von 70 % erreicht wurde. Nach 3 weiteren Tagen wurde die Belastung auf 50 % der Normalbelastung gebracht, die Temperatur auf  $190^\circ\text{C}$  erhöht und so wieder 3 Tage gefahren. Dann wurde der Ofen 3 Tage bei normaler Belastung bei  $198,5^\circ\text{C}$  betrieben und schließlich auf die gewünschte Anfangsbelastung von 1,37 und  $203^\circ\text{C}$  gebracht, wobei der  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz zunächst 65,8 % betrug.

#### 5. Dauerversuch-Verlauf:

Nachdem der Ofen bei der 336. Betriebsstunde seine Anfangsbedingungen erreicht hatte, begann der 6-monatige Dauerversuch bis zur 4670. Betriebsstunde. Die Belastung des Ofens wurde planmäßig von 1,34 im 1. Monat bis auf 1,01 im 6. Monat so gesenkt, daß über 6 Monate eine mittlere Belastung des Ofens nach Volumen von 1,19 ( $1190 \text{ Nm}^3 \text{ Wassergas}/\text{Großofen,Stde.}$ ) erreicht wurde. Obgleich mit jedem Monat die Belastung reduziert wurde, war zur Aufrechterhaltung eines  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatzes von rd. 63 % eine stete Temperaturerhöhung unumgänglich.

In den anlieg. Versuchsberichten A - F sind Einzeldaten dieses Dauerversuches als Monatsmittelwerte und im Versuchsbericht G das Durchschnittsergebnis über 6 Monate festgelegt. Weitere Einzelheiten über den Charakter der Produkte sind in der anlieg. Tabelle Nr. 1 aufgeführt. Im einzelnen soll hier weiter erläutert werden: Mit Alterwerden des Kontaktes geht selbst bei Belastungsminderung unter Steigerung der Temperatur die Umsatzleistung stark zurück, was sich besonders in den Zahlen des effektiven  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatzes in Spalte 6 der Tabelle Nr. 1 äußert; d.h. der  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz, bez. auf den Großofen mit  $10 \text{ m}^3$  Kontakt, fällt von  $775 \text{ Nm}^3/\text{Stde.}$  im 1. Monat  
auf  $515 \text{ Nm}^3/\text{Stde.}$  im 6. Monat,  
um  $260 \text{ Nm}^3/\text{Stde.}$  über 6 Monate = 33,5 %.

Sehr deutlich ist trotz Belastungsminderung, bedingt durch Temperatursteigerung, das Ansteigen der Methanbildung zu erkennen; während im 1. Monat nur 5 % des umgesetzten CO an CH<sub>4</sub> entsteht, werden im letzten Monat rd. 15 % vom umgesetzten CO an CH<sub>4</sub> gebildet. Die gleichzeitig hierzu ansteigende Konvertierungsreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> ist ebenso eine Folge der Temperaturerhöhung. Naturgemäß mußte hierbei die Ausbeute an flüss. Produkten zurückgehen, der Anteil an Gasol im Gesamtprodukt ansteigen und die schwersiedenden Anteile, Weich- u. Hartparaffin, abfallen. Die durch die anzuwendenden hohen Temperaturen bedingte stärkere Hydrierung macht sich nicht nur in einer höheren Vergasung bemerkbar, sondern zeigt sich vor allen Dingen auch im abfallenden Olefingehalt der flüss. PP. Hierzu parallel fiel die Ausbeute an Schmieröl aus der Fraktion 60 - 200°C und die Qualität dieses Schmieröls; so stieg beispielweise die VPH von 1,66 auf 1,92. Die prozentuale n-Öl-Ausbeute vom Gesamtprodukt ging nur schwach zurück, was insbesondere auf das Ansteigen des Benzinanteils vom Gesamtflüssigprodukt zurückzuführen ist; jedoch fiel die Produktion an Schmieröl, über den Anfall an Primärprodukten errechnet, als Maßzahl von 24 auf 12, d.h. auf die Hälfte ab. Das genaue Studium der beilieg. Tabelle Nr. 1 läßt erkennen, daß sich bei kürzerer Lebensdauer des Kontaktes, z.B. 4 Monate, wesentlich bessere Ergebnisse erzielen lassen.

#### 6. Zusammenfassung:

Der von Ende Oktober 1942 bis Ende Juli 1943 (Unterbrechung März - Mai 1943 infolge Fliegerschäden bei den KW-Betrieben) durchgeführte Wassergaskreislauf-Dauerversuch brachte folgendes Durchschnittsergebnis:

Belastung	1,19 nach Vol.
Kreislauf	1 + 2,93
Temperatur °C	213
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz %	63
<u>Ausbeute an flüss. PP.</u>	90,2 g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )
" Gasol	16,1 " " "
<u>Gesamtausbeute</u>	<u>106,3 g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>)</u>
CO+H <sub>2</sub> -Verfl.-Grad	
— incl. Gasol	53,5
<u>Siedelage der flüss. PP.</u>	
Bi - 200°C	55,8 Gew. %
Öl 200 - 320°C	24,5 "
WP 320 - 460°C	15,0 "
HP oberh. 460°C	4,7 "
Ges.-Par. " 320°C	19,7 "
<u>Olefine SPL</u>	
im Bi - 200°C	60,2 Vol. %
" Öl 200 - 320°C	40,6 "
<u>Schmieröl aus 60 - 200°C</u>	
n-Öl-Ausbeute	36,4
V <sub>50</sub>	9,7 °E
VPH	1,78
<u>Kontaktleistung</u>	
	$\frac{1190 \cdot 0,877 \cdot 24 \cdot 180 \cdot 0,63}{10}$
	<u>= 284.000 Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>-Umsatz/m<sup>3</sup> Kontakt</u>

Im übrigen verweise ich auf das mit den Anlagen beigegebene eindeutige Zahlenmaterial dieses Berichtes.

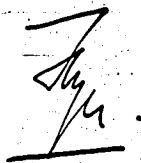
Folgerung:

Im Rahmen dieses Berichtes soll das vorstehende Durchschnittsergebnis des 6-monatigen Dauerversuches den Ergebnissen aus früherer Zeit bei geringerer Belastung des Ofens gegenübergestellt werden. In der anlieg. Zahlentabelle Nr. 2 sind 3 Dauerversuche gegenübergestellt. Über die 10. und 11. Füllung des

Ofens wurde im April 1941 bezw. November 1941 ausführlich berichtet. Über den Einfluß der Belastung auf die Olefinsynthese möchte ich hier nicht weiter eingehen; die in der Tabelle Nr. 2 aufgeführten Zahlen zeigen die Wirkung niederer bezw. höherer Belastung in eindeutiger Weise.

Die Tabelle Nr. 3 zeigt Produktionsziffern der Olefinsynthese bei verschiedener Belastung der Ofen. Als höchste Wassergasleistung wurde  $75.000 \text{ Nm}^3$  Wassergas angenommen. Bei Vorhandensein von 63 MD-Ofen ergibt sich das in Spalte 1 bezw. das im vorstehenden Bericht aufgeführte Durchschnittsergebnis.

Wenn schon mit einer Gaserzeugung von  $75.000 \text{ Nm}^3$  Wassergas/Stde im Dauerbetrieb gerechnet werden kann, so dürfte mit der Inbetriebhaltung von 94 MD-Syntheseöfen (ohne Reserve) ein in jeder Hinsicht befriedigendes Ergebnis später bei der Olefinsynthese zu erreichen sein; denn es darf nur die Qualität der Produkte und mit ihr gegeben die Ausbeute für die Festlegung der Betriebsbedingungen ausschlaggebend sein. Die anfallenden Hartparaffinmengen dürften hierbei von ebensogroßem Interesse sein, wie die stündliche Sygasmenge für die ND-Synthese, die aufzuarbeiten bis zu 90 % (Gesamtumsatz in MD + ND) ohnehin nicht einfach sein wird.



