

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

*Herrn Dr. Feist!*  
3441-30/501-35

Verw.V/Ko.

Oberhausen-Holten, den 21. Oktober 1937

000819

Herrn Professor Dr. Martin.

Betrifft: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bei  
der Drucksynthese.

Während der Laufzeit der Drucksynthese, Ofen I und II, ist allgemein zu beobachten gewesen, daß der Anfall an Aktivkohle-Benzin bei dem Druckofen II, während er mit  $80 \text{ m}^3/\text{h}$  betrieben wurde, höher war als der Druckofen I, der nur mit  $40 \text{ m}^3/\text{h}$  belastet war. In den Anlagen 1 und 2 sind die Siedeanalysen des Gesamtproduktes berechnet worden aus den Siedeanalysen der einzelnen Produkte. In Figur 1 sind die Daten graphisch aufgetragen und einige Mittelwertszahlen errechnet. Die Unterschiede der Siedeanalysen sind nicht sehr beträchtlich, doch ist immerhin der Benzinanteil bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit etwa 6 % höher als bei der niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit. Der Mehranfall an benzinartigen Kohlenwasserstoffen geht nur auf Kosten der festen Paraffine, da der Mieselölanteil in beiden Fällen der gleiche ist.

Anlagen.

Ddr.: Alberts,  
Neweling,  
Feist,  
Schuff.  
Betr. Contr. RB.

Siedeanalysen des Gesamtproduktes von Ofen I ( 40 m<sup>3</sup>/h )

Datum:	31.8.-8.9-37	5.10.37	14.10.37
Beginn:	35°C	32°C	32°C
-40°C	-	0,8	0,9
-50	-	2,9	3,3
-60	-	5,2	5,4
-70	-	6,5	8,0
-80	-	7,7	10,4
-90	-	9,4	12,0
-100	13,4 %	10,9	13,3
-110	-	11,8	15,1
-120	-	13,1	16,3
-130	-	14,3	17,7
-140	-	16,4	20,1
-150	23,2	-	22,7
-160	-	19,8	25,4
-180	-	23,7	31,1
-200	35,6	26,8	35,8
-220	-	30,7	40,0
-240	-	35,6	45,0
-250	45,3	-	-
-260	-	39,9	49,7
-280	-	45,0	53,6
-300	55,6	48,8	58,1
-310	57,5	57,5	-
-320	-	-	63,1
-340	-	-	67,3
-360	69,3	69,3	72,4
über 360	30,7	30,7	27,6

Siedeanalysen des Gesamtproduktes von Ofen II ( 80 m<sup>3</sup>/h )

Datum:	28.9.37	6.10.37
Beginn:	32°C	36°C
-40°C	1,4 %	1,0 %
-50	3,8	3,2
-60	7,0	6,7
-70	9,7	10,7
-80	12,2	14,0
-90	14,5	16,8
-100	16,3	18,6
-110	18,5	21,2
-120	20,1	23,3
-140	23,2	27,9
-160	27,9	32,3
-180	32,2	36,7
-200	36,4	41,8
-220	40,6	46,2
-240	45,0	50,3
-260	51,2	54,9
-280	55,5	58,4
-300	60,1	62,3
-320	64,6	65,7
<del>-340</del>	<del>69,9</del>	<del>69,4</del>
-360	74,4	71,7
über 360	25,6	28,3

