

3451-30/5.01-23

REPORTS ON COBALT
MEDIUM PRESSURE
SYNTHESIS

(OVEN RUNS, SUMMARIES, ETC)

Vortrag von Herrn Dr. Pichler
über die Mittelrucksynthese 16.12.37

Die ersten Druckversuche wurden mit einem Rutheniumkatalysator ausgeführt, wobei in einem druckfesten Gefäß wiederholt Wassergas aufgepreßt wurde.

Das Ruthenium hat sich auch bei weiterer Untersuchung als ein ganz besonders guter Kator für die Kohlenoxydhydrierung bewährt. Beispielsweise ist jetzt ein Rutheniumkatalysator im Betrieb, welcher ^{über} seit 8 Wochen lang bei unveränderter Temperatur, unveränderter Kontraktion und Ausbeute gleichbleibend 150 - 160 g/j gibt. Das Reaktionsprodukt besteht überwiegend aus Paraffin.

Auch bei erhöhtem Druck haben sich als beste Katoren diejenigen bewährt, welche bei normalem Druck gute Benzinkatoren sind. Das günstigste Kobalt-Kieselgurverhältnis beträgt 1 : 1 bis 1 : 2. Auch bei Anwendung von Druck ist das Thorium nicht entbehrlich. Eine Gegenwart von Alkali im Kator erhöht die Paraffinausbeute nicht.

Auch Skelettkatoren wurden unter Druck angewendet. Sie lieferten auch unter Druck kein Paraffin, sondern nur Öl und Benzin.

Entgegen der Annahme, daß infolge der erhöhten Aufenthaltsdauer unter Druck eine größere Strömungsgeschwindigkeit angewendet werden könnte, hat sich gezeigt, daß das alte Verhältnis von 1 Liter Gas über 1 g Kobalt in der Stunde auch bei erhöhtem Druck das richtige ist. Maßgebend für den Umsatz ist nämlich die Geschwindigkeit der Entfernung der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche, und diese ist unter Druck nicht größer als bei gewöhnlichem Druck.

) Entgegen der früheren Mitteilung von Koch und
L b i n g ließen sich Hartparaffine mit Schmelzpunkten
bis zu 132° gewinnen. Zu diesem Zweck wurden die mit Ben-
zol erschöpfend extrahierten Katoren nochmals mit siedendem
Toluol, bezw. Xylol extrahiert. Die erhaltenen Hart-
paraffine sind nur in den genannten siedenden Lösungs-
mitteln löslich.

Über die zahlenmäßigen Angaben siehe die beiliegenden
5 Zahlentafeln.

Zu Tafel 2 ist noch zu bemerken, daß bei 140 atü die Öle
bereits sauerstoffhaltig werden und gelbbraune Farbe
zeigen.

Rechen

Dr. W. Hagemann

Ddr.: He. Dr. Bahr,

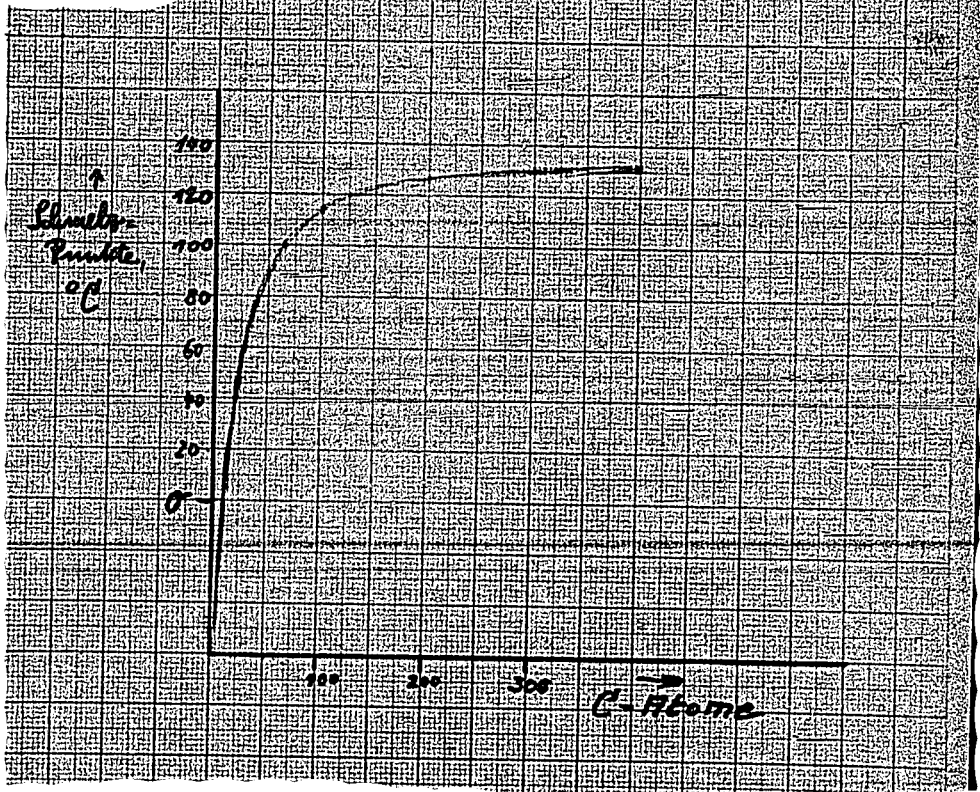
" " Heckel,

" " Lochmann.

Tafel 1

Schmelzpunkte der Paraffin-Kohlenwasserstoffe

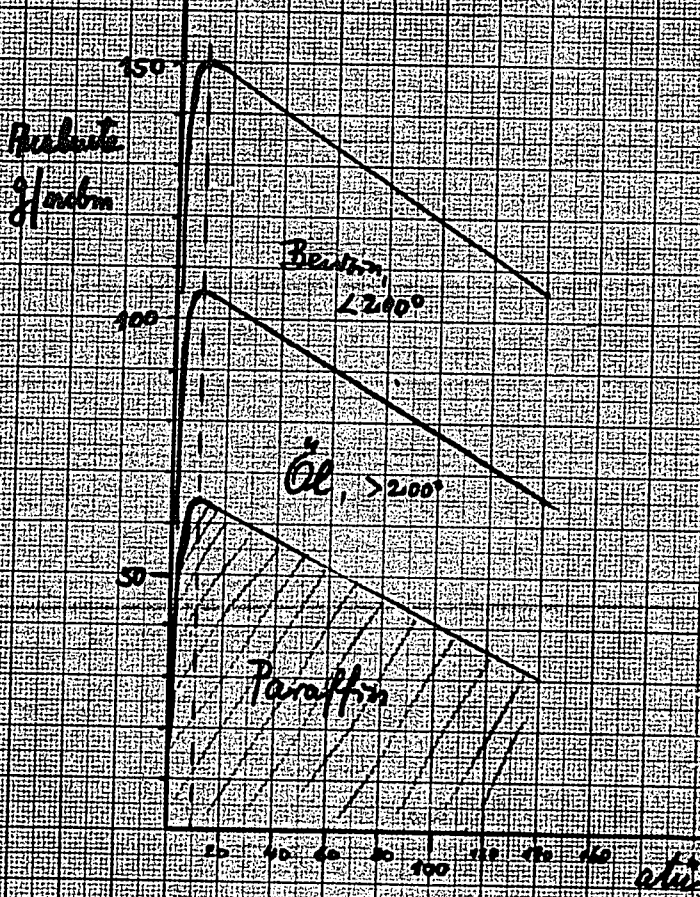
(Vortrag Pohl, k. W. Z., 6. XII. 32)



Pae

Mitteldruckanalyse von Kobalt

(Vortrag Pöcher, K.W.S., 6.11.52)



Poe

Mittelbruederlagerzone am Radebeul.

(Vollzug Pader, K.W. 7, 6.10.1917)

Wasser

nicht umgesetztes CO₂

Gasförmige Phase

flüssige Produkte

Paraffin

% des als
CO umgesetzte
Kohlenstoffe

10

50

10

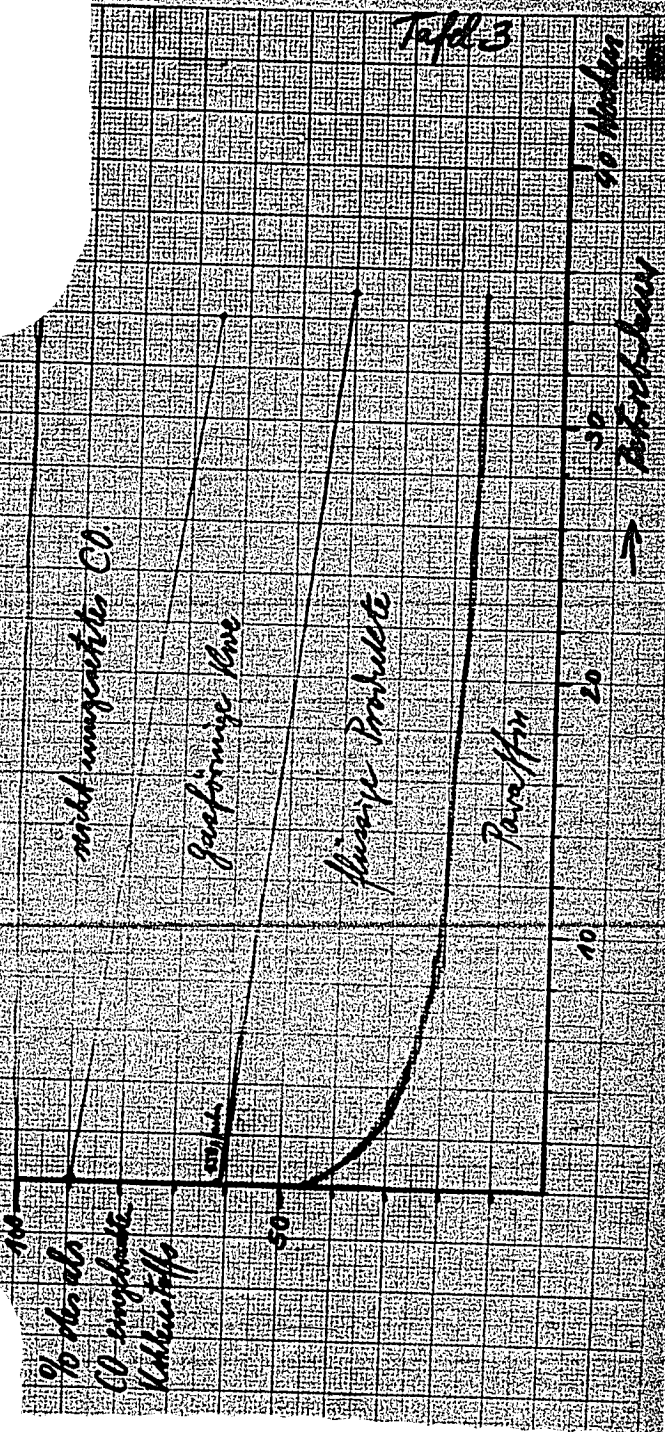
20

30

40 Meter

→ Bohrloch

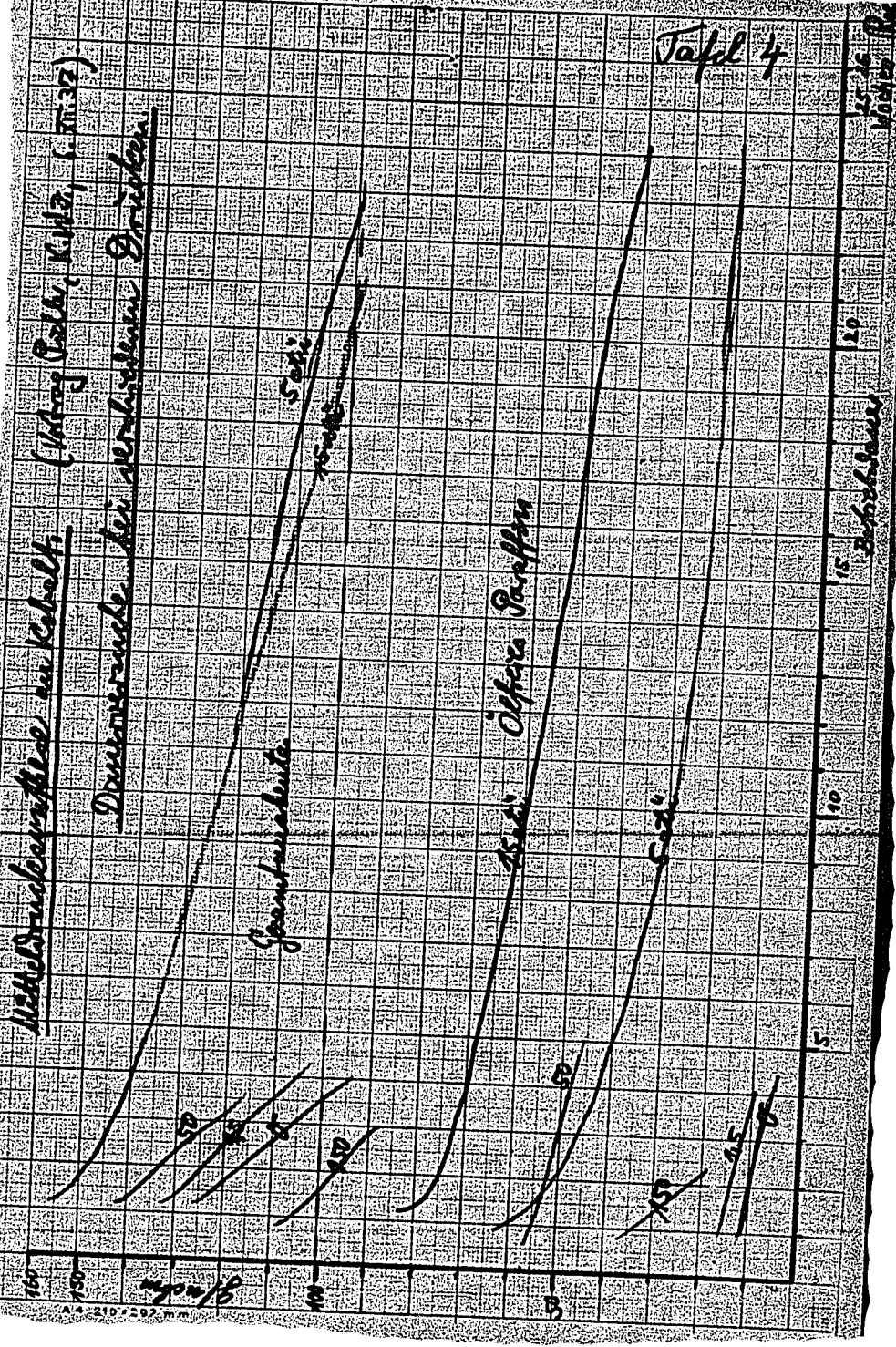
Tafel 3



Arbeitsdruckverläufe im Kehrlift

(Vortrag Ostler, Kitz, 1. 11. 37)

Dauerverläufe bei verschiedenen Drehzahlen



15. 11. 37
Ostler

Mittelsynthesen am Carboll

(Vorweg Parallel, K.W. 3 / 6.10.07)

Temp.: 195°C

| Streck Stü | Produktion | Reaktion & Zurück bis auf 100g |
|---------------|------------|--------------------------------------|
| 1 | 100 - 110g | 4 Wochen |
| 10 | 110g | 6 Monate |

Tabelle
Rück

Oberhausen-Rolten, den 12. August 1937.
RH Abtlg. BVA Ba/Stg.

Herrn Prof. Martin

Druck-By

Betr.: Bisherige Ergebnisse der Drucksynthese.

In Tafel 1 und 2 teilen wir die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Drucksynthese-Versuche mit. Die verwendeten Kontakte wurden in dem Temperaturbereich von 170 - 190° untersucht.

Ausbeute.

Tafel 1 zeigt, daß die höchsten Ausbeuten von durchschnittlich 100 g je m³ Ausgangsgas bisher mit dem Kobalt-Thorium-Normalkontakt erhalten wurden (Vers. 13). Ein Ersatz des Thoriums durch Ce₂ (Vers. 15) oder die Verwendung von Ammoncarbonat als Fällungsmittel (Vers. 17) verbesserten den Kobaltkontakt nicht.