Betr.: Ofen 10, 22. Füllg., Dauerversuch über 6 Monate.

Die Siedeanalysen der flüss. PP. wurden im Betr.-Labor II (Velde) und die Polymerisation des Produktes zu Schmieröl im Hauptlabor durchgeführt (vergl. Bericht Clar vom 24.8.43).

Außerdem wurden dem Hauptlabor für die Planungsversuche (Schmieröl) größere Mengen an flüss. PP. zur Verfügung gestellt.

Das Leuna-Werk erhielt für Oxo-Versuche 3764 kg Ölkondensat mit 1740 kg 200 - 320°C siedend.

Druckversuchsanlage <b>A</b>		Versuchsbericht vom 13.11. - 15.12.1942										
Ofen-Nr. 10		Betriebsstunden 337. - 1038.										
Füllung: 22.		Gasdruck 7 atü										
Co-Gehalt 32,2 kg		Temperatur 16 - 17 atü 203 - 206°C										
Sy-W-Gas 1164 Nm <sup>3</sup> /Tag		Restgas 504 Nm <sup>3</sup> /Tag										
" " " "		" 21,0 Nm <sup>3</sup> /h										
" 48,5 Nm <sup>3</sup> /h		Kreislaufgas 4040 Nm <sup>3</sup>										
" " " "		Kreislauf 1 + 2,46										
Belastung 1,51 Nm <sup>3</sup> /kg,h		1,34 Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol., h										
Analysen:	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N <sub>2</sub> -F	Litergewicht		
Wassergas	5,7	-	0,1	39,8	48,3	0,3	5,8	-	5,85			
Restgas	13,2	0,7	0,1	45,2	24,5	3,0	13,3	1,21	13,21			
Kreislaufgas	11,0	0,5	0,1	43,6	31,4	2,2	11,2	1,15	11,10			
H <sub>2</sub> /CO im Kreislaufgas		0,72										
Gesamt-Inerte (Idealgas)		11,9 %								Kontraktion nach Menge		56,8 %
H <sub>2</sub> :CO im Sygas		1,22								" " N <sub>2</sub>		55,8 %
H <sub>2</sub> :CO im Restgas		0,54								" " CO <sub>2</sub>		- %
Verbrauch von H <sub>2</sub> :CO		1,87								Durchschnittliche Kontraktion		56,3 %
umgesetzt		% CO				% H <sub>2</sub>				% CO + H <sub>2</sub>		
verflüssigt		50,5				77,8				65,6		
Verfl.-Grad A												
" " p. 1 mol. Gasol		55,8										
CH <sub>4</sub> + 1/11 H <sub>2</sub>		5,0		CO <sub>2</sub> 0,2		bezogen auf CO-Umsatz						
<b>Produkte</b>						<b>Gesamtprodukt</b>						
Paraffingas		kg		23,4 %		SB		°C				
Öl-Kondensat		"		51,5 %		- 200 °C		48,6 %				
A.-K. Benzin		"		25,1 %		200 - 320 °C		20,4 %				
Flüssige Prod.		"		100 %		> 320 °C		31,0 %				
Sywasser		kg = 1,64 × flüss. Produkte				Olefine		Vol. %				
						- 200°		61,5; 200-320°		44,5		
<b>Ausbeute</b>												
Flüssige Prod.		89,3 g/Nm <sup>3</sup>		W-gas Sygas 101,2 g/Nm <sup>3</sup>		Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )		g/Nm <sup>3</sup>		Idealgas		
Gasol		12,5		" "		" "		" "		" "		
Gesamt-Produkt		101,8		" "		" "		" "		" "		
Sywasser		" "		" "		" "		" "		" "		
<b>Bemerkungen:</b>												
Durchschnittsergebnis 1. Monat.												

Druckversuchsanlage <b>B.</b>		Versuchsbericht vom 16.12.42 - 15.1.1943									
Ofen-Nr. 10		Betriebsstunden 1039. - 1749.									
Füllung: 22.		Gasdruck 7 afü									
Co-F6-Inhalt 32,2 kg		Temperatur 17 - 18 afü 206 - 209 °C 1.0 206,6 °C									
W-Gas 1079 Nm <sup>3</sup> /Tag		Restgas - Nm <sup>3</sup>									
" " "		" - Nm <sup>3</sup> /h									
" " "		Kreislaufgas 4460 Nm <sup>3</sup>									
" 44,9 Nm <sup>3</sup> /h		Kreislauf 1 + 3,14									
Belastung 1,40 Nm <sup>3</sup> /kg,h		1,24		Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol., h							
Analysen:		CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N <sub>2</sub> -F	Ubergewicht
Wassergas		5,8	—	0,1	39,3	48,4	0,3	6,1	—	5,92	
Restgas		13,1	0,7	0,1	44,6	25,2	3,4	12,9	1,23	12,61	
Kreislufgas		11,3	0,5	0,1	43,3	30,8	2,7	11,3	1,17	11,00	
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> im Kreislufgas		0,71									
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,3 %		Kontraktion nach Menge — %									
H <sub>2</sub> :CO im Sygas 1,23		" " N <sub>2</sub> 53,1 %									
H <sub>2</sub> :CO im Restgas 0,57		" " CO <sub>2</sub> — %									
Verbrauch von H <sub>2</sub> :CO 2,00		Durchschnittliche Kontraktion 53,1 %									
		% CO		% H <sub>2</sub>				% CO + H <sub>2</sub>			
umgesetzt		46,6		75,6				62,6			
verflüssigt											
Verfl.-Grad A											
" " Pinol.Gasol		56,1									
CH <sub>4</sub> 7,1		CO <sub>2</sub> 1,8		bezogen auf CO-Umsatz							
<b>Produkte</b>		<b>Gesamtprodukt</b>									
Paraffingatsch kg 12,5 %		SB °C									
Ol-Kondensat " 54,8 %		— 200 °C 52,2 %									
A.-K. Benzin " 32,7 %		200 — 320 °C 25,6 %									
Flüssige Prod. " 100 %		> 320 °C 22,2 %									
Sywasser kg = 1,70 × flüss. Produkte		Olefine Vol. %									
		— 200° 62,0 200-320° 42,7									
<b>Ausbeute</b>											
Flüssige Prod. 84,8 g/Nm <sup>3</sup>		W-gas 96,6 g/Nm <sup>3</sup>		Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> ) g/Nm <sup>3</sup>						Idealgas g/Nm <sup>3</sup>	
Gasol 12,5		" " 14,3		" " " " " "						" " " "	
Gesamt-Produkt 97,3		" " 110,9		" " " " " "						" " " "	
Sywasser		" " " " " "									
<b>Bemerkungen:</b>											
Durchschnittsergebnis 2. Monat.											

7.



