

Liste der Schutzrechte

Anlage zum Vertrag zwischen S.H.S. und Ruhrchemie vom

I. Bei Verwendung von Kobaltkontakten

<u>Lfd.Nr.</u>	<u>Patent-Nr.</u>	<u>Laufzeit</u>	<u>T i t e l</u>
1.)	613 200	v.22.3.26 b.21.3.46	Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff auf katalytischem Wege.
2.)	784 337	v.18.1.35 b.17.1.55	Verfahren zur Entschwefelung von Gasen.
3.)	784 885	v.28.1.35 b.27.1.55	Verfahren zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen.
4.)	788 286	v. 3.4.35 b. 2.4.55	Verfahren zur Erhöhung der Ausbeuten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Synthese.
5.)	797 902	v.31.10.35 b.30.10.55	Verfahren zur Entschwefelung von Gasen.
6.)	807 703	v.26.6.36 b.25.6.56	Vorrichtung zur Wärmeabführung bei der Herstellung synthetischer Kohlenwasserstoffe.
7.)	812 883	v.3.11.36 b.2.11.56	Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyden mit Hilfe von Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe.
8.)	819 701	v.24.3.37 b.23.3.57	Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Benzinsynthese.
9.)	Zusatz 48 512	v.3.6.37 b.2.11.56	Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenstoffoxyden mit Hilfe von Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe (Zusatz zu 812 883).
10.)	822 636	v.3.6.37 b.2.6.57	Verfahren zur Benzinsynthese.
11.)	824 893	v.28.7.37 b.27.7.57	Verfahren zur Herstellung von Paraffin
12.)	826 820	v.16.9.37 b.15.9.57	Verfahren zur Regenerierung von Benzinsynthese-Katalysatoren.

<u>Lfd.Nr.</u>	<u>Patent-Nr.</u>	<u>Laufzeit</u>	<u>T i t e l</u>
13.)	836 701	v.15.4.38 b.14.4.58	Verfahren zur Gewinnung eines kohlen-säurereichen Gases aus den Reaktionsprodukten der Benzinsynthese.
14.)	840 568	v.11.7.38 b.10.7.58	Verfahren zur Herstellung von Paraffin.
15.)	842 278	v.18.8.38 b.17.8.58	Verfahren zur Behandlung ausgebrauchter Kobaltkatalysatoren.
16.)	843 305	v.12.9.38 b.11.9.58	Verfahren zur Herstellung von Kobalt und Magnesium enthaltenden Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.
17.)	843 306	v.12.9.38 b.11.9.58	Verfahren zur Überführung stark wasserhaltiger Massen in feine Fäden.
18.)	844 575	v.10.10.38 b. 9.10.58	Vorrichtung zur Durchführung temperaturrempfindlicher katalytischer Gasreaktionen.
19.)	847 409	v.12.12.38 b.11.12.58	Verfahren zur Abtrennung von Thorium aus eisenhaltigen Massen.
20.)	856 933	v.27.6.39 b.26.6.59	Verfahren zur Regenerierung Thorium enthaltender Katalysatoren.
21.)	859 050	v.14.8.39 b.13.8.59	Verfahren zur Entkalkung von Kobaltlösungen.
22.)	861 745	v.18.11.39 b.17.11.59	Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren.
23.)	862 105	v.5.12.39 b.5.12.59	Verbesserungen bei der Herstellung von Kontaktträgern, welche für die Kohlenoxydhydrierung bestimmt sind.
24.)	870 212	v.21.2.41 b.20.2.61	Verfahren und Ofen zur Herstellung von Kohlenwasserstoff mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül durch katalytische Kohlenoxydhydrierung.
25.)	871 909	v. 5.5.41 b. 4.5.61	Verfahren zur überwiegenden Gewinnung von Paraffin bei der Kohlenoxydhydrierung.
26.)	873 645	v. 4.7.41 b. 3.7.61	Verfahren zur Erhöhung der im Dieselloilbereich siedenden Kohlenwasserstoffausbeute bei der Kohlenoxydhydrierung.