Der Einfluß der Thoriummenge und des Kieselgurverhältnisses wird gegenwärtig noch untersucht.

Synthese-Verlauf.

Das an dem Kobaltkontakt entstehende Produkt ist zu-nächst fast paraffinfrei oder sehr paraffinarm und besteht zur Hälfte bis zu Zweidrittel aus Leichtöl. Nach einer bestimmten Sättigungszeit, die von der Art und dem Mengenverhältnis der Kieselgur abhängig ist, erfolgt dann der Durchbruch des Paraffins. Das ausgetragene Produkt hat nunmehr den Charakter von Paraffingatsch und besteht etwa zur Hälfte aus über 120° siedenden Produkten. Die Zusammensetzung dieses Paraffins ist in dem nochmals beigegebenen Bericht Nr. 295 angegeben.

Der unter 120° siedende Anteil enthält zu etwa gleichen Teilen Leicht- und Mittelöl. Eine Vermehrung der Mittelöl-Ausbeute auf Kosten des Leichtöls oder des Paraffins durch irgendwelche Maßnahmen der Temperatur, des Gasedurchsatzes oder dergleichen war am Kobaltkontakt bisher nicht zu erreichen.

Paraffinbeladung.

Der Kobaltkontakt behält sich unter Druck in verhältnismäßig kurzer Betriebszeit stark mit Paraffin. Z.B. wurden bei Versuch 17 innerhalb 353 Stunden 640 g des Kobalts an Paraffin vom Kontakt aufgenommen; bei Versuch 20 unter Verwendung einer erhöhten Kieselgurnenge in 329 Stdn. sogar bis 750 g. Trotzdem hatte der Kontakt bei Versuch 20 seinen Sättigungszustand noch nicht erreicht. Es erfolgte innerhalb der Versuchszeit noch kein Durchbruch des Paraffins. Das angetragene Reaktionsprodukt (siehe Tafel 2) war bei Raumtemperatur flüssig und bestand bis zu 86 % aus Ölen unterhalb 320° siedend.

Die von den Kontakten aufgenommenen Paraffinmengen sind derart hoch, daß sie bei der Ermittlung der Ausbeute mitberücksichtigt werden müssen. Sie entsprechen bei Versuch 17 z.B. einer durchschnittlichen Paraffinbildung von 23 g je m³ Ausgangsgas bzw. 16 g bei Versuch 20.

Versuch 20 zeigt im übrigen noch, daß die Paraffinansammlung im Kontakt bereits bei nur 3 atü beträchtlich war.

Versuche über die Erhöhung der Olausbeute.

Wie wir gefunden haben, läßt sich der Charakter der Reaktionsprodukte auf zweierlei Weise beeinflussen, nämlich durch Änderung der Zusammensetzung des ^{Ausgangs}Reaktionsgases und Veränderung der Kontaktzusammensetzung.

Wir haben zunächst Versuche mit wasserstoffreicherem Gas als Mischgas angestellt. Versuch 27 zeigt, daß hierbei vorwiegend leichtflüchtige Produkte entstanden und daß die Paraffinbildung des Kontakts bzw. die Paraffinbeladung weitgehend zurückgedrängt wurde. Allerdings wurden nur geringe Ausbeuten hierbei erzielt und zwar deshalb, weil bis zu 50 % des Kohlenoxyds in gasförmige Methankohlenwasserstoffe übergingen. Das angewendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2,8 war offenbar zu hoch. Es werden gegenwärtig Versuche mit einem Gas der Zusammensetzung 1 : 2,5 gemacht.

In der Absicht, die Paraffinbildung zu unterdrücken, haben wir weiterhin Kobaltkontakte mit verschiedenem Nickelgehalt angewandt. Wie die Versuche 18, 24 und 25 zeigen, nimmt mit steigendem Nickelgehalt die Paraffinbildung und die Beladung des Kontakts ab. Die Reaktionsprodukte (Versuch 24) sind sehr paraffinarm und weisen einen hohen Gehalt an Leichtöl auf. Die Gegenüberstellung einer Analyse des Reaktionsprodukts aus der 279. und 543. Stunde (Tafel 2) läßt erkennen, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen seinen Charakter beibehalten hat, d.h., nicht paraffinreicher geworden ist, wie es bei zunehmender Sättigung des Kontakts an Paraffin zu erwarten gewesen wäre.

Die bisher untersuchten Kobalt-Nickel-Kontakte waren den Kobaltkontakten hinsichtlich der Ausbeute wesentlich unterlegen. Wegen der erhöhten Methan- und Gasolbildung müssen höhere Nickelgehalte offenbar vermieden werden. Es wird gegenwärtig untersucht, in welcher Höhe Nickel dem Kontakt zweckmäßig zugesetzt wird.

Wenngleich bei den aufgeführten Versuchen eine Vermehrung des Mitteldilanteils bisher noch nicht gelungen ist, so ermutigen die mit den Nickelkontakten erhaltenen Ergebnisse dazu, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Geplante Versuche.

Außer den schon erwähnten Versuchen über den Einfluß des Thorium- und Kieselgurgehalts beabsichtigen wir, Versuche mit den neuen Kobalt-Magnesium-Kontakten und ferner mit Eisenkontakten anzustellen. Ebenso sollen planmäßige Versuche über die Lebensdauer und Regenerierbarkeit der Kontakte bei Druckversuchen unternommen werden. Vielleicht besteht z.B. die Möglichkeit, den Kontakt durch zeitweises Entspannen wieder zu beleben.

Dir.: Hr. Dir. Vaibel,
" " Alberts

Baki

Rea

Durchschrift

Ausbeute an flüssigen Produkten und Kontaktparaffin^{)} bei der Drucksynthese mit Mischgas.*

Kontaktmenge: 4 bzw. 8 g Kobalt (Kobalt-Nickel)

Saisdurchsatz: 4 bzw. 8 l/h

| Nr. | Kontakt | Druck atü | Temp. °C | Menge abgew. Stoffe | g flüss. Prod. / h ¹⁾ | | Kontaktparaffin | | Bemerkungen |
|-----|---|--------------|-------------|---------------------------|----------------------------------|--------|-----------------|----------------------------------|---|
| | | | | | Durchsatz | Wicht. | in % Co | g für 1 g Stoffe Durchsatz | |
| 13 | 100 Co 15 ThO ₂ 100 Kgr 120 | 10 | 125/ 130 | 600 | 100 | 120 | 26 | 0,6 | |
| 15 | 100 Co 15 CoO ₂ 100 Kgr 120 | 10 | 129/ 135 | 180 | 55 | 63 | 0,6 | 0,6 | |
| 17 | 100 Co 15,5 ThO ₂ 225 Kgr 120 0,01% CO, 99,99% H ₂ | 10 | 125/ 135 | 353 | 65 | 102 | 690 | 23 | |
| 20 | 100 Co 16 ThO ₂ 100 Kgr Schilde | 3 | 129/ 130 | 329 | 56 | 72 | 750 | 16 | |
| 22 | 100 Co 15 ThO ₂ 100 Kgr 120 | 10 | 129/ 135 | 332 | 35 | 43 | 246 | 13 | H ₂ reicher Gas CO/H ₂ 1:3,5 |
| 25 | 50 Co 10 Ni 15 ThO ₂ 200 Kgr 120 | 10 | 129/ 130 | 593 | 65 | 77 | 672 | 15 | |
| 29 | 75 Co 25 Ni 15 ThO ₂ 200 Kgr 120 | 10 | 129/ 145 | 543 | 50 | 75 | 312 | 8 | |
| 18 | 53 Co 47 Ni 25 ThO ₂ 100 Kgr 120 | 10 | 129/ 130 | 525 | 54 | 69 | 250 | 5 | |

**) Die Kontaktparaffinmenge wurde durch Benzolextraktion des Kontaktes bestimmt.*

12. 8. 32

Roc

*Eigenschaften der flüssigen Produkte
bei der Drucksynthese mit Mischgas.*

| Nr. | 13 | 20 | 27 H ₂ -reicher Gas | 24 | |
|-----------------------------|---|---|---|--|-------|
| Kontakt | 100 Co 15 ThO ₂ 100 Kgr. 120 | 100 Co 15 ThO ₂ 100 Kgr. Schilke | 100 Co 15 ThO ₂ 100 Kgr. 120 | 35 Co: 25 Al: 15 ThO ₂ 200 Kgr. 120 1-279 | |
| d 15 | Das Produkt | 0,751 | 0,735 | 0,747 | 0,726 |
| Olefine Vol. % | hätte den | - | 4 | - | 10 |
| Neutralkat. Zahl | Charakter | - | - | - | - |
| Versäufungs-Zahl | von | - | 4,9 | - | 10,2 |
| Treibungspunkt | Paraffingebisch | +4 | -10 | -8 | -16 |
| Stockpunkt °C | | -1 | -20 | -18 | -22 |
| Gewichts-% | | | | | |
| Leichtöl (bis 200°) | 24 | 42 | 58 | 63 | 58 |
| Mittelöl (200-320°) | 25 | 44 | 36 | 31 | 33 |
| Paraffin (überhalb 320°) | 51 | 14 | 6 | 6 | 9 |

12.8.37

Roi

Paraffingewinnung bei der Drucksynthese.

Kator: 100 Co, 15 ThO₂, 140 Kgr 120

Tränkkontakt Nr. 7775 Red. II

Katormenge: 8 g Co.

Druck: 10 atü.

Durchsatz: 7-12 l Synthesegas / h.

Dauer: 600 Stdn.

Ausbeute: im Durchschnitt 100 g flüssige Produkte / m³ Synthesegas.

Zusammensetzung der flüssigen Produkte:

Leichtöl bis 200° 24 Gew. %

Mittelöl 200-320° 25 . . .

Paraffin > 320° 51 . . .

Charakter des Paraffins (zerlegt mit Aceton)

50 Gewichts-% mit Erstarrungspunkt 47°

28 " " " 28°

22 " " " 101°

Bahr

21. 6. 37

Oberhausen-Holtan, den 17. Februar 1938.
RB Abtlg. BVA Ba/Stg.

Herrn Prof. Martin.

Brückspille

Betr.: Verlauf der Drucksynthese bei Verwendung von kohlenoxydreichen Ausgangsgas.

Seit Anfang Oktober 1937 führten wir im Laboratorium verschiedene Versuchsreihen über das Verhalten von kohlenoxydreichen Ausgangsgas bei der Drucksynthese durch. Es interessieren hierbei vorwiegend zwei Gesichtspunkte:

- 1.) in welchem Maße läßt sich durch Erhöhung des $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses der Verflüssigungsgrad des Kohlenoxyds gegenüber Synthesegas steigern?
- 2.) welchen Charakter haben die mit kohlenoxydreichen Gas erhaltenen flüssigen Produkte?

Um einen besseren Einblick zu gewinnen, verwendeten wir bei den im folgenden beschriebenen Versuchen ein kohlenoxydreiches Gemisch als Wassergas. Es wurde durch Mischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellt und wies ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von rund 1 : 1 auf. (Wassergas 1 : 1,25). Der Gehalt an nutzbarem Kohlenoxyd bewegte sich zwischen 22 u. 24 %, der Inertengehalt (einschließlich des Kohlenoxydüberschusses) lag zwischen 25 und 30 %. Als Kontakt diente der normale Kobaltkontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 ThO_2 , 200 Kieselgur. Es wurden Proben sowohl des Laboratoriums wie der Katorfabrik verwendet. Die Reduktion erfolgte in normaler Weise (300 ltr. H_2 /Std., $3/4$ Std., 350°).

Der Versuchsdruck betrug, um den Anschluß an die früheren Versuche zu wahren, 10 atü. Das Kontaktrohr hatte einen Innendurchmesser von 10,8 mm.

1.) Reaktionstemperatur.

Beim Arbeiten mit kohlenoxydreichen Gas sind höhere Reaktionstemperaturen notwendig als bei normalem Synthesegas. Bei dem

vorstehend beschriebenen kohlenoxydreichen Ausgangsgas mußten Temperaturen von etwa $190 - 195^{\circ}$, bis zu 200° angewandt werden, um einen 80 %igen Umsatz des nutzbaren Kohlenoxyds über längere Zeit aufrecht zu halten. Zwar wurde das Kohlenoxyd auch schon bei $180 - 185^{\circ}$ anfänglich zu etwa $2/3$ umgesetzt, doch trat bei diesen Temperaturen schon im Verlauf von $100 - 150$ Stdn. ein stärkerer Abfall der Kontraktion ein.

Um eine annähernd vollständige Aufarbeitung des Kohlenoxyds zu erzielen, wurde die Temperatur im Verlauf des Versuchs allmählich gesteigert und es wurden hierbei Temperaturen von $210 - 215^{\circ}$ erreicht, ohne dass die Methanbildung dadurch unverhältnismäßig anstieg.

Die Frage der Lebensdauer bei diesen verh. hohen Temperaturen konnte im Rahmen des Laboratoriumsversuchs nicht ausreichend geprüft werden. Offenbar verträgt der Kobaltkontakt in Gegenwart des kohlenoxydreichen Gases diese Temperaturen aber über längere Zeit ohne Schädigung. So zeigte ein insgesamt auf 1300 Stdn. ausgedehnter Versuch, daß der Kontakt 570 Stdn. bei $210 - 215^{\circ}$ betrieben werden konnte, ohne einen merklichen Abfall der Kontraktion aufzuweisen.

2.) Ausbeute, Kohlenoxydbilanz und Verflüssigungsgrad.

In Tafel 1 sind drei charakteristische Versuchsausschnitte für einen $77,0$ -, $95,5$ - und $98,0$ %igen Umsatz des nutzbaren Kohlenoxyds zusammengestellt. Die aufgeführten Zahlen lassen folgendes erkennen:

Trotz der höheren Temperaturen, als sie bei Synthesegas angewandt werden, ließen sich mit dem kohlenoxydreichen Gas Ausbeuten an flüssigen Produkten erzielen, die denen von Synthesegas gleichwertig, wenn nicht sogar überlegen waren. Die Methan- und Gasolbildung (von einer getrennten Bestimmung des Gasols mußte zunächst abgesehen werden) war trotz der hohen Temperaturen sehr gering und lag wesentlich niedriger als mit Synthesegas bei gleicher Aufarbeitung. Zu der Methan- und Gasolbildung tritt nun allerdings bei dem kohlenoxydreichen Gas eine verhältnismäßig starke Kohlensäurebildung, die

mit steigender Temperatur die OH_4^+ -Bildung zahlreich erreicht bzw. sogar übertrifft. Die Kohlensäure kann sich auf zwei verschiedenen Wegen bilden. Sie kann, ebenso wie am Eisenkontakt, anstelle des Reaktionswassers entstehen. Oder sie ist auf einen Kohlenoxydzerfall unter Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen. Für eine derartige Kohlenstoffbildung haben sich indessen keine Anhaltspunkte ergeben. Durch die zusätzliche Kohlensäurebildung wird der Vorteil der geringen Methanbildung bei der Verwendung von kohlenoxydreichem Gas zu einem Teil wieder aufgehoben. Immerhin liegen die erzielten Verflüssigungsgrade, wie die Tafel zeigt, höher, als sie mit Synthesegas bei gleicher Aufarbeitung durchschnittlich erreicht werden konnten. Ein genauer Vergleich ist insofern nicht möglich, als auch beim Laboratoriumsversuch eine verlustlose CO-Bilanz nicht gewonnen werden konnte.

