

4

**Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums**

Bericht Nr. **503**

K.W. 39. - Versuchs-Nr. 24252

Ursächlich über die in Labor Nr. 2 durchgeführte

Erprobung Untersuchungen zur Wirkung des

von H. H. Co. und XI-Füllungskontakten.

12. September 1939

28

Dr. Zerweck

LEUNA

Der zusammenfassende Bericht über die  
Laborarbeiten von Herrn Dr.Zerrweck ist  
nur für L e u n a ausgegeben.

24253

K.W.Sy.-Versuche

Überblick über die im Labor Me-2 durchgeführten Untersuchungen zur  
Fischer-Synthese mit Co- und Ni-Fällungskontakten

12. September 1939

Dr.Zerrweck

I n h a l t s v e r z e i c h n i s .

=====

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
I) Überblick über die durchgeführten Kontaktuntersuchungen	
Kombination Co - MnO, Co-ThO <sub>2</sub>	2
Kombination Co - MgO	2
Zum Anfahren der Syntheseöfen	3
Vergleich von Co-MgO mit Co-ThO <sub>2</sub>	4
Zusammenfassung über Co-Kontakte	4 - 5
Ni-Kontakte	5
II) Zum Chemismus der Synthese	5 - 7
III) Der Einfluß der Synthesebedingungen auf die Synthese	
Auswertung der Versuche	7 - 8
Produkterfassung	8
Verzweigte Kohlenwasserstoffe	9
Versuchsöfen	10 - 11
1) Einfluß der Temperatur auf die Synthese	12 - 13
2) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese	14 - 16
Einfluß von Kontaktlaufzeit	14
Einfluß des Kontaktes	15 - 16
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse von 1) u 2)	16 - 17
Zur Gefahr einer Verrußung bei erhöhten Synthesetemperaturen	18 - 19
Zur Absorption höherer Kohlenwasserstoffe am Kontakt	19 - 20
3) Kontaktbelastung und Synthese	20 - 23
4) Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Synthese	24 - 29
Variation im CO-H <sub>2</sub> -Verhältnis	24 - 26
Inerte im Synthesegas	26 - 27
Ofenendgase	27 - 29
5) Einfluß von Druck auf die Synthese	29 - 34
Drucksynthese im Hinblick einer Paraffinerzeugung	30 - 33
Drucklose Synthese und Paraffinerzeugung	33 - 34
6) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> ) und die Kohlenwasserstoffe (> C <sub>18</sub> ) der Synthese	34 - 36
Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> )	34 - 35
Kohlenwasserstoffe über C <sub>18</sub>	35 - 36
7) Das Verhalten von Zusätzen zum Synthesegas	37 - 38
Zusammenfassung	39 - 40

Leunawerke, den 11. August 1939 / Dr. Zwack/G.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Zeit vom August 1938 bis Juli 1939.

Während die Versuche, die von August bis Oktober 1938 durchgeführt wurden, sich vornehmlich auf reine Kontaktversuche beschränkten<sup>1)</sup>, wurden im Versuchsabschnitt Oktober 1938 bis Januar 1939 weitere Versuche durchgeführt, mit dem Ziele, über Produktuntersuchungen den Chemismus dieser Synthese zu erfassen<sup>2)</sup>. Die Versuche von Februar - Juli 1939 sollten endlich eine weitgehende Abrundung der in den vorhergehenden Versuchsabschnitten gewonnenen Ergebnisse bringen. Gegenstand dieser Versuche war eine systematische Untersuchung der Einflüsse:

Temperatur,  
Kontakt,  
Kontaktlaufzeit,  
Kontaktbelastung,  
Synthesegaszusammensetzung,  
Arbeitsdruck auf die Synthese.

Die Erörterung der durchgeführten Versuche erfolgt in drei Abschnitten:

I. Überblick über die durchgeführten Kontaktuntersuchungen.

II. Zum Chemismus der Synthese.

III. Der Einfluß der einzelnen Synthesebedingungen auf die Synthese.

1) Siehe 7. Zwischenbericht über die K.W.Sy-Versuche vom 14. 11. 1938.

2) Siehe 9. Zwischenbericht über die K.W.Sy-Versuche vom 21. 1. 1939.



## I. Überblick über die durchgeführten Kontaktuntersuchungen.

Eigentlicher Auftakt für die reinen Kontaktversuche war das Ausfindigmachen geeigneter Reduktionsbedingungen für serienmäßige Kontaktuntersuchungen an Co-ThO<sub>2</sub>-Kontakten.

In Versuchen mehr tastender Art wurden dann die verschiedenen Co-Kombinationen gegeneinander abgewogen. Bei diesen Versuchen fiel wider Erwarten besonders die Kombination Co - MgO auf. Das Endergebnis dieser Tastversuche war, die Kombinationen Co - MgO, Co - ThO<sub>2</sub> und Co - MnO eingehender zu untersuchen.

### Kombination Co - MnO.

Die Hoffnungen, die an die Kombination Co - MnO geknüpft wurden, gingen nicht in Erfüllung. Neben einer nicht ganz leichten Reproduzierbarkeit von Kontakten dieser Kombination wurde meist ein schneller Abfall in deren Wirksamkeit festgestellt.

### Kombination Co - ThO<sub>2</sub>.

Der Zweck einer eingehenden Bearbeitung der Kombination Co - ThO<sub>2</sub> war lediglich, einen sicheren Vergleichsmaßstab für die Kontaktuntersuchungen zu haben.

### Kombination Co - MgO.

Im übrigen verschoben sich im Laufe der systematischen Kontaktuntersuchungen die ganzen Versuche immer mehr zu Gunsten der Kombination Co-MgO, als zu der Feststellung der Unabhängigkeit der Natur der Syntheseprodukte von der Co-Kombination noch die Beobachtung kam, dass bezüglich Reproduzierbarkeit und Kontaktaufarbeitung Momente, die vom technischen Standpunkt aus gesehen von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind, Co-MgO anderen Kombinationen überlegen ist. Beim Bearbeiten der Kombination Co-MgO wurde anfänglich die unliebsame Beobachtung gemacht, dass Kontakte dieser Kombination beim

Anfahren im allgemeinen leichter durchgingen als solche anderer Kombinationen. Diesem Umstand wurde durch verschiedene Maßnahmen, wie Anfahren mit kleinerer Geschwindigkeit, Schaffung verdünnterer Kontakte, Zugabe von  $MnO$  und  $ZnO$  zur Kombination, zu begegnen versucht. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche brachten kein konkretes Ergebnis im gewünschten Sinne.

#### Zum Anfahren der Syntheseöfen.

Dem Durchgehen der Kontakte konnte schließlich auf andere Weise ~~erfolgreich~~ begegnet werden. Es wurde festgestellt, wie bereits im Zwischenbericht No. 9 erwähnt ist, dass durchgegangene Öfen durch Einspritzen von Syntheseprodukt am besten einer hochsiedenden Fraktion wieder zur eigentlichen Kohlenwasserstoffsynthese angeregt werden können. Dies wurde in der Weise praktisch ausgenutzt, dass dazu übergegangen wurde, die Kontakte nicht mehr unreduziert, sondern reduziert in die Fischeröfen einzubauen und erst nach gegebener Produktspritze anzufahren. Unter solchen Umständen konnten auch  $Co-H_2O$ -Kontakte stets einwandfrei angefahren werden. Inwieweit die in Laufe der Zeit gewonnene Erfahrung beim Anfahren und die zum Umfüllen für reduzierte Kontakte benötigte Kohlensäure dabei hereinspielen, bleibt eine offene Frage, fest steht jedenfalls, dass eine solche Arbeitsweise das Anfahren erleichtert.

Mit dieser Arbeitsweise fiel ausserdem die früher unangelegentlich in Erscheinung getretene Beobachtung, dass einzelne Kontaktrohre eines Fischeröfchens mit gleichem Kontakt verschieden ins Arbeiten kamen, so gut wie weg.

Über die Herstellungsbedingungen der Kontakte, den Einfluss, den das Verhältnis  $Co : Zusätze$  auf die Aktivität nimmt, sowie die sonstigen Umstände, die bei der Herstellung der Kontakte beachtet werden müssen, braucht an dieser Stelle nichts mehr gesagt zu werden.

### Vergleich von Co - MgO mit Co - ThO<sub>2</sub>.

Zieht man die Bilanz aus der Vielzahl der mit Co-MgO bzw. Co-ThO<sub>2</sub> gefahrenen Versuche, so lässt sich auf Grund der in Leuna hergestellten Kontakte sagen, dass ein MgO-Zusatz zum Co in aktivierender Hinsicht dem ThO<sub>2</sub> gleichwertig, eher noch überlegen ist, hinsichtlich einer Stabilisierung auf längere Zeit scheint dagegen ThO<sub>2</sub> dem MgO gleich zu kommen.

Der Betriebskontakt der Ruhrchemie ist heute ein Kontakt der Zusammensetzung Co, 8 % MgO, 3 % ThO<sub>2</sub> auf Kieselgur (Verhältnis Co : Kieselgur = 1 : 2)<sup>1)</sup>, also ein Kontakt der Kombination Co-MgO mit einem ThO<sub>2</sub>-Zusatz.

Nach Überlassung von Original-Ruhrchemiekontakt (reduziert und unreduziert) im Februar für Versuchszwecke, konnten in Leuna hergestellte Kontakte schließlich mit dem Ruhrchemie-Kontakt im Versuch gegeneinander abgewogen werden (vgl. hierzu Anhang, Blatt II).

Diesen Versuchen nach ist dieser Ruhrchemiekontakt ein sehr gut durchentwickelter Kontakt. Im übrigen scheint sich ein kleiner ThO<sub>2</sub>-Zusatz zu der Co-MgO-Kombination günstig auszuwirken.

### Zusammenfassung über Co-Kontakte.

Abschliessend kann zum Kapitel Co-Kontakte für Zwecke der Kohlenwasserstoffsynthese gesagt werden: Die für die Synthese geeigneten Co-Fällungskontakte sind nicht spezifisch an eine Kombination gebunden. Durch richtige Wahl der Kontaktherstellung kann es gelingen, brauchbare Kontakte auf Basis Co-ThO<sub>2</sub>, Co-MgO, Co-MnO, Co allein usw. herzustellen. Als Trägermaterial für die Kontakte erweist sich Kieselgur anderen Trägermaterialien, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kieselgel, weitaus überlegen. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, einen brauchbaren Kontakt zu erhalten - vor allem auch hinsichtlich grösserer

1) Bei den in diesem Bericht angeführten Kontaktzusammensetzungen beziehen sich die Prozentgehalte stets auf die eingesetzte Co-Menge.

Lebensdauer - bei den beiden erstgenannten Kombinationen Co-ThO<sub>2</sub> und Co-MgO am grössten. Hinsichtlich der Brauchbarkeit der verschiedensten Co-Kontakte für Zwecke einer vermehrten Paraffinerzeugung siehe Abschnitt: Einfluss von Druck auf die Synthese, Seite 29 ff.

#### Ni-Kontakte.

Soweit Nickelkontakte untersucht wurden, waren es ausschliesslich solche der Zusammensetzung Ni-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, also einer Kombination, die sich nach Arbeiten Fischer's als besonders günstig für die Synthese erwies. Auf ein intensives Durchprüfen von Nickelkontakten wurde verzichtet, vor allem der Syntheseprodukte wegen, die mit diesen Kontakten anfallen. Die damit herausgefahrenen Syntheseprodukte enthalten im Gegensatz zu den Produkten der meisten Co-Kontakte weniger Olefine, ausserdem entfällt bei Ni-Kontakten ein grösserer Anteil vom umgesetzten CO leichter auf Methanbildung.

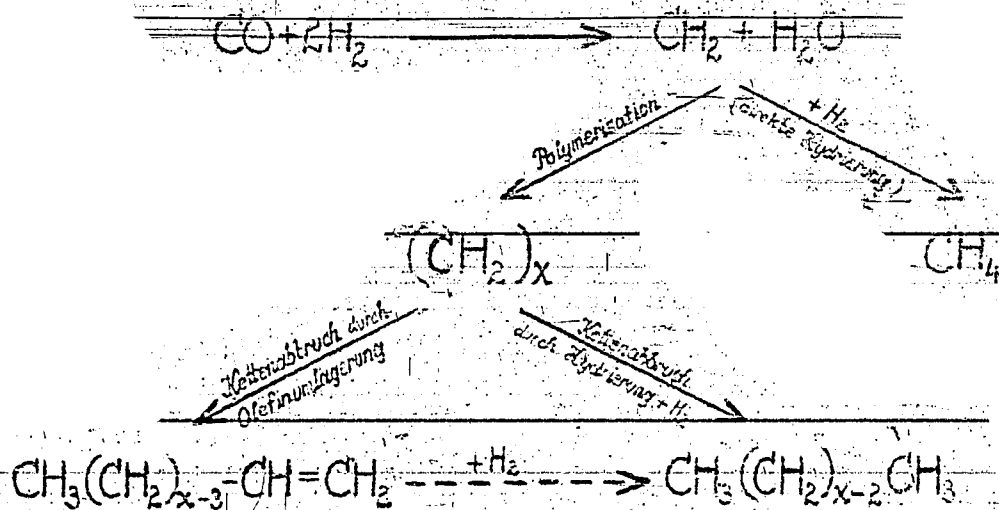
#### II. Zum Chemismus der Synthese.

Anlass für ein intensives Beschäftigen mit dem Chemismus dieser Synthese war die Überzeugung, dass bei dem Stande der Entwicklung, den diese Synthese bei Aufnahme dieser Untersuchungen auf dem Kohlenwasserstoffsynthesegebiet bereits erreicht hatte, nichts besser geeignet sein könnte, die Möglichkeiten und Grenzen dieser Synthese in ihrem vollem Umfange zu überschauen, als eben eine umfassende Kenntnis des Chemismus dieser Synthese.

Die Auswertung der Beobachtung, dass die Fischersynthese, der stets eine Methanreaktion parallel geht, leicht in eine ausgesprochene Methanreaktion übergehen kann, war der Ausgangspunkt, von dem aus der Chemismus dieser Synthese anzuschneiden versucht wurde.

Diese Beobachtung weist auf eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zwischen der eigentlichen Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer und der Sabatier'schen  $\text{CH}_4$ -Reaktion aus  $\text{CO} + \text{H}_2$  hin. Als Erklärung hierfür kann es nur eines geben, beide Reaktionen - Fischersynthese und Sabatier'sche  $\text{CH}_4$ -Reaktion - müssen über ein gemeinsames Zwischenprodukt verlaufen, das im Falle der Kohlenwasserstoffsynthese dank andersgearteter Reaktionsverhältnisse nicht allein Methan, sondern ausserdem höhere Kohlenwasserstoffe ( $> \text{C}_2$ ) zu bilden vermag. Da es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen Produktuntersuchungen nach vornehmlich um aliphatische, unverzweigte Kohlenwasserstoffe, teils gesättigter, teils ungesättigter Natur (Doppelbindungen endständig) handelt, dürfte das gemeinsame Zwischenprodukt beider Synthesen das ausserat reaktionsfähige Methylene sein. In diesem Punkte sind sich heute alle Sachbearbeiter dieser Synthese ziemlich einig. Soweit über Versuche, dieses reaktionsfähige Radikal zu synthetisieren, in der Literatur berichtet wird, ist stets zu lesen: " ... statt Methylene konnten nur Äthylen und Olefine  $> \text{C}_2$  nachgewiesen werden." Auch eigene Versuche, das Methylene durch Zusätze zum Synthesegas während der Synthese abzufangen, blieben erfolglos (vgl. Seite 37).

Die Kohlenwasserstoffsynthese ist bei der Annahme von Methylene als Zwischenprodukt der Synthese, wie bereits im 9. Zwischenbericht näher dargelegt, durch folgende Teilreaktionen gekennzeichnet:



Die Sabatier'sche Methanreaktion muss nach diesem Reaktionsmechanismus stets dann auftreten, wenn die Reaktionsverhältnisse solcher Natur sind, dass eine Methylenpolymerisation nicht möglich ist, d.h. was aus  $\text{CO} + \text{H}_2$  über einer Reihe von Co- und Ni-Kontakten entsteht, ob Methan ausschließlich oder gleichzeitig auch höhere Kohlenwasserstoffe sich bilden, ist bei Richtigkeit dieses Chemismus vor allem eine kinetische Angelegenheit.

Die praktisch durchführbaren Möglichkeiten der Kohlenwasserstoffsynthese müssen sich bei Richtigkeit des dargelegten Chemismus in ihrem vollem Umfang umso eher aufzeigen lassen, je sorgfältiger die Beantwortung der Frage erfolgt: Inwieweit ist es möglich, die Kinetik der CO-Hydrierung durch Variation in den Synthesebedingungen und im Kontakt zu beeinflussen?

#### II. Der Einfluss der Synthesebedingungen auf die Synthese.

Welchen Einfluss die Variablen der Synthesebedingungen, d.h. die Faktoren: Temperatur, Kontakt-Aktivität, Kontakt-Laufzeit, Synthesegaszusammensetzung, Belastung und Synthesedruck auf die Synthese nehmen - vor allem grössenordnungsmässig - wurde durch eine Reihe systematischer Versuche zu bestimmen versucht.

#### Auswertung der Versuche.

Die einzelnen Versuche wurden in der Weise ausgewertet, dass bestimmt wurde:

Die Höhe des CO-Umsatzes und im besonderen das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan, die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_1$ ) und der Anteil olefinischer Kohlenwasserstoffe.

Zwecks Bestimmung der mengenmässigen Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden die einzelnen Syntheseprodukte in die folgenden Fraktionen aufgeteilt: 35 - 50°, 50 - 75° und dann je 25° bis 275 - 300° und 300 - 320°.

Der Olefianteil in den einzelnen Fraktionen wurde mittels n/iU Bromid-Bromatlösung bestimmt.

#### Produkterfassung.

Die Grundvoraussetzung für eine exakte Erfassung der höheren Kohlenwasserstoffe der Menge als auch dem Olefianteil nach, war eine möglichst genaue Erfassung dieser Produkte selbst. Nachstehend skizzierte Art der Produktabscheidung erwies sich am geeignetsten:

Synthesofen --- Wasser-Eis-Kühlung --- Tiefkühlung -80° --- Kohle --- Gasuhr

Diese Art der Produktabscheidung hatte allerdings den Nachteil, dass ein Teil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zusammen mit einem Teil der flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Tiefkühlung abgeschieden wurde. Die genaue mengenmässige Ermittlung der täglichen Anfälle an Flüssigprodukten machte daher ein tägliches Entgasen der Ofenanfälle notwendig.

Die Tagesanfänge eines Ofens wurden über mehrere Tage (Fahrperioden) gesammelt und dann in obigem Sinne aufgearbeitet. Ehe an die eigentliche fraktionierte Destillation der Flüssigprimärprodukte gegangen wurde, wurde meist nochmals ein Entgasen vorgenommen, da die Sammelprodukte stets etwas  $C_3 + C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthielten.

Bei den über die Fahrperioden gesammelten Flüssigprodukten handelte es sich für gewöhnlich um Mengen von 400 - 500 g.