Druckversuchsanlage G.		Versuchsbericht vom 16.1. - 15.2. 1943									
Ofen-Nr. 10		Betriebsstunden 1750. - 2459.									
Füllung: 22.		Gasdruck 7 atü									
Co-Fe-Inhalt 32,2 kg		Temperatur 18 - 19 atü 209 - 211 °C 1.0 210,7 °C									
W-Gas 1050 Nm <sup>3</sup> /Tag		Resgas 466 Nm <sup>3</sup> /Tag									
" " " "		" 19,4 Nm <sup>3</sup> /h									
" 43,8 Nm <sup>3</sup> /h		Kreislaufgas 4270 Nm <sup>3</sup>									
" " " "		Kreislauf 1 + 3,07									
Belastung 1,36 Nm <sup>3</sup> /kg,h		1,21 Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol., h									
Analysen:		CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N <sub>2</sub> -F	Litergewicht
Wassergas Sygas		6,0	—	0,1	39,2	48,0	0,3	6,4	—	6,36	
Restgas		13,8	0,7	0,1	44,5	23,2	3,9	13,8	1,26	13,70	
Kraufgas		11,9	0,5	0,1	43,2	29,3	3,0	12,0	1,20	11,90	
H <sub>2</sub> /CO im Kraufgas		0,58									
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,8 %		Kontraktion nach Menge 55,7 %									
H <sub>2</sub> :CO im Sygas 1,22		" " N <sub>2</sub> 53,6 %									
H <sub>2</sub> :CO im Restgas 0,52		" " CO <sub>2</sub> — %									
Verbraucht von H <sub>2</sub> :CO 1,97		Durchschnittliche Kontraktion 54,7 %									
umgesetzt		% CO <sub>2</sub> 48,5		% H <sub>2</sub> 78,2		% CO + H <sub>2</sub> 64,7					
verflüssigt											
Verfl.-Grad A											
" " P incl. Gasol		55,2									
CH <sub>4</sub> + <del>1,1</del> 7,9		CO <sub>2</sub> 1,4		bezogen auf CO-Umsatz							
<b>Produkte</b>		<b>Gesamtprodukt</b>									
Paraffingasch kg 9,9 %		SB °C									
Ol-Kondensat " 58,3 %		— 200 °C 52,6 %									
A.-K.-Benzin " 31,8 %		200 — 320 °C 26,4 %									
Flüssige Prod. " 100 %		> 320 °C 21,0 %									
Sywasser kg = 1,71 × flüss. Produkte		Olefine Vol. %									
		= 200° 59,5 200-320° 42,0									
<b>Ausbeute</b>											
Flüssige Prod. 86,5 g/Nm <sup>3</sup> W-gas Sygas 99,2 g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> ) g/Nm <sup>3</sup> Idealgas											
Gasol 12,3 " " 14,1 " " " " " "											
Gesamt-Produkt 98,8 " " 113,3 " " " " " "											
Sywasser " " " " " " " " " "											
<b>Bemerkungen:</b>		Durchschnittsergebnis 3. Monat.									

7  
g.



**Druckversuchsanlage E.**      Versuchsbericht vom **18.5. - 19.6.** 1943

Ofen-Nr. **10.**  
 Füllung: **22.**  
 Co-~~g~~-Inhalt **32,2** kg  
 Betriebsstunden **3197. - 3922.**  
 Gasdruck **7** atü  
 Temperatur **20 - 22** atü **214 - 219** °C

~~W~~-W-Gas **981** Nm<sup>3</sup>/Tag  
 " " " " " " " "  
 " " " " " " " "  
 " **40,8** Nm<sup>3</sup>/h  
 Restgas **468** Nm<sup>3</sup>/Tag  
 " **19,5** Nm<sup>3</sup>/h  
 Kreislaufgas **3920** Nm<sup>3</sup>  
 Kreislauf **1 + 3,00**

Belastung **1,27** Nm<sup>3</sup> / kg, h'      **1,13** Nm<sup>3</sup> / Norm.-Vol., h

Analysen:	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N <sub>2</sub> -F	Litorgewicht
Wassergas Syngas	6,1	-	0,1	39,1	48,9	0,3	5,5	-	5,66	
Restgas	13,7	0,8	0,1	42,6	26,1	5,4	11,3	1,24	11,45	
Krallgas	11,8	0,6	0,1	41,8	31,8	4,1	9,9	1,18	10,00	
H <sub>2</sub> /CO im Krallgas				0,76						

Gesamt-Inerte (Idealgas) **12,0** %  
 H<sub>2</sub>:CO im Syngas **1,25**  
 H<sub>2</sub>:CO im Restgas **0,61**  
 Verbrauch von H<sub>2</sub>:CO **1,96**  
 Kontraktion nach Menge **52,3** %  
 " " N<sub>2</sub> **50,6** %  
 " " CO<sub>2</sub> **-** %  
 Durchschnittliche Kontraktion **51,5** %

umgesetzt **47,3** % CO      **74,0** % H<sub>2</sub>      **62,1** % CO + H<sub>2</sub>  
 verflüssigt  
 Verfl.-Grad A  
 P-inol.Gasol **51,3**

CH<sub>4</sub> + ~~1,1~~ **12,6** CO<sub>2</sub> **2,9** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	kg	%	Gesamtprodukt	SB	°C	%
Paraffingalisch	<b>5,1</b>	%		- 200 °C	<b>57,6</b>	%
Öl-Kondensat	<b>57,9</b>	%		200 - 320 °C	<b>26,0</b>	%
A.-K. Benzin	<b>37,0</b>	%		> 320 °C	<b>16,4</b>	%
Flüssige Prod.		100 %		Olefine	Vol. %	
Sywasser	kg = <b>1,94</b>	flüss. Produkte		- 200 °C	<b>5,6</b>	
				200-320 °C	<b>40,0</b>	

**Ausbeute**  
 Flüssige-Prod. **74,0** g/Nm<sup>3</sup> ~~W-gas~~ **84,0** g/Nm<sup>3</sup> Nutzgas (CO+H<sub>2</sub>) g/Nm<sup>3</sup> Idealgas  
 Gasol **14,7** " " **16,7** " " " " " "  
 Gesamt-Produkt **88,7** " " **100,7** " " " " " "  
 Sywasser " " " " " " " "

Bemerkungen:

Durchschnittsergebnis 5.Monat.

<b>Druckversuchsanlage F</b>		Versuchsbericht vom 20.6. - 23.7. 1943									
Ofen-Nr. 10 Füllung: 22. Co- <del>5</del> -Inhalt 32,2 kg		Betriebsstunden 3923. - 4670. Gasdruck 7 atü Temperatur 22 - 25 atü 219 - 225°C 1. <del>223,2</del> 20									
W-Gas 879 Nm <sup>3</sup> /Tag " " " " " " " " " " " " " " 36,6 Nm <sup>3</sup> /h		Restgas 454 Nm <sup>3</sup> /Tag " " 18,9 Nm <sup>3</sup> /h Kreislaufgas 3519 Nm <sup>3</sup> Kreislauf 1 + 3,00									
Belastung 1,14 Nm <sup>3</sup> /kg,h		1,01 Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol., h									
Analysen:	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N <sub>2</sub> -F	Lihtgewicht	
Wassergas	6,0	-	0,1	38,9	48,2	0,3	6,5	-	6,43		
Restgas	12,8	0,6	0,1	41,2	27,2	5,8	12,3	1,17	12,20		
Kralfgas	11,1	0,5	0,1	40,6	32,4	4,5	10,8	1,15	10,76		
H <sub>2</sub> /CO im Kralfgas	0,80										
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,9 %		H <sub>2</sub> :CO im Sygas 1,24		H <sub>2</sub> :CO im Restgas 0,66		Verbrauch von H <sub>2</sub> :CO 1,97		Kontraktion nach Menge - 48,3 %		" " N <sub>2</sub> 47,3 %	
								" " CO <sub>2</sub> - - %		Durchschnittliche Kontraktion 47,8 %	
umgesetzt		% CO 44,2		% H <sub>2</sub> 70,4		% CO+H <sub>2</sub> 58,6					
verflüssigt											
Verfl.-Grad A											
" " P incl. Gasol										49,3	
CH <sub>4</sub> 15,1		CO <sub>2</sub> 3,9								bezogen auf CO-Umsatz	
<b>Produkte</b>						<b>Gesamtprodukt</b>					
Paraffingasch kg 2,4 %						SB °C					
Öl-Kondensat " 50,0 %						- 200 °C 67,6 %					
A.-K. Benzin " 47,6 %						200 - 320 °C 24,3 %					
Flüssige Prod. " 100 %						> 320 °C 8,1 %					
Sywasser kg = 2,19 × flüss. Produkte						Olefine Vol. %					
						- 200° 53,8 200-320° 34,2					
<b>Ausbeute</b>											
Flüssige Prod. 59,5		g/Nm <sup>3</sup> W-gas <del>100</del> 68,4		g/Nm <sup>3</sup> Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )		g/Nm <sup>3</sup> Idealgas					
Gasol 19,9		" " 22,8		" " " "		" " " "					
Gesamt-Produkt 79,4		" " 91,2		" " " "		" " " "					
Sywasser		" " " "		" " " "		" " " "					
<b>Bemerkungen:</b>											
Durchschnittsergebnis 6. Monat.											