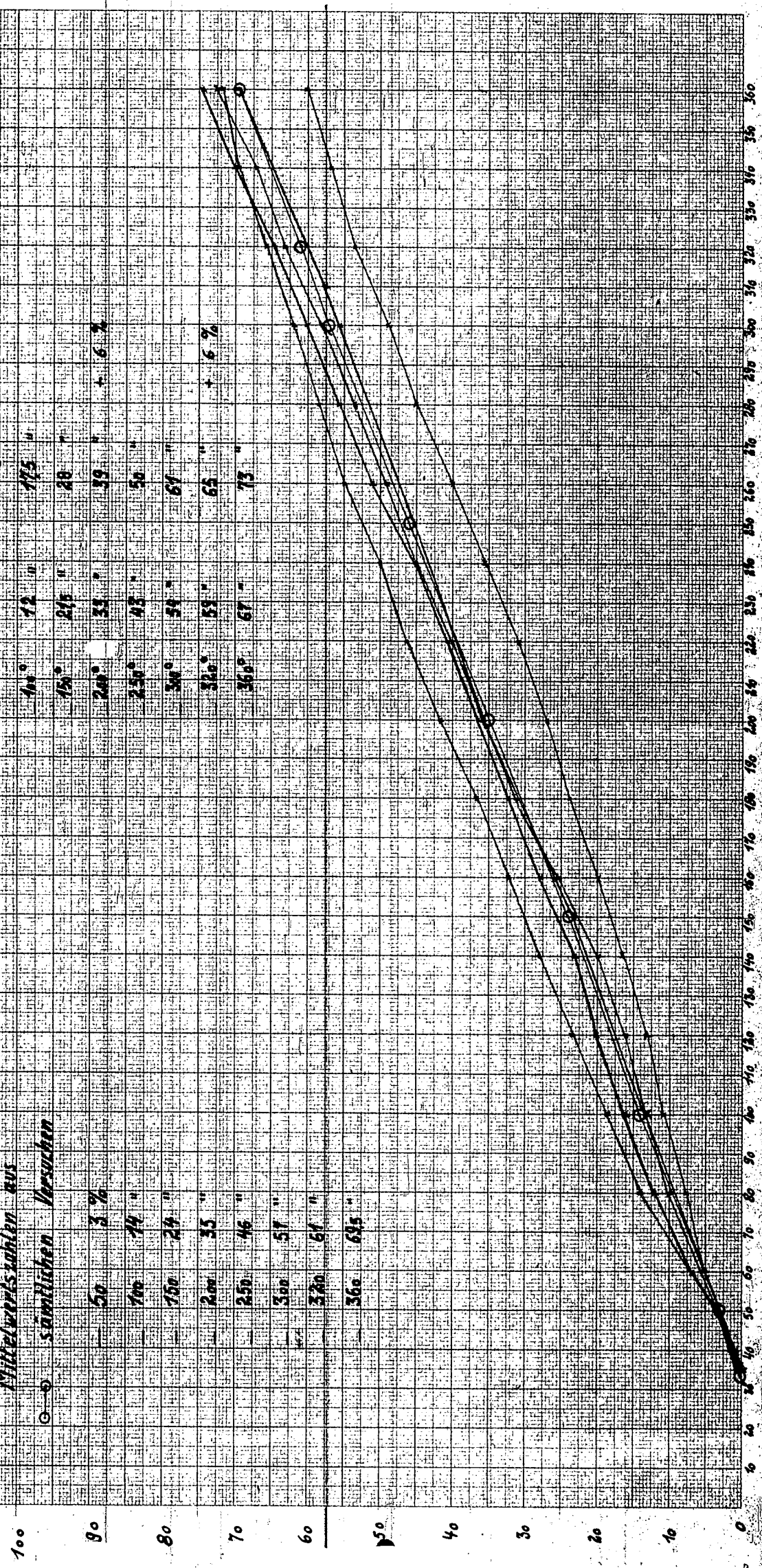
000022

Siedemessungen von flüssigen Produkten der Drucksynthese

Ort: 10 m S.M.S.  
 Datum: 28.9.57  
 11.2. 31.03.1  
 11.2. 14.10.57

Mittelwerte für  
 Ofen I  
 Ofen II

Mittelwerte aus  
 sämtlichen Versuchen



*Ruhrbergwerk AG*  
*Oberhausen-Holten*  
Oberhausen-Holten, den 15. November 1938.  
RD. Abt. DVA. Heger/Tk.

Druckversuchsanlage.

632

000823

Gasgeschwindigkeiten in den Drucksynthese - Öfen.

In der Anlage sind die Geschwindigkeiten des Gases ohne Berücksichtigung der Temperatur bei verschiedenen Drucken unter normaler Belastung des Ofens in cm/sec numerisch und graphisch zusammengestellt.

Beide Öfen (Ofen 8 und Ofen 134, Groß - Ofen der EB.-) enthalten Mannesmann - Doppelrohrelemente gleichen Querschnittes aber ungleicher Länge.