In diesem Zusammenhang wäre noch nachzutragen, dass die anfänglich bei serienmässigen Kontaktuntersuchungen in den Fischeröfen aufgetretene Diskrepanz zwischen Produktanfall und Kontraktion hauptsächlich mangelnder Produkterfassung zuzuschreiben war.



Verzweigte Kohlenwasserstoffe.

Nach Untersuchungen der Fischer-Paraffine, die im Zusammenhang mit der Paraffinoxydation in Ludwigshafen durchgeführt wurden, sollen auch verzweigte Paraffine in den Produkten enthalten sein, und zwar mehr verzweigte Kohlenwasserstoffe in den Produkten der drucklosen Synthese als in denen der Drucksynthese.

Bei den in diesem Rahmen zur Verfügung gestandenen Produktmengen konnten mit Hilfe von physikalischen Methoden, wie Dichte- und Molekulargewichtsbestimmungen der einzelnen Synthesefractionen, praktisch keine verzweigten Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Die in Ludwigshafen übliche Methode zur Bestimmung der verzweigten Kohlenwasserstoffe mit  $P_2O_5-H_2SO_4$  wurde allerdings nicht angewandt.

Darmit soll nun nicht gesagt sein, dass dieser Befund 100% richtig ist, soviel kann aber gesagt werden: Fallen bei der Kohlenwasserstoffsynthese mit Co- und Ni-Kontakten verzweigte Kohlenwasserstoffe an, dann in einer Menge, die die Qualität der Produkte nicht merklich zu beeinflussen vermag.

Die in Ludwigshafen vor allen angewandte Methode ( $P_2O_5-H_2SO_4$ ) zur Bestimmung von verzweigten Kohlenwasserstoffen kann bei olefinhaltigen Produkten nicht als eindeutig angesehen werden.

Die einwandfreie Beantwortung der Frage, ob in den Produkten der Fischer-Synthese verzweigte Kohlenwasserstoffe sind und wie gross deren Anteil auf das Gesamtprodukt ist, kann zweifelsohne jedoch am sichersten von solchen Stellen geklärt werden, die sich mit der Weiterverarbeitung (Veredelung) der Primärprodukte der Fischer-Synthese beschäftigen.



Versuchsöfen.

Die Versuche selbst, deren Ergebnisse nun im folgenden diskutiert werden, sind teils in den kleinen Fischer-Laboröfen, die 4 Kontaktrohre à 40 cm Kontakt faßten, teils in dampfkesselgekühlten Eisenlaboröfen (siehe Seite 11) von 10 bzw. 15 mm  $\phi$  und einem Kontaktinhalt von 100 bzw. 200 cm durchgeführt worden. Die Temperaturen bei den Fischeröfen wurden im Aluminium-Block gemessen und durch Registrierung überwacht, bei den dampfkesselgekühlten Eisenöfen wurde lediglich nach Dampfdruck gefahren. +)

Die Öfen mit den Nummern 1 - 13 waren Fischer-Laboröfen, die Öfen 14 - 21 dampfkesselgekühlte Eisenlaboröfen.

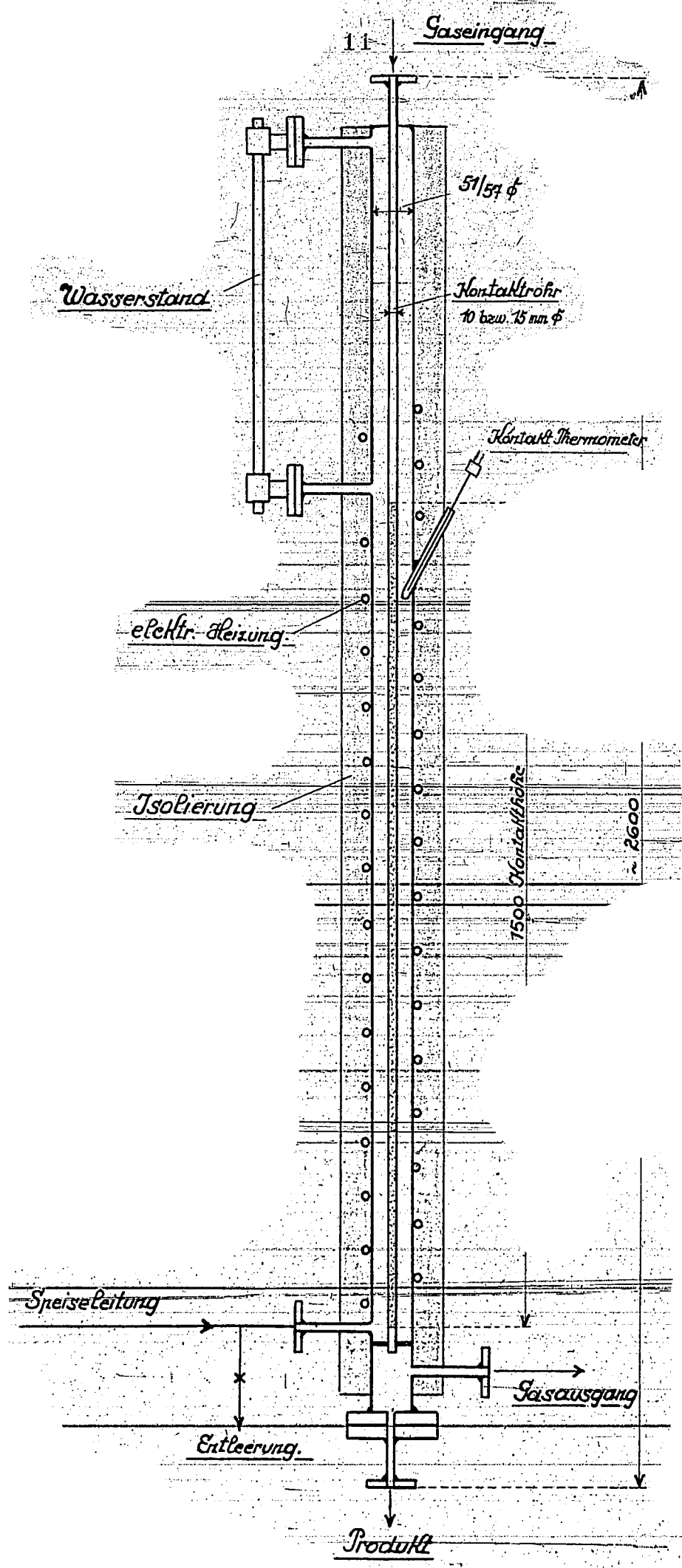
Abgesehen von den Versuchen, die sich mit Einfluß von Kontakt und Synthesedruck auf die Synthese befaßten, wird der Einfluß der anderen Synthesefaktoren auf die Synthese durchweg an Versuchen erörtert, die mit Original-Ruhrhemiekontakt einer Reduktionscharge gefahren wurden.

Die Beschreibung der Versuchsergebnisse erfolgt in nachstehender

Reihenfolge:

- 1) Einfluß der Temperatur auf die Synthese.
- 2) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese.
- 3) Kontaktbelastung und Synthese.
- 4) Gaszusammensetzung und Synthese.
- 5) Der Einfluß von Druck auf die Synthese.
- 6) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ( $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$ ), sowie die Kohlenwasserstoffe ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ ) bei der Fischer-Synthese.
- 7) Zusätze zum Synthesegas (Alkohol, Aldehyd, Olefin, Hy-Rückgas).

+ ) Die bei den in dampfkesselgekühlten Eisenlaboröfen durchgeführten Versuchen angegebenen Temperaturen, wurden aus dem Dampfdruck ermittelt.



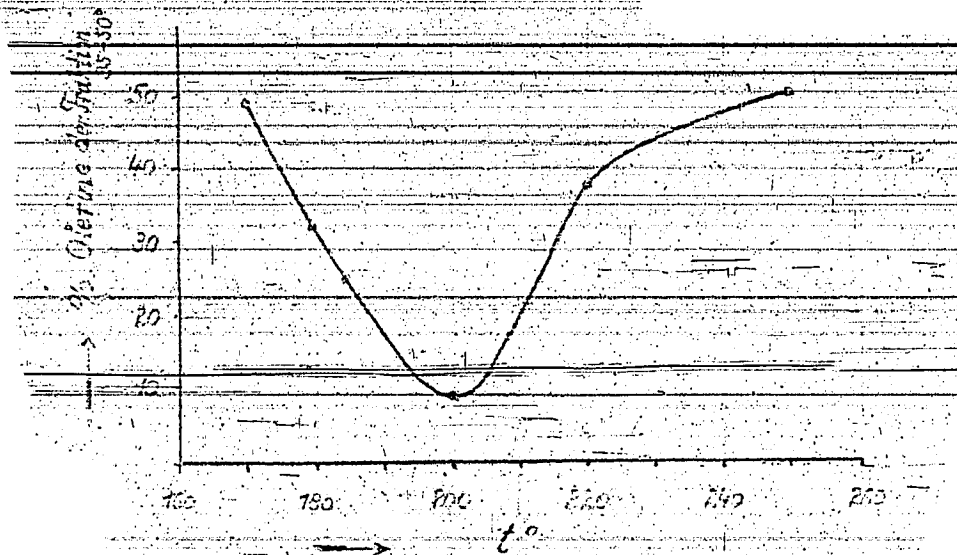
1) Einfluß der Temperatur auf die Synthese.

Um den Einfluß der Temperaturführung näher kennen zu lernen, wurde in einer Versuchsreihe (Synthesegas: Methanolfrischgas; durchschnittliche Zusammensetzung: 28 % CO, 70 % H<sub>2</sub>, Rest Inerte) bei Kontaktbelastungen 1 : 100 und 1 : 125 die Synthesetemperatur variiert. Neben der normalen Fahrweise (eine optimale Flüssigproduktion herauszufahren und diese durch allmähliche Temperatursteigerung zu halten), waren bei den einzelnen Versuchen die Temperaturen: 170° konstant, 200° konstant, 220° konstant, 250° konstant und 280° konstant.

Die Details dieser Versuche finden sich im Anhang, Blatt I, Ia, b u.c.

Diese Versuchsreihe läßt erkennen:

- a) Der Olefingehalt in den einzelnen Fraktionen der Primärprodukte nimmt mit steigender Synthesetemperatur zunächst ab. Später, bei Temperaturen um 200°, erfolgt eine Umkehr ins Gegenteil.



Dass aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei Synthesetemperaturen über 200° ( 220°, 250° ), für die allererste Zeit, die Gesetzmässigkeit: "Fallen des Olefingehaltes mit wachsender Temperatur"

# 24267 Einfluß der Synthese-Temperatur.

Hierzu siehe Anhang Blatt I

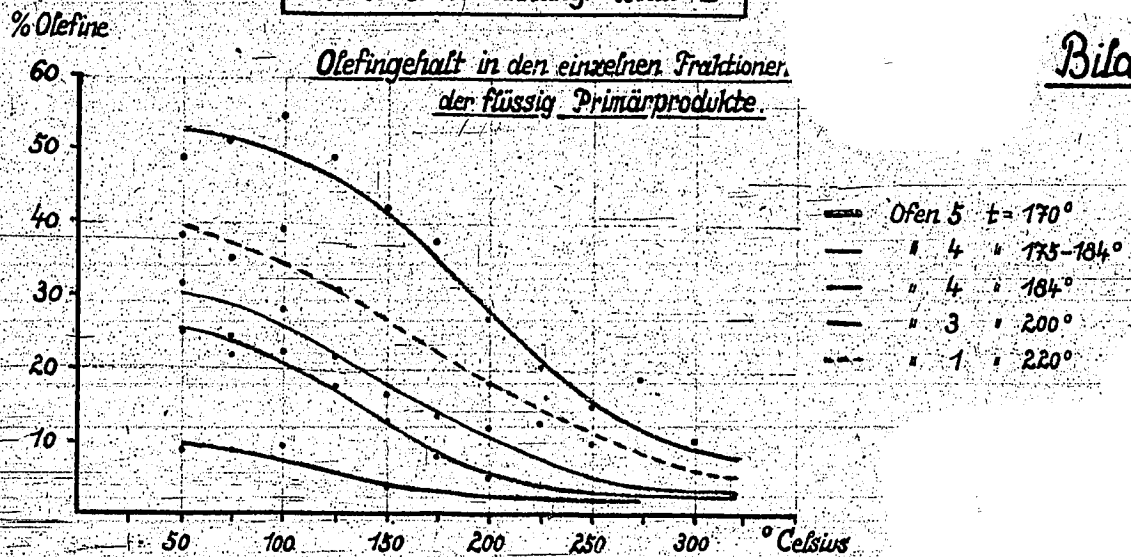


Bild 1

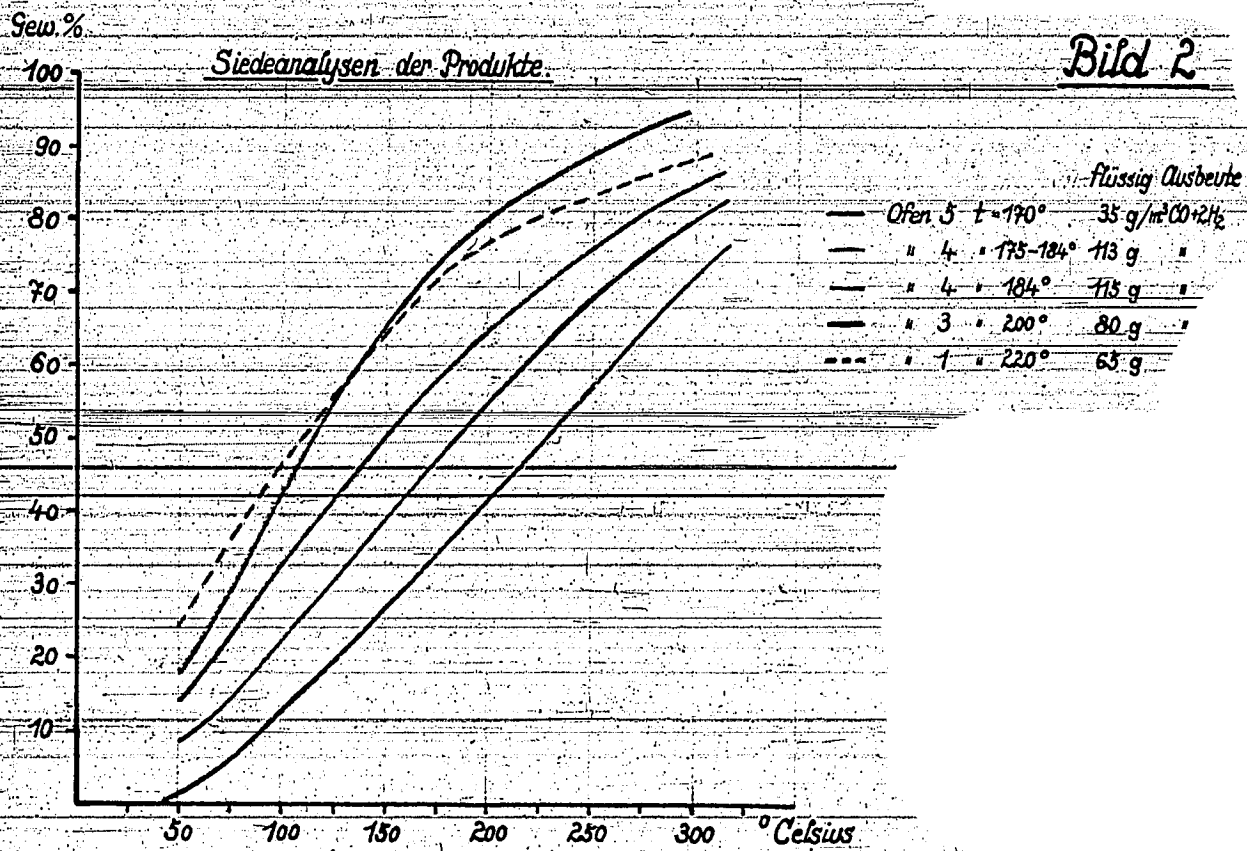


Bild 2

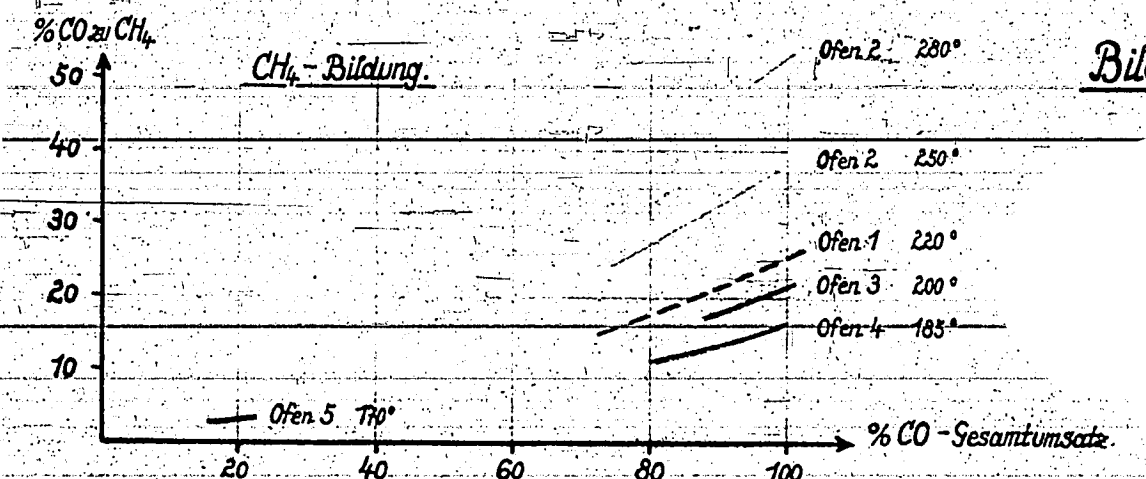
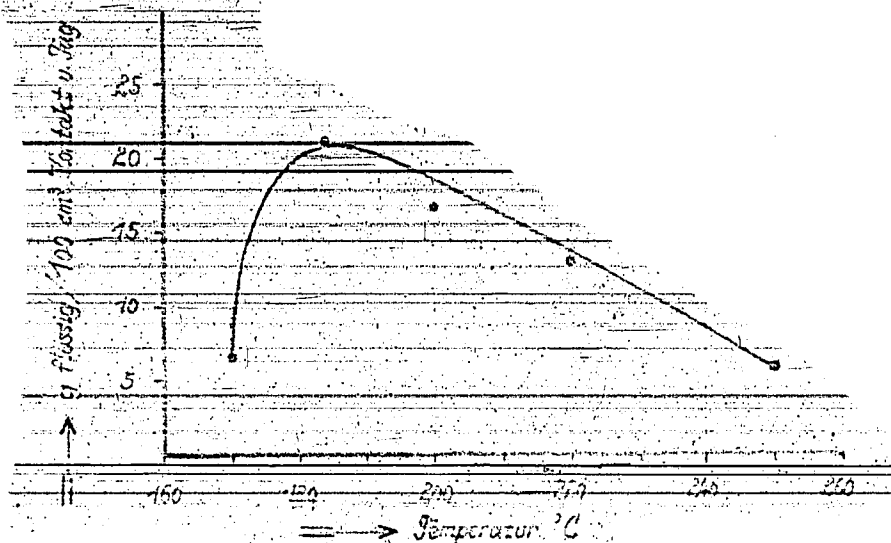


Bild 3

gelten wird, dürfte auf Grund von Olefinbestimmungen des Gasols sicher sein. Sie konnte in diesen Versuchen nicht festgestellt werden, weil, um genügend Produkt für die Untersuchungen zu haben, die Synthese über mehrere Tage betrieben werden musste, eine Zeit, die ausreichte, diese Gesetzmässigkeit zu verdecken. (Olefine u. Temp. s. auch Bild 1)

b) Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Primärprodukten verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe. Der Grad der Verschiebung lässt bei Temperaturen um  $200^{\circ}$  und darüber nach (siehe Bild 2).