Druckversuchsanlage <b>G.</b>		Versuchsbericht vom 13.11.42 - 23.7.1943									
Ofen-Nr. 10	Betriebsstunden 337. - 4670.										
Füllung: 22.	Gasdruck 7 atü										
Co-Fe-Inhalt 32,2 kg	Temperatur 16 - 25 atü 203 - 225 °C										
Sp-W-Gas 1030 Nm <sup>3</sup> /Tag	Restgas 478 Nm <sup>3</sup> /Tag		1,0 213°C								
" " " "	" 19,9 Nm <sup>3</sup> /h										
" " " "	Kreislaufgas 4040 Nm <sup>3</sup>										
" " " "	Kreislauf 1 + 2,93										
Belastung 1,33 Nm <sup>3</sup> /kg.h		1,19 Nm <sup>3</sup> /Norm.-Vol., h									
Analysen:	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C-Z	N-F	Litergewicht	
Wassergas	5,9	-	0,1	39,3	48,4	0,3	6,0	-	5,95		
Restgas	13,3	0,7	0,1	43,9	25,2	4,3	12,5	1,22	12,41		
Kraufgas	11,4	0,5	0,1	42,7	31,2	3,3	10,8	1,17	10,79		
H <sub>2</sub> /CO im Kraufgas	0,73										
Gesamt-Inerte (Idealgas)	12,3	%	Kontraktion nach Menge		53,6						%
H <sub>2</sub> :CO im Sygas	1,23		" " N <sub>2</sub>		52,1						%
H <sub>2</sub> :CO im Restgas	0,57		" " CO <sub>2</sub>		-						%
Verbrauch von H <sub>2</sub> :CO	1,95		Durchschnittliche Kontraktion		52,9						%
umgesetzt	% CO 47,6		% H <sub>2</sub> 75,5		% CO+H <sub>2</sub> 63,0						
verflüssigt											
Verfl.-Grad A											
" " P incl. Gasöl	53,5										
CH <sub>4</sub> 9,5	CO 2,0		bezogen auf CO-Umsatz								
<b>Produkte</b>						<b>Gesamtprodukt</b>					
Paraffingasch	kg	10,3	%	SB	°C						
Ol-Kondensat	"	55,7	%	- 200 °C	55,8						
A.-K. Benzin	"	34,0	%	200 - 320 °C	24,5						
Flüssige Prod.	"	100	%	> 320 °C	19,7						
Sywasser	kg = 1,83	× flüss. Produkte		Olefine	Vol. %						
				- 200°	60,2; 200-320° 40,6						
<b>Ausbeute</b>											
Flüssige Prod.	79,3	g/Nm <sup>3</sup>	W-gas	90,2	g/Nm <sup>3</sup>	Nutzgas (CO+H <sub>2</sub> )	g/Nm <sup>3</sup>	Idealgas	g/Nm <sup>3</sup>		
Gasöl	14,1	"	"	16,1	"	"	"	"	"		
Gesamt-Produkt	93,4	"	"	106,3	"	"	"	"	"		
Sywasser	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
<b>Bemerkungen:</b>											
Durchschnittsergebnis über 6 Monate.											

2

Olefin-synthese - Dauerversuch							
Ofen 10, 22. Füllung, Wassergaskreislauf über Kobaltkontakt.							
Zeit	1. Monat	2. Monat	3. Monat	4. Monat	5. Monat	6. Monat	Durchschnitt
Belastung	1,34	1,24	1,21	1,20	1,13	1,01	1,19
Kreislauf l +	2,46	3,14	3,07	2,92	3,00	3,00	2,93
Temperatur °C	203,8	206,6	210,7	214,0	217,7	223,2	213
CO+H <sub>2</sub> -Ums. %	65,6	62,6	64,7	63,4	62,1	58,6	63,0
CO+H <sub>2</sub> -Ums. efft.	775	680	682	671	617	515	653
CH <sub>4</sub> bez. auf CO-Umsatz	5,0	7,1	7,9	9,4	12,6	15,1	9,5
CO <sub>2</sub> bez. auf CO-Umsatz	0,2	1,8	1,4	2,7	2,9	3,9	2,0
Ausb. g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub> -Flüss.	101,2	96,6	99,2	92,3	84,0	68,4	90,2
Gasol	14,2	14,3	14,1	14,7	16,7	22,8	16,1
Gesamtausbeute	115,4	110,9	113,3	107,0	100,7	91,2	106,3
CO+H <sub>2</sub> -Verfl. ° prakt.	55,8	56,1	55,2	53,5	51,3	49,3	53,5
Ausbeute-Maßz.	175	177	175	169	162	155	169
Siedelage Gew. % - 200°C	48,6	52,2	52,6	56,1	57,6	67,6	55,8
Öl 200 - 320°C	20,4	25,6	26,4	24,4	26,0	24,3	24,5
WP 320 - 460°C	21,4	17,0	16,1	16,0	13,0	6,4	15,0
HP oberh. 460°C	9,6	5,2	4,9	3,5	3,4	1,7	4,7
Paraff. " 320°C Tafelparaffin	31,0	22,2	21,0	19,5	16,4	8,1	19,7
320 - 460°C	4,9	5,0	4,2	3,8	3,2	1,3	3,7
Olefine SPL Vol. % i. Öl - 200°C	61,5	62,0	59,5	58,5	55,6	53,8	60,2
i. Öl 200 - 320°C	44,5	42,7	42,0	40,3	40,0	34,2	40,6
Schmieröl aus 60 + 200°C							
n-Öl-Ausbeute	41,5	42,4	38,5	35,5	30,4	30,1	36,4
V <sub>50</sub>	11,0	10,7	9,1	8,3	8,9	9,0	9,7
VPH	1,66	1,71	1,76	1,82	1,83	1,92	1,78
n-Öl-Ausbeute v. Gesamtp. i. %	15,5	16,9	15,5	15,1	12,7	13,4	14,8