3.) Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

Umgekehrt wie beim Arbeiten mit wasserstoffreichem Ausgangsgas, das die Bildung von leichtsiedenden Produkten begünstigt ist bei kohlenoxydreichem Gas unter Druck an sich eine Verschiebung der Siedelage nach oben zu erwarten. Unter den vorliegend angewandten Arbeitsbedingungen war dies jedoch nicht der Fall. Wie Tafel 2 zeigt, bestand das bei $200 - 215^\circ$ gewonnene Gesamtprodukt zu etwa gleichen Teilen aus Benzin, Mittelöl und Paraffin und enthielt damit rund 8 % Paraffin weniger als ein normales Synthesegasdruckprodukt. Durch die höhere Versuchstemperatur wurde offenbar die Paraffinbildung zurückgedrängt. Der Vorteil, den das Arbeiten mit kohlenoxydreichem Gas bietet, liegt in erster Linie in dem wesentlich ungesättigteren Charakter der Reaktionsprodukte. Während das normale Druckbenzin einen Olefingehalt von 15 - 20 Vol.-% aufweist, enthielt das Benzin aus kohlenoxydreichem Gas 32 - 36 Vol.-%, das Mittelöl 24 - 27 %, gegenüber 10 - 14 % bei normalem Synthesegas. Auch die Dichte des Benzins war mit 0,712 - 0,720 beträchtlich angestiegen (eine Bestimmung der Oktanzahl war wegen der nicht ausreichenden Laboratoriumsproduktion bisher noch nicht möglich).

Hinsichtlich der Säure- und Verseifungszahlen der Benzol- und Ölfraktion bestanden gegenüber normalem Synthesegas keine charakteristischen Unterschiede. Dagegen war der Anteil an wasserlöslichen, im Reaktionswasser befindlichen Reaktionsprodukten bei kohlenoxydreicherem Ausgangsgas deutlich größer. Das Reaktionswasser enthielt hier durchschnittlich 15 g ätherextrahierbare Produkte im Liter, gegenüber 5 g bei Synthesegas. Es handelt sich bei diesen bisher noch nicht näher untersuchten wasserlöslichen Produkten u.a. um Säuren und Alkohole.

4.) Zusammensetzung des Restgases.

Bei einer etwa 90 %igen Aufarbeitung des nutzbaren Kohlenoxyds und etwa 55 % Kontraktion wird, ausgehend von dem unter 1) aufgeführten Ausgangsgas ein Restgas der unter 2) genannten Zusammensetzung erhalten. Um ein derartiges Restgas nochmals in zweiter Stufe als kohlenoxydreiches Gas mit einem $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis 1 : 1 zu verarbeiten, sind je 100 TL. Ausgangsgas 18 TL. Wasserstoff zuzufügen (bzw. 17 TL Wasserstoff bezogen auf das ursprüngliche Ausgangsgas) und man erhält dann ein Ausgangsgas zweiter Stufe mit der unter 3) gegebenen Zusammensetzung. Bei einer Verflüssigung von 73 % des nutzbaren Kohlenoxyds in jeder Stufe erhält man in der ersten Stufe 105 g flüssige Produkte/ m^3 Ausgangsgas, und in der ersten und zweiten Stufe zusammen 148 g/ m^3 Ausgangsgas erster Stufe. Unter Berücksichtigung des zusätzlich zugefügten Wasserstoffs sind die 126 g/ m^3 gesamtes Ausgangsgas, d.h. die Gesamtausbeute würde bei der nochmaligen Verarbeitung des Restgases in einer zweiten Stufe nur noch um 20 % gesteigert werden. Im einzelnen sei noch auf die starke Verschiebung des $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnisses im Restgas hingewiesen. Es ist von 1 : 1 auf etwa 3 : 1 angestiegen.

| | Ausgangsgas | Restgas | Restgas mit Wasserstoff-Zusatz |
|-----------------|-------------|---------|--------------------------------|
| | 1. | 2. | 3. |
| CO ₂ | 0,0 | 3,5 | 2,5 |
| CnHm | 0,0 | 0,3 | 0,2 |
| O ₂ | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| CO | 46,0 | 56,7 | 41,1 |
| H ₂ | 45,0 | 18,6 | 41,1 |
| CH ₄ | 0,2 | 1,5 | 1,1 |
| H ₂ | 8,7 | 19,3 | 14,0 |

5.) Verwendung eines "verdünnten" Kontakts beim Arbeiten mit kohlenoxydreichen Gas.

In einem noch nicht abgeschlossenen, bisher bereits auf 1300 Stdn. ausgedehnten Versuch ist das Verhalten eines verdünnten Kontakts gegenüber dem kohlenoxydreichen Gas untersucht worden.

Der Kontakt hatte die Zusammensetzung

100 Co, 15 ThO₂, 600 Kieselgur

Er wurde im Laboratorium zu Versuchszwecken unter Verwendung von gereinigter Kieselgur und Pottasche als Fällungsmittel hergestellt. Die mit diesem Kontakt erhaltenen Ergebnisse sind also wegen der besonderen Herstellungsbedingungen zunächst noch nicht zu verallgemeinern. Die angewandte Kobaltmenge betrug 4 g, wobei der Kontakt infolge seiner geringeren Kobaltdichte etwa die doppelte Schichtlänge wie der Normalkontakt einnahm. Der Gasdurchsatz betrug 1 Liter kohlenoxydreiches Gas/g Co.

Unter diesen besonderen Arbeitsbedingungen wurden mit dem verdünnten Kontakt wesentlich günstigere Ergebnisse erzielt als mit dem Normalkontakt.

Bereits bei 195-200° wurde das nutzbare Kohlenoxyd über einen Versuchsabschnitt von 475 Stdn. (275 - 750 Betriebsstdn.) durchschnittlich zu 92 % aufgearbeitet. Die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug hierbei 107 g/m³ Ausgangsgas = 161 g/m³ Idealgas.

Die CO-Bilanz zeigte folgendes Bild:

| | | |
|--------------------|--------------------------------|---------|
| % des nutzbaren CO | unverändert | 8,0 |
| | als CO ₂ | 7,3 |
| | als CH ₄ + Gasöl | 2,9 |
| | als flüssige Produkte | 75,4 |
| | Verlust | 6,4 |
| | | 100,0 % |

Der Verflüssigungsgrad nach Analyse betrug 89, derjenige Produkt 61,8.

Die Art der Aufarbeitung war also etwa die gleiche wie mit dem Normkontakt, mit dem Unterschied, daß dies Ergebnis bereits bei einer um 10 - 15° tieferen Temperatur erzielt wurde.

Ein bemerkenswerter Unterschied bestand in der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Wie Tafel 3 zeigt, betrug der Paraffinanteil hier 50 Gew.% und lag damit 17 % höher als bei den im Vorangehenden beschriebenen Versuchen mit Normkontakt. Es muß einstweilen dahingestellt bleiben, ob die höhere Paraffinausbeute durch die niedrigere Reaktionstemperatur oder durch die besondere Herstellung des Kontakts (z.B. K₂CO₃-Fällung, geringere Kobaltdichte) bedingt wurde. Die sonstigen Eigenschaften z.B. der verh. hohe Olefingehalt des Benzins und Öls waren etwa die gleichen wie bei dem Normkontakt.

Es wird gegenwärtig untersucht, wie sich dieser verdünnte Kontakt verhält, wenn der Gasdurchsatz entsprechend dem Volumen des Kontakts auf das Doppelte erhöht wird. Nach dem bisherigen Ergebnis mußte die Temperatur um 25° erhöht werden, um die Kontraktion auf den ursprünglichen Wert zu halten.

Där.: W, A, Hg, Ne.

Durchschrift

Roe

Balk

Ausbeute, Kohlenoxyd-Bilanz und Verflüssigungsgrad bei der Drucksynthese mit Kohlenoxydreichem Gas.

Kontakt: 100 Co, 15 ThO₂, 200 Kgr. Füllung: 4g Co

Druck: 10 atü.

Gas / g Co / Stde: rund 1

CO: H₂: 1: 0,9. Nutzbares CO: ~ 22%

Theoretische Ausbeute: 141 g / Nm³. 213 g / m³ Jaldatgas.

| | 1 | 2 | 3 | |
|--|---|------------|--------------|------|
| Temperatur | 200° | 215° | 215° | |
| Betriebsstunden | 519 | 380 | 480-550 | |
| Kontraktion % | 47 | 53 | 61 | |
| Ausbeute an flüssigen Produkten: g / Nm ³ g / m ³ Jaldatgas | 91,5 139 | 104 157 | 110 165,6 | |
| CO-Umsatz | 77,0 | 95,5 | 98,0 | |
| In % des nutzbaren CO | CO-Rest | 23,0 | 4,5 | 2,0 |
| | als CO ₂ | 3,7 | 7,1 | 7,0 |
| | als C ₂ H ₄ + Gasol | 6,4 | 7,9 | 5,9 |
| | als flüssige Prod. | 65,5 | 73,5 | 77,5 |
| | Verlust | 4,9 | 7,0 | 8,0 |
| Verflüssigungsgrad nach Analyse nach Produkt | 87 | 86 | 83 | |
| | 85 | 77 | 82 | |

17.3.38

Ba.

Platzbörse Aktiengesellschaft
Werkhaus Soltau

Holten, den 29. März 1938.
KS.28.10./Htg.

Benzin-Versuchsanlage.

K. Beck

Herrn Direktor **A l b e r t s!**

In der Anlage überreichte ich eine Zusammenstellung
der Versuchsergebnisse des Ofens J. Benzin-Versuchs-Anlage
1. Füllung, Oktober bis Dezember 1937.

Beck

Hr. H. Dr. Nagemann
Hr. Dipl.-Ing. Newelling
Hr. Dr. Mealer
AKWA BVA.

02.37.13.28

R

Versuchsreihenversuch Ofen 3 der Mann-Veruchsanlage.

Erste Füllung: 89,5 kg Co, Ort. - Dez. 1977.

1.) Anfahren:

Der Ofen wurde bei 15° und 7 atm mit 100 m³ Synthesegas belastung angefahren. Das Kohlenoxyd wurde unter starker Katalyse (bis 10% im Restgas) weitgehend (zunächst bis auf 3, später auf 15% im Restgas) aufgearbeitet. Hierbei schied sich auf dem Kopfloch des Ofens eine grössere Menge Kohlenstoff ab. Der Kohlenstoff wurde entfernt und alle Kontaktkörper beidseitig einige Instanzen unter Oberdruck entleert. Darauf wurde erneut versucht den Ofen bei 160°, 1-3 atm Gasdruck und einem bis auf 25 m³ Sygas/Std. erniedrigten Durchsatz anzufahren. Die CO₂-Bildung stieg wieder bis auf 64% im Restgas. Der Ofen wurde nunmehr drucklos unter sehr starker Veränderung von Temperatur und Durchsatz betrieben, bis es unter allmählicher Drucksteigerung etwa 300 Stunden nach Inbetriebnahme gelang, bei 7 atm und vollem Durchsatz von 100 m³, normale Umsetzungsverhältnisse zu erzielen. Die Versuchstemperatur betrug nunmehr 177,5°. Der CO - Umsatz lag bei 71,0%.

Das folgende Kurvenblatt stellt das Verhalten des Ofens beginnend mit diesem Zeitpunkt dar.

2.) Versuchsabschnitt 1-4.

Während der Versuchsabschnitte 1-4 (Gesamtanmer 358 Stunden) arbeitete der Ofen sehr gleichmässig und mit sehr geringen Verlusten.

In folgendem ist eine Reihe einschlägiger Zahlen angeführt.

2.1. Anfahrts- und Kohlenoxydbilanz.

| Versuchsabschnitt | 1 - 2 | 3 - 4 |
|-----------------------|------------|------------|
| Zeit - Std. | 78 - 577 | 760 - 578 |
| Temperatur °C. | 177 - 178° | 167 - 167° |
| kg Sygas/Std. Co/Std. | 1,15 | 1,19 |
| CO - Extraktion % | 76 | 62 |
| CO - Aufbereitung % | 71 | 76 |
| 2 Kl. Prod. kg Sygas | 33 | 164 |
| 18.988 | 118 | 180 |

Durchschnitt

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------|------|---|---|------|
| g Gesamtertrag | 2,0 | | | 1,7 |
| g CH ₄ im Ertrag | 2,3 | | | 2,1 |
| g CO als | | | | |
| Flüss. Prod. | 57,7 | | | 60,0 |
| Gesamt | 1,3 | | | 1,0 |
| CH ₄ | 17,0 | | | 12,2 |
| Rest | 20,0 | | | 24,0 |
| Verlust | 7,0 | | | 2,0 |
| Verflüssigungsgrad: | | | | |
| Analyse | 80 | | | 83 |
| Produkt | 76 | | | 79 |

n) In diesem Vers. ist, nach der verhältnismäßig hohen O.-Zahl zu urteilen, ein Teil durchgeschlagenes Gasol enthalten.

n.) Charakter der flüssigen Produkte.

| Vers.-Abschnitt: | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|---------------|-------|---|---|-------|
| A ₁ | AK.-Benzin | 0,661 | | | 0,662 |
| | Öl-Kondens. | 0,741 | | | 0,740 |
| | Paraffin | 0,83 | | | 0,83 |
| D ₁ | AK.-Benzin | 10,0 | | | 10,5 |
| | Gel.-Benz. | 12,5 | | | 11,5 |
| M ₁ | AK.-Benzin | 0,25 | | | 0,28 |
| | Öl-Kondens. | 2,84 | | | 3,75 |
| | Paraffin | 0,23 | | | 1,00 |
| | Restl.-Benzol | 1,07 | | | 2,07 |
| Gesamt-Produkt | bei 100° | 14,0 | | | 15,0 |
| | " 120° | 33,0 | | | 30,7 |
| | " 140° | 54,0 | | | 67,0 |
| | " 160° | - | | | 87,0 |
| | " 180° | - | | | 79,5 |

Via aus den aufgeführten Zahlen ersichtlich ist, erreicht der Öfen bei 125 - 135° einen 75%igen Öl - Umsatz. Die Erhöhung der Temperatur von 127/125° auf 165/165° beeinflusste den Ver-

Zinnaberggrün nicht. Er stieg im Gegenteil noch etwas an.
Das Gesamtprodukt nahm mit steigender Temperatur einen
leichter siedenden Charakter an. Hauptsächlich erhöhte sich
der Mittelanteil.

7.) Ammoniakverbleib am Zinnaberggrün.

Beginnend mit dem 14.11.1937 wurde dem Synthesegas ver-
suchsweise Ammoniak zugesetzt, um die saubere Reaktionsproduk-
te zu neutralisieren. Die zugesetzte Ammoniak-Menge betrug 0,1-0,5
Vol.-% des Synthesegas. Solange der Ammoniak-Inhalt vor dem Kompres-
sor erfolgte, war keine Wirkung zu erkennen; das Ammoniak löste
sich im Kompressionswasser, teils als Ammoniumcarbonat, und ge-
langte nicht bis zum Ofen. Im Beginn des Versuchsschrittes 5
wurde das Ammoniak unmittelbar am Kopf der Ofens eingeführt.
Obwohl der Inhalt nur 4 - 5 Stunden dauerte, beobachtete er einen
unfertigen Abfall der Kontaktien um etwa 6% und der CO-Anfärbung
um etwa 7%. Der Kontakt erholte sich in den folgenden 4-7
Tagen von diesem Abfall nicht mehr. Er wurde, da eine Temperatur-
steigerung vermeiden werden sollte, deshalb hydriert.

4.) Hydrierung des Kontakts.

Bei der 12stündigen Hydrierung mit H_2/S_2 -Gemisch (95 kg/m^3 Std
 10^5 gew. Druck) wurden 167,4 kg flüssige Produkte abgestiegen.
Sie bestanden zu 16% aus Paraffin, zu 39% aus Öl und zu 15%
aus Benzol. Neben dem flüssigen Produkt wurden 137,8 kg Methan
erhalten. Nach etwa 2 Stunden trat bei der Hydrierung eine CH_4 -
Spitze mit 35% OH_2 im Reaktions auf. Der durchschnittliche OH_2 -
Gehalt des Restgases betrug 19%.

Insgesamt ergab die Hydrierung 319 kg Produkt. Dies sind
bezogen auf den eingesetzten Kontakt (130 kg) 110%, bezogen auf
das eingesetzte Kohlen 300%.

Zusammenfassend wie es bei der Hydrierung erhalten
Methan abgenommen auf.

5.) Verhalten des Kontakts nach der Hydrierung.