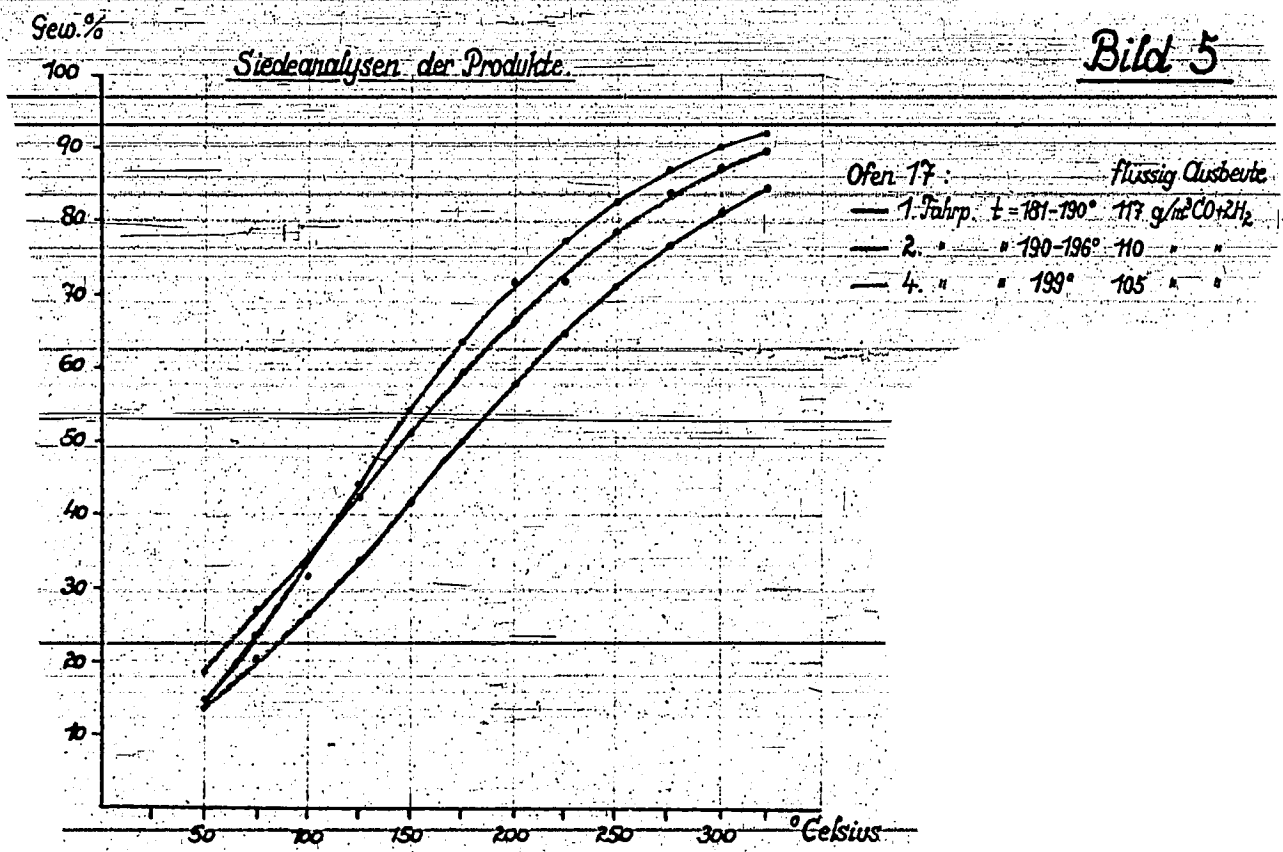
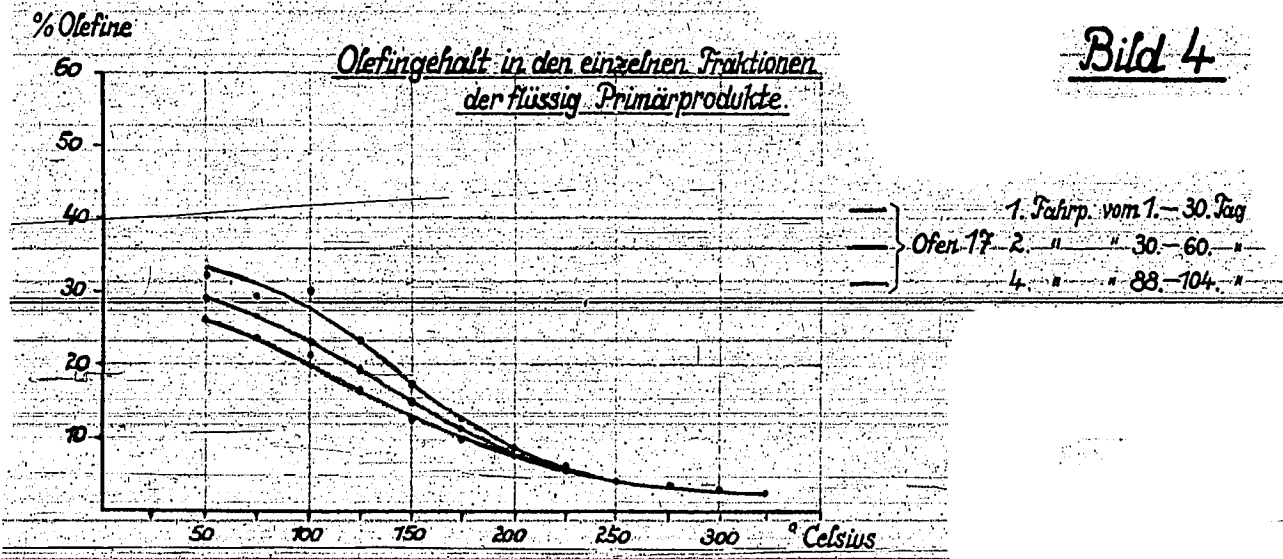
Bei diesen Temperaturen über  $200^{\circ}$  verschiebt sich das Maximum der gebildeten Kohlenwasserstoffe von  $C_5$  nach  $C_4$ . Welchen Einfluss die Temperaturführung auf die Bildung von Flüssigprimärprodukt nimmt, zeigt nachstehendes Bild.



c) Der zu Methan umgesetzte CC-Anteil vom ungesetzten CO nimmt mit wachsender Temperatur stetig zu (siehe Bild 3).

Einfluß der Kontaktlaufzeit.

Hierzu siehe Anhang: Blatt II



2) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese.

Einfluß von Kontaktlaufzeit.

Die unter 1) diskutierte Versuchsreihe zeigt weiter, welchen Einfluß die Kontaktlaufzeit bei den verschiedenen Synthese-Temperaturen nimmt. (Vgl. Kontraktionen, Ofenanfälle und Olefingehalts der Syntheseprodukte der einzelnen Temperaturversuche miteinander; Anhang, Blatt I und Ia).

Der Einfluß der Kontaktlaufzeit bei normaler Fahrweise auf die Syntheseprodukte ist am besten aus Dauerversuchen zu ersehen. Die Details einiger Dauerversuche sind im Anhang, Blatt II, II a, b u. c. zusammengestellt (Ofen 17, 16 und 6).

Bei den normal gefahrenen Dauerversuchen zeigen sich ähnliche Beobachtungen wie bei den bereits umrissenen Temperaturversuchen. Ein anfängliches Fallen im Olefingehalt macht einem Steigen Platz (siehe Bild 4).

Dieser Effekt geht dabei allerdings langsamer vor sich, als wenn die Synthese sofort bei 200° und darüber gefahren wird.

Bei normaler Fahrweise folgt die Synthese über 30 Tage der oben beschriebenen Gesetzmässigkeit: "Erhöhung der Synthesetemperatur hat Kleinerwerden des Olefinanteiles zur Folge". Betreibt man die Synthese sofort bei 200° konstant, so zeigt sich in den ersten Tagen niedriger Olefingehalt in den Produkten, der nach kurzer Laufzeit ansteigt. Auf Tabelle, Anhang Blatt Ia, zeigt z.B. das Primärprodukt von Ofen 3 der ersten 5 Tage 8,3 % Olefine in der ersten Fraktion, das der nächsten 10 Tage bereits 32 %.

Steigende Temperatur bedingt auch hier wiederum ein Anwachsen der niedriggliedenden Kohlenwasserstoffe (siehe Bild 5) und ein Grösserwerden der Methanbildung.

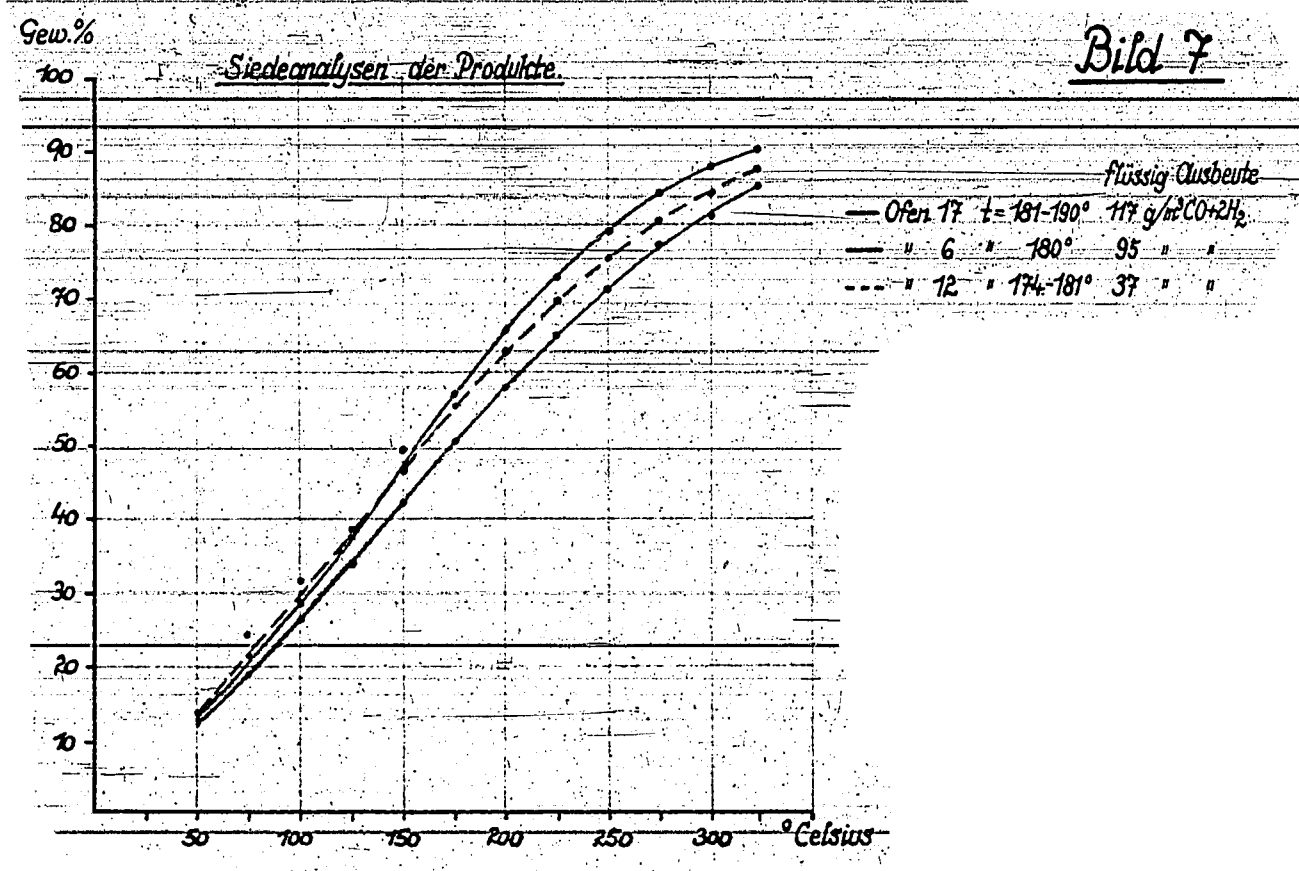
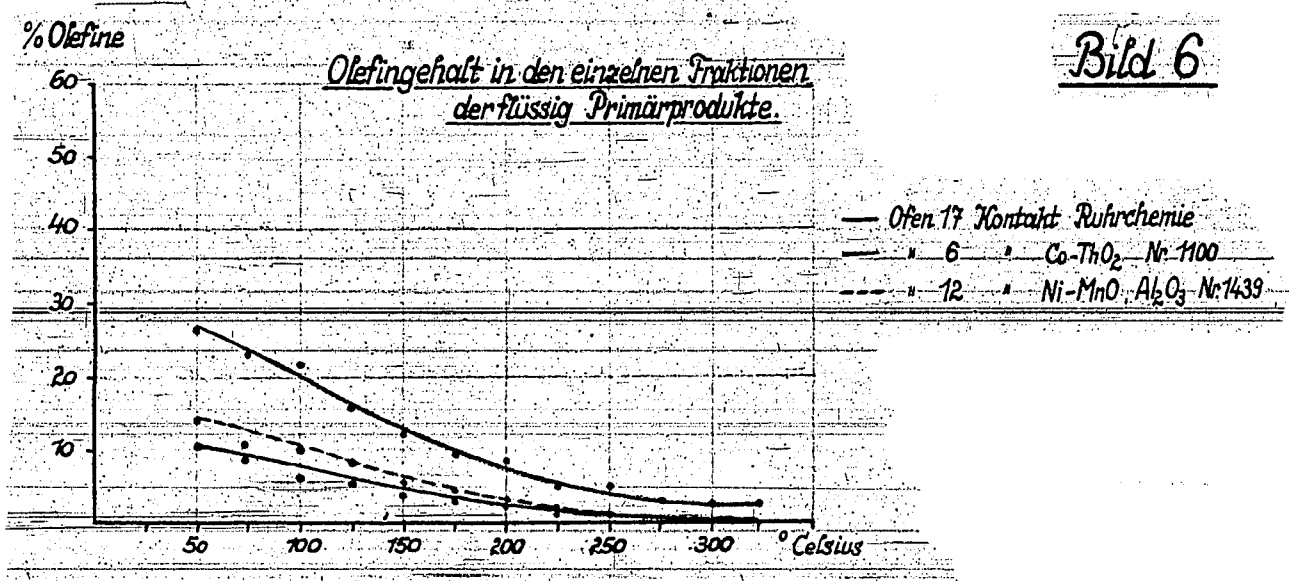
Bei aller Ähnlichkeit der Erscheinungen im Hinblick auf die Syntheseprodukte ist aber doch unverkennbar die starke Abhängigkeit der Kontaktlaufzeit von der Art der Temperaturführung.

24270A

# Einfluß der Kontakte.

(Kontakt RCh und Kontakt Nr. 1100 gefahren bei Belastung 1:100 auf gleiche Kontraktion 68-70%)

Hierzu siehe Anhang Blatt II





Einfluß des Kontaktes.

Findet man beim gerienmässigen Durchprüfen Unterschiede zwischen den für die Synthese geeigneten Co-Kontakten, dann so gut wie keine, was die Natur der Syntheseprodukte anbelangt, sondern gewöhnlich lediglich solche in der Aktivität.

Diese Aktivitätsunterschiede finden bei der Synthese sichtbaren Ausdruck bezüglich der Kontakte: in Leistungsfähigkeit und Lebensdauer, bezüglich der Syntheseprodukte: in der mengenmässigen Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe und im Olefingehalt, bezüglich der Fahrweise: in der Temperaturführung.

Dieses unterschiedliche Verhalten verdeutlicht von der Vielzahl der geprüften Kontakte z.B. eine vergleichende Betrachtung der Kontakte RCH (Co, MgO, ThO<sub>2</sub>) und 1100 (Co, ThO<sub>2</sub>; Hersteller Dr. Krzejewski), die bei gleicher Belastung auf gleiche Kontraktion gefahren wurden. Einzelheiten dieser Versuche siehe Anhang, Blatt II und IIa, b u. c. Der Unterschied in der Aktivität kommt, was die Syntheseprodukte betrifft, vor allem im Olefingehalt der Primärprodukte zum Vorschein (siehe Bild 6).

Je grösser die Aktivität eines Kontaktes, d.h. sein Vermögen hydrierend zu wirken, ist, umso kleiner ist der Olefingehalt in den einzelnen Fraktionen seines von ihm gelieferten Primärproduktes.

Parallel mit grösserer "ursprünglicher Kontakt-Aktivität" geht die Tendenz der Kohlenwasserstoffverteilung in Richtung "Niedrigsiedendes" (siehe Bild 7).

Die Aktivität des Kontaktes 1100 ist in den Bereich der Nickelkontakte gerückt, wie ein Vergleich mit dem mit Kontakt 1459 durchgeführten Versuch zeigt (siehe hierzu Bild 6 und 7, sowie Anhang, Blatt II und IIa).

Von den geprüften Co-Kontakten nimmt dieser Kontakt (1100) eine Ausnahmestellung ein. Die Mehrzahl der geprüften Co-Kontakte, sofern sie halbwegs gut sind, liegen mit ihrer Anfangsaktivität mehr oder weniger im Bereich der Aktivität von Kontakt RCH.

Die grössten Aktivitätsunterschiede finden sich normalerweise beim Übergang von brauchbaren Co-Kontakten zu brauchbaren Ni-Kontakten und nicht zwischen den Vertretern dieser Kontakttypen.

Neben der Temperaturführung bestimmt also die ursprüngliche Kontaktaktivität die Art und den Wandel bezüglich Verteilung der Kohlenwasserstoffe und Olefingehalt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Abschnitte 1) und 2).