## Olefinsynthese über Kobaltkontakt.

Ofen 10 Zeit	11. Füllung 6 Monate	10. Füllung 6 Monate	22. Füllung 6 Monate
Belastung	0,80	1,00	1,20
Temperatur °C	190/214 i. Ø 207	191/220 i. Ø 210	203/225 i. Ø 213
Kreislauf l +	3,00	3,00	3,00
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz %	70,7	63,0	63,0
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz effekt.	487	546	656
CH <sub>4</sub> bez. auf CO-Ums.	5,4	--	9,5
CO <sub>2</sub> " " "	2,2	--	2,0
Ausbeute g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>			
flüss.	121,8	100,0	90,2
Gasöl	9,9	12,0	16,2
Gesamtausbeute	131,7	112,0	106,4
Gasöl % v. Ges.	7,5	10,7	15,2
CO+H <sub>2</sub> -Verfl. ° prakt.	58,9	56,4	53,5
Ausbeute-Maßzahl	186	178	169
<u>Siedelage</u> i. Gew. %			
Bi - 200°C	49,7	53,0	55,8
Öl 200 - 320°C	25,7	25,0	24,5
WP 320 - 460°C	17,0	16,0	15,0
HP oberh. 460°C	7,6	6,0	4,7
Paraffin " 320°C	24,6	22,0	19,7
<u>Olefine</u> SPL i. Vol. %			
i. Bi - 200°C	63	61	60
i. Öl 200 - 320°C	45	43	41
<u>Schmieröl</u> aus 50-200°C			
n-Öl-Ausbeute	48,0	42,0	36,4
V <sub>50</sub>	17,0	14,0	9,7
VPH	1,67	1,71	1,78
n-Öl-Ausbeute vom Gesamtprodukt i. %	19,1	17,4	14,8

Produktionsziffern der Olefinsynthese bei verschiedener Belastung der Öfen.					
Nm <sup>3</sup> Wassergas/Stde.	75.000	75.000	63.000	75.000	50.000
MD - Ofenzahl	63	75	63	94	63
Temperatur °C im Ø	213	210	210	207	207
Belastung	1,19	1,00	1,00	0,80	0,80
CO+H <sub>2</sub> -Umsatz in MD	63	63	63	70,7	70,7
flüss. PP. tato	141,0	157,0	132,0	191,0	127,0
Gasol "	25,4	18,8	15,8	15,5	10,3
Gesamtprod. "	166,4	175,8	147,8	206,5	137,5
Jato Paraffin i. MD oberh. 460°C	2.390	3.400	2.850	5.220	3.790
n-Schmieröl aus Primärprodukt 60-200°C in Jato	8.900	11.000	9.250	14.200	9.450
Schmierölqualität					
V <sub>50</sub>	9,7	14,0	14,0	17,0	17,0
VPH	1,78	1,71	1,71	1,67	1,67
Produktion an +) Primärprodukten i. MD in tato	60	60	50,5	43	29
in % vom Gesamtprod.	26,5	25,5	25,5	27,2	17,2
Gesamtproduktion in MD + MD in tato	226,4	235,8	198,3	249,5	166,5
Ausbeute					
g/Nm <sup>3</sup> CO + H <sub>2</sub> in MD + MD	144	150	150	159	159
Nm <sup>3</sup> Sygas II/Stde.	42.000	42.000	35.300	37.500	25.000
*) CO+H <sub>2</sub> -Verfl. ° im ND mit 45 % angenommen.					
Für MD + ND wurden 90 % CO+H <sub>2</sub> -Umsatz angesetzt.					
Die Jato-Ziffern (Paraffin u. Schmieröl) setzen 360-tägigen, ununterbrochenen Synthesebetrieb voraus.					



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

34 Obh.-Holten, den 2.2.43

Abt. DVA. Hr./Bal.

Herrn Dr. Landgraf.

Oxo-Gesellschaft

Betr.: Olefinreiches Ölkondensat aus der Kobalt-Synthese.

Die der IG. Ludwigshafen zur Verfügung stehende Ölkondensatmenge aus der Olefinsynthese von

2.927 kg

ist termingemäß bereitgestellt. Das Produkt hat folgende Eigenschaften:

Dichte bei 20°C	0,759
Diedebeginn	67°C
Siedeverhalten nach Engler	
- 100°C	3 Vol. %
- 200°C	40 " "
- 320°C	90 " "
Der <u>Olefingehalt SPL</u> -im Kondensat	46 " "
im Destillat - 200°C	58 " "
" " 200- 320°C	43 " "

Ddr.:

Das Produkt lagert in unserem Fasslager in 4 Stück 1000 l-Fässern.  
Ma., Ich wäre Ihnen dankbar, wenn Sie baldigst den Versand wie bereits  
Hg. verabredet, veranlassen wollten.

Obh.-Holten, den 5. September 1941  
ROH.Abt.DVA. Hr./Ng.-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Druckvertragsanlage.

VERWALTUNG I.  
1941/42  
An Patentabteilung  
Beantwortet am:

Betr.: Steigerung der Ausbeute bei der Kohlenoxydhydratierung unter Verwendung eines bestimmten Kontaktofens.

Bei der Erprobung verschiedener Ofenkonstruktionen für die Benzinsynthese wurden 2 Ofentypen, besonders im Hinblick auf die Ausbeute an flüssigen Produkten geprüft und hierbei folgendes festgestellt:

1. Ofentyp.

Doppelrohröfen

1.  $\phi$  des Außenrohres 44 mm

2.  $\phi$  des Innenrohres 24 mm

Doppelrohrlänge 2500 mm

Kontaktschichtdicke 10 mm

Kobaltmischkontakt 2 - 3 mm

Belastung 1,07 Nm<sup>3</sup> Sygas/10 Ltr. Kontakt, Std.

107 " " /Ofen, Std.

Gasdruck 5 atü

Temperatur 187,5 °C im  $\phi$ .

Gas	Sygas	Restgas
CO <sub>2</sub>	13,9	34,3
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	—	0,4
O <sub>2</sub>	0,1	0,1
CO	28,3	20,4
H <sub>2</sub>	53,5	28,9
CH <sub>4</sub>	0,4	7,3
N <sub>2</sub>	3,8	8,6
C-Z	—	1,0

Kontraktion nach N<sub>2</sub> + Gasmengen im  $\phi$  58,8 %

CO-Umsatz 70,3 %

H<sub>2</sub>-Umsatz 77,7 %

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	75,2 %
CH <sub>4</sub> + bez. auf CO-Umsatz	15,6 %
CO <sub>2</sub> " " CO- "	1,0 %
<u>CO - Verfl.-Grad</u>	<u>83,4 %</u>
<u>CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad</u>	<u>53,7 %</u>
Ausbeute an flüssigen KW	95,6 g/Nm <sup>3</sup> Sygas <u>= 117,0 g/Nm<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub></u>

2. Ofentyp.

Röhrenofen

1. $\phi$ des Rohres	10 mm
Rohrlänge	2500 mm
<u>Kontaktschichtdick</u>	<u>10 mm</u>
v <u>Kobaltnischkontakt</u>	<u>0,8 - 1,5 mm</u>
Belastung	1,035 Nm <sup>3</sup> Sygas/10 ltr. Kontakt, Std. 31,5 Nm <sup>3</sup> " /Ofen, Std.
Gasdruck	5 atü
Temperatur	180,5 °C im $\phi$ .