Aufgrund dieser ungleichen Rohrlängen kann man etwa folgendes festlegen:

<u>Ofen</u>	<u>Geschw. cm/sec</u>	<u>Druck atü</u>
8	1,3	4
134	1,3	2 x 4 + 1

d. h., bei gleicher Geschwindigkeit in beiden Öfen liegt der Druck bei einem Groß - Ofen (z.B. Ofen 134) um mehr als das Doppelte höher; etwa so, daß bei gleicher Geschwindigkeit  $s$ , der Druck im Ofen 8 =  $p$  und im Ofen 134 =  $2p + \frac{1}{2}$  beträgt.

- Ddr.: A.,  
F.,  
Hg.,  
H.,  
Ho.,  
Roe.,  
Betr.-Kontr.-RD.,  
DVA.,

30

000824

DVA Nr. 26

Gas-Geschwindigkeiten  
in den Drucksynthesen-Öfen  
 bei 0°C, 760 mm Hg + p, t

Ofen 134				Ofen 8			
Druck atm	Reduz. Faktor	Vol. m <sup>3</sup> eff/h	Geschw. cm/sec	Druck atm	Reduz. Faktor	Vol. m <sup>3</sup> eff/h	Geschw. cm/sec
0	1.00	1000	12.66	0	1.00	80.0	6.62
1	1.97	507	6.91	1	1.97	40.6	3.35
2	2.94	340	4.31	2	2.94	27.0	2.22
3	3.91	256	3.24	3	3.91	20.45	1.69
4	4.87	205	2.60	4	4.87	16.45	1.36
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	7.78	127	1.61	7	7.78	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	8.23	0.68
10	10.69	94	1.18	10	10.69	7.49	0.62

9.11.38.



000825

0.011 MPA

Das Schwingungsdiagramm  
zu den Druckmessungen - Open

zu 0.011, 0.001, 0.001, 0.001

Bestimmung: in Messwert/keinen Prozess

--- x --- Open, Kurve 1 - 2000 Hz, Spannung 2.00 mV

--- o --- Open, Kurve 2 - 2000 Hz, Spannung 2.00 mV

Bestimmung der Resonanzfrequenz:  $44 \times 24 \text{ m} = 10.56 \text{ cm}^2$

Amplitude



0.011

9.11.00

Oberhausen-Holteln, den 21. März 1938  
RB Abtlg. BVA Roe/Stg.

000826

Herrn Prof. M a r t i n . *Fr. K. Lauf*

Betr.: Einfluß erhöhter Strömungsgeschwindigkeit;  
Ihr Schreiben vom 10.1.1938.

Es sollte festgestellt werden, wie die Art der Produkte abhängig ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases am Kontakt unter Verwendung eines relativ langen Rohres.

Die Anwendung eines einzigen sehr langen Rohres wäre experimentell nicht so schnell zu verwirklichen gewesen, wie die Hintereinanderschaltung mehrerer Einzelrohre. Wir haben daher die letztere Arbeitsweise durchgeführt. In einem 2 m Aluminiumblock wurden 4 Einzelrohre mit zusammen 6,60 m Schichtlänge hintereinander-geschaltet in Betrieb genommen, und zwar bei normaler Belastung:

1 Liter Gas/Std. über 1 g Kobalt.

Dies bedeutet gegenüber dem normalen Laborversuch (30 cm Schicht) eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit von 1 auf 22 und gegenüber dem technischen Betrieb (2,50 m Schichtlänge) von 1 auf 3.

~~Beobachtet wurde im wesentlichen folgendes:~~

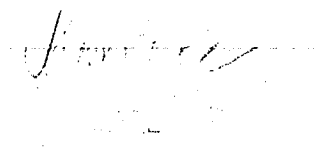
Schon nach kurzer Zeit stößt das erste Rohr Paraffin aus. Nach einiger Betriebsdauer folgt damit das zweite, schließlich das dritte und endlich geben alle 4 Rohre festes Paraffin ab. Dementsprechend wurde mit fortschreitender Versuchsdauer das Öl immer schwerer. Die Gesamtsiedelage der flüssigen Produkte jedoch war bis rund zur 500. Betriebsstunde nicht verschieden von derjenigen unserer normalen Produkte. Bei längerer Betriebsdauer wurde die Siedelage des Gesamtprodukts zu den schwereren Anteilen hin verschoben (Einzelheiten siehe in dem beiliegenden Bericht von Landgraf).