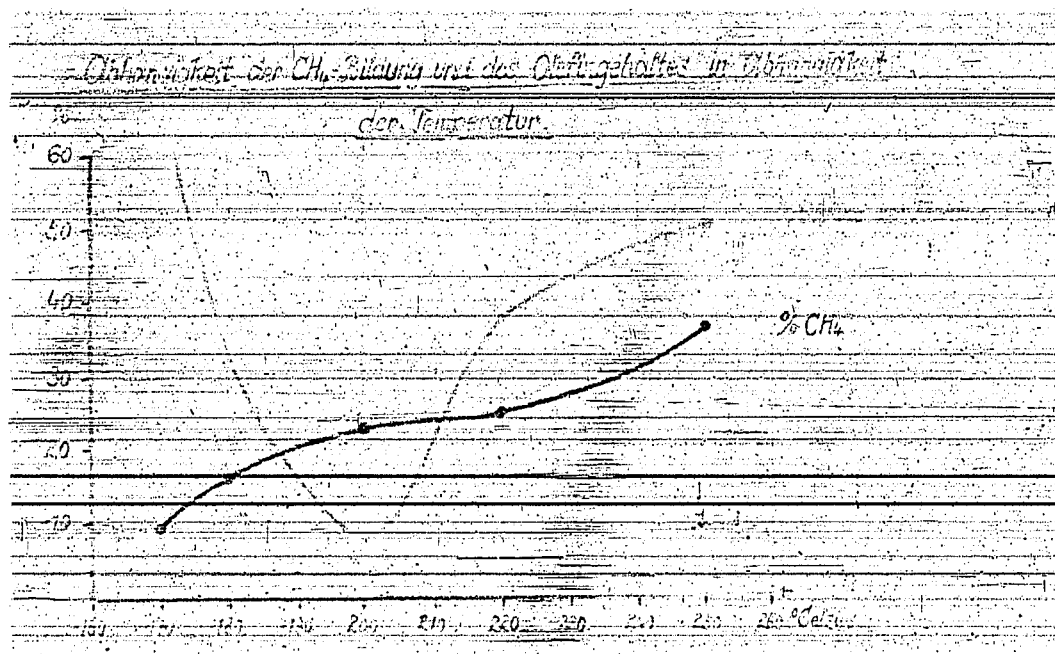
Kontaktaktivität und Synthesetemperatur sind einander zugehörige Grössen. Die erörterten Versuchsergebnisse lassen den grössenordnungsmässigen Einfluß beider Faktoren auf die Synthese erkennen.

Eine allgemeine Stetigkeit im Temperatureinfluß auf die Synthese ist nicht zu beobachten. Die Art des Temperatureinflusses auf die Synthese lässt Rückschlüsse auf die Charakteristik des Aktivitätsverlaufes bei verschiedener Temperaturführung ziehen.

Wie sich die Temperaturführung im einzelnen auswirkt, bedeutet, dass die Kontaktaktivität nicht allein eine Funktion von Kontaktzusammensetzung, Herstellung und Synthesetemperatur an und für sich ist. Bei der Temperatur kommt die Art der Temperaturführung hinzu.

~~Unabhängig von Aktivitätsverlauf der Kontakte mit der Zeit bedingt~~  
Temperatursteigerung stets vermehrte  $\text{CH}_4$ -Bildung und ein mengenmässiges Anwachsen der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe. Dagegen ist ein Fallen ~~in Olefingehalt mit steigender Temperatur nur so lange festzustellen,~~  
als die Aktivität mit steigender Temperaturführung zunimmt. Von dem Augen-

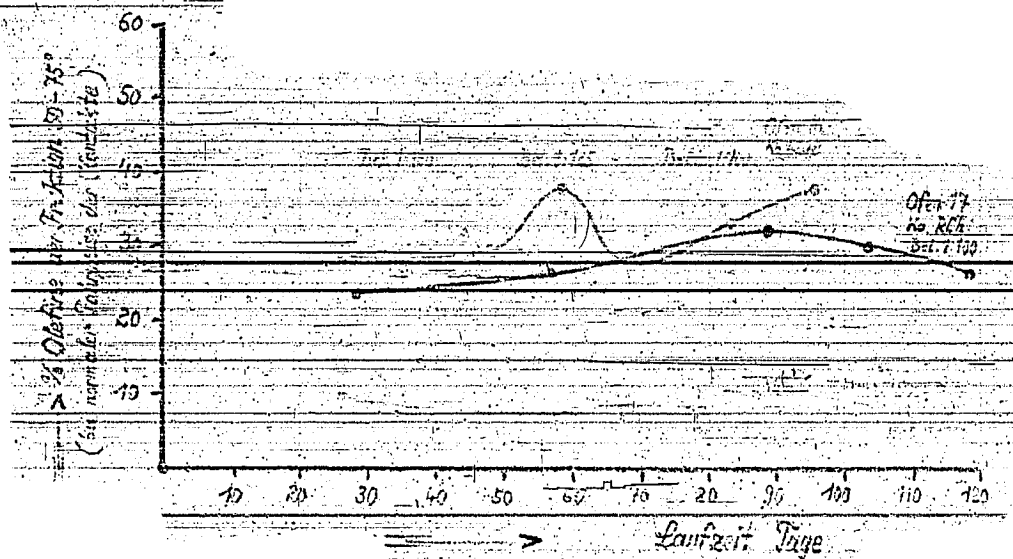
2427<sup>2</sup>



blick ab, da die Aktivität nachläßt, fängt der Olefingehalt trotz steigender Temperaturführung an grösser zu werden. (Vergl. nebenstehendes Bild).

Das Verfolgen der Veränderungen im Olefingehalt der Syntheseprodukte gibt daher u.a. ein sicheres Mittel an die Hand, sich über den Aktivitätsverlauf zu orientieren. Am besten verfolgt man diese Veränderungen im Olefingehalt nicht am Gesamtprimärprodukt, sondern an einer tiefsiedenden Fraktion, z.B. C<sub>5</sub> - evtl. auch am Gasol - , da dort die größten Veränderungen festzustellen sind (siehe allgemeine Olefinuntersuchungen).

Die Veränderungen im Olefingehalt bei den diskutierten Dauerversuchen verdeutlicht z.B. nachstehendes Bild an Hand der Fraktion 50 - 75. (Vergl. hierzu Bild Seite 22).



Abgesehen von den allgemeinen Kontaktschädigungen (Sintern, Rekristallisation und dgl.) nimmt auf die Kontakte, d.h. ihre Aktivität indirekt Einfluß: Im Gebiet höherer Temperaturen ein der eigentlichen Synthese einhergehender CO-Zerfall und im Gebiet tiefer Temperaturen eine vermehrte Absorption höherer Kohlenwasserstoffe.

\*) Die Olefingehalte von Primärprodukten können eigentlich nur in solchen Fällen für Vergleichszwecke herangezogen werden, wenn die zu vergleichenden Produkte sich im %-Anteil der einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht unterscheiden.

Zur Gefahr einer Verruung bei erhohten Synthesetemperaturen.

Von den ber 200° durchgefurhten Versuchen musste die bei 280° gefahrene Synthese nach wenigen Tagen abgestellt werden. Die Ursache war eine Widerstandserhohtung im Ofen infolge eines Rupfropfens am Ofeneingang. Auch bei den im Bereich von 200 - 250° durchgefurhten Versuchen zeigte nach Beendigung der Versuche der Kontaktausbau stets verrute Kontaktstellen.

Mit Ru blockierte Kontaktstellen durften fur die Synthese ausscheiden.

In diesem Zusammenhang interessierte weiter, bei welcher Temperatur reines CO an Kohlenwasserstoff-Synthesekontakten zerfallt. Die Ergebnisse der am Kontakt RCH unternommenen Versuche zeigen die nachstehende Tabelle.

Zum CO - Zerfall am Kontakt RCH.

(Versuchsofen No. 4 + 3, kleine Fischerlaborofen, fur die einzelnen Versuche wurde jeweils neuer Kontakt genommen).

Prozentuale Zusammensetzung angewandtes CO:				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Bemerkungen
O f e n e n d g a s e				0,1	0,0	2,6	95,0		2,3	
Ofen	Temp. °C	Belastung	Analyse genommen							
4	200	1 : 100	4.3.39.	1,1	0,0	1,9	94,4	0,3	2,3	Versuchsdauer:
			4.3.39.	1,1	0,0	2,2	95,5	0,7	0,5	3.3.-6.3.1939
			6.3.39.	0,9	0,0	2,1	94,1	0,7	2,2	Ausbau gut.
3	225	1 : 100	10.3.39.	1,0	0,0	2,2	94,7	0,4	1,7	Versuchsdauer:
			13.3.39.	1,2	0,0	2,5	94,5	0,5	1,3	7.3.-13.3.39.
			13.3.39.	2,4	0,0	3,1	91,7	0,4	2,4	Ausbau gut
3	250	1 : 100	17.3.39.	5,2	0,0	3,2	88,2	0,4	3,0	Versuchsdauer:
			20.3.39.	3,6	0,0	3,8	89,1	0,2	3,3	16.3.-20.3.39. Ausbau: Verrute Kontaktstellen
3	275	1 : 100	15.3.39.	67,3	0,0	3,2	12,6	Zn 0,6 6,8	16,1	Versuchsdauer: 15.3.39., 16,45- 2,45. Ausbau: Starke Verruung, Kontaktrohre gesprungen.
3	300	1 : 100	14.3.39.	76,5	0,0	3,3	1,0	Zn 1,2 0,6	18,6	Versuchsdauer: 14.3.39., 10,30 - 15,00. Ausbau: Starke Verruung, Kontaktrohre gesprungen.

Die Höhe des CO-Zerfalles ist am CO<sub>2</sub>-Gehalt des Ofenendgases zu erkennen. Danach zerfällt ab Temperaturen um 250-275° CO unter Rußbildung.

Es ist zu vermuten, dass Verräufungen, die bei Synthesetemperaturen bis 250° auftreten, Übertemperaturen von 250° und darüber an einzelnen Kontaktstellen zur Ursache haben.

#### Zur Absorption höherer Kohlenwasserstoffe am Kontakt.

Die von den Kontakten aufgenommenen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen - es sind dies vor allem die höchsten Kohlenwasserstoffglieder, die bei der Synthese entstehen - sind u.a. abhängig von Kontakt, Kontaktlaufzeit und Art der Temperaturführung.

Je tiefer die Synthesetemperatur ist, um so grösser die aufgenommene Menge an höheren Kohlenwasserstoffen.

Die Beobachtung des schnellen Leistungsabfalls bei tiefen Synthesetemperaturen dürfte im Zusammenhang mit der vermehrten Paraffinaufnahme stehen.

#### Einfluß der Temperaturführung auf die vom Kontakt aufgenommenen Paraffinmengen.

Ofen	L a u f z e i t		Kontakt Art	Temperatur °C	Belastung	Aus Kontakt extrahiertes Paraffin über Laufzeit g absolut	
	D a t u m	Tage				% Anteil vom Primärprodukt	
5	14.5.-3.6.39.	20	RCH 160	170	1 : 100	47,9	21,6
4	2.5.-3.6.39.	33	RCH 160	Norm. Fahrweise	1 : 100	48,1	4,5
3	9.6.-29.6.39.	20	RCH 160	200	1 : 125	17,0	3
2	11.6.-25.6.39.	14	RCH 160	250	1 : 125	5,9	4,0

Die Aufnahme von höheren Kohlenwasserstoffen vom Kontakt ist an und für sich nicht gänzlich von Nachteil. Es dürfte kein Zweifel darüber be-

stehen, dass eine gewisse Beeinflussung der Kontakte durch aufgenommene Kohlenwasserstoffe vielleicht die Voraussetzung überhaupt ist, die Syntheseführung in die Hand zu bekommen. Dafür sprechen eine Reihe von Beobachtungen:

Die allgemein bekannte Anomalie, dass Kontakte während der Anfahrperiode zunächst mehr Methan geben und besonders leicht zum Durchgehen neigen.

Die Beobachtung, dass ölgetränkte Kontakte bzw. mit einer Produktspritze versehene Kontakte leichter anzufahren sind und kaum durchgehen.

Die Beobachtung, dass die Synthese auch in Röhren von 20 mm  $\phi$  dann leidlich durchzuführen ist, wenn es einem einmal gelungen ist, die Kontakte nach und nach zu formieren, d.h. mit höheren Kohlenwasserstoffen zu belegen.

Sorgfältige Temperaturmessungen im Kontakt, die zeigen, dass Übertemperaturen, besonders während der Anfahrperiode, sowie kurz nach einer Regeneration, festzustellen sind.

Die Beobachtung, dass bei einer Syntheseführung im Bereich 200-250° leichter Verruungen, also Übertemperaturen auftreten als bei normaler Fahrweise, dürfte u.u. damit zusammenhängen, dass bei der Synthese in diesem Temperaturbereich wesentlich weniger höhere Kohlenwasserstoffe sich bilden.

Die beiden Erscheinungen, CO-Zerfall unter Rußbildung bei höheren Temperaturen und vermehrte Absorption höherer Kohlenwasserstoffe bei tiefer Temperatur, legen in der Praxis der Temperaturführung gewisse Schranken auf. (Vergl. Einfluss der Temperaturführung auf Kontaktlaufzeit).

### 3) Kontaktbelastung und Synthese.

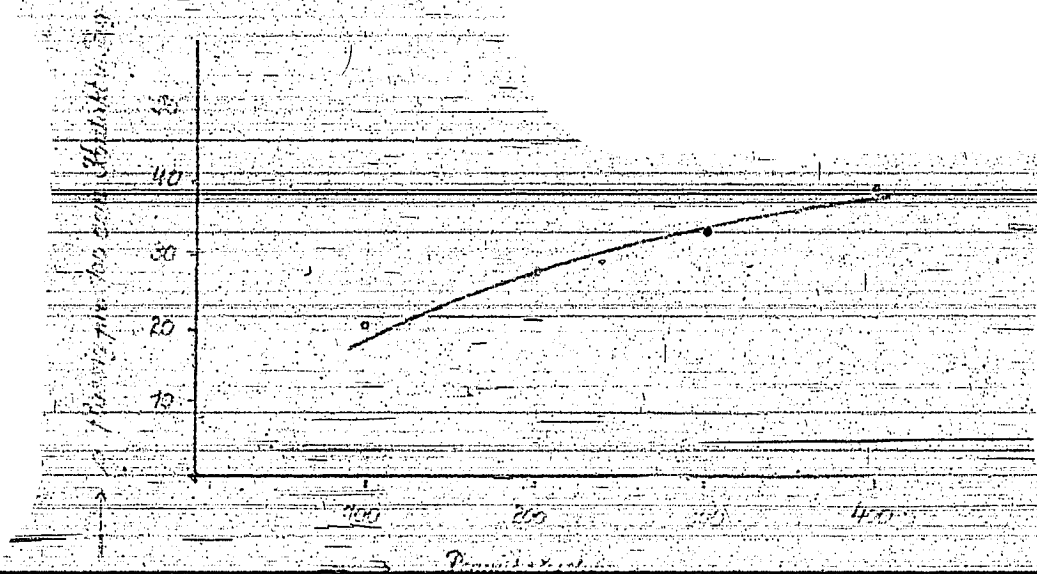
Die bis jetzt diskutierten Versuche wurden bei Belastungen 1 : 100 (Normalbelastung nach Fischer) bzw. 1 : 125 durchgeführt.

Der Einfluss der größeren Kontaktbelastungen auf die Synthese werden bei den Belastungen 200 : 400 im Versuch studiert. Synthesegas war

### Methanolfrischgas.

Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt III und III a, b u, c. zusammengestellt.

Erhöhung der Kontaktbelastung über die Normalbelastung 1 : 100 hat je nach den Arbeitsbedingungen bis zu einem gewissen Grade ein Grösserwerden der Raumausbaute zur Folge.



Damit verbunden ist ein Fallen der spezifischen Ausbeute und ein Fallen des Methangehaltes im Ofenendgas.

Wie gross die Mehrleistung pro Kontakteinheit, die Veränderung der spezifischen Ausbeute und des Ofenendgases ist, hängt im einzelnen von der Synthese-Temperaturführung ab.

Mindestlich optimaler Flüssigproduktion benötigt jede Kontaktbelastung ihre Synthese-Temperaturführung. Diese verschiebt sich mit Grösserwerden der Belastungen in Richtung höhere Synthesetemperaturen und umgekehrt.

Um die bei den verschiedensten Belastungen einmal herausgefahrenen optimale Flüssigproduktion halten zu können, muss man umso schneller mit der Temperatur nachfahren, je höher die Belastung ist.



Das Tempo der Temperatursteigerung, das bei der Synthese notwendig ist, um die Ofenleistung zu halten, läßt Rückschlüsse auf die Lebensdauer eines Kontaktes ziehen.

Die Lebensdauer eines Kontaktes ist eine Funktion von Kontaktaktivität, Synthesetemperaturführung und Belastung. Maßstab für sie ist u.a. die Zeitdauer, in der ein bestimmter, für die Synthese tragbarer Leistungsabfall eintritt.

Neben der Zeit, die ein Kontakt im Ofen belassen werden kann, interessiert in der Praxis die Frage: Wieviel Syntheseprodukt ist pro Kontakteinheit an Flüssigprodukt über die Gesamtlaufzeit herauszufahren.

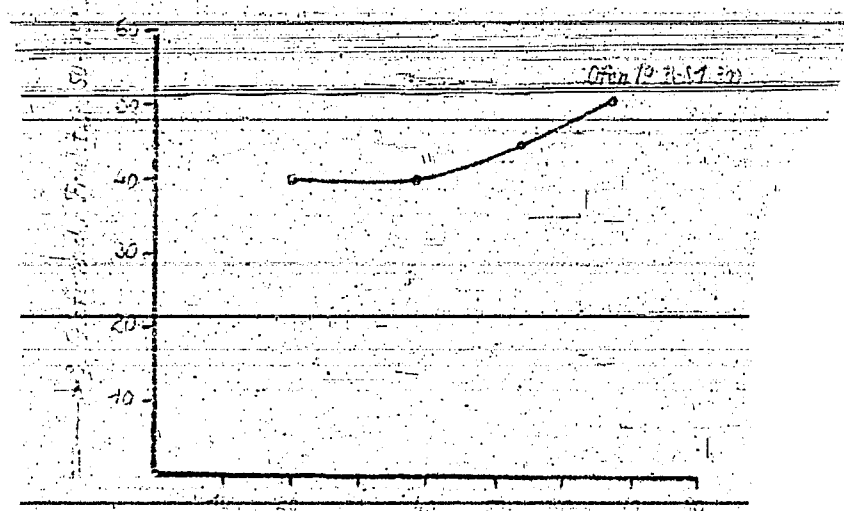
Welchen Einfluß die Belastung hierauf nimmt, zeigt ein Vergleich der g Flüssigprimärprodukte pro 100 cem Kontakt und Tag auf dem Bild auf Seite 21 in Zusammenhang mit Tabelle, Anhang Blatt IIIb.

Welche Kontaktbelastung für die Praxis die zweckmäßigste ist, das in vollem Umfange zu entscheiden ist Sache des halbtechnischen Versuches, die Belastungsmöglichkeiten hängen stets von der Synthesegaszusammensetzung ab.

Im Zusammenhang der Produktuntersuchungen wäre zu sagen:

- a) Die Olefingehalte in den Syntheseprodukten steigen mit wachsender Kontaktbelastung (vgl. Bild 8, auf der Rückseite).

Bezüglich des Einflusses der Laufzeit auf die Olefingehalte gilt auch bei den Belastungen 200 - 400 dasselbe wie bei Normalbelastung.