II. Bei Verwendung von Eisenkontakten

<u>Lfd.Nr.</u>	<u>Patent-Nr.</u>	<u>Laufzeit</u>	<u>T i t e l</u>
1.)	613 200	v.22.3.26 b.21.3.46	Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff auf katalytischem Wege.
2.)	784 337	v.18.1.35 b.17.1.55	Verfahren zur Entschwefelung von Gasen.
3.)	784 885	v.28.1.35 b.27.1.55	Verfahren zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen.
4.)	788 286	v. 3.4.35 b. 2.4.55	Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Synthese.
5.)	797 902	v.31.10.35 b.30.10.55	Verfahren zur Entschwefelung von Gasen.
6.)	807 703	v.26.6.36 b.25.6.56	Vorrichtung zur Wärmeabführung bei der Herstellung synthetischer Kohlenwasserstoffe.
7.)	812 883	v.3.11.36 b.2.11.56	Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyden mit Hilfe von Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe.
8.)	Zusatz 48 512	v. 3.6.37 b. 2.11.56	Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenstoffoxyden mit Hilfe von Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe (Zusatz zu 812 883).
9.)	819 701	v.24.3.37 b.23.3.57	Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Benzinsynthese.
10.)	822 636	v. 3.6.37 b. 2.6.57	Verfahren zur Benzinsynthese.
11.)	826 820	v.16.9.37 b.15.9.57	Verfahren zur Regenerierung von Benzinsynthese-Katalysatoren.
12.)	836 701	v.15.4.38 b.14.4.58	Verfahren zur Gewinnung eines kohlenstoffreichen Gases aus den Reaktionsprodukten der Benzinsynthese.
13.)	841 043	v.22.7.38 b.21.7.58	Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.
14.)	843 306	v.12.9.38 b.11.9.58	Verfahren zur Überführung stark wasserhaltiger Massen in feine Fäden.

<u>Lfd.Nr.</u>	<u>Patent-Nr.</u>	<u>Laufzeit</u>	<u>T i t e l</u>
15.)	844 575	v.10.10.38 b. 9.10.58	Vorrichtung zur Durchführung temperaturempfindlicher katalytischer Gasreaktionen.
16.)	861 745	v.18.11.39 b.17.11.59	Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren.
17.)	862 105	v.5.12.39 b.4.12.59	Verbesserungen bei der Herstellung von Kontaktträgern, welche für die Kohlenoxydhydrierung bestimmt sind.
18.)	870 211	v.21.2.41 b.20.2.61	Hochaktive Katalysatoren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung.
19.)	870 212	v.21.2.41 b.20.2.61	Verfahren und Ofen zur Herstellung von Kohlenwasserstoff mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül durch katalytische Kohlenoxydhydrierung.

745

R

M

Anbeutennachweis für eine Synthese-Anlage

Für die geplante Synthese ist von der Ruhrchemie der Nachweis zu bringen, dass pro  $\text{Nm}^3$  Nutgas ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) insgesamt 140 g Syntheseprodukte gebildet werden.

Auf Grund jahrelanger Erfahrungen im praktischen Betrieb hat sich bei allen Synthesewerken herausgestellt, dass die beste und zuverlässigste Anbeutebestimmung durch eine gasanalytische Überprüfung anhand exakter Gasanalysen erfolgt. Diese bei uns in Übereinstimmung mit anderen Synthesewerken ausgebildeten Untersuchungsmethoden ergeben für die Beurteilung der Gesamtsynthesenanlagen bzw. der einzelnen Ofenstufen Werte, die mit der durch Tankmessungen gewonnenen Produktion auf mindestens  $\pm 2\%$  Übereinstimmen. Der entscheidende Vorteil dieser Prüfungsweise liegt im Fortfall jeglicher Gasmengemessung, so dass lediglich auf einem relativ einfachen analytischen Wege ein einwandfreies Bild von der Güte der Anlage erhalten wird und gleichzeitig exakte Daten für den Garantienachweis vorliegen.