Wie die Versuchsschritte 6 - 8 zeigen, verriechte der hy-
drierte Kontakt auch bei 175° seine frühere Wirksamkeit nicht
voll wieder. Er bestanden jetzt erhebliche Stoffverluste, die
bis zu 5% des eingesetzten Kohlenoxyds ausmachten. Hinsichtlich eines

Der Paraffinmischung des Kontaktes zuzuschreiben sind, steht fest, da der Versuch nunmehr abgebrochen wurde.

In einzelnen ist auf die Versuchsschnitte 4 - 5 hinzuweisen, in denen sich der Kontakt mit Paraffin aufstellt. In dieser Zeit wird ein verhältnismäßig leichtsiedendes Produkt abgestreift, das bis zu 50° bis 100° siedet. Der Siedepunkt des während der Sättigungsperiode erhaltenen AK.-Benzins und Geländemats beträgt annähernd das Doppelte des normalen Siedepunktes. Diese Erhebung hat bisher noch keine ausreichende Erklärung gefunden. Der Ofen wurde nunmehr stillgelegt.

Bei der abschließenden Hydrierung des Ofens wurden ausgegangen:

99,71 kg Benzol und Gel

79,56 kg CH_4

179,27 kg Produkte.

Dies sind rund 140 kg weniger als bei der ersten Hydrierung. Der Kontakt war anscheinend noch nicht voll aufgeschüttelt. Hierauf deuten auch die bei Versuchsende noch ansteigenden Ausbeuten an.

Oberh.-Holten, den 7. April 1938.
Abt. EVA-Lehm/Hdm.-

Kruskey

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr. Wasserlösliche Reaktionsprodukte bei der Drucksynthese.

Seit Oktober 1937 haben wir wiederholt bestimmt, in welchem Masse bei der halotechnischen Drucksynthese wasserlösliche Reaktionsprodukte auftreten. Wir haben sowohl das Reaktionswasser als auch das beim Ausdampfen der Aktivkohle anfallende wässrige Kondensat untersucht.

Untersuchungsmethode:

Je 20 l des zu untersuchenden Wassers wurden in einem Perforator mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Trocknen des Ätherauszuges wurde der Äther an einer Feinfraktionierkolonne abgedampft und die Menge an wasserlöslichen Produkten als Rückstand ermittelt.

Ergebnisse:

Die Untersuchungsergebnisse sind in anliegender Tafel Nr. 505 zusammengestellt.

Beim Arbeiten mit Synthesegas lag der Gehalt an den Reaktionswassern an wasserlöslichen Produkten bei den verschiedenen Öfen zwischen 4 und 5,5 g/l; im AK-Wasser war der Gehalt an wasserlöslichen Produkten mit 0,5 - 2,4 g/l wesentlich geringer. Die Konzentration hängt hier naturgemäß von der Art des Ausdampfens ab und weist dementsprechend bei den einzelnen Öfen grössere Unterschiede auf. Die Gesamtausbeute an wasserlöslichen Produkten lag zwischen 0,6 und 1,4 g je Nm³ Sygas, sie betrug 0,6 - 1,2 % der flüssigen Produkte.

Wurde das Synthesegas im Kreislauf gefahren, so traten nur unbedeutende Verschiebungen in der Konzentration und in der Ausbeute an wasserlöslichen Produkten ein.

Bei der Verwendung von Wassergas erhöhte sich die Konzentration der wasserlöslichen Produkte im Reaktionswasser bis auf 6,6 g/l; zwischen dem Betrieb mit geradem Durchgang und dem Kreislaufbetrieb bestanden keine wesentlichen Unterschiede. Die mit dem AK-Wasser anfallende Menge an wasserlöslichen Produkten erhöhte sich bei Wassergasbetrieb gegenüber Synthesegas nicht. Je Nm³ Wassergas entstanden insgesamt 1,0 g

wasserlösliche Produkte, gleich 1 % der flüssigen Produkte.

Eigenschaften der wasserlöslichen Produkte.

Wie die in der Tafel angeführten hohen Neutralisationszahlen zeigen, bestehen die wasserlöslichen Produkte im Reaktionswasser zu einem beträchtlichen Anteil aus Säuren; Ester scheinen nur in geringer Menge vorhanden zu sein. Bei Wasser- gasbetrieb war der Säuregehalt geringer.

Die im AK-Wasser vorhandenen wasserlöslichen Produkte zeigten im Gegensatz zu denen des Reaktionswassers nur einen schwach sauren Charakter, sie waren spezifisch leichter und zeigten auch etwas höhere Jodzahlen.

Eine eingehende Untersuchung der wasserlöslichen Produkte steht noch aus. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen enthalten sie neben Säuren Alkohole, so z.B. konnten Methanol und Äthylalkohol mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

Bei der Drucksynthese entstehen rund 1 g wasserlösliche Produkte je Nm³ Ausgangsgas, der Hauptanteil findet sich im Reaktionswasser. Die Produkte bestehen zu einem beträchtlichen Anteil aus Säuren.

Dar.: Hg,

W,

A,

Ne,

Dr. Herbert, Lurgi.

*Herbert
Ba.*

R

Durchschrift

Drucksynthese
B-V-A
Wasserlösliche Reaktionsprodukte bei der Drucksynthese. (Mittelwerte)

gewonnen durch Atherextraktion des Reaktionswassers und
Kondensatwassers der A-Kohle.

Oktober 1937 — März 1938

| | Anzahl der Untersuchungen | 1. im Reaktionswasser | | | | 2. im AK-Messerg (Kondensatwasser der Aktivkohle) | | | 3. Wasserlösliche Reaktionsprodukte angesaugt, 10 g / No ³ St.-Sec. / 100. Punkte | | | | |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|---------|--|------|------------------|---|--------------------------------|------|------|-----|
| | | g/l ₂ | g/100 ³ St.-Sec. | d ₄₅ | Zähzahl | N.Z. | V.Z. | g/l ₂ | | g/100 ³ St.-Sec. | N.Z. | V.Z. | |
| <u>Synthese - Gas</u> | | | | | | | | | | | | | |
| I gerader Durchlauf: | 2 | 4,2 | 0,7 | 0,974 | 1,43 | 228 | 230 | - | - | - | - | 0,8 | 0,8 |
| " " | 4 | 5,5 | 0,9 | 0,890 | 0,45 | 294 | 304 | 0,6 | 0,040 | 6,9 | 17,0 | 1,4 | 1,2 |
| " " | 2 | 4,0 | 0,6 | 0,859 | 0,22 | 104 | 114 | 2,3 | 0,1 | 0,890 | 8,8 | 0,7 | 0,6 |
| " " | 1 | 3,9 | 0,5 | 0,846 | 0,59 | 176 | 178 | 1,4 | 0,1 | 0,802 | 27,8 | 0,6 | 0,8 |
| II mit Kreislauf: | 2 | 2,8 | 0,5 | 0,840 | 1,11 | 140 | 146 | 1,9 | 0,3 | 0,890 | 6,4 | 0,8 | 0,8 |
| <u>Wassergas</u> | | | | | | | | | | | | | |
| I gerader Durchlauf: | 1 | 6,6 | 0,9 | 0,842 | 0,83 | 43 | 51 | 2,4 | 0,1 | 0,897 | 2,4 | 1,0 | 1,1 |
| II mit Kreislauf: | 1 | 5,6 | 0,7 | 0,840 | 0,10 | 78 | 82 | 2,6 | 0,3 | 0,893 | 0,2 | 1,0 | 1,1 |

2438
1/1

Oberhausen-Holten, den 29. April 1938.
RB Abtlg. BVA Lehm/Stg.

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Zusammensetzung der flüssigen Produkte aus Ofen II
der Drucksynthese bei normaler Fahrweise und bei
Betrieb mit Kreislauf.

Im Zuge der chemischen Überwachung der Drucksynthese werden täglich Durchschnittsproben der Tagesproduktion entnommen und nach den üblichen Methoden der Siedeanalyse (Engler-Destillation) auf deren Gehalt an Paraffin, Öl und Benzin untersucht. Um diese Untersuchung noch eingehender zu gestalten und auch motorische Prüfungen durchführen zu können, entnehmen wir ferner in bestimmten Zeitabständen Tagesdurchschnittsproben der Syntheseproduktion; durch Einsatz von ^{Probe-}größerer Mengen bis zu 12 kg und Destillation an scharf trennenden Kolonnen ermittelten wir die für die Beurteilung des Verlaufs der Drucksynthese erforderlichen physikalisch-chemischen Daten.

In den anliegenden Tafeln 1 - 9 sind derartige Untersuchungsergebnisse für Ofen II bei normalem und bei Kreislauf-Betrieb zusammengestellt. Tafel 10 bringt eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse. Sie enthält eine Gegenüberstellung des Betriebes mit und ohne Kreislauf bei 179, 185 und 192°. Da es sich um Untersuchungen von Tagesdurchschnittsproben handelt, die in einigen Fällen von den Durchschnitten über längere Betriebsperioden Abweichungen zeigen, können vorliegende Zahlen nur als Tendenzen gewertet werden. Zur endgültigen Klarstellung müssen noch die Ergebnisse der in Gang befindlichen weiteren Versuchsreihen abgewartet werden.

Aus der Tafel geht folgendes hervor:

- 1.) Ganz allgemein bewirkte der Kreislauf eine Vermehrung der leichter siedenden Produkte und eine erhöhte Bildung von ungesättigten Verbindungen.
- 2.) Bei einer Reaktionstemperatur von $179,4^{\circ}\text{C}$ wurde durch einen Kreislauf von etwa 1 : 2 der Benzolanteil (bis 195°) im Gesamtprodukt von 28 auf 43 Gew.%, d.h. um rund 50 % des ursprünglichen Wertes vermehrt und die gesamten Anteile bis 320° stiegen von 56 auf 70 Gew.%, d.h. um rund 25 % des ursprünglichen Wertes. Der Paraffinanteil (über 320°) ist dementsprechend von 44 auf 30 Gew.%, d.h. um $\frac{1}{3}$, gefallen. Der Olefingehalt der Fraktion bis 195° stieg von 22 auf 29 Vol.%, d.h. um rund 32 % des ursprünglichen Wertes. Eine weitere Erhöhung des Kreislaufes auf 1 : 3 bewirkte eine nochmalige, jedoch weniger ausgeprägte Steigerung der leichten Anteile, die Olefinsahlen erhöhten sich praktisch nicht mehr. Insgesamt konnte durch einen dreifachen Kreislauf gegenüber dem Normalbetrieb die Benzolfraktion (bis 195°) von 28 auf 49 Gew.%, also um rund 35 % des ursprünglichen Wertes, und die Fraktion bis 320° von 56 auf 75 Gew.%, also um rund 34 % des ursprünglichen Wertes, vermehrt werden, während der Paraffinanteil von 44 auf 25 Gew.%, also um rund 40 % des ursprünglichen Wertes, zurückging.

Die Dichte wurde unter der Wirkung des Kreislaufes um einige Einheiten der 3. Dezimale niedriger. Es ist sehr leicht möglich, daß diese geringen Abweichungen durch Unterschiede in der Menge des gelösten Gasolies bedingt sind.

- 3.) Bei einer Reaktionstemperatur von $184,5^{\circ}\text{C}$ hatte ein Kreislauf 1 : 3 folgende Wirkung: Die Benzolfraktion erhöhte sich von 39 Gew.% im normalen Gesamtprodukt

auf 48 Gew.% bei Kreislauf, die Steigerung betrug hier also nur noch 26 % des ursprünglichen Wertes. Ähnlich liegt es bei der Fraktion bis 320°, bei der die Steigerung durch den dreifachen Kreislauf nur noch 16 % betrug.

Die Olefingehalte dagegen erhöhten sich im Kreislauf bis auf fast das Doppelte.

Die Dichten sowohl der Benzin- als auch der Öl-Fraktion haben sich hier, im Gegensatz zu dem Verhalten bei 179°, etwas erhöht.

- 4.) Bei einer Reaktionstemperatur von 191,7° schließlich besaß der Kreislauf auf die Siedelage der Produkte kaum noch einen Einfluß. Es liegen allerdings auch noch Werte der laufenden Betriebsüberwachung vor, welche auf eine Vermehrung der Benzinanteile im Kreislaufprodukt gegenüber dem bei geradem Durchgang gewonnenen Produkt schließen lassen. Diesbezüglich sei auf den Bericht Bahr/Herbert vom 20.4.38 verwiesen.

Es wird hier infolge der erhöhten Versuchstemperatur schon bei Normalbetrieb ein wesentlich höherer Anteil an Benzin im Gesamtprodukt gebildet. So lag z.B., verglichen mit dem Produkt von 179° (Tafel 4) der Benzinanteil (bis 195°) um 84 % höher. Die Olefinzahlen dagegen wurden durch den Kreislauf noch stark heraufgedrückt und zwar in den niederen Fraktionen bis 140° auf das Doppelte und mehr. Auch hier lagen die Dichten der Kreislaufprodukte höher als bei den ohne Kreislauf gewonnenen Produkten, wahrscheinlich bedingt durch die höheren Olefingehalte.

Einer der wichtigsten Gesichtspunkte für die Beurteilung der Wirkung des Kreislaufes ist das motorische Verhalten der erhaltenen Benzine. Für die einwandfreie Beantwortung dieser Frage ist eine exakte den technischen Bedingun-

gen durchaus angepaßte Stabilisierung des Benzines erforderlich. Zur Zeit der vorliegenden Untersuchungen stand noch keine geeignete Druckapparatur zur Stabilisierung zur Verfügung. Um trotzdem auf eine motorische Untersuchung der Drucksynthes-Benzine nicht verzichten zu müssen, haben wir die Benzine zu unserer Orientierung in unstabilmisiertem Zustande untersucht. Die anliegende Tafel Nr. 11 enthält eine Zusammenstellung über die Oktanzahlen einiger unstabilmisierter Bensinfractionen, die unter verschiedenen in Tafel 10 angegebenen Bedingungen gewonnen wurden. Man kann der Tafel ohne weiteres entnehmen, daß von den bei niederer Temperatur (179°, Tafel 4, 2, 3) gewonnenen Benzinen im günstigsten Fall (Kreislauf 1 : 3) das Benzin mit einem Endsiedepunkt von 150° - unstabilmisiert - die Oktanzahl 54/56 erreicht.

Etwas günstiger liegen die bei 185° gewonnenen Benzine (Tafeln 5 u. 6); das bei Kreislauf 1 : 3 gewonnene Benzin fällt zu 29 Gew.-% in den Oktanbereich 60, allerdings wohl nur auf Grund seines hohen Gehaltes an niedrigsiedenden Anteilen.

Das unter 7 aufgeführte Benzin liegt am günstigsten, es wurde bei 192° bei einem Kreislauf 1 : 3 gewonnen. Im unstabilmisierten Zustand zeigt die 39 Gew.-% des Gesamtproduktes betragende Fraction die Oktanzahl 60.

Wie erwähnt, handelt es sich bei allen motorisch untersuchten Produkten um unstabilmisierte Fractionen.

Dir.: Hg,

A,

W,

He,

Dr. Herbert.

ges.: Bahr.