Eine Verschiebung der flüssigen Produkte zu leichter siedenden hin konnte also infolge der höheren Gasgeschwindigkeit nicht beobachtet werden. Vielmehr hat es den Anschein, daß die hohe Strömungsgeschwindigkeit mehr Paraffin als sonst unverändert austrägt, wenn mit Zwischenherausnahme von Öl und Wasser gearbeitet wird.

Ich bitte um Mitteilung, nach welcher Richtung hin die Versuche fortgesetzt werden sollen, z.B. ob Versuche mit langen Kontaktschichten ohne Unterbrechung bzw. ohne Zwischenkondensation gemacht werden sollen. Derartige Versuche habe ich in Mülheim z.B. mit 5 m langen Schichten ausgeführt, wobei die Erhitzung durch Umlauf bewerkstelligt wurde.

Ddr.: W,  
A,  
Hg.



000828

Synthese - Versuch  
mit Normal-ThO<sub>2</sub>-Kontakt bei Erhöhter  
Gasgeschwindigkeit.

---

Die erhöhte Gasgeschwindigkeit wurde durch verengten Rohrquerschnitt in Bezug auf angewandte Katalysatormenge von 316,2 g ThO<sub>2</sub>-Kg-Kontakt mit 97,7 g Co erreicht. Der Kontakt war im 2 m Ofen mit 4 Bohrungen in 4 Rohre mit 20 mm  $\phi$  auf insgesamt 6,60 m Länge eingelegt. Die Kontaktschicht betrug in Rohr I : 1,50 m; II : 1,70 m; III : 1,70 m; IV : 1,70 m bei ungefähr gleichen Mengen in jedem Rohr. Die Vorwärmzonen waren also in Rohr I 0,50 m, in Rohr II - IV 0,30 m lang.

Die Gasbeaufschlagung betrug während der Versuchsdaue bei 98 g im Durchschnitt 107 l/h, also rund 1,1 l Gas/g Co, wobei der vor dem ersten Rohr gemessene Druck zwischen 315 und 430 mm Hg, gegen Ende der Versuchsperiode ansteigend, schwankte.

Die Versuchsanordnung ist auf Abbild. 1 ersichtlich. Der gasbeheizte Ofen stand leicht nach der Ausgangsseite geneigt. Hinter jedem Rohr befand sich eine Vorlage zur Öl-Wasserkondensation, während das AK-Benzin durch alle Rohre streichend erst nach dem IV. Rohr mittels A-Kohle herausgenommen wurde.

Die Druckverhältnisse in den einzelnen Rohren stellten sich nach einer Messung (230 Stunden Betriebszeit) wie folgt dar:

Vor Rohr I	:	380 mm Hg
" " II	:	89 mm Hg
" " III	:	80 mm Hg
" " IV	:	62 mm Hg.

Nach 765 Stunden Betriebsdauer wurde der Versuch bei 55 % Kontraktion unterbrochen und eine Zwischenhydrierung vorgenommen.

Bei Verwendung eines Normal-ThO<sub>2</sub>-Kontaktes aus der laufenden Produktion Kübel 6/459 v. 25.1.36, CO<sub>2</sub>-getränkt mit 30,9 % Co, Schüttgewicht 271, entsprechend einer Co-Dichte von 83,8 ergeben sich die aus Kurvenblatt II ersichtlichen Ergebnisse. Die Temperatur wurde während der Versuchsdauer von 184 - 185° bis 189°C allmählich gesteigert. Als Synthesegas diente technisches Mischgas mit folgender im Laufe des Versuchs genommener Probe:

% CO <sub>2</sub> ,	% C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ,	% O <sub>2</sub> ,	% CO,	% H <sub>2</sub> ,	% CH <sub>4</sub> ,	% N <sub>2</sub> ,
14,0	0,2	0,1	26,7	55,8	0,2	3,0

Kurvenblatt II a - d zeigt den Versuchsverlauf mittels graphischer Darstellung der Mengen an Öl/m<sup>3</sup> Sygas in den einzelnen Rohren (II a), der Gesamtproduktion an Benzin, Öl und Wasser (II b), der Kontraktion (II c) in Abhängigkeit von der Versuchszeit und der Temperatur (II d).

Das Kurvenblatt<sup>II</sup> enthält die Siedekurven der bei fortschreitender Versuchsdauer anfallenden Produkte. IIIa zeigt überdies außerdem die Siedekurven von nach den Rohren 1 - 3 erhaltenem Öl.