1. Grundlage der Anbeuteberechnung

Die Anbeutebestimmung selbst erfolgt durch die CO-Bilanz, die durch eine ähnlich zu rechnende  $\text{H}_2$ -Bilanz kontrolliert werden kann. Es wird also die im Synthesegas vorliegende CO-Menge genau bestimmt und entsprechend im Endgas analytisch ermittelt, wieviel CO nicht umgesetzt wurde. Die gasanalytische Untersuchung (durch Stockanalyse oder Destillationsanalyse nach Hammerich) ergibt exakte Unterlagen über die im Synthesegas vor dem Ofen und im Endgas nach dem Ofen vorhandenen Kohlenoxydmengen. Ferner werden auf

dieselbe Art  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und gasförmige Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$ ) quantitativ bestimmt. Aus der Kohlenoxydumsetzung nach Abzug der neugebildeten Kohlensäure sowie des Methans, Aethans und Aethylens lässt sich mit grösster Sicherheit die Neubildung von Kohlenwasserstoffen berechnen. Da weiterhin die  $\text{C}_3$  -  $\text{C}_4$  Kohlenwasserstoffe quantitativ bestimmt sind, lässt sich ebenfalls die Bildung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen auf rechnerischem Wege ermitteln.

In völlig analoger Weise lässt sich die Bilanz aufstellen für Synthesegas und Restgas. In diesem Falle wird ermittelt, wieviel  $\text{CO}/\text{H}_2$  in der Synthese umgesetzt wurden gleichzeitig aber noch, wieviel der Syntheseprodukte infolge der nicht restlosen Herausnahme in Ölwäsche und A-Kohle-Anlage in das Restgas gelangten.

### 2. Probenahme

Für die Durchführung der Untersuchungen ist eine gute Probenahme des Synthesegases und eine gleiche des Endgases erforderlich. Die Probenahme erfolgt während des Gerantivversuches am besten alle 30 Minuten als Stichprobe. Sämtliche Stichproben werden zu einer Tagesdurchschnittsprobe vereinigt, die dann zu analysieren ist. Die Exaktheit der Gasprobenahme für diese Analyse wurde gerade in der letzten Zeit bei uns vervollkommenet.

### 3. Analyse

In den Gasproben sind folgende Bestandteile zu bestimmen:

$\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2$   $\text{C}_1$ -Kohlenwasserstoffe;  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe und  $\text{H}_2$  (Feinbestimmung), ausserdem die Summe der

**C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>- Kohlenwasserstoffe.**

In Gang der Analyse wird zunächst in bekannter Weise eine Orsat-Vollanalyse durchgeführt (mit Bestimmung von CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H, C-Zahl und anschliessend eine Stickstoff-Feinbestimmung vorgenommen. Letztere ist erforderlich, da sie für die Ermittlung der Gaskontraktion zugrundegelegt wird und der Stickstoff als Rest der Gasanalyse nach Orsat meistens zu hoch ausfällt. Für die Feinbestimmung wird eine grössere Menge Gas untersucht aus der alle oxydierbaren Bestandteile durch Verbrennung über Kupferoxyd und anschliessende Absorption des gebildeten CO<sub>2</sub> durch Kalilauge entfernt wurde. Es entfällt hier also jede Zwischenabsorption.

Für die Tieftemperaturanalyse wird das Gas zwecks Herausnahme der CO<sub>2</sub> durch 30%ige Kalilauge geleitet und anschliessend das völlig CO<sub>2</sub>-freie Gas in flüssiger Luft kondensiert. Die nicht kondensierten Bestandteile des Gases werden in einem Gasometer aufgefangen und durch Orsatanalyse bestimmt (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Aus dem kondensierten Anteil wird das CH<sub>4</sub> und Reste von mittelsten CO und H<sub>2</sub> bestimmt. Schliesslich wird der verbleibende flüssige Teil durch Destillationsanalyse in C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe zerlegt und die abgetriebenen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe im Gasometer durch Orsatanalyse.

Die Durchführung der Analysemethode ist in unserem Laboratorium jederzeit von einem geeigneten Herrn zu erlernen, dem wir gern unsere gesamten praktischen Erfahrungen an Hand von Beispielen zur Verfügung stellen werden.

75. A - n