Kühnemann

Kue

Gesamtprodukt der Drucksynthese B.-V.-A.
aus Ofen II

Nr. 332

Tafel 1

Datum der Probennahme: 20.10.37

Mischungsverhältnis:

Zeit: 0-24h

1,217 kg NH-Basen + Handarbeits

Ofen-Temperatur: 172,6°C

1,963 Paraffin

Druck: 7,9 at

3,200 kg Isotillationsmittel

Einsatz: 386 ml Sy-Sul/1h

Kreislauf:

0

Beobachtungen:

1250

Ofen-Behälter: 0,94 ml Sy-Sul/1h G. 6

Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen je nach dem Siedepunkt
kurz vor dem ausgegebenen Endpunkt herausgeschüttet.

| | Original | -120° | -140° | -160° | -175° | 175-200° | 200-220° | >220° |
|-----------------------|----------|--------|--------|----------|--------|----------|----------|----------|
| Anteile in Gew. % | - | 16,1 | 19,2 | 23,2 | 28,6 | 19,2 | 9,9 | 46,5 |
| d. 15 | 0,660 | 0,670 | 0,678 | 0,690 | 0,740 | | | |
| d. 30 | 0,657 | 0,667 | 0,675 | 0,687 | 0,737 | | | |
| Ölfac. Vol. % | 18,2 | 17,0 | 16,7 | 13,0 | 6,4 | | | |
| NZ | 0,63 | 0,16 | 0,13 | 0,0 | 0,22 | | 0,14 | |
| Stickzahl (Nij) | 48,3 | 44,0 | 39,3 | 33,3 | 4,0 | | 1,90 | |
| Siedepunkt °C | - | - | - | - | - | -7 | ca. 25 | 92/99 |
| Druckspannung (at) | - | - | 1,3858 | 1,3991 | 1,3991 | 1,2276 | | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | |
| Siede-Beginn °C | 43 | 30 | 32 | 35 | 30 | 190 | | |
| - 40 °C Vol. % | | 45 | 2,5 | 1,5 | 1 | | | Verbleib |
| 60 | 3 | 32,5 | 35 | 19 | 13 | | | |
| 100 | 12,5 | 80,5 | 70 | 58 | 42 | | | 30 |
| 110 | 14 | 95,5 | 80 | 67 | 49 | | | |
| 140 | 20 | | 93 | 90 | 70,5 | | | |
| 160 | 24 | | | 96,5 | 82,5 | | | |
| 195 | 30 | | | | 95,5 | | | |
| 220 | 37 | | | | | 20 | | |
| 250 | 45,5 | | | | | 69,5 | | |
| 300 | 53,5 | | | | | 90 | | |
| 320 | 57 | | | | | 97 | | |
| 360 | 65,5 | | | | | | | |
| Nachlauf | 1,5 | 46 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | |
| Rückstand | 32,5 | 15 | 1 | 1 | 1 | 5 | | |
| Verlust | - | 50 | 4 | 2 | 1,5 | 0,5 | | |
| Siede-Ende °C | - | 177/95 | 166/90 | 161/86,5 | 177/90 | 215/97,5 | | |
| 5 Vol. % bei °C | 20 | 39 | 42 | 46 | 52 | 272 | | |
| 95 | | 113 | | 153 | 189 | 305 | | |
| Siedekennziffer | | 67 | 63 | 94 | 102 | 243 | | |
| Ullmannzahl (Korench) | - | 50 | 44 | 33 | 30 | | | |
| Dampfdruck (Atm) | - | - | 0,79 | - | 0,63 | | | |

2.12.37

111

Sesamprodukt der Drucksynthese B.-U.A.

Nr. 333

aus Ofen II

Tafel 2

| | | | |
|-------------------------------|-------------------|---|--|
| <i>Datum der Probennahme:</i> | 11.11.37 | <i>Mischungsverhältnis:</i> | |
| <i>Zeit:</i> | 0-24 h | 2,330 kg Alk. Benzol + Hexanrückst. | |
| <i>Ofen-Temperatur:</i> | 189,9 °C | 0,870 Paraffin | |
| <i>Druck:</i> | 7,51 at | 3,200 kg Destillationsrückst. | |
| <i>Einsatz:</i> | 40,0 mol Sy-Ses/h | | |
| <i>Anlauf:</i> | 1:2,42 | | |
| <i>Betriebsstunden:</i> | 12,00 | <i>Ofen-Belastung:</i> 0,30 mol Sy-Ses/h/Grad | |

Aus dem Sesamprodukt wurden die Fraktionen jeormal von Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschüttelt.

| | Original | -120° | -140° | -160° | -185° | 195-300° | 300-330° | >330° |
|--|----------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------------------|
| <i>Anteil in Gew. %</i> | - | 23,2 | 28,3 | 33,9 | 42,6 | 23,5 | 4,7 | 28,3 |
| <i>d. 15</i> | | 0,662 | 0,671 | 0,680 | 0,694 | 0,764 | | |
| <i>d. 20</i> | | 0,659 | 0,664 | 0,675 | 0,688 | 0,761 | | |
| <i>Diefine Vol. %</i> | | 37,2 | 39,0 | 39,0 | 26,7 | 11,8 | | |
| <i>N.Z.</i> | | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,12 | | |
| <i>Jodzahl (Nijss)</i> | | 37,3 | 36,2 | 30,5 | 63,5 | 37 | | 0,09 138 |
| <i>Stoßzahl °C</i> | | - | - | - | - | -9 | | 0,25 0,105 |
| <i>Bruchgruppenzahl n_D 20</i> | | 1,3802 | 1,3819 | 1,3825 | 1,3947 | 1,4277 | | |
| <i>Siede-Analyse:</i> | | | | | | | | |
| <i>Siede-Beginn °C</i> | 45 | 32 | 36 | 25 | 37 | 198 | | |
| <i>- 40 °C Vol. %</i> | | 2 | 2 | 1 | | | | <i>Verl.:</i> 1,3 |
| <i>60</i> | 7 | 38 | 29 | 70,5 | 18,5 | | | |
| <i>100</i> | 18 | 88,5 | 74,5 | 57 | 46 | | | |
| <i>110</i> | 19 | 96 | 84 | 65,5 | 52 | | | |
| <i>140</i> | 27,5 | | 77 | 89 | 73,5 | | | |
| <i>160</i> | 35,5 | | | 77 | 87 | | | |
| <i>195</i> | 42 | | | | 78,5 | | | |
| <i>220</i> | 57,5 | | | | | 27 | | |
| <i>250</i> | 57 | | | | | 64 | | |
| <i>300</i> | 68,5 | | | | | 93 | | |
| <i>320</i> | 73 | | | | | 97 | | |
| <i>360</i> | 88,5 | | | | | | | |
| <i>Nachlauf</i> | 1,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0 | | |
| <i>Rückstand</i> | 1 | 1 | 1 | 1 | 1,5 | 7 | | |
| <i>Verl.:</i> | 48 | 2 | 6,5 | 1,5 | 1 | | | |
| <i>Siede-Ende °C</i> | | 210/240 | 140/170 | 100/170 | 195/198 | 327/300 | | |
| <i>5 Vol. % bei °C</i> | 68 | 63 | 45 | 52 | 52 | 211 | | |
| <i>35</i> | | 114 | 130 | 164 | 179 | 308 | | |
| <i>Siedekennziffer</i> | | 74 | 83 | 96 | 110 | 265 | | |
| <i>Ölterzahl (Rosenb.)</i> | | 50 | 46 | 33 | 25 | - | | |
| <i>Dampfdruck (Reid)</i> | | 0,21 | 0,59 | - | 0,83 | | | |

2.12.37

Gesamtprodukt der Drucksynthese B.-U.-A. aus Ofen II

Nr. 334

Tafel 3

Datum der Probenahme: 22.11.37

Mischungsverhältnis:

Zeit: 0-20 h

2,600 kg NH-Benzol + Mandemat-Öl

Ofen-Temperatur: 179,4°C

0,600 Paraffin

-Druck: 7,08 Atü

3,200 kg Destillationsansatz

Einsatz: 140 ml Sy-Safl

Preislauf: 1-3-30

Betriebsstunden: 19,5

Ofen-Deistung: 0,97 ml Sy-Safl / kg Co. h

Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen folgendermaßen vom Siedepunkt bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschitten:

| | Original | -120° | -140° | -160° | -185° | 195-300° | 300-320° | >320° |
|----------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|
| Ascheante 10 Gew. % | | 30,6 | 33,9 | 39,3 | 42,2 | 23,6 | 2,1 | 24,9 |
| d. 15 | | 0,661 | 0,664 | 0,673 | 0,680 | 0,762 | | |
| d. 20 | | 0,650 | 0,663 | 0,670 | 0,683 | 0,757 | | |
| Ölfine 161 % | | 30,7 | 29,1 | 26,7 | 26,5 | 12,0 | | |
| NZ | | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0,08 | | 0,11 |
| Jodzahl (Nijci) | | 99,6 | 93,2 | 85,0 | 76,0 | 11,6 | | 2,77 |
| Siedepunkt °C | | | | | | | ca. 25 | 80/81 |
| Bruchgewicht 0,2 | | 1,3774 | 1,3801 | 1,3830 | 1,3820 | 1,4274 | | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | |
| Siede-Beleg °C | 39 | 32 | 33 | 34 | 36 | 197 | | |
| 40°C 161 % | | 2,5 | 6 | 3,5 | 1 | | | |
| 60 | 4 | 42 | 33 | 26 | 18 | | | |
| 100 | 22,5 | 68 | 78 | 64,5 | 48,5 | | | Verlust: |
| 110 | 25 | 93 | 86 | 72 | 55 | | | 0,2 |
| 140 | 34,5 | | 96 | 92 | 75 | | | |
| 160 | 40,5 | | | 97 | 82 | | | |
| 195 | 50 | | | | 97 | | | |
| 220 | 58 | | | | | 25,5 | | |
| 250 | 64 | | | | | 70 | | |
| 300 | 74,5 | | | | | 98,5 | | |
| 320 | 77 | | | | | | | |
| 360 | 86,5 | | | | | | | |
| Nachlauf | 1 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | |
| Rückstand | 14,5 | 0,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1 | | |
| Verlust | | 3 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| Siede-Ende °C/°C | | 120/96 | 140/96 | 160/97 | 185/97 | 300/98,5 | | |
| 5 Mt % bei °C | 61 | 38 | 39 | 42 | 46 | 206 | | |
| 95 | | 117 | 135 | 150 | 163 | 286 | | |
| Siedekennziffer | | 893 | 776 | 577 | 1061 | 230,4 | | |
| Ohmzahl (Revard) | | 56,5 | 59 | 46 | 37 | | | |
| Dampfdruck (Reid) | | 0,97 | 0,80 | - | 0,61 | | | |

Gesamterzeugnis der Drucksynthese

Nr. 335

B.M.-A. aus Ofen II.

Tafel 4

Datum der Probenahme: 4. 5. 12. 1937 Mischungsverhältnis:
 Zeit: 12-12h 1,115 kg Alk. Benzol + Mandessal-Öl
 Ofen-Temperatur: 199,4°C 2,025 Paraffin
 Druck: 6,9 kg 3,200 kg Destillationseintrag
 Einsatz: 14,5 kg Styrol
 Preislauf: 0
 Betriebsstunden: 22,53 Ofen-Beheizung: 1,04 kg Styrol/kg C.o.H.

Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen je einmal vom Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschritten

| | Original | - 120° | - 140° | - 160° | - 175° | 21-300 | 300-320 | > 320° | |
|-----------------------|----------|----------|----------|--------|--------|----------|---------|--------|--|
| Ausbeute in Gew. % | | 14,9 | 18,4 | 22,4 | 26,4 | 25,0 | 2,8 | 13,5 | |
| d 15 | | 0,665 | 0,674 | 0,680 | 0,674 | 0,762 | | | |
| d 20 | | 0,662 | 0,671 | 0,677 | 0,677 | 0,757 | | | |
| Ölfr. Vol. % | | 21,9 | 27,2 | 24,6 | 13,7 | 6,9 | | | |
| N.Z. | | | 0,78 | 0,25 | 0,24 | 0,42 | | 0,25 | |
| Siedezahl (Mj) | | 51,9 | 49,0 | 48,0 | 42,3 | 2,8 | | 2,4 | |
| Siedepunkt °C | | | | | | | | | |
| Bruchgewicht 170 | | 1,7742 | 1,3820 | 1,3860 | 1,3949 | 1,4872 | | 1,4165 | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | | |
| Siede-Beginn °C | | 45°C | 35 | 38 | 40 | 44 | 196 | | |
| 46°C Mj % | | | 1,5 | | | | | | |
| 60 | | 1,0 | 31,0 | 19,5 | 13,0 | 9,0 | | | |
| 100 | | 10,5 | 85,0 | 68,0 | 55,0 | 43,0 | | Arkt. | |
| 140 | | 12,5 | 92,0 | 72,0 | 66,0 | 56,5 | | 0,7% | |
| 160 | | 18,5 | | 96,5 | 94,0 | 92,0 | | | |
| 175 | | 23,5 | | | 97,0 | 85,0 | | | |
| 220 | | 32,0 | | | 97,0 | | | | |
| 230 | | 37,0 | | | | 25,0 | | | |
| 300 | | 45,5 | | | | 66,0 | | | |
| 320 | | 57,0 | | | | 98,5 | | | |
| 360 | | 61,5 | | | | | | | |
| 69,5 | | | | | | | | | |
| Nachlauf | | | | | | | | | |
| Rückstand | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | |
| Verlust | | 30,5 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | | | |
| Siede-Ende °C | | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0 | | | |
| S. Vol. % bei | | 122/94,5 | 144/94,5 | 161/97 | 175/97 | 300/94,5 | | | |
| 95 | | 46 | 57 | 54 | 38 | 207 | | | |
| Siedekennziffer | | 110 | 136 | 158 | 176 | 384 | | | |
| | | 75 | 87 | 97 | 113,4 | 239,4 | | | |
| Ofenzahl (Kerenz) | | 46,5 | 42 | 34,5 | 16 | | | | |
| Jumpdruck (Atm) | | 0,62 | 0,60 | 0,58 | 0,77 | | | | |

45.12.37

Gesamtprodukt der Drucksynthese

Nr. 516

B.V.A. aus Ofen II

Tafel 5

Datum der Probenahme: 14-15.12.31 Mischungsverhältnis:

Zeit: 8-8^h 1,500 kg A.H. - Benzol + Mandessal. Öl

Ofen-Temperatur: 184,8° C 1,200 - Paraffin

Druck: 2,0 atü 3,200 kg Destillationsansatz

Einsatz: 28,0 Mol Sy-Su/lt

Kreislauf: 0

Betriebsstunden: 2448 Ofen-Belastung: 967 Mol Sy-Su/lt G/h

Für das Gesamtprodukt wurden die Fraktionen jedesmal im Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschritten.

| | Original | -100° | -120° | -140° | -160° | 160-195 | 195-300 | 300-320 | >320° |
|---------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|---------|----------------|
| Asche in Gew.-% | 17,2 | 22,0 | 29,0 | 36,4 | 4,4 | 22,6 | 0,9 | 37,4 | |
| d. 15 | 0,890 | 0,897 | 0,850 | 0,866 | 0,830 | 0,757 | | | |
| d. 20 | 0,837 | 0,896 | 0,865 | 0,883 | 0,832 | 0,743 | | | |
| Ölfr. in Gew.-% | 12,0 | 15,0 | 17,4 | 16,5 | 14,4 | 6,5 | | | |
| NZ | 0,34 | 0,57 | 1,06 | 1,88 | 2,10 | 3,44 | | 40,2 | |
| Stoßzahl (Niz) | 51,2 | 49,1 | 43,2 | 39,5 | 16,5 | 6,7 | | 2,45 | |
| Stoßpunkt °C | | | | | | | | 44,65 | |
| Bruchspannen 1/20 | 67912 | 13790 | 13843 | 13951 | 14122 | 14214 | | | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | | |
| Siede-Beginn °C | 38 | 29 | 30 | 30 | 32 | 193 | 190 | | |
| - 50° C 1/10 | | 21 | 11 | 8 | 2 | | | | Verlust |
| 40 | 9 | 38,5 | 42 | 3,5 | 26,5 | | | | |
| 100 | 17,5 | 52 | 46 | 8,5 | 57 | | | | 1,1% |
| 110 | 20 | 94,5 | 52 | 82 | 62,5 | | | | |
| 140 | 24 | | | 9,5 | 88 | | | | |
| 160 | 34 | | | | 94,5 | 20 | | | |
| 195 | 42,5 | | | | | 32,5 | | | |
| 220 | 49,5 | | | | | | 19 | | |
| 250 | 58 | | | | | | 64,5 | | |
| 300 | 66 | | | | | | 91,5 | | |
| 320 | 69,5 | | | | | | | | |
| 360 | 77 | | | | | | | | |
| Nachlauf | 1 | 0 | 4,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0 | | |
| Rückstand | | 9,5 | 0,5 | 1 | 1,8 | 1,5 | 4,5 | | |
| Verlust | | 5 | 5,5 | 3,5 | 8,5 | 6,5 | 0 | | |
| Siede-Ende °C | 101/96,5 | 120/55 | 140/75 | 160/95 | 166/95 | 207/97 | 204/96,5 | | |
| 5 Mol-% bei °C | 63 | 52 | 46 | 35 | 25 | 128 | 140 | | |
| 95 | 113 | 12,5 | 140 | 164 | 200 | 220 | | | |
| Siedekoeffizient | 69,4 | 24 | 21,0 | 24,5 | 176,5 | 243 | | | |
| Uhrzahl (Rennzeit) | 60,5 | 52 | 43 | 35 | | | | | |
| Dampfdruck (atü) | 1,23 | 1,06 | 0,97 | 0,85 | | | | | |