# 24280 Einfluß der Kontaktraumbelastung

Hierzu siehe Anhang: Blatt III

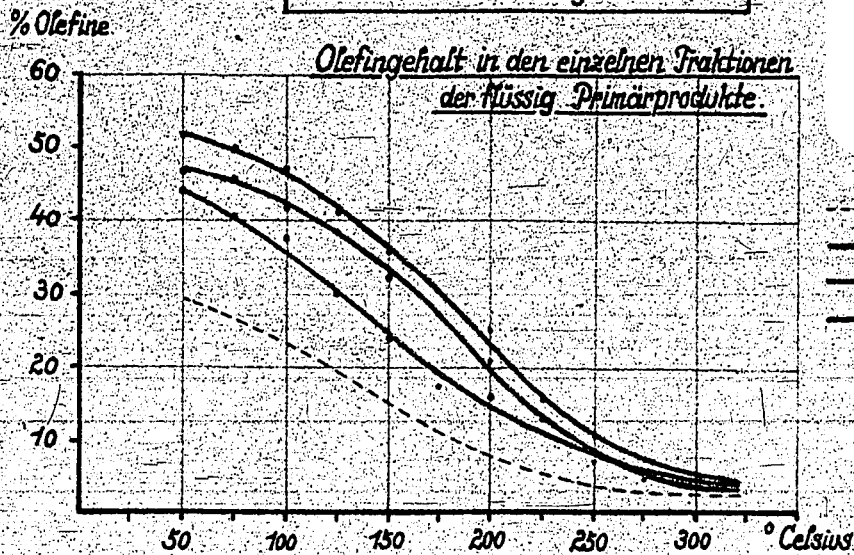


Bild 8

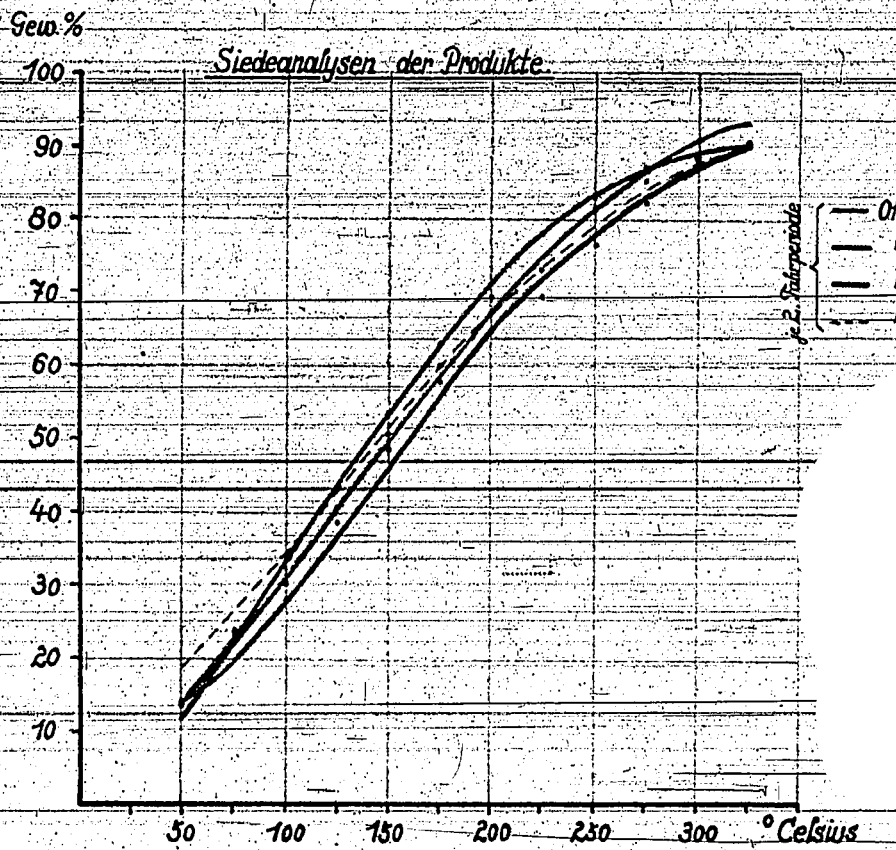


Bild 9

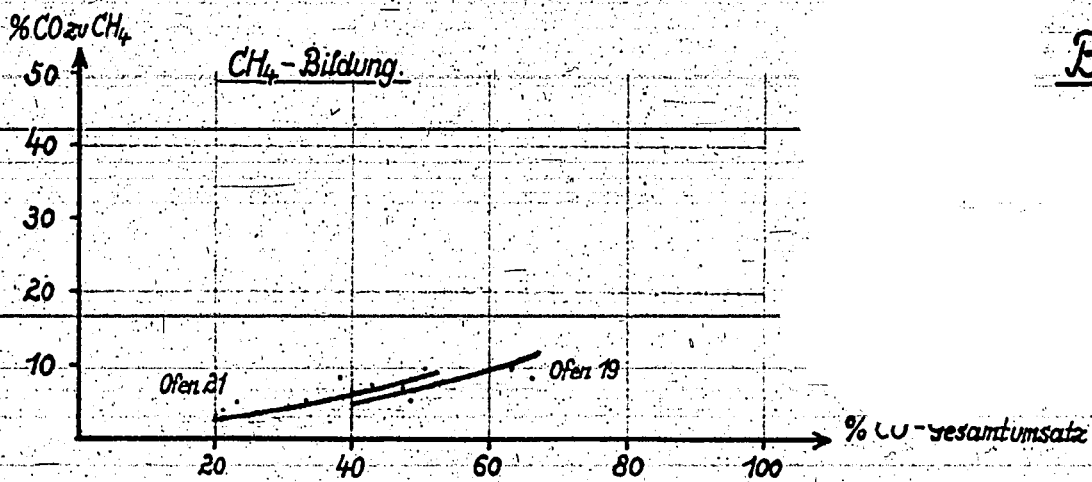
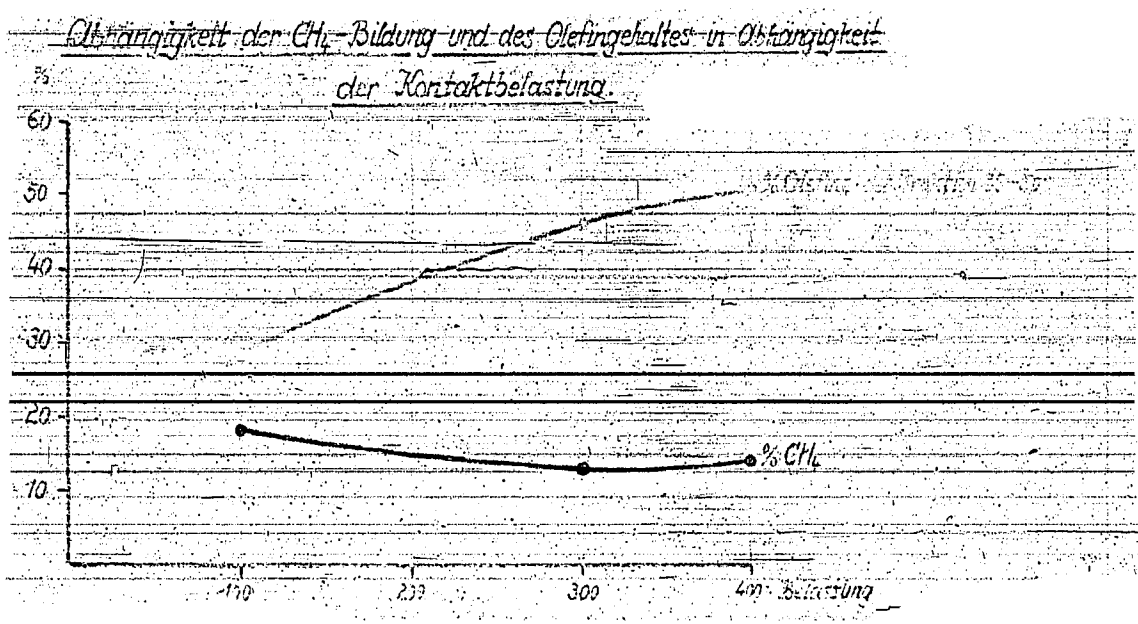


Bild 10

b) Die Unterschiede in der Verteilung der Kohlenwasserstoffe sind hauptsächlich temperaturbedingt (vgl. Bild 9).  
 Bei den untersuchten Belastungen 200 - 400 und der verwandten Kontaktanordnung konnte nicht festgestellt werden, daß erhöhte Strömungsgeschwindigkeit sich als solche infolge der Verkürzung der Reaktionszeit merklich auf die Kohlenwasserstoffverteilung in Richtung Niedrigsiedendes auswirkt.

c) Die Methanbildung hat bei erhöhter Belastung gegenüber Normalbelastung fallende Tendenzen.

Diese Erscheinung ist im Zusammenhang mit der Beobachtung des Anwachsens des Olefingehaltes bei größerer Belastung und der parallel gehenden größeren Ofenleistung zu verstehen.



Größere Olefingehalte bewirken die Bildung von polymeren Kohlenwasserstoffen, größere Olefingehalte sind ein Zeichen für eine unvollständige Reduktion. Letzteres wird auch die Ursache für die Methanbildung sein, die bei höherer Belastung beobachtet wird.

4) Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Synthese.

Veränderung im CO - H<sub>2</sub> - Verhältnis:

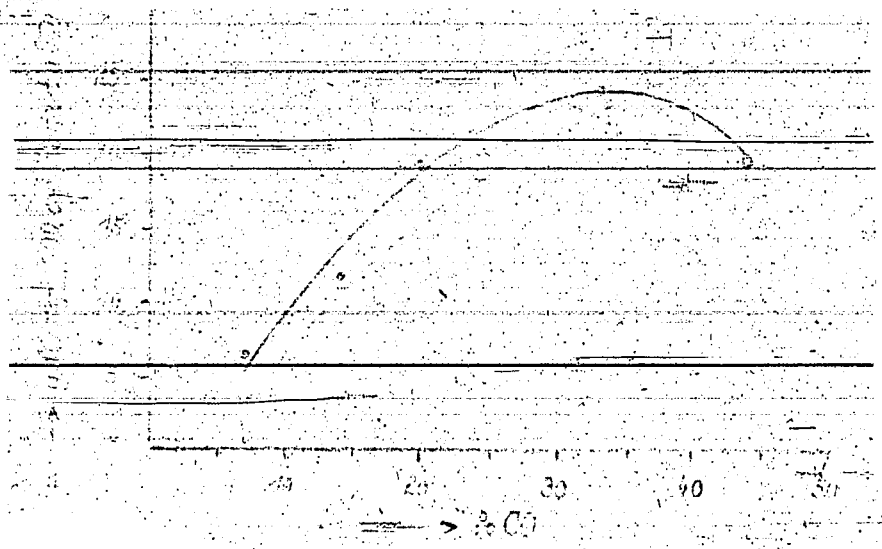
Die für diese Versuche benötigten Synthesegase wurden aus Methanolfrischgas, dem normalerweise verwandten Synthesegas, durch Vermischen mit H<sub>2</sub>-Wasserstoff bzw. CO erhalten.

Auf solche Weise wurden Gasgemische mit 7, 14, 20 und 33 % CO, Rest Wasserstoff, abgesehen von den 1 - 2 % Inerten, hergestellt.

Ausser diesen Gasgemischen wurde noch mit ZnO-entschwefeltes Kokswassergas mit einem Verhältnis von CO : H<sub>2</sub> = 44 : 51 gefahren.

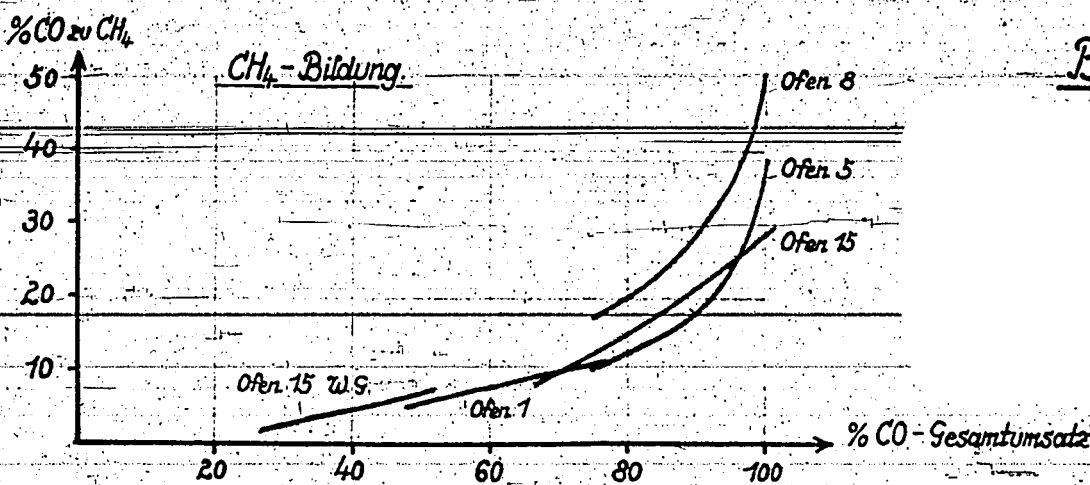
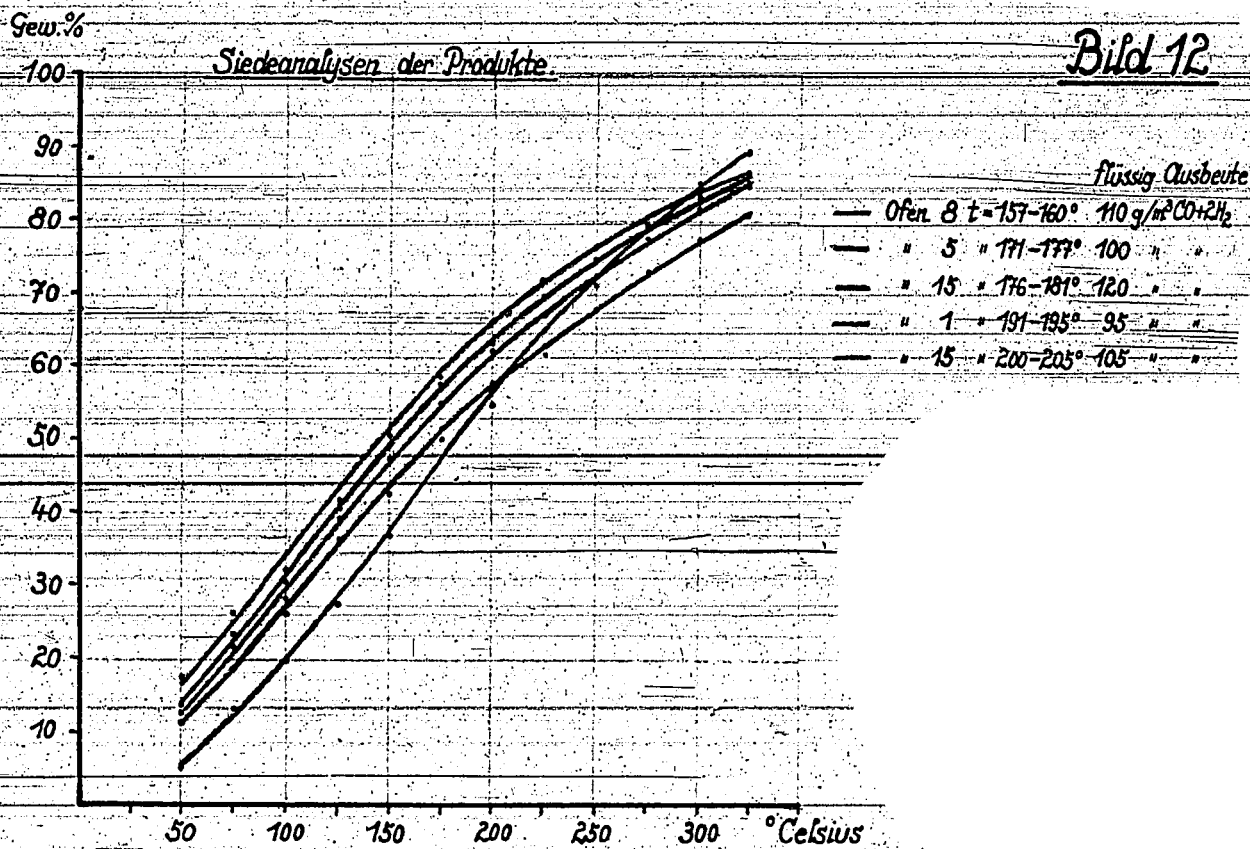
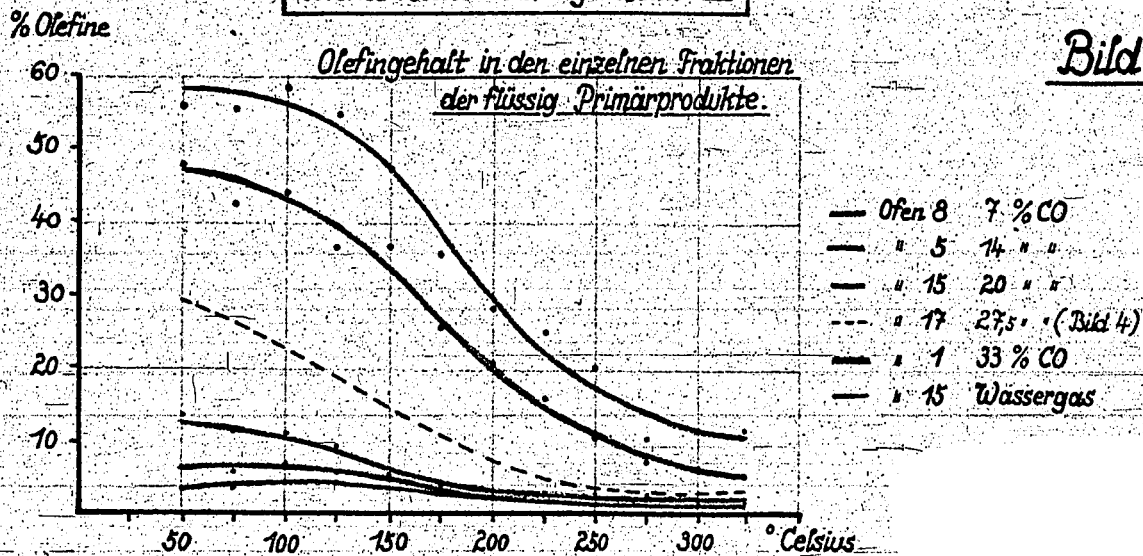
Die Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt IV und IV a, b und c zusammengestellt.

Jenes Gas mit bestimmten CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis benötigt zwecks optimaler Gasausnutzung in Richtung flüssiger Kohlenwasserstoffe einen Synthese-Temperaturbereich, der um so tiefer liegt, je wasserstoffreicher das Synthesegas ist und umgekehrt. Die durchschnittlichen Synthesetemperaturen für eine Reihe von Syntheserennen mit verschiedenen CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis und den Einflüssen des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf die Ofenleistung zeigt folgendes Bild (Belastung konstant 1:125):



# 24283 Einfluß des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis im Synthesegas.

Hierzu siehe Anhang: Blatt IV



Die einzelnen Synthesegase, die sich im  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnis unterscheiden, fahren sich über längere Laufzeiten nicht gleich gut. Im Vergleich zum Synthesegas mit dem theoretischen  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnis von 1 : 2 findet man:  $\text{H}_2$ -reichere Synthesegase setzen sich über längere Zeiten besser um als  $\text{H}_2$ -ärmere.

Auf die Belastbarkeit der Kontakte nimmt das  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnis ähnlichen Einfluß. Hier werden die Möglichkeiten grössere Belastungen zu fahren mit wachsendem  $\text{CO}$ -Gehalt im Synthesegas kleiner.