Die Eigenschaften (Olefingehalte, Dichte und Siedegrenzen von AK-Benzin, Öl und Gesamtprodukt sind in Tafel IV zusammengestellt.

#### Versuchs - Ergebnisse.

Eine Bildung leichter Produkte konnte bei normaler Gasbeaufschlagung trotz der höheren Gasgeschwindigkeit nicht beobachtet werden. Die Frage nach der zur völligen Ausnutzung des Sy-Gases notwendigen Kontaktlänge läßt sich aus Kurvenblatt IIa hinreichend beantworten. Bis zu rund 300 Betriebsstunden reichten die ersten 3 Rohre mit rund 74 % der Gesamtkontaktlänge für die Aufarbeitung des Gases praktisch aus. Mit dem Erschöpfen des Rohres II und dem Über-

schreiten des Maximums in Rohr III wurde Rohr IV mit steigend in Anspruch genommen, wobei die Summe der Produkte, die bisher über  $130 \text{ cm}^3$  lag, unter diesen Wert stark absank. Beachtung erfordert hier auch das Fallen der Kontraktion unter 70 %.

Trotz gleichbleibender AK-Benzin-Erzeugung und laufend verminderter Ölausbeute wurde das gemischte Gesamtprodukt gegen Ende des Versuchs schwerer, wie das Kurvenbild III zeigt und aus den Dichten und Siedegrenzen in Tabelle IV zu entnehmen ist. Das Gesamtprodukt nach den ersten 380 Betriebsstunden unterscheidet sich in seinem Siedeverhalten in keiner Weise von einem normalen Gesamtprodukt (Vergleiche Produkt vom 10.6.37), wohl aber durch seinen Olefingehalt. Während das Öl einen nicht wesentlich niedrigeren Olefingehalt besitzt als ein in normaler Synthese erhaltenes Öl, ist das im vorliegenden Versuch gewonnene AK-Benzin in den ersten 400 Betriebsstunden wesentlich olefinärmer (16 - 17 %) als ein normales (ca. 40 - 45 %). Gegen Ende des Versuchs mit zunehmender Erschöpfung der ersten Kontaktschichten stieg der Olefingehalt des AK-Benzins auf 30 %, ein Beweis dafür, daß bei Bildung der leichten Bestandteile vornehmlich im Anfange der Kontaktschicht der weiter hinten liegende vorläufig an der Synthese nicht beteiligte Kontakt offenbar als Hydrierkatalysator wirkte.

Zu erwähnen ist noch, daß auch das AK-Benzin mit fortschreitender Versuchsdauer schwerer wurde. Dieser Vorgang ist für das Öl besonders charakteristisch. Während von Beginn an das Rohr I bereits stark paraffinhaltiges Öl lieferte, schritt die Paraffinaustragung mit der Zeit nacheinander in den folgenden Röhren fort. War (Kurve IIa) die Ölbildung auf ca.  $20 \text{ cm}^3/\text{m}^3$  im einzelnen Rohr gesunken, so trat Paraffingatsch auf. Gegen Versuchsende war das gesamte Öl bei gewöhnlicher Temperatur zum größten Teil fest. Nur die gebliebene um etwas mehr als das Öl betragende AK-Benzin-Menge ließ die Siedekurve des Gesamtproduktes nicht noch weiter absinken.

Beim Vergleich der in Kurve IIa für das Rohr I aufgetragenen Ölmengen mit den in Tafel V angegebenen Kontraktionswerten fällt die Kontraktion von 33 bzw. 24 % im Rohr I bei der gleichzeitig erhaltenen niedrigen Ölmenge von 12 bzw. 4 g/m<sup>3</sup> Synthesegas besonders auf. Es darf daraus geschlossen werden, daß im Rohr I erhebliche Mengen Benzin neben sehr wenig Öl gebildet wurden. Ein weiterer Versuch nach jedem Rohr eingeschalteter A-Kohle-Adsorption sollte hierüber Auskunft geben.

Nach Kurve IIa durchläuft jedes einzelne Rohr ein Produktionsmaximum, das in 100 bis 200 Stunden abklingt. Rohr I und II setzen mit ihren höchsten Werten, ein und das Rohr IV erreicht wahrscheinlich infolge Paraffinbeladung des Kontaktes nur ca. 50 % der Ausbeute von Rohr III.