Gas	Sygas	Restgas
CO <sub>2</sub>	13,6	37,2
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	—	0,2
O <sub>2</sub>	0,1	0,1
CO	28,5	19,7
H <sub>2</sub>	53,7	27,8
CH <sub>4</sub>	0,4	5,9
N <sub>2</sub>	3,7	9,1
C-2	—	1,0

Kontraktion nach N <sub>2</sub> + Gasmengen im $\phi$	62,5 %
CO-Umsatz	74,1 %
H <sub>2</sub> -Umsatz	80,6 %
<u>CO + H<sub>2</sub>-Umsatz</u>	<u>78,4 %</u>
CH <sub>4</sub> + bez. auf CO-Umsatz	9,8 %
CO <sub>2</sub> " " CO- "	1,6 %

<u>CO - Verfl.-Grad</u>	<u>88,6 %</u>
<u>CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad</u>	<u>58,7 %</u>
Ausbeute an flüssigen KW	111,5 g/Km <sup>3</sup> Sygas <u>= 135,5 g/Km<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub></u>

Bei der Gegenüberstellung dieser Ergebnisse erkennt man für den 2. Ofentyp eine um 10,9 % bessere Ausbeute an flüssigen Produkten, berechnet auf Basis gleicher CO + H<sub>2</sub>-Umsätze:

$$\text{1. Ofentyp } \frac{117,0 \cdot 100}{75,2} = 155,8$$

$$\text{2. Ofentyp } \frac{135,5 \cdot 100}{78,4} = 172,8$$

$$172,8 - 155,8 = 17$$

$$\frac{17 \cdot 100}{155,8} = 10,9 \%$$

Diese Tatsache wird durch die analytischen Daten, besonders durch den CO-Verflüssigungsgrad und CO + H<sub>2</sub>-Verflüssigungsgrad (das vom umgesetzten CO bzw. CO + H<sub>2</sub> zu flüssigen KW Umgesetzte) weiterhin erhärtet.

Schon bei Durchsicht der Restgasanalysen sieht man ohne große Rechnung für den Ofentyp 1, selbst bei geringerem CO + H<sub>2</sub>-Umsatz, die höhere Methanbildung:

Restgas	1. Ofentyp	=	7,3 % CH <sub>4</sub>
"	2. " "	=	5,9 % CH <sub>4</sub>

Wir bitten zu prüfen, inwieweit diese Ergebnisse als Erfindung angemeldet werden können, wobei als besondere Kennzeichen beim 2. Ofentyp

- die um 11 % höher liegende Ausbeute,
- die Möglichkeit zur Verwendung kleiner und kleinster Kontaktteilchen

herausgestellt wird. Hierzu ist aber besonders zu bemerken,

daß

daß in beiden Fällen (1. u. 2. Orentyp) die Kontakttschicht-  
dicke 10 mm beträgt; d.h. die weiteste Entfernung eines einzelnen  
Kontaktkornes von einem in radialer Richtung liegenden Punkt der  
wärmeabführenden Rohrwand ist in jedem Fall nur 5 mm. In der Be-  
schreibung ist außerdem für den Ofentyp 2 seine technische Ein-  
fachheit gegenüber einem Doppelrohröfen als Vorzug bei der Fertig-  
stellung hervorzuheben.

Die gleichen Unterschiede zeigen sich unter Atmosphären-  
druck, Mitteldruck, Kreislaufführung bei Anwendung von Kobalt -  
und Eisenkontakten.

Ddr.: Ma., ✓

Hg.

Obh.-Höfen, den 16. Juni 1941.

ROH.Abt.DVA. Hr./Vg.

VERWALTUNG I. 19 JUN 41 Nm 8557 Beantwortet am:
---

Niederschrift über die Besprechung in Höfen

am 9. Juni 1941 .

Anwesend:

Dr. Ritter	v. Krupp
Dr. Mohry	v. "
Dr. Hagemann	v. ROH
Dr. Velde	v. "
Heger	v. "

- A.) Es werden die Ergebnisse aus der Olefinsynthese, Wassergas-  
kreislauf 1 + 3 unter MD von ROH bekanntgegeben und dann  
mit den Herren von Krupp eingehend besprochen.

Heger berichtet über die Ergebnisse  
in Ofen 10, (10. Füllung):

MD-Ofen 10 ist, wie bei RB, ein Doppelrohröfen von  
4 m Länge mit den gleichen Rohrprofilen wie bei RB.  
Der Wassergaskreislauf wurde so betrieben, daß nach der  
Ölkondensation die Restgasmenge für den Kreislaufstrom  
abgeleitet wurde.

Zur Aufarbeitung kam das im Betrieb der RB erzeugte fein-  
gereinigte Wassergas. Eine besondere Nachreinigung für  
den Versuchsbetrieb wurde nicht vorgenommen.

Der Versuchsbetrieb unterlag wie die RB stromseitig wie  
gasseitig den gleichen Störungen.

Der Ofen 10 hat ein Kontaktvolumen von 372 Liter .

Die Belastung ist nach dem Kontaktvolumen gemessen, d.h.  
eine Aufgabe von  $37,2 \text{ Nm}^3$  Wassergas, Std. heißt normal  
und hat die Maßzahl 1,00 .

Der verwendete Kontakt war ein normaler Kobalt-Mischkontakt  
aus der Katorfabrik der ROH.

Die Ergebnisse aus drei Versuchen mit dem Doppelrohr-  
ofen 10 waren:

a.) bei Normallast = 1,00  
= 37,2 Nm<sup>3</sup> Wassergas/Std.  
Betriebszeit 83. - 116. Betr.-Tag = 33 Betr.-Tage  
Temperatur 207 °C 1.ß  
Ausbeute = 102 g flüss. Prod./Nm<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub>  
CO + H<sub>2</sub>-Umsatz = 61,2 %  
CO + H<sub>2</sub>-Verfl. Grad = 58,8 % (analytisch)  
CO + H<sub>2</sub>- " " = 53,0 (praktisch ohne Gasol)  
CH<sub>4</sub> bez. auf CO-Umsatz = 9,3 %  
CO<sub>2</sub> " " " " = 1,3 %

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 51 Gew. %  
200 - 320 " = 25 "  
320 - 460 " = 17,5 "  
oberh. 460 " = 6,5 "  
Dichte v. Benzin - 200 °C = 0,70  
" v. Öl 200 - 320 °C = 0,74 - 0,75  
Oktanzahl des Benzin - 200 °C = 66 nach H.R.  
Olefine SPL im Benzin - 200 °C = 61 Vol. %  
" SPL im Öl 200 - 320 °C = 43 "

b.) bei 20 % Überlast = 1,20  
= 44,5 Nm<sup>3</sup> Wassergas/Std.  
Betriebszeit 118. - 154. Betr.-Tag = 36 Betr.-Tage  
Temperatur 220 °C 1.ß  
Ausbeute = 101,3 g flüss. Prod./Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>  
CO + H<sub>2</sub>-Umsatz = 67 %  
CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad = 55,1 % (analytisch)  
CO + H<sub>2</sub>- " " = 47,8 % (prakt. ohne Gasol)  
CH<sub>4</sub> bez. auf CO-Umsatz = 11,6 %  
CO<sub>2</sub> " " " " = 2,9 %

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 60 Gew. %  
200 - 320 " = 25 "  
320 - 460 " = 12 "  
oberh. 460 " = 3 "

Dichte v. Benzol	- 200 °C	= 0,70
" v. Öl	200 - 320 °C	= 0,74 - 0,75
Oktanahl. des Benzol	- 200 °C	= 66 nach H.R.
Olefine SPL i. Benzol	- 200 °C	= 58 Vol.%
" SPL i. Öl	200 - 320 °C	= 41 "

e.) bei 20 % Unterlast = 0,80  
= 29,8 Nm<sup>3</sup> Wassergas/Std.

Ofen 10, 11. Füllung.

Kobalt-Mischkontakt aus der Katorfabrik der ROH.