Für die Praxis dürfte nicht uninteressant sein, der Frage nachzugehen: mit welchem Synthesegas ist das meiste Primärprodukt pro Kontakteinheit über Gesamtlaufzeit bei geeigneter Belastung herauszufahren.

Die Praxis fährt für gewöhnlich ein Synthesegas mit einem Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$  und einem Inertgehalt von 15 %. Die Inerten bestehen hauptsächlich aus Kohlensäure. Der hohe Kohlensäuregehalt im Synthesegas rührt vor dem Belassen der bei der Konvertierung entstehenden Kohlensäure im Gas her.

Produktuntersuchungen lassen erkennen:

a) Der Oleringehalt in den einzelnen Primärprodukten wird um so kleiner, je wasserstoffreicher das Synthesegas ist und umgekehrt (vgl. Bild 11).

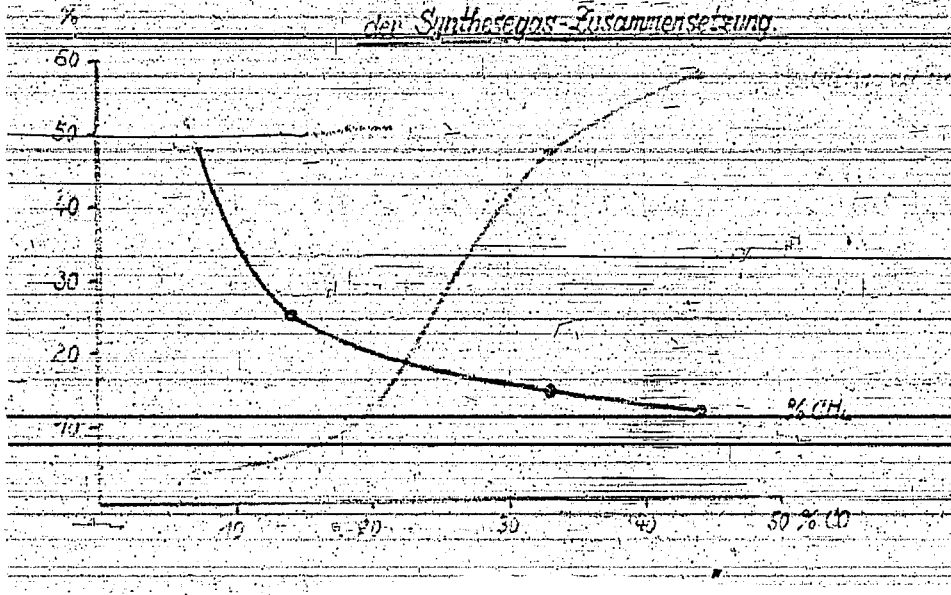
Was den Einfluß der Temperaturführung und der Laufzeit bei den einzelnen Synthesegasen anbelangt, gelten dieselben Gesetzmässigkeiten wie bei Methanoltriebgas.

b) Wie der Verlauf der Siedeanalysen (Bild 12) zeigt, nimmt auch das  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnis auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Syntheseprodukten Einfluß.

a die einzelnen Synthesegase zwecks optimaler Flüssigproduktion bei den verschiedensten Synthesetemperaturen gefahren werden müssen, ergibt sich erst ein genaues Bild über den grössenordnungsmässigen Einfluß des  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnisses unter Heranziehung der Synthesetemperaturen.

24285

Abhängigkeit der  $\text{CH}_4$ -Bildung und des Oktanwertes in Abhängigkeit  
der Synthesegas-Zusammensetzung.





Der Einfluss des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung ist auch aus den extrahierten Mengen Paraffin, die bei den mit verschiedenen Gasen gefahrenen Versuchen erhalten wurden, ersichtlich.

Menge aus Kontakt extrahiertes Paraffin in Abhängigkeit vom CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis.

Ofen	L a u f z e i t		Temperatur °C	Sy-Gas % CO	Aus Kontakt mit Xylol extrahiertes Paraffin		
	Datum 1939	Tage			über Laufzeit, g absolut	% vom Kontakt-Gewicht	% vom Primär-Produkt
8	4.4.-13.5.	39	155-160	7	35,6	71,8	10,5
5	29.3.-11.5.	43	163-177	14	20,0	40,3	3,1
15	28.3.- 7.5.	40	166-181	20	33,9	68,3	3,1
1	15.4.-25.5.	40	179-195	33	54,6	110,0	3,6
15	9.5.-22.6.	47	185-206	44	34,2	69,0	1)

Bemerkungen: 1) Mit Wasserstoff am 35. Tag regeneriert.  
Diese Versuche wurden alle mit Kontakt ROH (150 ccm 49,6 g) bei Belastung 1:125 durchgeführt.

c) Der CH<sub>4</sub> Anteil an der Synthese nimmt mit wachsendem H<sub>2</sub> Gehalt im Synthesegas zu (vgl. Bild 13). Nebenstehendes Bild zeigt die CH<sub>4</sub>-Bildung im Zusammenhang mit dem Olefingehalt in Abhängigkeit vom CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis. Sehr H<sub>2</sub>-reiche Gase (mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt grösser als 80%), die an und für sich leicht zu ausgesprochener CH<sub>4</sub>-Reaktion neigen, können über Tage im üblichen Synthesetemperaturbereich (um 180°) auf Methan gefahren werden, ohne dass nach Umstellung auf Methanolfrischgas irgendwelche Kontaktschädigungen festzustellen sind.

Inerte im Synthesegas.

Untersucht wurden im Versuch der Einfluss der Inerten Stickstoff und Kohlensäure. Zu diesem Zweck wurden Gemische folgender Zusammensetzung

gefahren:	2/3 Methanol-Frischgas, 1/3 N <sub>2</sub>
	1/3 " " " 2/3 N <sub>2</sub>
und	2/3 " " " 1/3 CO <sub>2</sub>

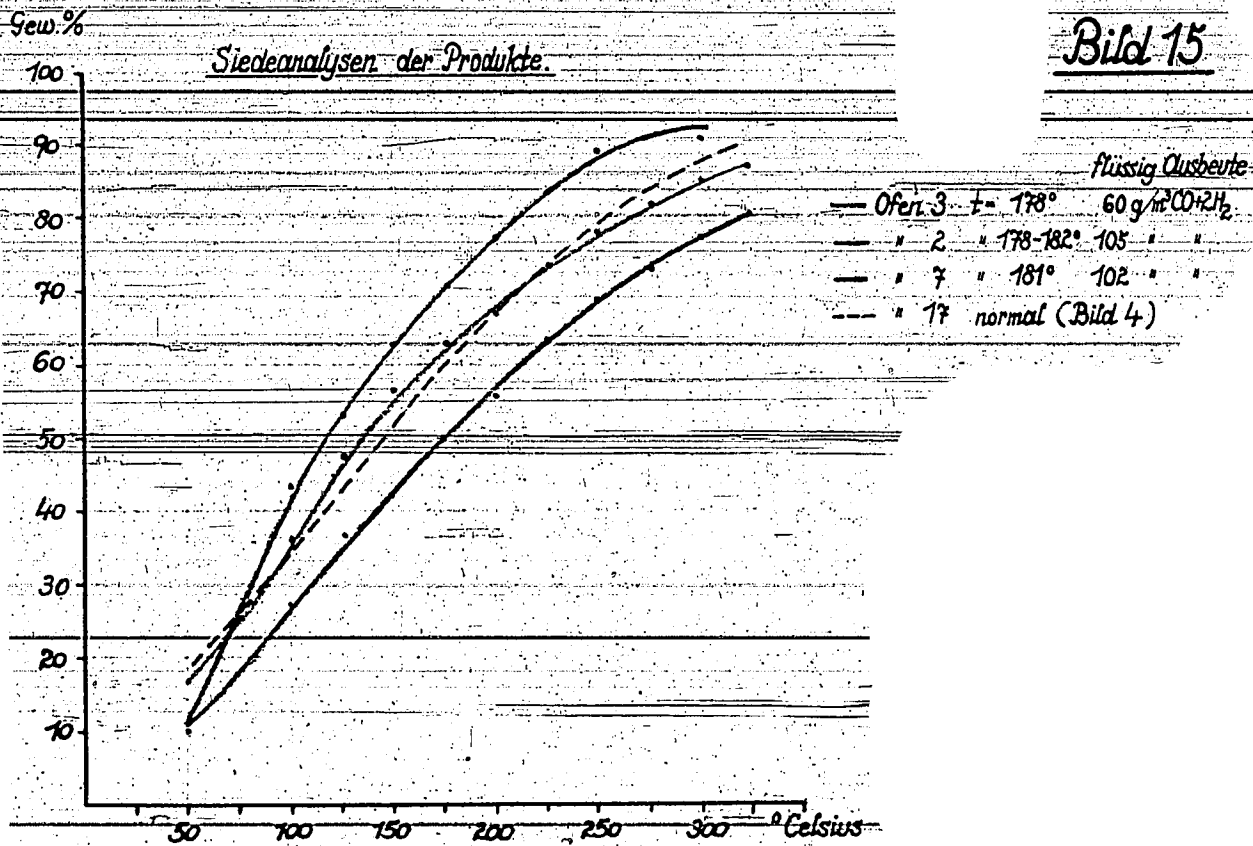
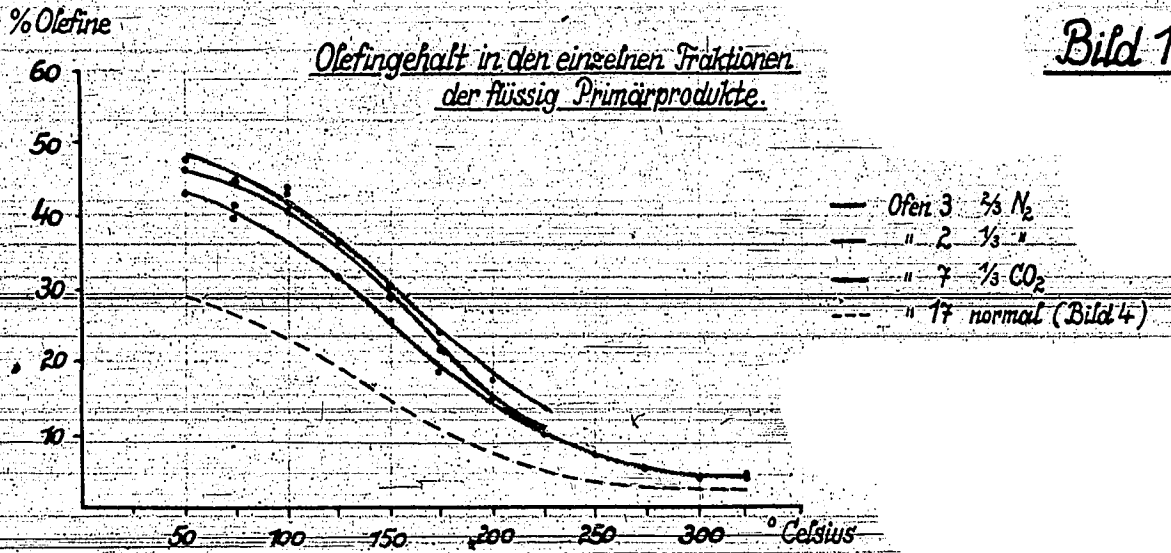
Die Details dieser Versuche sind im Anhang, Blatt V, Va, b, u. c. zusammengestellt.



# Einfluß von $N_2$ u. $CO_2$ im Synthesegas.

(Methanol-Frischgas)

Hierzu siehe Anhang: Blatt V



Aus den Versuchsergebnissen kann entnommen werden:

Stickstoff- und Kohlensäurezusatz zum Synthesegas scheinen sich in ihrer Wirkung nicht zu unterscheiden. Man vergleiche hierzu den grundlegenden Unterschied gegenüber Wasserstoff, Überschuss an Wasserstoff gegenüber dem theoretischen Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$  kann nicht als Inerte gewertet werden.

Beeinträchtigt eine Verdünnung mit  $\frac{1}{3} \text{N}_2$  bei normaler Belastung die Leistungsfähigkeit des Kontaktes kaum, so ist bei  $\frac{2}{3} \text{N}_2$ -Zusatz bereits ein merklicher Abfall in der Leistung festzustellen (wichtig für die Fahrweise!).

Die Verdünnung des Synthesegases durch Inerte bedingt Erhöhung der Olefingehalte der Syntheseprodukte (vgl. Bild 14).

Die Zusammensetzung der Syntheseprodukte wird in Richtung Niedrigsiedendes verschoben. (vgl. Bild 15).

#### Ofenendgase.

Beim Betreiben der Synthese in Richtung optimaler Flüssigproduktion liegen die Verhältnisse so, dass je nach Belastung und Synthesegaszusammensetzung ein mehr oder weniger stark CO-haltiges Ofenendgas die Ofen verlässt (siehe Anhang, Tabellen über Zusammensetzung von Ofenendgasen).

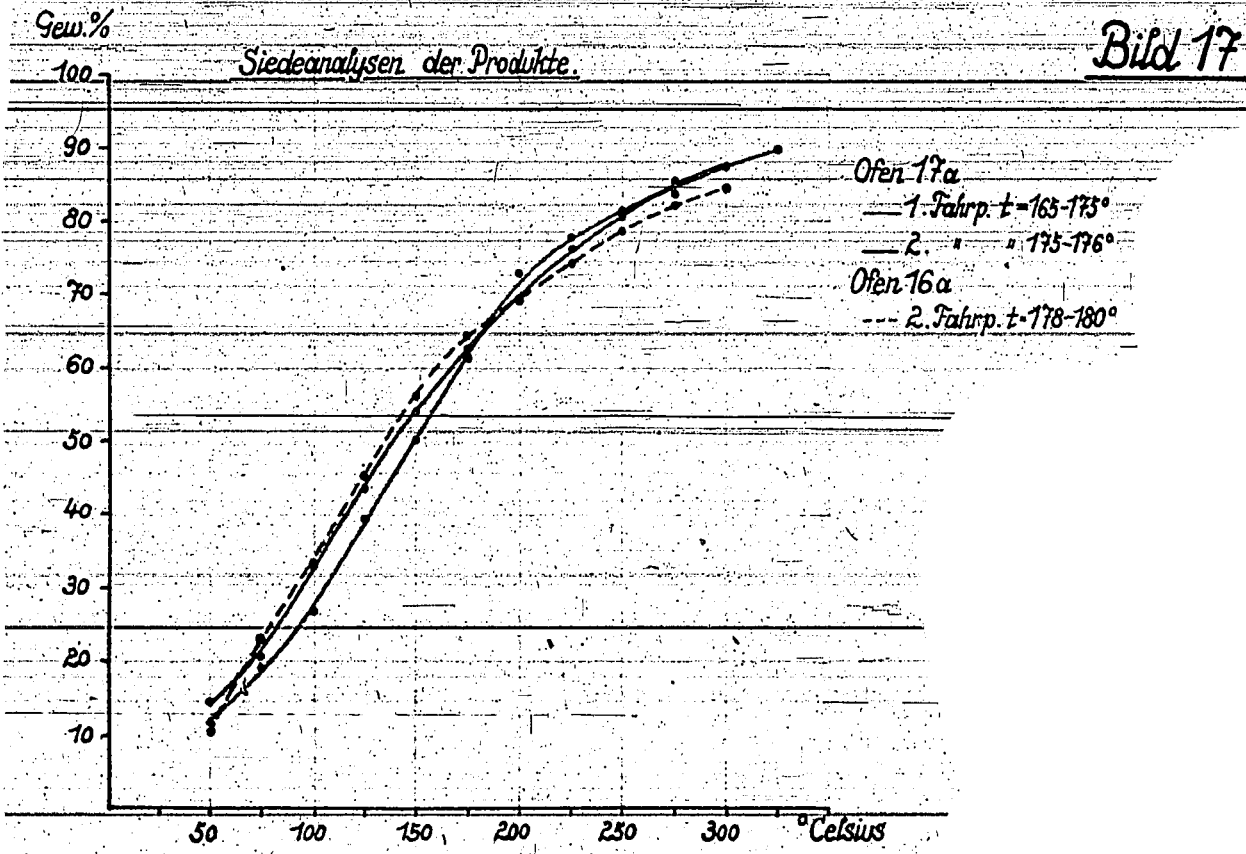
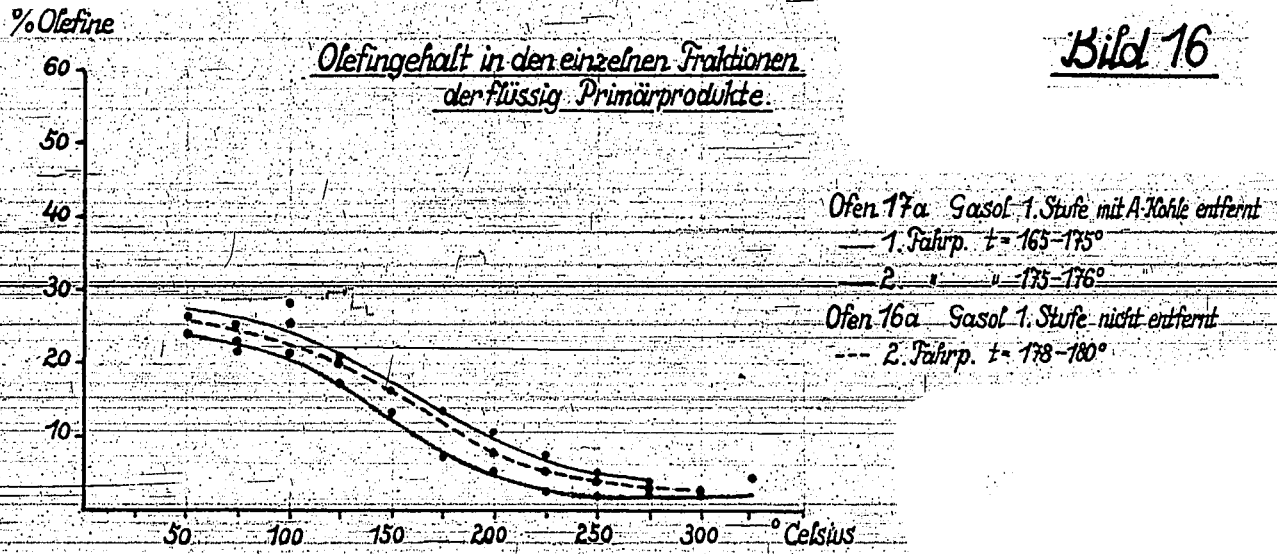
Da man in der Praxis danach trachten muss, das eingesetzte Synthesegas möglichst vollständig umzusetzen, ist man genötigt, die Endgase weiter zu verarbeiten. Dies kann in einem oder mehreren nachgeschalteten Ofen erfolgen.

Die zum Umsetzen benötigte Kontaktmenge und auch die Zahl der nachgeschalteten Ofen richtet sich nach der Menge Endgas, die den ersten Ofen bei optimaler Flüssigproduktion verlässt.

Wie man die Ofenendgase eines Ofens in der Praxis am zweckmässigsten umsetzt, dafür gibt es kein allgemeines Rezept. Die Arbeitsweise im Einzelfalle hängt ab von der Ofenbelastung der 1. Stufe und von der Gaszu-

Olefingehalte u. Siedeanalysen der flüssig Primärprodukte  
der 2. Stufe von Ofen 17+16 (Anhang: Blatt II).