Bei der nach 765 Stunden Betriebsdauer vorgenommenen Hydrierung wurden 200 kg Paraffin ausgetrieben. Eine ausreichende Ausbeute (ca. 120 g) an flüssigen Produkten bei 66 % Kontraktion konnte nach Weiterführung des Versuchs erst nach Temperatursteigerung auf 188 - 189°C wieder erreicht werden. Das anfallende Öl ist wieder nur im ersten Rohr stark paraffinhaltig. Die Olefingehalte sind die gleichen, wie bei normalen Produkten (Tabelle IV).

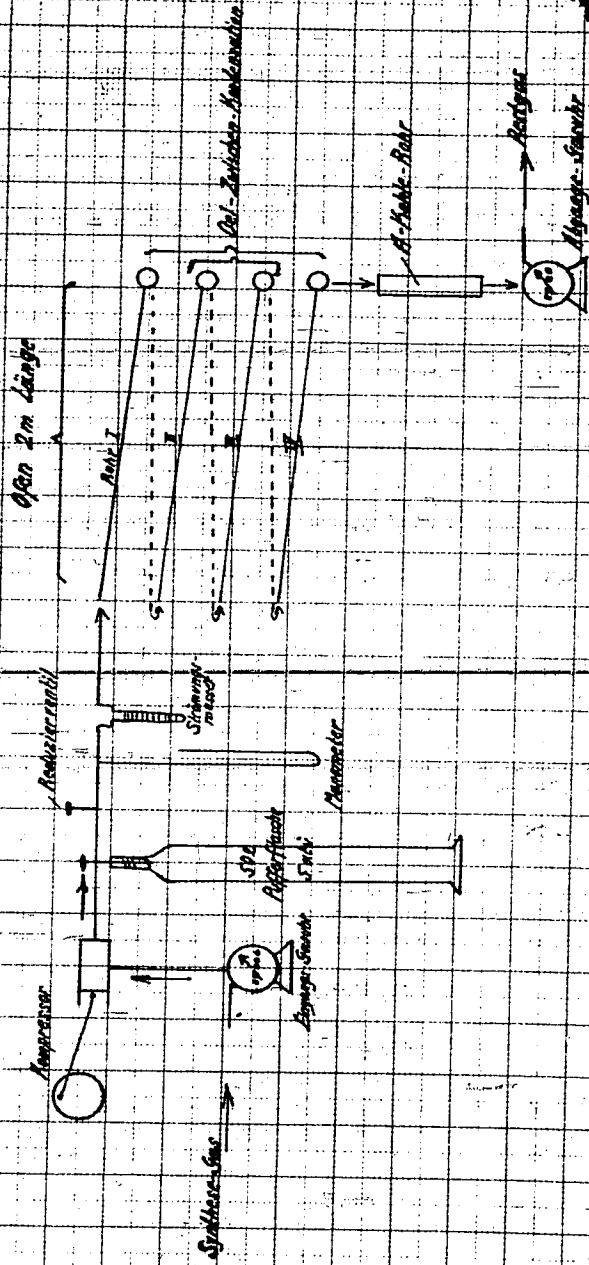
*Koe*

000832

Abb. 1.

### Versuchsordnung für Synthesversuch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit

Länge des Ofens: 2 m. Kontaktschicht: Rohr I = 1,50 m;  
II = 1,20 m = insgesamt: 6,60 m.  
III = 1,50 m  
IV = 1,70 m  
Kontaktmenge: 316,2 g (Co: ThO<sub>2</sub>: Kgr: Hno: 45: 200) - Kontakt mit 97,7 g Ca.