Versuchsergebnis über die ersten 100 Betriebstage:

Temperatur 200 °C i. β

Ausbeute = 124 g flüss. Prod./Nm<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub>

CO + H<sub>2</sub>-Umsatz = 70 %

CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad = 52 % (prakt. ohne Gasol)

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 43 - 47 Gew.%

200 - 320 " = 25 - 27 "

320 - 460 " = 16 - 17 "

oberh. 460 " = 11,5 "

Olefine SPL im Benzol - 200 °C = 68 Vol.%

" SPL im Öl 200 - 320 °C = 48 "

Heger betont noch einmal besonders, daß die Olefine nach Kattwänkel mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt sind.

B.) Es werden spezielle Fragen aus der Synthese besprochen:

1.) Einfluß der Wärmeleitfläche auf den Verflüssigungsgrad.

Heger zeigt eine Kurve über diesbezügl. Versuche mit Ofen, die in bezug auf das Kontaktvolumen verschieden große Kühlflächen (wasserberührt) besitzen.

Ergebnisse aus Versuchen dieser Art mit Sygas und Wassergas im Kreislauf (Ofen 10 und 11).



2.) Einfluß der primär im Sygas vorhandenen  $\text{CH}_4$ -Menge  
inbezug auf Vergasung.

Nach Ansicht von Krupp handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion dergestalt, daß eine große  $\text{CH}_4$ -Menge im Sygas die Methanbildung unterdrückt. Ritter glaubt diese Erklärung aus den Ausbeuteziffern von E.St. ableiten zu können.

3.) Einfluß der Anfangsaktivität

eines Kontaktes für den weiteren Verlauf der Synthese.

Hagemann berichtet über Versuche der DVA mit nur 25 % der Normallast, wobei die Temperatur mit Absicht schnell gesteigert wurde, um so 100 %ige  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ -Bildung zu bekommen. Nach einigen Tagen stellte sich die normale Verflüssigung ein, und auch das weitere Verhalten des Kontaktes war normal.

Andere Werke hingegen flachen die Anfangsaktivität durch hohe Anfangsbelastungen ab.

4.) Einfluß des Benzinumfahrens bei Kreislaufwassergasbetrieb auf den Olefingehalt im Benzin.

Heger berichtet über entsprechende Versuche, wobei eine Absättigung des umgefahrenen Bensins bei Wassergaskreislaufbetrieb infolge des hohen  $\text{CO}$ -Partialdruckes wie bei Sygasbetrieb nicht stattfindet. In den Ausbeuteziffern wurden bei Betrieb mit und ohne Benzin im Kreislauf keine Unterschiede festgestellt.

5.) Bei Anwesenheit von Velde:

Auf Fragen von Ritter, weshalb das Weichparaffin seine obere Siedegrenze bei  $460^\circ\text{C}$  und nicht bei  $450^\circ\text{C}$  hat, berichtet Velde, daß dieser Schnitt nur des Vergleiches wegen mit früheren Untersuchungen vom Labor durchgeführt wird. Nach Velde können aber hierdurch kaum mehr als 0,5 Gew.% vom Gesamtprodukt für das Weichparaffin herauskommen.

Zur Frage über  $\text{NH}_3$  - Korrosionstest bestätigt Ritter die Werte von Velde.

Es werden dann nacheinander folgende Punkte besprochen:

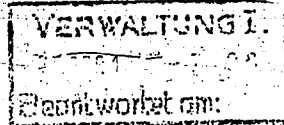
- 1.) Kosten der Heiſſraffination.
- 2.) WertmÄſſigkeit der Kraftstoffe,  
OZ - Literheizwert - Kiloheizwert.
- 3.) Spezifisches Gewicht.
- 4.) Dampfdruck nach Reid.
- 5.) Über die Lagerbeständigkeit des Dieselöls  
berichtet Velde, daſſ innerhalb von 2 Jahren  
bei Aufenthalt in der Dunkelheit keine  
Veränderung festgestellt wurde.

Inbezug auf Punkt 4.) sind alle Herren der Ansicht, daſſ  
eine GleichmÄſſigkeit in den Untersuchungsmethoden ange-  
strebt werden muſſ.

Ddr.: Ma. ✓

Obh.-Holten, den 24. September 1941  
RCH.Abt.DVA. Hr./Ng.-

Herrn Dr. K a l k .



Betr.: Neuanmeldung.

Durch Schreiben des Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n vom 20.11.40 wurde uns die Aufgabe zur Feststellung des Einflusses der Inerten im Sygas auf die Aufarbeitung gestellt.

In der Zeit vom 21.11.40 - 20.9.41 wurde von uns durch eine Reihe von Versuchen diese Frage experimentell geprüft, wobei wir folgende besondere Erkenntnisse gewinnen konnten:

- 1.) Mit steigendem Inertgehalt im Sygas geht unter Beibehalten der Belastung und der Temperatur der effektive Umsatz an CO + H<sub>2</sub> zurück, wobei der Verflüssigungsgrad nur schwach ansteigt.
- 2.) Wurde bei gleicher Temperatur und gleichem Inertgehalt im Sygas der Ofen verschieden stark belastet, so zeigte sich bei der Fahrweise unter höherer Belastung ein wesentlich größerer effektiver Umsatz an CO + H<sub>2</sub>, bei gleichem CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad unter beiden Fahrweisen.
- 3.) Wurde durch Variieren des Inertgehaltes im Sygas und der Belastung der Ofen so gefahren, daß der CO + H<sub>2</sub>-Einsatz/Std. in beiden Fällen der gleiche war, so zeigte sich bei der Fahrweise mit geringeren Inertgehalt und entsprechend niedriger Belastung ein um rd. 10 % höher liegender CO + H<sub>2</sub>-Umsatz, wobei der Verfl.-Grad in beiden Fällen der gleiche war.
- 4.) Wollte man die unter 3 erzielte Wirkung durch eine bereits bekannte Maßnahme, durch Temperaturerhöhung erreichen, so zeigte sich bei gleichem CO + H<sub>2</sub>-Umsatz wie unter 3. eine um 7 % schlechtere Verflüssigung.

Gerade der unter 3 beschriebene Versuch ist für den mehrstufigen Synthesebetrieb von außerordentlicher Bedeutung. Denn bekanntlich sind die letzten Kubikmeter an aktiven Bestandteilen nur schwierig umzusetzen. Hier ist es durch eine einfache Inertenminderung (z.B. CO<sub>2</sub>-Wasche) im Sygas für die II. oder III. Stufe möglich, weit höhere Umsetzungsgrade zu erzielen.

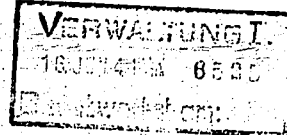
Ebenso sind die unter den anderen Punkten beschriebenen Verfahren für die Synthese von ausschlaggebender Bedeutung und m.E. durch entsprechende Kombination geeignet, als Neuerung auf dem Gebiete der Kohlenoxydhydrirung bewertet zu werden.

Beispiele mit allen Daten werden in den nächsten Tagen nachgeliefert.



Ddr.: Ma.,  
Hg.

Obh.-Holten, den 12. Juni 1941  
RGH.Abt.DVA. Hr./Wg.-



An Patentstelle.

Betr.: Neufassung der Anmeldung R. 576 auf Veranlassung  
von Herrn Dr. H a g e m a n n .

Aufgabe: Die Synthese ist so zu fahren, daß das Restgas als Stadtgas nach den für Deutschland geltenden Normen verwendet werden kann.