20.12.31

[Signature]

Gesamtprodukt der Drucksynthese

B. V. A. aus Olen II

Nr. 517

Tafel: 6

Datum der Probenahme: 21-22.12.1917

Zeit: 8-9 h

Mischungsverhältnis:

Öfen-Temperatur: 187,0°C

2,650 kg NH₃-Benzin + Kondensat

Druck: 70,3 at

9,550 Paraffin

Einsatz: 292 Mol-Sy-Su/h

3,200 kg Desbilliansensatz

Katalysat: 1,300

Betriebsstunden: 2618

Öfen-Bekostung: 48 Mol-Sy-Su/kg/h

Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen jedesmal von Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschritten.

| | Original | -100° | -120° | -140° | -160°/160-175° | 175-200 | 200-220 | > 220° |
|--|----------|----------|----------|----------|----------------|----------|----------|-----------------|
| Ausbeute in Gew. % | | 20,8 | 27,6 | 34,5 | 37,8 | 10,1 | 24,2 | 0,7 |
| d. 15 | | 0,690 | 0,665 | 0,685 | 0,672 | 0,735 | 0,962 | |
| d. 20 | | 0,637 | 0,632 | 0,642 | 0,669 | 0,732 | 0,809 | |
| Ölfringe Vol. % | | 48,7 | 35,4 | 36,5 | 33,7 | 28,0 | 19,9 | |
| NZ | | 0,11 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,11 | |
| Jodzahl (Wjz) | | 136,0 | 147,5 | 109,0 | 103,1 | 31,7 | 13,5 | |
| Siedepunkte °C | | | | | | | | 20,6 |
| Brechungsindex n_D 20 | | 1,3725 | 1,3799 | 1,3820 | 1,3871 | 1,4136 | 1,4224 | 1,4160 |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | |
| Siede-Beginn °C | 29 | 26 | 32 | 31 | 32 | 102 | 207 | |
| - 40°C Nf. % | 1,5 | 26,5 | 9 | 5,5 | 3,5 | | | |
| 60 | 8 | 65 | 39 | 30 | 2,5 | | | |
| 100 | 22 | 94,5 | 86 | 74 | 58,5 | | | Verlust: |
| 110 | 35 | | 91,5 | 81 | 66,5 | | | 5,6% |
| 120 | 34 | | | 95,5 | 82 | | | |
| 160 | 19,5 | | | | 94 | 28,5 | | |
| 175 | 50 | | | | | 24,5 | | |
| 220 | 66 | | | | | | 15 | |
| 260 | 63 | | | | | | 68 | |
| 300 | 74 | | | | | | | |
| 320 | 78 | | | | | | | |
| 360 | 84,5 | | | | | | | |
| Nachlauf Rückstand | | | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 9,8 | |
| Verlust | | | 4,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | |
| Siede-Ende °C | | 5,5 | 5,0 | 3,0 | 3,0 | 4,5 | 5 | |
| 5 Mol % bei °C | | 92,1/100 | 92,1/100 | 92,1/100 | 92,1/100 | 77,5/100 | 71,5/100 | |
| 95 | | 31 | 37 | 39 | 41 | 162 | 210 | |
| Siedekennziffer | | 55,2 | 71,0 | 79,9 | 92,5 | 168 | 204 | |
| Oktaanzahl (Regrad) | | 72,5 | 61,5 | 56,5 | 53,0 | | | |
| Dampfdruck (Reid) | | 4,55 | 1,16 | 0,98 | 0,93 | | | |

Handwritten signature

Sasamprodukt der Drucksynthese

Nr. 578

B.-V.-A. aus Opan II

Tafel 7

Datum der Probenahme 22.20.12.1957

Mischungsverhältnis

Zeit: 8.00

3,50 kg N.A. Benzol + Kondensat-Gel

Ofen-Temperatur: 199,7°C

Druck: 203 at

0,350 - Paraffin

Einsatz: 29,5 Mol-Sy-Ges. / h

3,200 kg Destillationsersatz

Kroskauf: 1,27

Betriebsstunden: 2,60

Ofen-Belastung: 0,20 Mol-Sy-Ges. / h. Coln

Aus dem Sasamprodukt wurden die Fraktionen je nachdem vom Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herangeschnitten

| | Original | -100° | -120° | -140° | -160° | 100-170° | 170-200° | 200-220° | > 220° |
|----------------------|----------|--------|----------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|
| Turbidität 10 Sec. % | | 24,3 | 31,6 | 39,3 | 46,5 | 11,7 | 22,6 | 0,5 | 19,9 |
| d. 15 | | 0,648 | 0,650 | 0,666 | 0,675 | 0,725 | 0,742 | | |
| d. 50 | | 0,643 | 0,653 | 0,663 | 0,672 | 0,723 | 0,737 | | |
| Alifine Vol. % | | 36,4 | 35,3 | 30,7 | 32,5 | 29,6 | 2,8 | | |
| N.Z. | | 90,5 | 90,9 | 6,10 | 6,10 | 0,02 | 0,26 | | 0,06 |
| Siedzahl (Nils) | | 105,5 | 92,5 | 95,0 | 86,0 | 39,5 | 15,9 | | 3,3 |
| Siedpunkt °C | | | | | | | | | 297,5 |
| Bruchgewicht 0,30 | | 1,3729 | 1,3722 | 1,3795 | 1,3810 | 1,4022 | 1,4268 | | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | | |
| Siede-Depono °C | 32 | 25 | 27 | 28 | 32 | 151 | 190 | | |
| 10°C 10/5 | 1 | 32,5 | 25 | 10,5 | 2 | | | | |
| 40 | 9,5 | 51,5 | 53 | 35,5 | 21 | | | | Merkmale |
| 100 | 29,5 | 90 | 89,5 | 82,5 | 59,5 | | | | 7,0 |
| 100 | 2,2 | 94,5 | 81,5 | 61,5 | | | | | |
| 100 | 39,5 | | | 9,5 | 9,5 | | | | |
| 100 | 46 | | | | 28,5 | | | | |
| 195 | 50 | | | | 93 | | | | |
| 220 | 62,5 | | | | | | 29,5 | | |
| 250 | 70 | | | | | | 79,5 | | |
| 300 | 77 | | | | | | | | |
| 320 | 84,5 | | | | | | | | |
| 360 | 87 | | | | | | | | |
| Nachlauf | | 0 | 0,5 | 0 | 0,5 | 9,5 | 9,5 | | |
| Rückstand | | 9,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | | |
| Verlust | 43 | 5,5 | 3,0 | 4,0 | 9,5 | 9,5 | 0 | | |
| Siede-Ende % | | 100/34 | 100/35,5 | 100/38 | 100/38 | 100/38 | 100/38 | | |
| S. Mol. % 60 °C | 50 | 29 | 33 | 35 | 45 | 150 | 209 | | |
| 35 | | 106 | 110 | 100 | 135 | 109 | 278 | | |
| Siedekoeffizient | | 54,0 | 62,0 | 79,5 | 93,3 | 120,3 | 235,9 | | |
| Wärmezahl (Anzahl) | | 23,5 | 69,0 | 66,5 | 59,0 | | | | |
| Dampfdruck (atm) | | 1,52 | 1,39 | 1,15 | 0,97 | | | | |

Gesamterzeugnis der Drucksynthese

Nr. 519

B. U. A. aus Ofen II

Tafel: 8

Datum der Probenahme: 19-11-38

Zeit: 8-24

Ofen-Temperatur: 196,8°C

Druck: 6,9 atü

Einsatz:

Kresslauf:

Betriebsstunden: 3065

Mischungsverhältnis:

1880 kg N-H-Zinn + Kondensat
100 kg

1320 kg Paraffin

3200 kg Destillationsrückstand

Ofen-Belastung: 120 kg St. 20 / 1000

| | | Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen je nach dem Siedebeginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschüttelt | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|---|--------|--------|--------|----------|---------|---------|---------|---------|
| | | Original | -100° | -120° | -140° | -160° | 160-170 | 170-200 | 200-250 | 250-300 |
| Ankohl in Gew. % | | 22,5 | 29,8 | 34,5 | 42,6 | 9,6 | 21,1 | 1,5 | 24,8 | |
| d. 15 | | 0,89 | 0,68 | 0,66 | 0,84 | 0,23 | 0,80 | | | |
| d. 20 | | 0,38 | 0,60 | 0,68 | 0,71 | 0,22 | 0,57 | | | |
| Ölfr. in Vol. % | | 14,0 | 15,0 | 10,7 | 18,0 | 5,0 | 5,2 | | | |
| N.Z. | | 0,35 | 0,40 | 1,10 | 0,34 | 0,50 | | | 0,34 | |
| Stückzahl (Nij) | | 67,1 | 57,3 | 52,3 | 43,0 | | 2,2 | | 2,0 | |
| Stückpunkt °C | | | | | | | | | 2,0 | |
| Druckverhältnis $\frac{D}{20}$ | | 1,3676 | 1,3277 | 1,3277 | 1,3029 | 1,2419 | 0,8250 | | 0,8250 | |
| <u>Sied-Analyse</u> | | | | | | | | | | |
| Siedebeginn °C | | 31 | 25 | 29 | 36 | 32 | 154 | 198 | | |
| - 40° Vol. % | | 1,5 | 2,6 | 1,0 | 4 | 2,0 | | | | |
| 60 | | 1,4 | 6,6 | 4,1 | 3,0 | 24,5 | | | | |
| 100 | | 31,5 | 9,1 | 11 | 23,5 | 6,0 | | | | |
| 110 | | 35 | | 23 | 22,5 | 6,2 | | | | |
| 140 | | 45 | | | 27 | 2,0 | | | | |
| 160 | | 52 | | | | 25,5 | | | | |
| 195 | | 62,5 | | | | | 25,0 | | | |
| 230 | | 68 | | | | | | 32,5 | | |
| 260 | | 76 | | | | | | 31,5 | | |
| 300 | | 82,5 | | | | | | | | |
| 320 | | 86 | | | | | | | | |
| 340 | | 82,5 | | | | | | | | |
| Nachlauf | | 0 | 1 | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | |
| Rückstand | | 0 | 0,5 | 1,0 | 4,0 | 1,5 | 1,5 | | | |
| Verlust | | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | | | |
| Siede-Ende °C | | 36/100 | 35/120 | 28/110 | 36/100 | 22,5/150 | 24/150 | | | |
| S. in % bei °C | | 30 | 32 | 43 | 43 | 45,0 | 20,0 | | | |
| 95 | | 31 | 40 | 43 | 47 | 40,0 | 27,0 | | | |
| Siedehöhe in mm | | 63,6 | 68,7 | 71,0 | 71,0 | 122,0 | 122,0 | | | |
| Uhrzahl (Runde) | | 67,0 | 54,0 | 50,5 | 46,0 | | | | | |
| Dampfdruck (atü) | | 1,21 | 1,01 | 0,87 | 0,80 | | | | | |

19.11.38

L. U.

Gesamtprodukt der Drucksynthese

Nr. 520

B.-U.-A. aus Ofen II

Tafel: 9

Datum der Probenahme: 19. 20. 238

Mischungsverhältnis:

Zeit: 8-52

Ofen-Temperatur: 191,7°C

1070 kg N-H-Benzin + Kondensat-
öl

Ofen-Druck: 6,70 at

1230 Paraffin

Einsatz: 340 Nm³ Sy-Gas

3.200 kg Destillationseinsatz

Kreislauf:

Betriebsstunden: 3260

Ofen-Belebung: 0,81 Nm³ Sy-Gas/kgC₆H₆

*) C₂-gemischtes Sy-Gas mit 0,5% C₂
(Siedetemperatur-Gehalt 2,1%)

Aus dem Gesamtprodukt wurden die Fraktionen je nach dem Siede-
beginn bis zu dem angegebenen Endpunkt herausgeschritten

| | Original | -100° | -120° | -140° | -160° | 110-190° | 195-300° | 300-320° | 7-320° |
|--|----------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|--------|
| Ausbeute in Gew.-% | | 18,8 | 24,6 | 30,5 | 35,0 | 10,7 | 22,2 | 9,1 | 26,9 |
| d. 15 | | 0,198 | 0,689 | 0,667 | 0,670 | 0,237 | 0,261 | | |
| d. 20 | | 0,834 | 0,658 | 0,664 | 0,667 | 0,268 | 0,257 | | |
| Ölfröe Vol.-% | | 17,7 | 13,9 | 12,8 | 12,7 | 2,9 | 6,0 | | |
| NZ | | 0,21 | 0,57 | 0,97 | 0,87 | 0,48 | 1,65 | | 0,12 |
| Siedzahl (M ₁) | | 198 | 191,5 | 187,1 | 186,1 | 176,2 | 172 | | 26 |
| Siedpunkt °C | | | | | | | | | 28/29 |
| Druckspannung n _D ²⁰ | | 1,3710 | 1,3250 | 1,3000 | 1,3043 | 1,1919 | 1,1252 | | |
| Siede-Analyse: | | | | | | | | | |
| Siede-Beginn °C | | 37 | 26 | 33 | 31 | 30 | 196 | 193 | |
| 40° Vol.-% | | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 2,5 | 3,5 | | | |
| 60 | | 5 | 62,0 | 38,5 | 27,0 | 20,5 | | | Rückst |
| 100 | | 19 | 95,5 | 89,5 | 82,0 | 64 | | | |
| 110 | | 23 | | 95 | 84,5 | 70,5 | | | 1,1% |
| 160 | | 30,5 | | 96,5 | 82,5 | | | | |
| 160 | | 34,5 | | | 76,5 | 39,5 | | | |
| 185 | | 44,5 | | | | 35,5 | | | |
| 220 | | 52 | | | | 30,5 | | | |
| 230 | | 60 | | | | 76,5 | | | |
| 310 | | 21,5 | | | | | | | |
| 320 | | 25,5 | | | | | | | |
| 360 | | 83,5 | | | | | | | |
| Nachlauf | | 0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,5 | | |
| Rückstand | | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | | |
| Verlust | | 0 | 3,0 | 3,0 | 2,5 | 0 | 0 | | |
| Siede-Ende °C | | 107/245 | 125/192 | 140/145 | 150/145 | 211/140 | 271/10 | | |
| 5% B. bei °C | | 22 | 40 | 44 | 42 | 150 | 203 | | |
| 35 | | 98 | 110 | 134 | 150 | 190 | 239 | | |
| Siedekennziffer | | 57,2 | 79,3 | 82,3 | 80,2 | 166,9 | 233,0 | | |
| Oktanzahl (Normal) | | 60 | 52,5 | 49 | 46 | | | | |
| Dampfdruck (atm) | | 1,34 | 0,92 | 0,79 | 0,61 | | | | |

1. 2. 391

W. H. H. H.

Tafel 11. Schmelzdaten und die bis zur Hauptfraktion der Dünnschichten

| Tafel No. | Fraktion bis % | 4 | | 3 | | 5 | | 6 | | 8 | | 7 | | |
|--------------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 120 | 140 | 140 | 140 | 100 | 120 | 110 | 120 | 140 | 100 | 120 | 100 | 110 |
| Stoß % des Gesamtschmelzes | 14.9 | 23.2 | 30.6 | 33.9 | 17.7 | 22.0 | 20.8 | 27.4 | 34.3 | 22.5 | 29.8 | 24.3 | 31.6 | 39.3 |
| Schmelztemperatur | 75 | 71 | 64 | 78 | 60 | 70 | 55 | 71 | 80 | 54 | 70 | 59 | 63 | 80 |
| Abhängigkeit | 16.2% | 31.2 | 30.0 | 29.1 | 17.8 | 17.0 | 16.7 | 35.4 | 31.5 | 16.0 | 15.3 | 36.4 | 35.3 | 34.7 |
| Sauer, Krensch (Reid) | 0.67 | 0.71 | 0.91 | 0.88 | 1.13 | 1.06 | 1.55 | 1.16 | 0.98 | 1.31 | 1.08 | 1.52 | 1.31 | 1.15 |
| Abhängigkeit (Reid) | 46 | 50 | 56 | 54 | 60 | 52 | 72 | 61 | 56 | 67 | 56 | 72 | 67 | 60 |
| Pyrammanteile } 860 % und 77 = 00 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17.7 | 17.7 | 28.5 | 27.2 | 27.2 | 39.3 | 39.3 | 140 | 140 | |
| Siedende | - | - | - | - | 100 | 100 | 12.3 | 113 | 113 | 46.0 | 46.0 | 175 | 175 | |
| Pyrammanteile } 860 % und 07 = 50 | 0 | 23.2 | 36.5 | 36.5 | 23.5 | 23.5 | 43.5 | 35.0 | 35.0 | 46.0 | 46.0 | 175 | 175 | |
| Siedende | - | 120 | 150 | 150 | 122 | 122 | 180 | 140 | 140 | 175 | 175 | | | |

Tafel 11
114

litus

Krank-Op

Herrn Professor Martin!