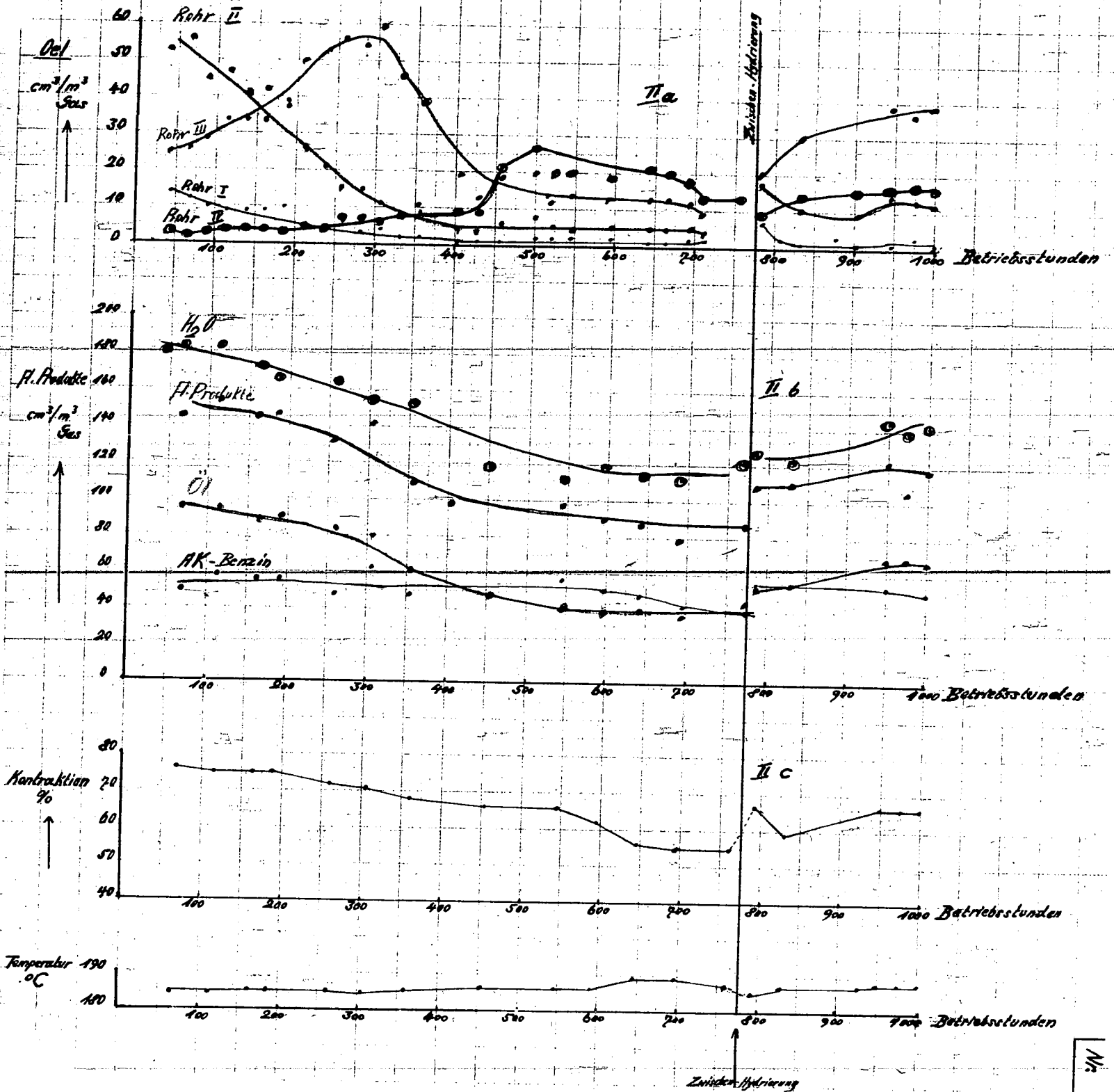
Nr. 494

28.7.38

Prof. K. Müller

Reaktionsverlauf bei erhöhter Gasgeschwindigkeit.

4 hintereinandergeschaltete Rohre mit zusammen 6,60 m Schichtlänge,  
(Co · Th · Kgr = 100: 15: 200), Ueber 1g Co ; 1 l Sy-Gas/h.



24.3.38

Pol ...