Ausführung: In den nachfolgenden Beispielen ist unter A. eine Aufarbeitung dargelegt, wie sie heute in einem 2-stufigen HD-Synthesebetrieb unter Verwendung von Kobalt-Mischkontakten üblich ist. Das aus einem solchen Betrieb kommende Restgas ist aber infolge der Anreicherung inerter Gasbestandteile (einschl. der im Ausgangsgas vorhandenen  $OH_4$ -Menge) und der damit verbundenen Erhöhung der Dichte dieses Restgases als Stadtgas ungeeignet.

Aufgrund der bei uns gemachten Versuche mit normalem Synthesegas und Wassergas über Kobalt-Mischkontakt, sowohl im geraden Durchgang als im Kreislauf, ergibt sich unter Verwendung eines Synthesegases, wie es in der Sauerstoffdruckvergasung erhalten wird, die Möglichkeit zur Verwendung von Restgas als Stadtgas. Ein besonderes Kennzeichen dieser „Benlin- + Stadtgas-erzeugung“, ist eine höhere Ofenleistung an flüssigen Produkten in der Zeiteinheit. Bekanntlich wird bei Erhöhung der Belastung und entsprechender effektiver Umsatzsteigerung durch Temperaturerhöhung in der Zeiteinheit, aber unter Beibehalten der Synthesofeneinheit, die Methanisierung gefördert. Während man früher, wie unter A. dargestellt, eine möglichst hohe spezifische Ausbeute erstrebte, um dadurch zu einer bestimmten, aber relativ kleinen Produktion zu kommen, gestattet die erfindungsgemäße Fahrweise B. die nicht unbeträchtliche Produktionserhöhung von 35 %. Es ist möglich, bei verhältnismäßig niedrigem

niedrigem  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von nur 60% unter B., infolge der größeren Belastung unter B., auf eine höhere Ofenleistung an flüssigen Produkten in der Zeiteinheit zu kommen. Die damit unter B. verbundene, geringere Kontraktion läßt keine starke Anreicherung der Inerten aufkommen, was einmal den Heizwert in bestimmten Grenzen hält und die Dichte nicht so hoch ansteigen läßt:

A.) Normalbetrieb, wie bisher üblich:

Ofenvolumen	10 m <sup>3</sup>
Co-Inhalt	885 kg
Gasdruck	7 atü
Temperatur	190 °C 1.ß
<u>Belastung</u>	<u>520 Nm<sup>3</sup> Sygas/Std.</u>
Restgas	156 Nm <sup>3</sup> /Std.
Kreislauf	1 + 3

= 520 Nm<sup>3</sup> Sygas + 1560 Nm<sup>3</sup> Rücklaufgas (Restgas)

prakt. Ausbeute an flüss. Prod. 122 g/Nm<sup>3</sup> Sygas

= 151,8 g/Nm<sup>3</sup> Nutgas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ )

Ofenleistung: 63,5 kg flüss. KW/Std.

Analysen:

Gas	Sygas	Restgas	Kreislaufgas	
$\text{CO}_2$	1,0	5,0	4,0	Vol.%
CO	28,0	13,6	17,2	"
$\text{H}_2$	53,0	13,3	23,5	"
$\text{CH}_4$	17,0	64,8	52,8	"
$\text{N}_2$	1,0	3,3	2,7	"

Kontraktion 70 %

$\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz 90 %

$\text{CO} + \text{H}_2$ -Verfl.-Grad 57,7 %

$\text{CH}_4$  bez. auf  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz 10 %

Verbrauch von  $\text{H}_2 : \text{CO}$  2,05

CO + H<sub>2</sub>-Bilanz:

CO + H <sub>2</sub> als CO + H <sub>2</sub>	=	10 %	(Rest)
" " CH <sub>2</sub> (flüss.)	=	52 %	
" " H <sub>2</sub> O	=	28,3 %	
" " CH <sub>4</sub>	=	9,1 %	
" " CO <sub>2</sub>	=	0,6 %	

Restgaseigenschaften:

Ho = 6992 Kcal./Nm<sup>3</sup>

Hu = 6305 " "

Ho techn. = 6500 Kcal./m<sup>3</sup> (15 °C/760 mm Hg)

Hu " = 5870 " " ( " " " )

Dichte 0,608/Luft = 1

B.) Hochbelasteter Betrieb zur Stadtgas erzeugung:

Ofenvolumen	10 m <sup>3</sup>
Co-Inhalt	885 kg
Gasdruck	7 atü
Temperatur	200 °C 1.ß
<u>Belastung</u>	<u>1280 Nm<sup>3</sup> Sygas/Std.</u>
Restgas	705 Nm <sup>3</sup> /Std.
Kreislauf	1 + 3

= 1280 Nm<sup>3</sup> Sygas + 3840 Nm<sup>3</sup> Rücklaufgas (Restg.)

prakt. Ausbeute an flüss. Prod. 67 g/Nm<sup>3</sup> Sygas

= 83 g/Nm<sup>3</sup> Nutgas (CO + H<sub>2</sub>)

Ofenleistung: 85,8 g flüss. KW/Std.

Analysen:

Gas	Sygas	Restgas	Kreislaufgas
CO <sub>2</sub>	1,0	2,7	2,3 Vol %
CO	28,0	22,6	24,0 "
H <sub>2</sub>	53,0	36,4	40,4 "
CH <sub>4</sub>	17,0	36,5	31,7 "
N <sub>2</sub>	1,0	1,8	1,6 "

Kontraktion 45 %

CO + H<sub>2</sub>-Umsatz 60 %

CO + H<sub>2</sub>-Verfl.-Grad 50 %

CH<sub>4</sub> bez. auf CO+H<sub>2</sub>-Umsatz 19 %

Verbrauch von H<sub>2</sub> : CO 2,13

CO + H<sub>2</sub> - Bilanz:

CO + H <sub>2</sub> als CO + H <sub>2</sub>	=	40 %	(Rest)
" " OH <sub>2</sub> (flüss.)	=	30 %	
" " H <sub>2</sub> O	=	18 %	
" " CH <sub>4</sub>	=	11,4 %	
" " CO <sub>2</sub>	=	0,6 %	

Restgaseigenschaften:

Ho	=	5274 Kcal./Nm <sup>3</sup>
Hu	=	4765 " "

Ho techn.	=	4900 Kcal./m <sup>3</sup>	(15 °C/760 mm Hg)
Hu " "	=	4430 " "	( " " " )

Dichte 0,505/Luft = 1

Normaler Druck im Rohrnetz 72 mm WS.

Eine besonders wertvolle Eigenschaft dieses Gases ist die vollkommene Reinheit, d.h. es ist gegenüber anderen Stadtgasen aus Kokerei- oder Gaswerksbetrieben frei von Ammoniak, Naphthalin, Schwefel, Cyan, Teer, Harzbildnern und Sauerstoff.

Nach vorstehenden Daten erkennt man also, daß es möglich ist, unter Beibehalten einer Syntheseeinrichtung, aber Vergrößerung der Gaserzeugung, die Produktion zu steigern, wobei die hierdurch auftretende stärkere Methanisierung des Restgas aus dieser Fahrweise zum Stadtgas werden läßt, das den deutschen Normvorschriften vollkommen entspricht:

Techn. Hu	=	4430 Kcal./m <sup>3</sup>	(15 °C, 760 mm Hg)
Dichte	=	0,505/Luft	= 1.

Die vorstehenden Daten entstammen den bei uns gemachten Versuchen über die Wirkung der Unter-, Normal- und Überbelastung mit Synthesegas und Wassergas sowohl im geraden Durchgang als im Kreislauf unter einem Gasdruck von 7 atü.

Ddr.: Ma.,  
Hg.