Betr.: Erhöhung der Benzinausbeute bei der Drucksynthese mit kobaltarmen Kobaltkontakten und mit Kobalt-Nickelkontakten.

Um den Benzanteil bei der Drucksynthese zu erhöhen, bieten sich bisher folgende Wege:

- 1.) das Arbeiten mit Kreislauf (entsprechend dem Vorschlag der Lurgi),
- 2.) die Durchführung der Synthese bei erhöhten Temperaturen.

Zu 1.) Über den bisher erreichten Stand des Kreislauf-Verfahrens ist bereits mehrfach berichtet worden, sodass sich ein näheres Eingehen an dieser Stelle erübrigt. Im günstigsten Fall würde bisher bei 200° und einem Kreislauf entsprechend 2 - 3 Teils Umlaufzeit auf 1 Teil Synthesegas ein Produkt erzielt, das mit etwa 60 Gew.-% Benzin (bis 195°) mit 35-40 Vol.-% Olefinen
30 " Gal (195-320°)
10 " Paraffin (320°)

in seiner Zusammensetzung ungefähr dem Erzeugnis der drucklosen Synthese entspricht.

Zu 2.) Wie bekannt, wird bei der Synthese mit steigender Temperatur ein zunehmend leichteres Produkt erhalten. Unter den gegenwärtigen Synthesebedingungen kann aber eine Temperatursteigerung ohne wesentliche Beeinträchtigung des Verflüssigungsgrades nicht beliebig vorgenommen werden. Lediglich bei lange in Betrieb befindlichen Kontakten und beim Arbeiten in zweiter Stufe mit dem inertreicheren Gas der ersten Stufe liess sich ohne unverhältnismässige Steigerung der Katalysatormenge höhere Reaktions-temperaturen (bis zu 200°) anwenden. Es wurde dann ein Produkt erhalten, das bis zu 50 Gew.-% Benzin aufwies, d.h. etwa die Hälfte mehr als das Normalprodukt der Drucksynthese

3.) Anwendung von kobaltarmen Kontakten.

Eine neue Möglichkeit, die Arbeitstemperatur bei der Drucksynthese zu erhöhen und damit den Benzanteil zu vermindern,

bietet die Verwendung kobaltarmer Kontakte, über die wir im folgenden berichten.

Wir haben dieses Gebiet, ausgehend von dem normalen Kobaltkontakt mit 3% Kobalt bis herab zu Kontakten mit 2% Kobalt, laboratorienmässig untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel I zusammengestellt. Diese zeigt zusammenfassend folgendes:

Je niedriger der Kobaltgehalt liegt, umso höher kann bzw. muss die Reaktionstemperatur gesteigert werden, um den Kohlenoxydumsatz aufrecht zu halten. Wie die Versuche 1. - 5. ergaben, kann man mit dem Kobaltgehalt bis auf etwa 5% heruntergehen und dementsprechend die Temperatur bis auf 235 - 240° steigern, ohne dass der Verflüssigungsgrad wesentlich sinkt. Erst bei den noch kobaltärmeren Kontakten Nr. 6 und 7 nahm die Methanbildung (und CO₂-Bildung) unverhältnismässig stark zu, sodass hier nicht mehr ausreichende Ansichten an flüssigen Produkten entstanden. Bei diesen hochverdünnten Kontakten spielen zweifellos die Verunreinigungen der Kieselgur schon eine massgebliche Rolle. Deshalb sollen diese Versuche mit gereinigter Kieselgur wiederholt werden.

In dem Masse, wie die Reaktionstemperatur erhöht wird, tritt nun zunehmend ein Verschiebung der Siedelage des Produktes nach den leichteren Anteilen und eine Verminderung der Verflüssigung ein. Abgesehen von dem geringen Olefingehalt wird mit dem 5% Kobalt enthaltenden Kontakt ein Produkt erhalten wie etwa das der Normaldrucksynthese. Eine derartige Wirkung konnte bisher nur durch Anwendung von Kreislauf erreicht werden. Wenn die bisher erzielte Verschiebung der Siedelage auch noch nicht als ausreichend angesehen werden kann, so lassen diese Versuche doch schon erkennen, dass es grundsätzlich möglich ist, die Zusammensetzung des Drucksyntheseproduktes weitgehend zu beeinflussen. Es besteht berechtigter Anlass, anzunehmen, dass die tatsächlich erzielten Benzolgehalte höher liegen, als auf Tafel I angegeben ist. Bei dem kleinen Massstab der Versuche liessen sich beim Sammeln der Produkte für die Analyse Verluste an Benzol durch Verdampfung nicht vermeiden.

Bei allen in Tafel I aufgeführten Versuchen wurde die den Kontakten entsprechende normale Gasbeaufschlagung eingehalten.

Auf den Kobaltgehalt der Kontakte bezogen ergaben sich hierbei mit zunehmender Verdünnung ganz beträchtliche Durchsatzleistungen, z. B. mit Kontakt Nr. 3 (5% Co) über 2 l Synthesegas je Gramm Kobalt/Std.

4.) Kobalt-Nickel-Kontakte.

Wir hatten bereits früher festgestellt, dass durch einen nicht zu geringen Zusatz von Nickel zum Kobaltkontakt die Bildung leichter Produkte begünstigt wird. Es gelang uns einerseits aber nicht, bei den nickelhaltigen Kontakten die hohe Methanbildung zu unterdrücken.

Tafel 2 zeigt, dass sich mit einem 25 Teile Nickel enthaltenden Kontakt (Nr. 8) nunmehr ein befriedigender Verflüssigungsgrad erreichen liess. Das Produkt (Gas allerdings olefinarm) hat etwa die Zusammensetzung wie das, welches mit einem verdünnten, 5% Kobalt enthaltenden Kontakt entstand.

Wird nun bei den nickelhaltigen Kontakten der Metallgehalt durch erhöhte Kieselsäurezusätze ebenfalls gesenkt, so gelingt es, den Ölanteil ganz beträchtlich zu vermindern. Versuch 10 zeigt zum Beispiel, dass mit dem 9% Kobalt und Nickel enthaltenden Kontakt praktisch kein Paraffin mehr gebildet wurde. Offenbar als Folge der erhöhten Reaktionstemperatur steigt hier der Olefingehalt im Produkt auch wieder an. Unbefriedigend bleibt bei den zuletzt beschriebenen Versuchen einstweilen noch, dass, offenbar infolge erhöhter Gasbildung, die Ausbeuten an flüssigen Produkten nicht diejenigen der reinen Kobaltkontakte erreichen. Rechnet man mit einer maximal erzielbaren Ausbeute von 120 g je cm^3 Idealgas, so wurden mit den Kontakten 9 und 10 rund 70% dieser Ausbeute erzielt.

Würde der Nickelgehalt noch weiter gesteigert, sodass der Kontakt nunmehr gleiche Teile Kobalt und Nickel enthält (Versuch 11), so wurde bereits mit einem Kontakt vom normalen Metallgehalt ein verhältnismässig leichtes Produkt erhalten. Auch ist diese Arbeitsweise wegen der erhöhten Gasbildung offenbar nicht günstig. Bei mehr starker Verdünnung (Versuch 12)

Ruhrlangen-Messinggesellschaft
Evakuum-Abteil

- 4 -

entstand dann im Vergleich zu dem reinen Kobaltkontakt bereits sehr viel Methan.

Die hier beschriebenen Versuche mit nickelhaltigen Kontakten zeigen, dass auch auf diesem Wege die Zusammensetzung des Drucksyntheseprodukts weitgehend verändert werden kann.

Dir. Mg.
S.
A.
Es.

Bach

Pw

Tafel 4. Verhalten verdünnter Kobaltkontakte bei der Drucksynthese.

Normale Reduktion (350°, 300 g $H_2/N_2/h$, 3/4 h) Versuchsdruck 70 atü.

| Nr. des Mr. | Kontakt-Zusammensetzung | Co-Gehalt % | Co-Dichte rel. zu Co_2 g/cm ³ | Versuchstemperatur | 1. S. des 1. G. Anmahlzeitraum | CO-Umsatz % | CH ₄ in gas. CO % | Aufreinigung gas. CO nach Analyse | 9 flüssige Produkte je Mr. erhalten | 9 flüssige Produkte je Mr. Jodausgas | flüssige Produkte | | | flüssige Produkte | |
|-------------|--|-------------|--|--------------------|--------------------------------|-------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------|----------------|-------------------|-------|
| | | | | | | | | | | | Benzol 145-195° | Öl 195-330° | Rückfl. > 330° | in Benzol | in Öl |
| 1 | 100 Co 15 ThO ₂ 200 Mr | 32 | 90 | 165° | 1 | 81 | 11 | 83 | 125 | 147 | 35 | 35 | 30 | 19 | 10 |
| 2 | 100 Co 15 ThO ₂ 600 Mr | 14 | 36 | 210-235° | 24 | 82 | 13 | 82 | 125 | 145 | 32 | 39 | 23 | 15 | 9 |
| 3 | 100 Co 5 ThO ₂ 10 Mr 600 Mr, Reduktion | 14 | 37 | 210-235° | 24 | 79 | 13 | 83 | 124 | 149 | 44 | 36 | 20 | 19 | 12 |
| 4 | 100 Co 15 ThO ₂ 1000 Mr | 9 | 23 | 235-250° | 42 | 77 | 12 | 82 | 154 | 149 | 50 | 32 | 13 | 23 | 10 |
| 5 | 100 Co 15 ThO ₂ 2000 Mr | 5 | 11 | 235-240° | 84 | 70 | 13 | 79 | 102 | 138 | 57 | 34 | 9 | 23 | 11 |

Zur Kontakt 1 bis in seine Aktivität nach und nach durch die Aufreinigung erfolgt nur die während der höchsten Umsetzungsrate festsetzte Menge 5/9 flüss. Produkte / Mr. Teilmenge.

Nachher Nachlassen des Anströms. Flüssige Produkte enthalten nur noch in untereinander Menge.

Nr. 567

*) Anmahlzeitraum ist das 1. g des reinen Kobaltkatalysators (Nr. 1) entsprechende Volumen H_2 (l.)

18.7.38

Tafel 2:

Verhalten von Kobalt-Nickelkontakten bei der Drucksynthese.

Normale Reduktion (350° , 300 l H_2 / h, $h.h.$), Anwachsdreh 10 atü .

| Nr. aus 1/14 | Merkmal-Zusammensetzung | Co-Ni Gehalt % | Co-Ni Probe reakt. g/Co/2 gNi | Anwachs-Temperatur | e Synthes/h g Co / Ni | CO Umsatz % | CH ₄ in % des einges. CO | Ausbringungsmenge g/h | g Feing. Produkte erhalten | Feing. Produkte | | Deftion in % Basis Fe | | | |
|--------------|---|----------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|----|----|----|
| | | | | | | | | | | Gew. % Fe | Flussgehalt > 320 | | | | |
| 8 | 2,5 Co 2,5 Ni 15 ThO ₂ 200 Kgr | 32 | 82 | 100-105 | ~1 | 80 | 8 | 90 | 111 | 132 | 67 | 33 | 10 | 12 | ? |
| 9 | 2,5 Co 2,5 Ni 45 ThO ₂ 600 Kgr | 44 | 42 | 200-210 | 2,1 | 74 | 10 | 86 | 94 | 117 | 59 | 35 | 6 | 23 | 16 |
| 10 | 2,5 Co 2,5 Ni 45 ThO ₂ 1000 Kgr | 9 | 25 | 230-235 | 3,6 | 75 | 13 | 70 | 93 | 116 | 58 | 40 | 1 | 25 | 19 |
| 11 | 50 Co 50 Ni 45 ThO ₂ 200 Kgr | 32 | ?? | 190-200 | ~1 | 98 | 15 | 60 | 97 | 116 | 60 | 33 | ? | 12 | 5 |
| 12 | 50 Co 50 Ni 45 ThO ₂ 2000 Kgr | 11 | 5 | 260 | 5,1 | 66 | 36 | | | | | | | | |

Die Verfestigung war gering, es wurden bei 66 %igen CO-Umsatz nur noch 42 g Feing. Produkte/14h² Zerkleber erhalten.

Nr. 566
Pau. E. D. / 10.8.50

Oberhausen-Holten, den 16. September 1938.
RB Abt. DVA Ba/Op.

Druckrey

Barra Professor M a r t i n .

Betr.: Dauer Versuch in Ofen 3 über die Lebensdauer des Kontakts bei der Drucksynthese.

In den Anlagen DVA Nr. 9 und 10 überreiche ich eine Zusammenstellung über den Dauer Versuch Januar bis August 1938 in Mannesmann-Doppelrohröfen Nr. 3 der Versuchsanlage. Der verwendete Kontakt war ein normaler Kobalt-Thorium-Kontakt 1 - 3 mm.

Aus den Ergebnissen ist folgendes hervorzuhelen:

1.) Der Ofen konnte 107 Tage (= 3,6 Monate) mit einer praktisch gleichbleibenden Kontraktion von durchschnittlich 75% betrieben werden. Er war hierbei mit 115% der Normalbelastung beansprucht. Die Ofentemperatur wurde während dieser Zeit um insgesamt um $11,5^{\circ}$ heraufgesetzt. Sie lag nach Beendigung des 107-Tage-Abschnitts bei $191,5^{\circ}$, d.h. es stand bis zu der oberen Temperaturgrenze von 200° fast noch die gleiche Temperaturreserve zur Verfügung wie in dem ersten Abschnitt. Die Ausbeute an flüssigen Produkten berechnet sich für diesen Abschnitt zu durchschnittlich $133,0 \text{ g/ Nm}^3 \text{ I-gas}$. Die praktische Ausbeute betrug wegen der nicht unerheblichen Verluste (Undichtheiten) $116,5 \text{ g}$. Hinzu kommt eine zusätzliche Gasausbeute von $6 - 7 \text{ g/ Nm}^3 \text{ I-gas}$. Die Methanbildung ist mit $12,5\%$, bezogen auf das umgesetzte Kohlenoxyd als normal zu bezeichnen. Sie stieg innerhalb des 107-Tage-Versuchsabschnitts nur unbedeutend an. Bemerkenswert ist das gleichbleibende Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff, das im Durchschnitt $1 : 2,41$ betrug. Bei diesem Verbrauchsverhältnis und einem CO/H_2 -Verhältnis im Synthesegas von $1 : 1,97$ kann das eingesetzte Kohlenoxyd ohne nachträgliche Wasserstoffbeimischung in der zweiten Stufe zu 94% aufgearbeitet werden.

Das Gesamtprodukt verschob sich in seiner Zusammensetzung während der 107 Tage nur unbedeutend nach der Benzol- und Ölseite, im Durchschnitt wurde erhalten:

41% Benzol (bis 195°)
36% Öl (195 - 320°)
29% Paraffin (> 320°)

Auch der Olefingehalt des AK-Benzins und Kondensates blieb praktisch gleich. Der Säuregehalt lag am höchsten bei den Kondensaten. Das AK-Benzin war praktisch säurefrei.