Nr. 495





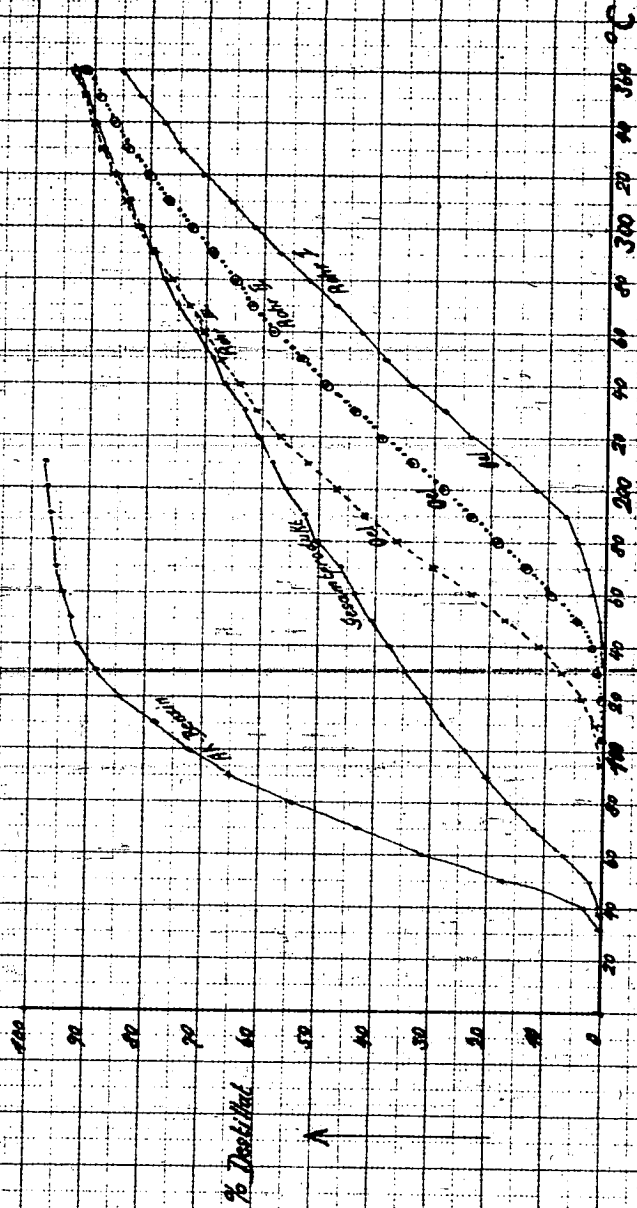
000835

Blatt III

Nr. 497

Synthesversuch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit.4 hintereinandergeschaltete Röhre, 6,60 m Schichtlänge, (Co:ThO<sub>2</sub>:Kgr = 100:15:200)

Stadtkurven der von Beginn bis 16,7 h beim Synthesversuch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit erhaltenen Produkte.



25.3.32

Rohr / 100/100

000836

Tafel VSynthesversuch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit.

4 hintereinandergeschaltete Rohre mit zusammen 6,80 m Schichtlänge

(Ca: ThO<sub>2</sub>, Kgr = 100; 145; 200). Ca: 1 & Sy-Sat / 19 Co.

Eigenschaften der flüssigen Produkte.

Produkt Kohlenwasserstoff	Bleifolgehalt %		Spez. Gewicht		AA-Benzol Reign %	Siedegrenzen		Sumpfschlamm Benzol %	Sumpfschlamm Ester %
	Alk-Benzol Del	Sumpfschlamm Produkt	Alk-Benzol Del	Sumpfschlamm Produkt		Beginn %	Ende %		
0 - 16,7 h	14,6	12,8	0,660	0,222	32	92,5 / 210	78 / 360	32	92,5 / 360
164 - 329 h	15,4	25,8	0,620	0,224	30	95 / 235	78 / 360	35	95 / 360
523 - 562 h		34,9						28	95 / 360
535 - 666 h		24,2	0,620	0,262	34	92 / 223	78,5 / 380	34	92,5 / 380
765 - 965 h	29,2	21,9	0,623	0,230	34,5	92 / 190	77 / 360	32	92,5 / 360
Mont. Hydroxyg.									
985 - 990 h	44,6	44,6	0,600	0,264	32	90 / 210	85 / 360	39	95 / 360
								24,3	38

Nr. 498

Rohr 1, 2, 3, 4

000837

Tafel I

Nr. 499

Synthesversuch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit.

↳ hintereinandergeschaltete Röhre mit insgesamt 6,60 m Schichtlänge (Co: ThO<sub>2</sub>: Kgr = 100:15:200). Ca. 1 l Sy-Gas / 1g Co.

Kontraktionsmessungen hinter den einzelnen Röhren.

Nach Rohr:	Kontraktion nach Betriebsstunden:	
	6.7	30.7
I	33 %	24 %
II	31 "	13 "
III	} 12 "	21 "
IV		14 "
Summe:	76 %	72 %

24.3.38

Rul. A. ...