Hierzu siehe Anhang: Blatt VI



sammensetzung.

An Stelle, das Endgas einer höher belasteten 1. Stufe in hintereinandergeschalteten Öfen umzusetzen, kann man in einem solchen Falle auch die 1. Stufe im Kreislauf fahren und nur deren Entspannungsgas in einer weiteren Stufe umsetzen.

Ausschlaggebend für die Umsatzfreudigkeit eines Ofenendgases ist sein Inertgehalt und das in ihm vorliegende CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis, das durch Wasserstoffzusatz korrigiert werden kann. Letzteres ist im Falle eines Synthesegases der 1. Stufe mit einem CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis grösser als 1 : 2 geradezu notwendig.

Die Höhe des Inertgehaltes eines Ofenendgases ist bedingt durch den Inertgehalt des Synthesegases der 1. Stufe, gebildetes CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Gasol.

Ein Belassen des Gasols der 1. Stufe im Ofenendgas wirkt sich auf den weiteren Umsatz praktisch nicht aus.

Die mit Ofenendgasen herausgeführten Produkte unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der 1. Stufe.

Im Versuch wurden u.a. die Endgase der Öfen 17 und 16, siehe Anhang, Blatt II, in einer weiteren Stufe umgesetzt. Für die 2. Stufe wurde frischer Kontakt verwandt. Einzelheiten dieser Versuche sind im Anhang, Blatt VI, VI a, b und c zusammengestellt.

Über Vorfingehalte und Siedeanalysen der dabei herausgeführten Produkte orientieren die Bilder 16 und 17.

Auch CO-H<sub>2</sub>-haltige Abgase anderer Fabrikationen können für die Kohlenwasserstoffsynthese herangezogen werden, sofern sie keine den Kontakt schädigenden Stoffe mitführen.

#### Entspannungsgas Methanol- und Isobutylölfabrik.

Untersucht wurden für Zwecke der Kohlenwasserstoffsynthese die Entspannungsgase der Methanol- und Isobutylölfabrik. Die darin mitgeführ-

Synthesegas : Entspannungsgas Methanolfabrik.

Hierzu siehe Anhang : Blatt VI

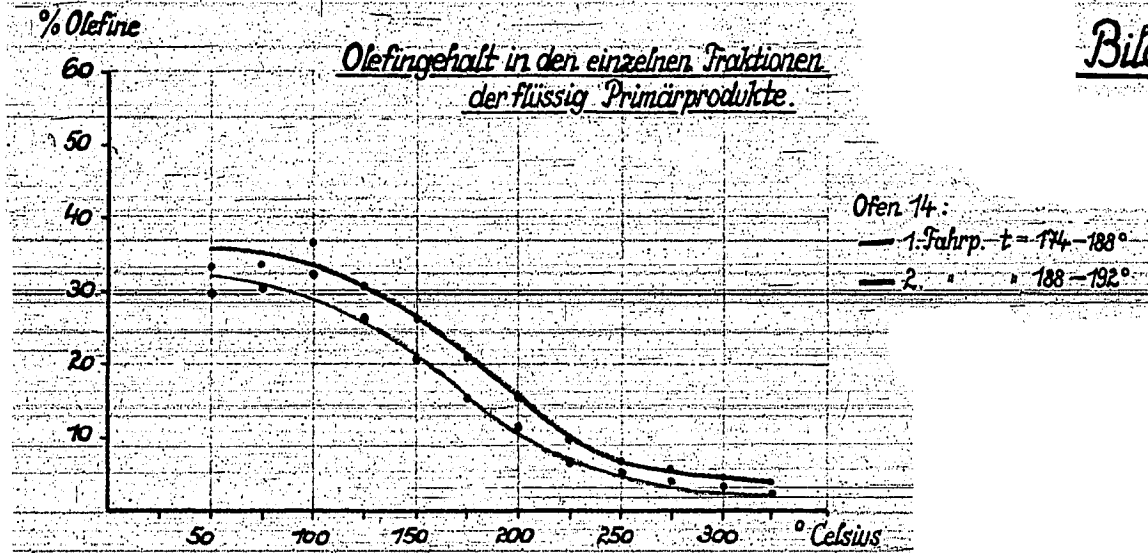


Bild 18

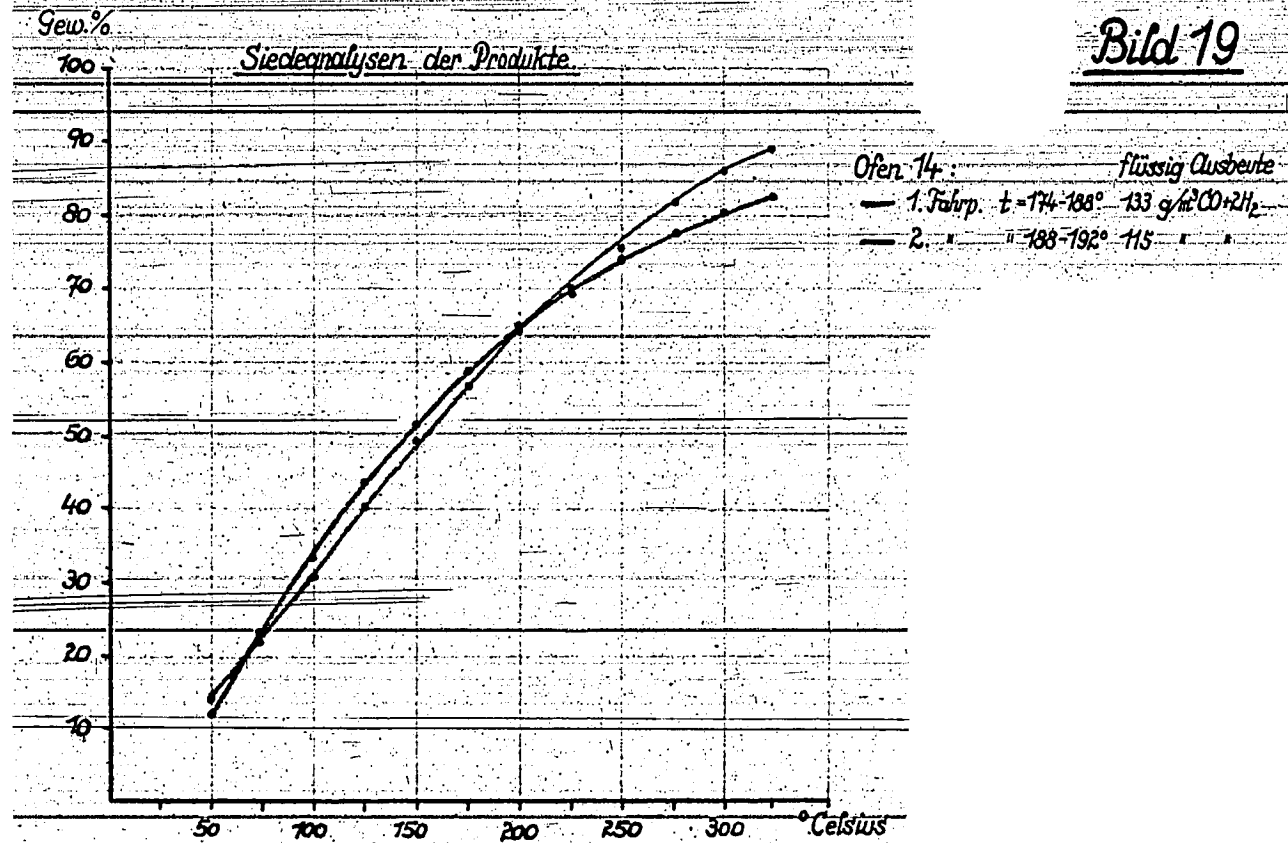


Bild 19

ten organischen Stoffe (Olefine, Dimethyläther) schaden bei der Synthese nicht, gewöhnlich machen sie sich in gewissen Fraktionen der Syntheseprodukte geruchlich bemerkbar.

Ein Versuch mit diesem Gas ist in seinen Einzelheiten im Anhang, Blatt VI, VIa, b u. c zusammengestellt. Olefingehalte und Siedeanalysen der mit dem Entspannungsgas herausgeführten Primärprodukte zeigen Bild 18 und 19.

### 5) Einfluß von Druck auf die Synthese.

Führt man Co-Kontakte drucklos und unter Druck, so findet man, dass diejenigen Kontakte, die drucklos gute Ausbeute bringen, sowie durch längere Lebensdauer auffallen, auch unter Druck am besten abschneiden.

Geprüft wurden auf solche Weise Kontakte der Kombinationen Co-ThO<sub>2</sub>, Co-MgO (Co-MgO-ThO<sub>2</sub>), Co-MnO und Co allein.

Nach diesen Untersuchungen kommen für die Drucksynthese im ganzen genommen bei Co-Kontakten nur solche Kontakte in Frage, die sich auch drucklos bewähren.

Ein Vergleich zwischen der Synthese drucklos und unter Druck (mit aktiven Co-Kontakten durchgeführt) zeigt:

#### hinsichtlich Fahrweise.

Die Synthesetemperaturen, um gleichen CO-Umsatz herauszuführen, liegen bei der Drucksynthese tiefer als bei der drucklosen Synthese.

Um konstanten Umsatz zu halten, muss weniger mit der Temperatur nachgefahren werden (längere Laufzeiten).

Die Drucksynthese spricht auf Temperatursteigerungen schneller an, d.h. ist temperaturempfindlicher.

#### hinsichtlich Syntheseprodukt.

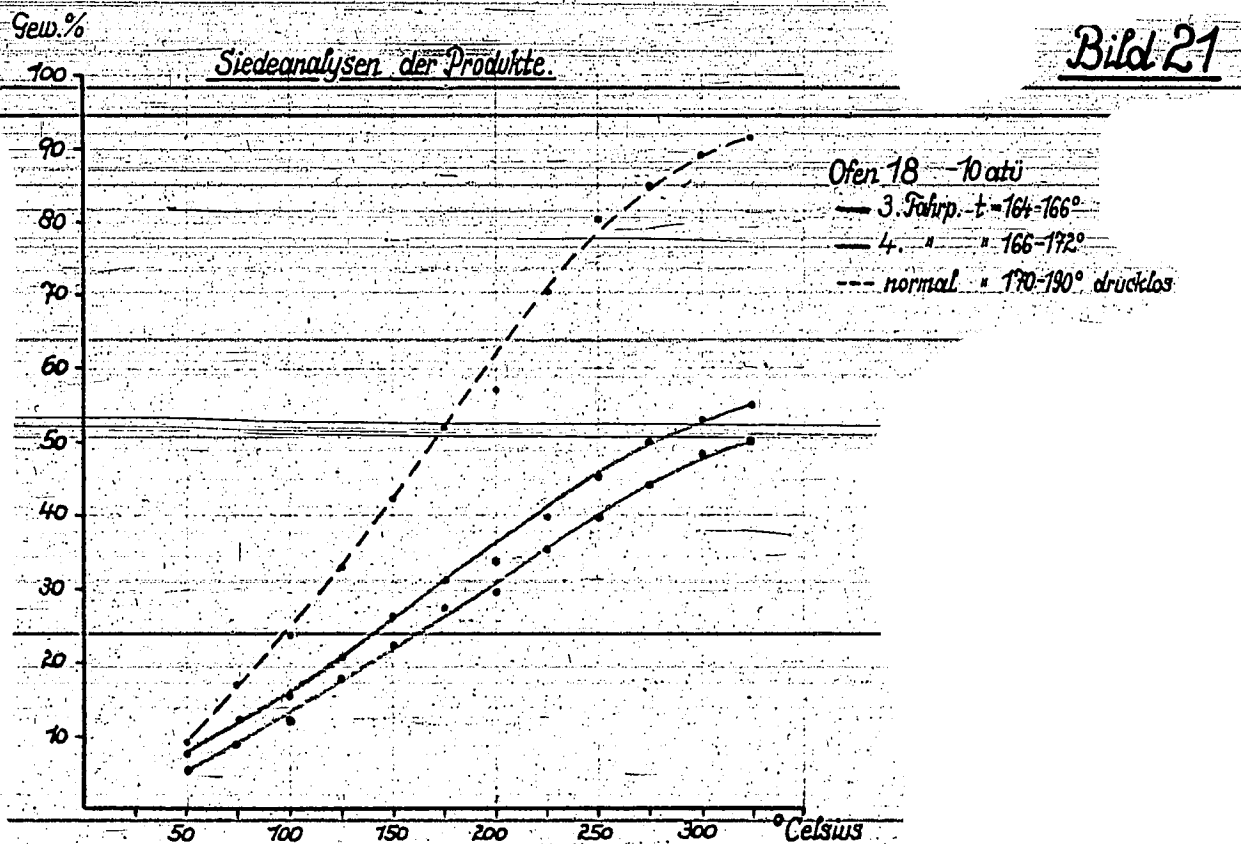
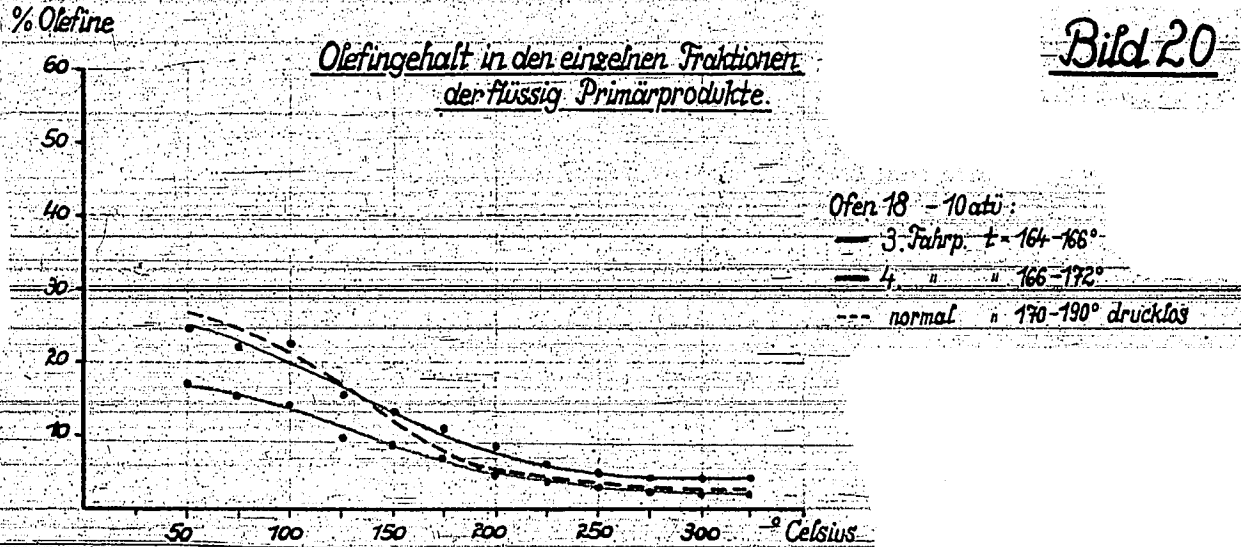
a) Der Olefingehalt der Produkte der Drucksynthese ist trotz niedrigerer Synthesetemperaturen kleiner (vgl. Bild 20).

24293

# Einfluß von Druck.

(Kontakt: Ko 30 Oppow — Methanol-Frischgas)

Hierzu siehe Anhang: Blatt VI





b) Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe ist bei der Drucksynthese in Richtung Höher siedendes verschoben (vgl. Bild 21). Der Grad der Verschiebung ist zum Teil kontaktbedingt. Die Höhe des Synthesedruckes im Bereich von 5 bis 15 atü beeinflusst die Natur und die Art der Verteilung der Kohlenwasserstoffe wenig.

c) Der Methananteil ist bei der Drucksynthese etwas kleiner. Temperaturführung, Laufzeit, wirken sich auf den Olefingehalt, die Verteilung der Kohlenwasserstoffe und den Methananteil wie bei der drucklosen Synthese aus.

#### Drucksynthese im Hinblick einer Paraffinerzeugung.

Für die Brauchbarkeit eines Kontaktes zur Paraffinerzeugung ist nicht allein entscheidend Lebensdauer und Leistungsfähigkeit, sondern wesentlich die Höhe des Paraffinanteiles, die unter Druck mit ihm herausgeföhren werden kann.

Die Untersuchung der mit den verschiedensten Kontakten unter Druck herausgeföhrenen Syntheseprodukte auf ihren Paraffinanteil, d.h. der über 320° siedenden Kohlenwasserstoffe, brachte das Ergebnis, dass er günstigstenfalls im Durchschnitt zwischen 40 - 50 % lag.

Auf Grund der Vielzahl von Beobachtungen, die bei der Drucksynthese gemacht wurden, kann man folgern: die Höhe der Aktivität eines Kontaktes, die drucklos ermittelt wird, gibt keinen Anhaltspunkt dafür, wieviel Paraffin mit einem Kontakt unter Druck gemacht werden kann.

Dies zeigt von den geprüften Kontakten am besten eine vergleichende Betrachtung von Kontakt RCH mit dem Kontakt Ko 30 - Oppau, der in Oppau als Spezialparaffinkontakt entwickelt wurde.

Beide Kontakte zeigen drucklos hohe Aktivität und liefern dabei gute Ausbeuten an Flüssigprodukt.

Unter Druck unterscheiden sich beide insofern, als mit RCH nicht solche Paraffinanteile herauszuföhren sind wie mit Ko 30 (siehe folg. Tabelle).



Zusammenstellung der Syntheseprodukte von RCH u. Ko 30 (drucklos u. unter Druck).

a) Zusammensetzung der Sy-Produkte.

Kontakt	Temp. °C	Sy-Druck	Prozentualer Anteil vom Gesamtprimärprodukt					
			-100°	100-150°	150-200°	200-320°	Dest. Rückstand	Dest. Verlust
1) RCH	170-190	drucklos	26,4	15,8	15,5	27,4	8,4	6,5
2) RCH	170-190	5 atü	16,7	12,3	19,7	36,8	12,9	1,6
3) Ko 30	170-190	drucklos	23,7	19,0	14,4	34,4	6,7	1,8
4) Co:Kg=1:2	166-172	10 atü	12,4	10,2	7,1	20,8	45,7	1,9

Bemerkungen: Laufzeit 30 Tage, Belastung 1: 100.

b) Olefingehalte (% Olefin) in den einzelnen Fraktionen der Syntheseprodukte der Versuche 1, 2, 3 und 4 (Tabelle a).

	-50°	-75°	-100°	-125°	-150°	-175°	-200°	-225°	-250°	-275°	-300°	-20°
1)	26,5	23,1	21,7	16,0	12,2	9,5	8,4	5,0	4,8	3,3	2,9	2,4
2)	9,9	8,2	8,2	4,2	3,9	3,8	3,1	2,8	1,8	1,6	1,5	2,2
3)	26,5	21,8	21,7	16,0	12,0	7,7	5,2	5,0	3,6	3,3	2,2	2,4
4)	17,1	15,1	14,7	12,0	9,0	7,2	4,7	3,4	3,0	2,6	2,2	2,4

Der Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten wurde nachgegangen. Auf Grund theoretischer Gedankengänge müsste es möglich sein, mit einem guten Kontakt sämtliche Produktmöglichkeiten zumindest halbwegs zu verifizieren. Auch vom praktischen Standpunkt aus gesehen wäre dies fraglos die beste Lösung.