2. Nach 107 Tagen Laufzeit wurden im Innern des Ofens zwei Schweißstellen an Sicht und es drang während eines Stillstandes Wasser in den Kontaktraum. Offenbar als Folge dieses Wassereintruchs trat unvermittelt ein starker Abfall der Kontraktion ein. Er war auch durch eine Temperaturerhöhung bis auf 199° nicht zu beheben, sondern hielt weiter an. Wegen dieser Störung kann die anschließende Laufzeit des Ofens von 33 Tagen nur bedingt für die Beurteilung der Lebensdauer des Kontakts herangezogen werden.

Auf folgendes sei aber hingewiesen:

Trotz der erhöhten Temperatur änderte sich der Verflüssigungsgrad des Ofens nicht und auch die Methanbildung stieg, bezogen auf den Umsatz, nicht über 16% an. Auch blieb das Verbrauchsverhältnis für Kohlenoxyd und Wasserstoff im Durchschnitt gleich. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Aktivitätsminderung des Kontakts nicht in der bekannten Weise durch Alterung, sondern durch eine akute Schädigung bedingt gewesen sein muss. Es liegt nahe, anzunehmen, dass das eingedrungene Wasser den Kontakt teilweise oxydiert hat.

Das Gesamtprodukt des zweiten Versuchsabschnitts war leichter als das des ersten. Es enthielt 10% Benzol mehr und 11% Paraffin weniger, der Ölanteil war der gleiche.

3. Nach Beendigung des zweiten Versuchsabschnitts wurde der Kontakt einer 113-stündigen Behandlung mit Stickstoff-Wasserstoff unterworfen. Das Anbringen an Hydrierprodukten war hierbei geringer (80% des Kontaktgewichts) als den sonstigen Erfahrungen entspricht. Nach der Hydrierung setzte der Kontakt mit einer nur um 18% gesteigerten Sumpfaufarbeitung an. Die Hydrierung hatte also nur eine beschränkte Wirkung

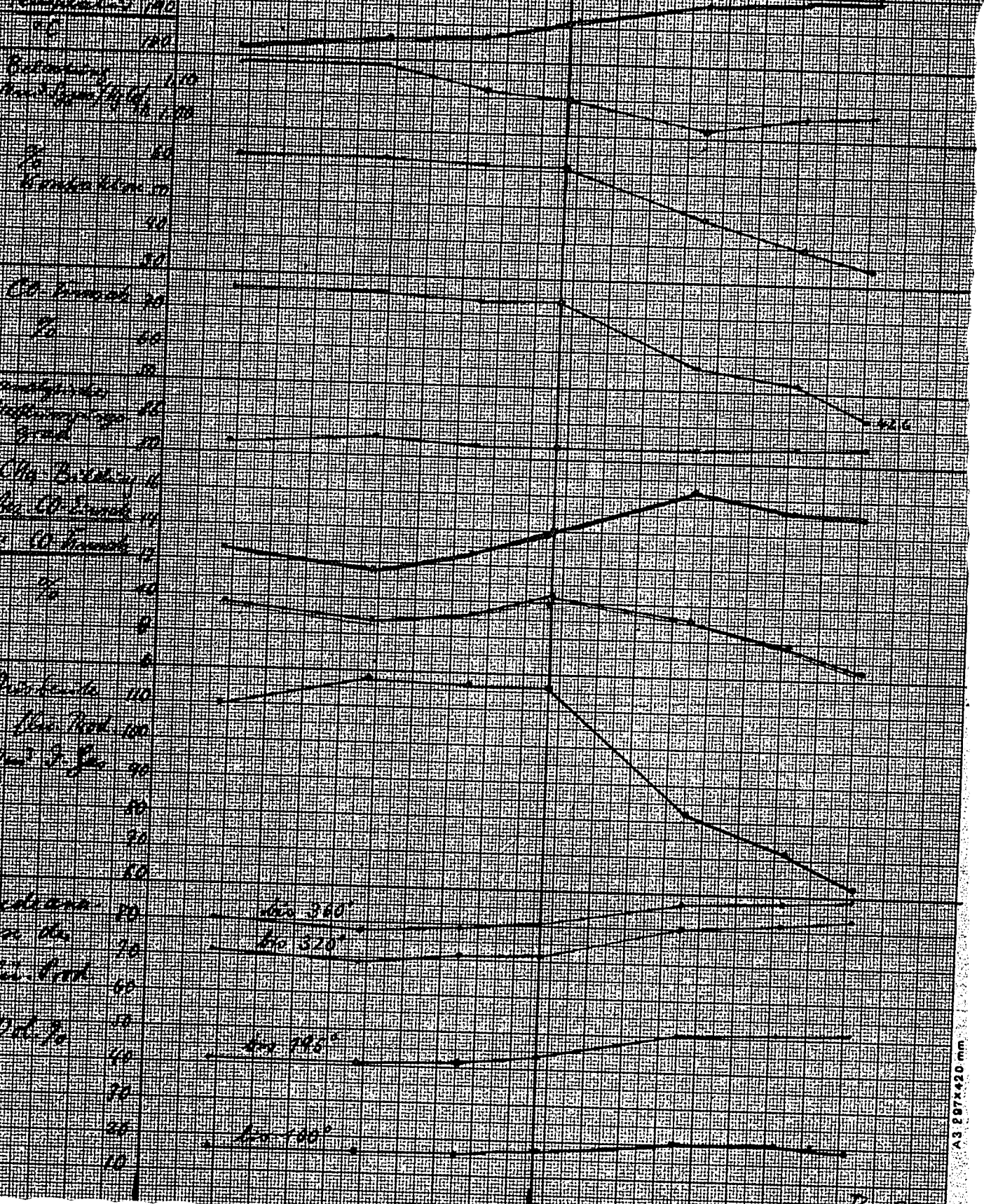
gehabt. Auch dann, als die Ofenbelastung bis auf 50% der Normalmenge herabgesetzt wurde, gelang es nicht, die Aufarbeitung des Kohlenoxyds auf über 60% zu teilen. Der Kontakt hatte offenbar eine dauernde Schädigung erfahren.

4. Die Entleerung des ausgebrauchten I - I-Kontakts verlief nicht günstig. Nur 60% der Masse konnten ohne weiteres aus dem Ofen ausgebracht werden, während der Rest auf dem bekannten, langwierigen Wege entleert werden musste. Dieser Rest war noch stark paraffinhaltig, ein Zeichen dafür, dass der Ofen bei der Hydrierung und damit wohl auch bei Synthesegas-Betrieb, keine gleichmäßige Gasverteilung aufzuweisen hatte.

Dir.: A,
F,
Hg,
Heger,
Ne,
Ros. ✓

Bahl

D.V. 4. *Offen 3. Mannmann, Folget-Abfaden, 2. Füllung* Dauerarbeit
 Anzahl 7. *Offen 3. Mannmann 316 kg Produkt, 92.5 kg G.* Jahre 1938
 Nr. 10 *Verfahren RVD 10, 100, 436 u. L. 37, 100, 100, 100, 200 kg*



A3 207x420 mm

Bl. 5938

Wassereintritt in den Ofen.

Rudolfsberg-Alliengeseellschaft
Oberhausen-Rolten

Oberhausen-Rolten, den 15. November 1918.
HR. Abt. DVA. Ea/Ra.

(Druck) Gy

Druckversuchsanlage.

Zusammenfassung von Paraffingatsch bei der Drucksynthese.

Unter Bezug auf die Aktennotiz Nr. Falde von No. 10. 18, Nr. 607 (betreffend Eigenschaften des Paraffingatsches für die Fettsäure-Synthese) überreichte ich in den Anlagen DVA. 21 - 25 ergänzendes Material über Drucksynthese-Paraffingatsch.

In Anlage Nr. 21 sind unsere Untersuchungsresultate mit Paraffingatsch dener der Märkischen Siefenindustrie gegenübergestellt. Es ergibt sich weitgehende Übereinstimmung.

In Anlage Nr. 24 sind zwei Siedekurven von Druckparaffin ($> 120^{\circ}$) gegenübergestellt.

Anlage Nr. 25 enthält Angaben über die Eigenschaften der verschiedenen Druckparaffin - Fraktionen.

Ddr.: A.,

Hg.,

Id.,

H.,

Ecc.,

V.,

W.

DVA: 15.11.18

Balk

Drucksynthese
ZFA Nr. 25

Eigenschaften von Druckparaffin - Fraktionen
Aus Paraffingatsch Vakuumdestillation bei 5 mm Hg

Ofen 6 640 Bestmässige
1953 - Pappe
Destillat - Geruch

| Fraktion | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Verlust |
|-------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Siedebereich: | | | | | | | |
| unger auf Top *) | bis 320° | 320° | 350° | 410° | 475° | 500° | 550° |
| mmHg | | 350° | 410° | 475° | 500° | | |
| Gew. % des Gesamtproduktes | 28.3 | 12.0 | 22.8 | 8.5 | 7.0 | 19.1 | 1.7 |
| Gew. % des Paraffins (> 320°) | - | 17.4 | 33.0 | 12.3 | 10.2 | 27.8 | - |
| d ₁₅ | 0.769 | 0.788 | 0.826 | 0.822 | 0.878 | 0.930 | - |
| Schmelzpunkt °C | 55-53 | 19.0 | 39-40 | 53-58 | 63-63 | 92-93 | - |
| Jodzahl (Nij's) | 5.0 | 2.5 | 1.9 | 1.6 | 1.8 | 2.7 | - |
| VZ | 1.97 | 1.94 | 0.84 | 0.67 | 0.67 | - | - |

*) Umischung nach Beale und Docksey. 3. Inst. of Petrol. Technol. 27
860 (1936)
*) im Stilling-Apparat

9.11.1938

Drucksynthese
D.F.A. Nr. 23

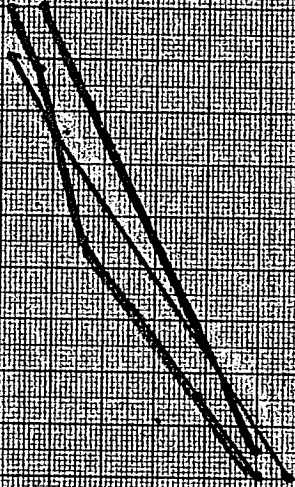
Vakuumdestillation von Paraffinöl

Streckkoma wird auf Atmosphärendruck verdichtet

Drucksynthese
D.F.A. Nr. 23
Vakuumdestillation von Paraffinöl
Streckkoma wird auf Atmosphärendruck verdichtet
Drucksynthese
D.F.A. Nr. 23
Vakuumdestillation von Paraffinöl
Streckkoma wird auf Atmosphärendruck verdichtet

| Streckoberwert | Open 1 | Open 2 | Wachsendenwert Streckunterwert |
|----------------|--------|--------|-----------------------------------|
| < 300 | 30 | 27 | 23 |
| bis 300 | — | 27 | — |
| 100 | — | 27 | — |
| 150 | — | 27 | — |
| 200 | — | 27 | — |
| 250 | 25 | 25 | 25 |
| 300 | 25 | 25 | 25 |
| > 300 | 25 | 25 | 25 |

Cent%



2.11.38 150

Gas-Beschleunigungskurve
 im den Triebgasdruck-Ofen
 bei 0°C, 760 mm Hg, 10⁵ Pa

Ofen 134

Ofen 3

| Druck mm | Zeit Sekunden | Gas ml @ 0°C | Gasdruck mm Hg | Druck mm | Zeit Sekunden | Gas ml @ 0°C | Gasdruck mm Hg |
|-------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 0 | 1.00 | 1000 | 12.66 | 0 | 1.00 | 80.0 | 0.62 |
| 1 | 1.97 | 507 | 6.37 | 1 | 1.97 | 40.6 | 3.35 |
| 2 | 2.94 | 340 | 4.37 | 2 | 2.94 | 27.5 | 2.22 |
| 3 | 3.91 | 256 | 3.24 | 3 | 3.91 | 20.95 | 1.69 |
| 4 | 4.87 | 205 | 2.60 | 4 | 4.87 | 16.20 | 1.30 |
| 5 | 5.85 | 171 | 2.16 | 5 | 5.85 | 13.70 | 1.13 |
| 6 | 6.80 | 147 | 1.86 | 6 | 6.80 | 11.77 | 0.97 |
| 7 | 7.77 | 127 | 1.61 | 7 | 7.77 | 10.30 | 0.85 |
| 8 | 8.74 | 114 | 1.44 | 8 | 8.74 | 9.15 | 0.76 |
| 9 | 9.72 | 103 | 1.30 | 9 | 9.72 | 8.25 | 0.68 |
| 10 | 10.69 | 94 | 1.17 | 10 | 10.69 | 7.59 | 0.62 |

4.11.30 J

Die Erdbeschleunigung
in der Erdkruste: g_{Erde}

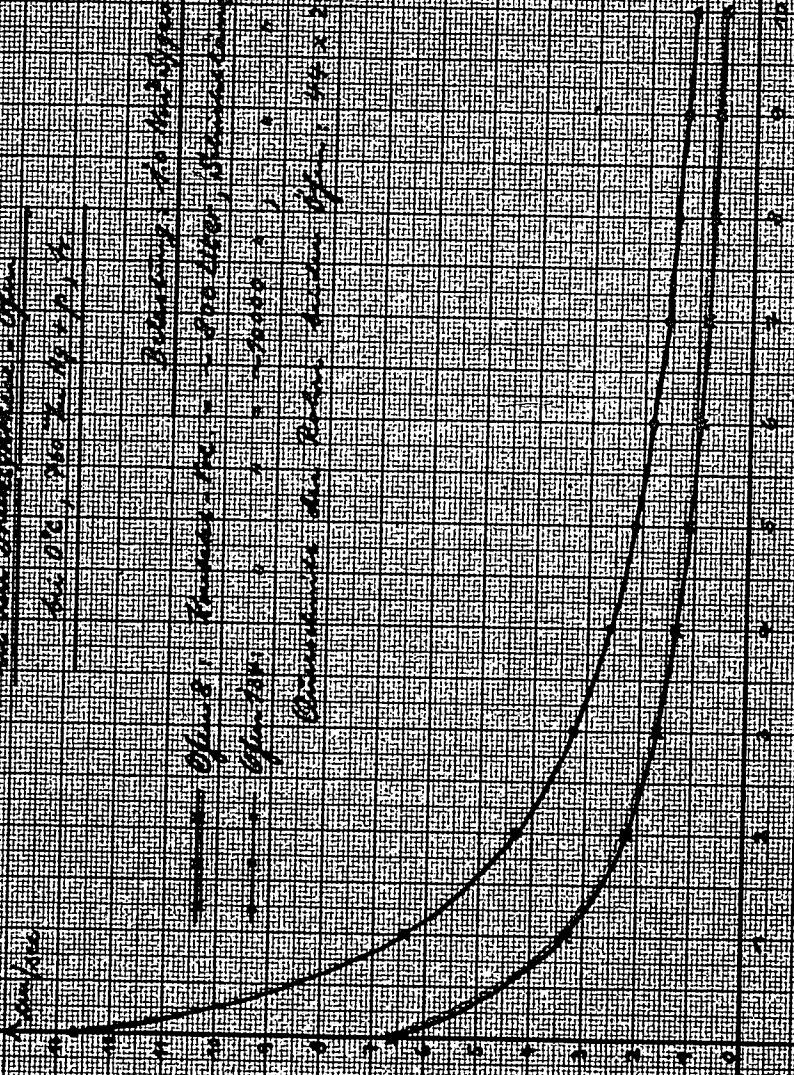
Erde, $g_{\text{Erde}} = 9.81 \text{ m/s}^2$

Planet, g_{Planet} (in g_{Erde})

— offene Kreise: $g_{\text{Planet}} = 0.16$ (Mars), $g_{\text{Planet}} = 0.38$ (Mars), $g_{\text{Planet}} = 0.53$ (Mars)

— gefüllte Kreise: $g_{\text{Planet}} = 0.16$ (Mars), $g_{\text{Planet}} = 0.38$ (Mars), $g_{\text{Planet}} = 0.53$ (Mars)

Quadrat der Planetenmasse M_{Planet} in 10^{24} kg



10.11.19