Die aus der Literatur bekannte Tatsache, die auch durch eigene Versuche bestätigt wurde, dass z.B. die Höhe des Synthesedruckes in dem Bereich von 5 - 15 atü wenig Einfluss auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe nimmt, bedeutet, dass keine Proportionalität zwischen Grad der Verschiebung in Richtung höhere Kohlenwasserstoffe und Druckhöhe besteht.

Die Beobachtung, dass Kontakte, die drucklos praktisch gleich gut arbeiten, unter Druck aber verschiedene Anteile an Höher siedendem (Paraffin) geben, lässt vermuten, dass der Druck nicht allein als solcher auf die Synthese wirkt, vielmehr auf die Kontakte hinsichtlich Kontaktaktivität und Temperaturführung verschieden starken Einfluss nimmt.

Wie weit im Falle des unterschiedlichen Verhaltens von Ko 30 und RCH bei der Drucksynthese letzteres zutrifft, wurde nachgegangen. Zunächst findet man, dass Ko 30 gegenüber RCH bei wesentlichen tieferen Temperaturen anspringt ( $140^{\circ}$  bzw.  $170^{\circ}$ ). Diese verschiedenen Anspringtemperaturen können als solche nicht die Ursache für die verschieden grossen Paraffinanteile sein, die mit diesen beiden Kontakten unter Druck herausgefahren werden.

Man könnte sich aber vorstellen, dass infolge der verschiedenen Anspringtemperaturen die Kontakte mit verschiedener Intensität zu arbeiten einsetzen. Dieser Überlegung zu Folge wurde durch Paraffinzusatz vor dem Anfahren ein Ausgleich zu erreichen gesucht.

Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, brachten das Ergebnis, dass Paraffinzusatz vor dem Anfahren auch beim Kontakt RCH den Paraffinanteil in die Höhe zu treiben vermag.

Paraffintränkung an und für sich hilft nicht, vielmehr kommt es auf die richtige Dosierung an und ausserdem auf das verwandte Paraffingemisch.

Mit Erfolg wurden verwandt Paraffine der Destillationsrückstände von Flüssigprimärprodukten sowie im besonderen Paraffingemische der Drucksynthese.

Von den unter Druck geprüften Kontakten, die sich drucklos ähnlich verhielten, waren es durchweg MgO-haltige Kontakte, die im Unterschied zu Co-ThO<sub>2</sub>-Kontakten oder Ko 30 schwieriger auf erhöhte Paraffinanteile zu fahren waren.

Vorhergehende Paraffintränkung kann dies unterschiedliche Verhalten zumindest einschränken. Wie weit man durch Paraffintränkung diese Unterschiede im Arbeiten der einzelnen Kontakte unter Druck für die Praxis ausmerzen kann, wurde nicht bis in die letzten Einzelheiten bearbeitet.

Im übrigen ermöglicht Paraffintränkung bei Kontakten, die an und für sich auf erhöhte Paraffinproduktion zu bringen sind, ein schnelleres auf Produktion kommen.

Die durchschnittliche Höhe des Paraffinanteiles bei jedem Kontakt wird über längere Laufzeiten von der Temperaturführung beherrscht.

Da letztere auch den CO-Umsatz als solchen beherrscht, sind Paraffinanteil bei der Synthese und CO-Umsatz in gewissem Grade zugehörige Größen.

#### Drucklose Synthese und Paraffinerzeugung.

Dass es drucklos ebenfalls möglich ist, erhöhte Paraffinanteile herauszufahren, sofern bei tiefer Synthesetemperatur um 170° gearbeitet wird, zeigt nachstehende Tabelle.

Anteil der KW > C<sub>18</sub> bei der drucklosen Synthese bei tiefen Temperaturen

Ofen	Datum 1939	Kon- takt	Re- lastung	Temp. °C	Flüssig-Anfall		Paraffin aus Kon- taktex- traktion g abs.	% KW > C <sub>18</sub> v n Flüssigan- fall und Kon- taktextraktion
					Gesamt g abs.	g über 320°		
5	14.5.-3.6.	RCH	1:100	170	221,9	44,8	47,9	34,7
5	17.6.-25.6.	RCH	1:300	170	111,7	24,0	40,7	42,4
20	16.5.-1.6.	RCH	1:100	170	158,6	40,0	29,6	38,1

Hier konnte generell kein Unterschied zwischen aktiven Kontakten verschiedener Kombinationen gefunden werden.

Warum drucklos praktisch Syntheseprodukte mit grösserem Paraffinanteil schwerlich herauszufahren sind, dürfte zur Ursache haben, daß drucklos die Kontakte sehr schnell im gebildeten Paraffin ersticken, da im Unterschied zu der Drucksynthese ein weit grösserer Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe gasförmig und nicht flüssig anfällt.

Unter Druck bewirken die flüssigen Kohlenwasserstoffe einen Wascheffekt.

~~6) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ( $C_2, C_3, C_4$ ) und die Kohlenwasserstoffe ( $\rightarrow C_{18}$ ) der Synthese.~~

~~Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ( $C_2, C_3, C_4$ ).~~

Aus den durchgeführten Versuchsreihen kann gefolgert werden:

~~Bewirken die Synthesebedingungen ein Ansteigen im Olefingehalt der Flüssigprimärprodukte, so geht parallel damit ein Grösserwerden des Olefingehaltes der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und umgekehrt! weiter hat ein Anwachsen der niedrigen Kohlenwasserstoffglieder in den Flüssigprodukten ein Anwachsen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zur Folge und umgekehrt.~~

~~Über den Einfluss der Synthesebedingungen auf den Olefingehalt des Gasols siehe Anhang, Tabellen über Olefingehalt des Gasols.~~

~~Die Olefine im Gasol wurden durch Absorption mit Bromwasser bestimmt. Was die Höhe des Olefingehaltes bei den einzelnen gasförmigen Kohlenwasserstoffen anbelangt, gilt generell: starker Abfall von  $C_4, C_3$  nach  $C_2$ . Äthylen ist wenig vorhanden.~~

~~Während bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen ein Abfall im Olefingehalt von  $C_5$  in Richtung höherer Kohlenwasserstoffe festzustellen ist, ist bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ein Abfall von  $C_4$  nach  $C_2$ , also in umgekehrter Richtung festzustellen. Dass die niedrigsten Kohlen-~~

wasserstoffglieder die allgemeine Gesetzmässigkeit vom Abfall des Olefin-  
gehaltes in Richtung höherer Kohlenwasserstoffe durchbrechen, dürfte in  
der grösseren Reaktionsfreudigkeit der ersten Kettenglieder der Polymeri-  
sation begründet liegen.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe ( $C_2, C_3, C_4$ ) fallen bei der Synthese  
nicht gleichmässig an. Es besteht ein Abfall im mengenmässigen Anteil von

$C_4$  nach  $C_2$ .

Kohlenwasserstoffe über  $C_{18}$ .

Die bei den verschiedenen Versuchsreihen angefallenen Kohlenwasser-  
stoffe über  $C_{18}$  sind, was den prozentualen Anteil bei der Synthese anbe-  
langt, soweit es sich nicht um Kohlenwasserstoffe handelt, die vom Kontakt  
zurückgehalten werden, jeweils aus dem Verlauf der Siedeanalysen (Siedende  
 $320^\circ$ ) zu erkennen.

Ebenso wie der prozentuale Anteil des Destillationsrückstandes am  
Gesamtprimärprodukt bei der Synthese eine Funktion von Kontaktaktivität,  
Temperaturführung und Synthesegaszusammensetzung ist, ist dies die vom  
Kontakt zurückgehaltene Paraffinmenge —

Einfluss der Kontaktaktivität auf die vom Kontakt zurückgehaltenen  
Mengen Paraffin.

Ofen	L a u f z e i t		Be- lastung	Kontakt			Aus Kontakt mit Xylol extrahiertes Paraffin		
	Datum	Tage		No.	cm <sup>3</sup>	g	Über zeit g abs.	% von Kontakt Gewicht	% von Produkt Gewicht
	1939								
12	13.1.-12.2.	30	1:100	1439	160	49,6	12,8	25,8	5,8
6	7.2.-10.5.	92	1:100	1100	40	12,4	5,1	41,2	0,95
4	1.4.-1.5.	30	1:125	4588	160	72,0	34,1	47,5	10,7

Bemerkungen: Synthesegas: Methanolirisches Gas

Kontakt 1439 = NiO-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co:K<sub>2</sub>= 1:1

" 1100 = Co-ThO<sub>2</sub>, Co:K<sub>2</sub>=1:1

4588 = Co-MgO, Co:K<sub>2</sub>=1:2

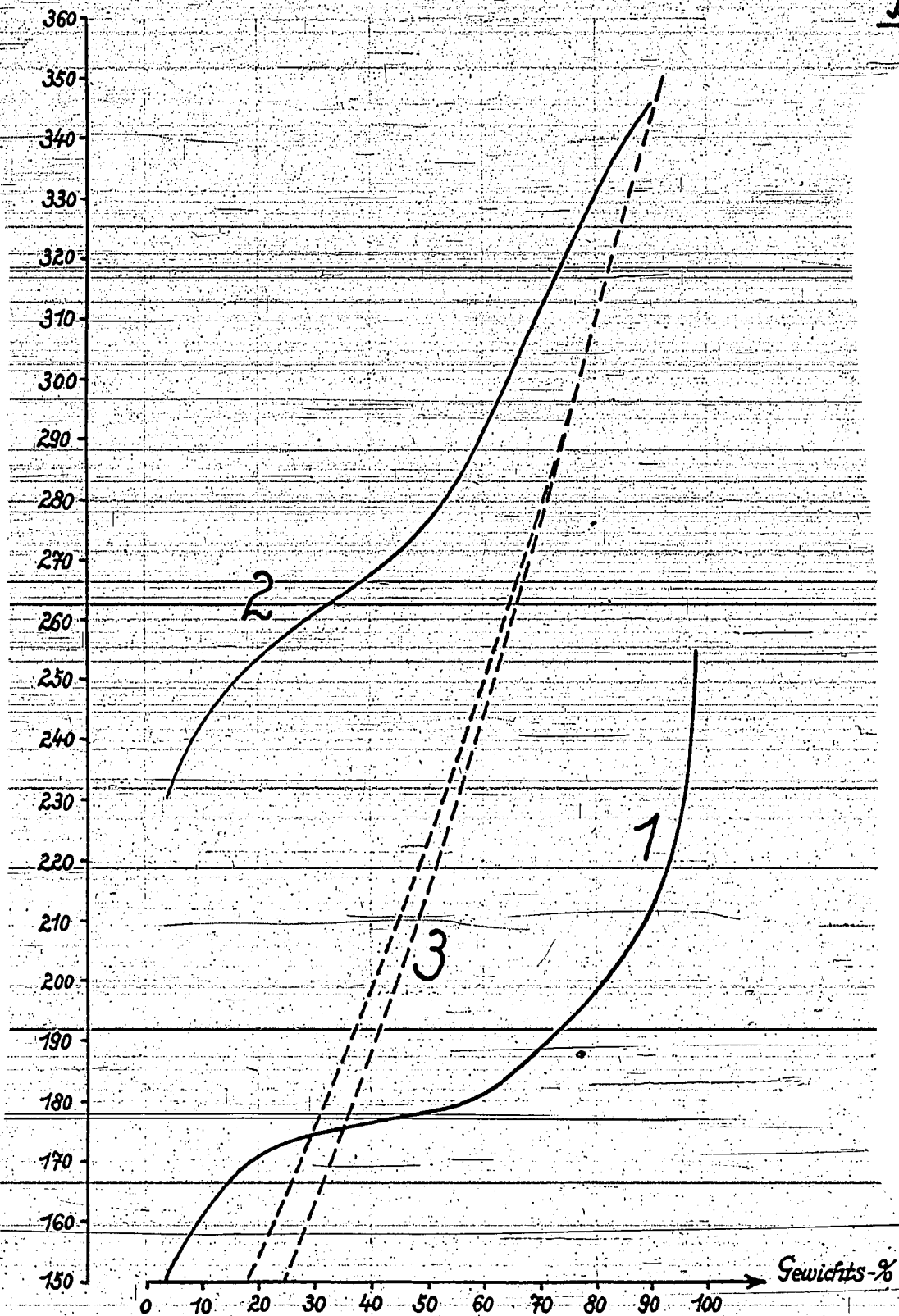
# Destillation der Paraffine.

24300

1. Paraffine des Destillations-Rückstandes eines flüssig Primärproduktes
2. Paraffine einer Kontaktextraktion
3. Paraffine der Drucksynthese

°Cels. 2<sup>mm</sup> Vakuum

Bild 22



Über den Einfluß der Temperaturführung und Synthesegaszusammensetzung auf die vom Kontakt zurückgehaltenen Paraffinmengen siehe Seite 19 u. 26.

Molekulargewichte und mittlere C-Zahlen einer Reihe von Destillationsrückständen, sowie von Paraffingemischen, die durch Kontaktextraktion mit siedendem Xylol erhalten wurden zeigt folgende Tabelle:

Molekulargewichte und mittlere C-Zahlen von Destillationsrückständen der Flüssigprimärprodukte und Paraffine der Kontaktextraktion.

Datum 1939	Ofen	Kontakt	Molekular- C-Zahl gewicht Destillations- Rückstand		Molekular- C-Zahl Gewicht Kontaktextraktion	
1.1.	11	4231 Co:12,7% MgO Co:Kg = 1:1	299	21	579	41
9.2.	15	4208 Co:15,0% MgO Co:Kg = 1:1	281	20	511	36
8.1.	5	4237 Co:21,7% MgO Co:Kg = 1:1,5	311	22	515	37
1.1.	8	4194 Co:MgO:ThO <sub>2</sub> Zus. wie RCH	280	20	524	37
13.2.	13	1100 Co:18,0% ThO <sub>2</sub> Co:Kg = 1:1	301	21	516	37
12.2.	12	1439 Ni:MnO <sub>2</sub> :1,2O <sub>3</sub> Co:Kg = 1:1	288	20	422	30

Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe über C<sub>18</sub> in diesen Anteilen zeigt Bild 22. Ausserdem zeigt dieses Bild die Zusammensetzung der Paraffine der Drucksynthese.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen bestehen die Destillationsrückstände in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen C<sub>19</sub>-C<sub>25</sub>, die der Kontaktextraktion mit Xylol insbesondere aus Kohlenwasserstoffen C<sub>25</sub>-C<sub>40</sub>.

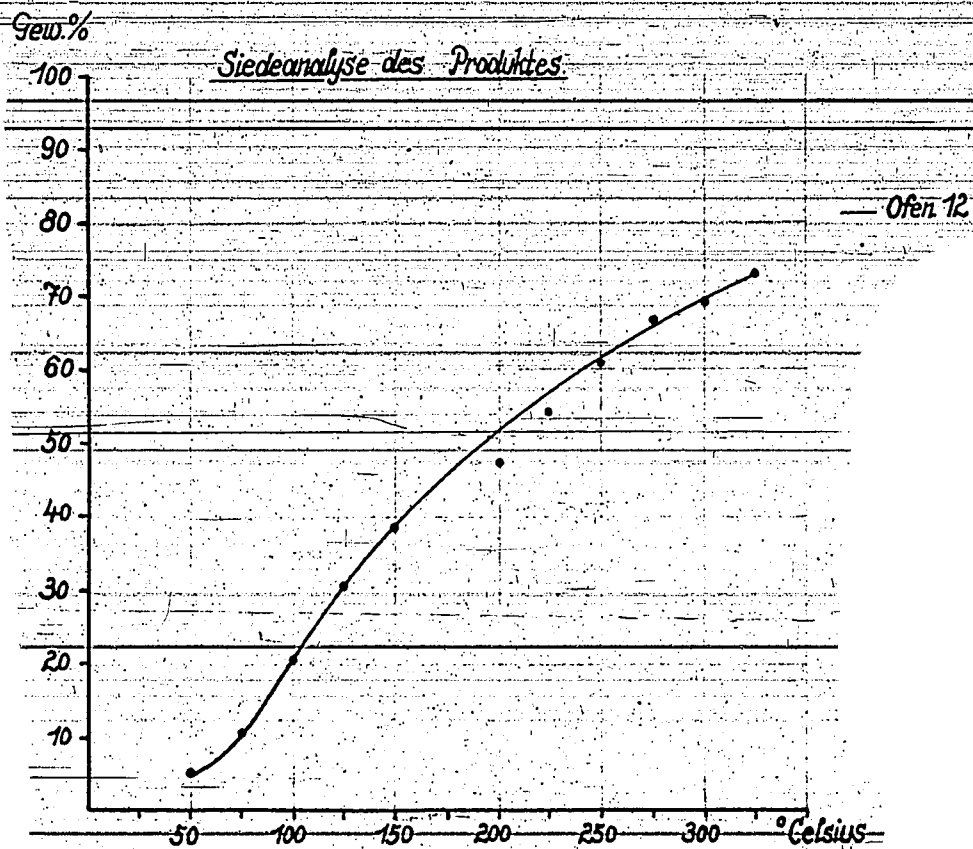
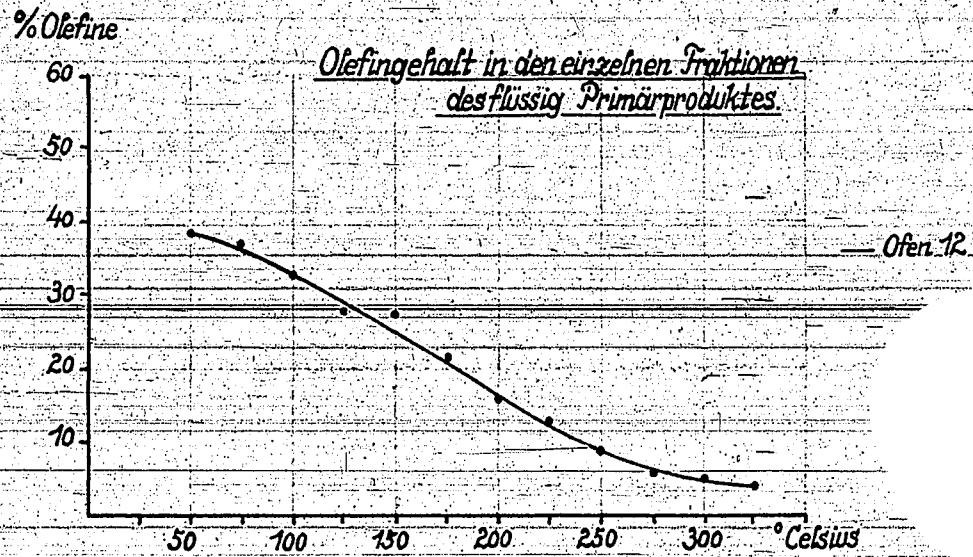
Die Kohlenwasserstoffe C<sub>18</sub> der Drucksynthese bestehen vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen C<sub>19</sub>-C<sub>40</sub>.



24302

# Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Primärproduktes bei Propylalkohol-Zusatz zum Synthesegas.

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII





24303

# Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Produktes bei Propionaldehyd-Zusatz zum Synthesegas.

24304

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII

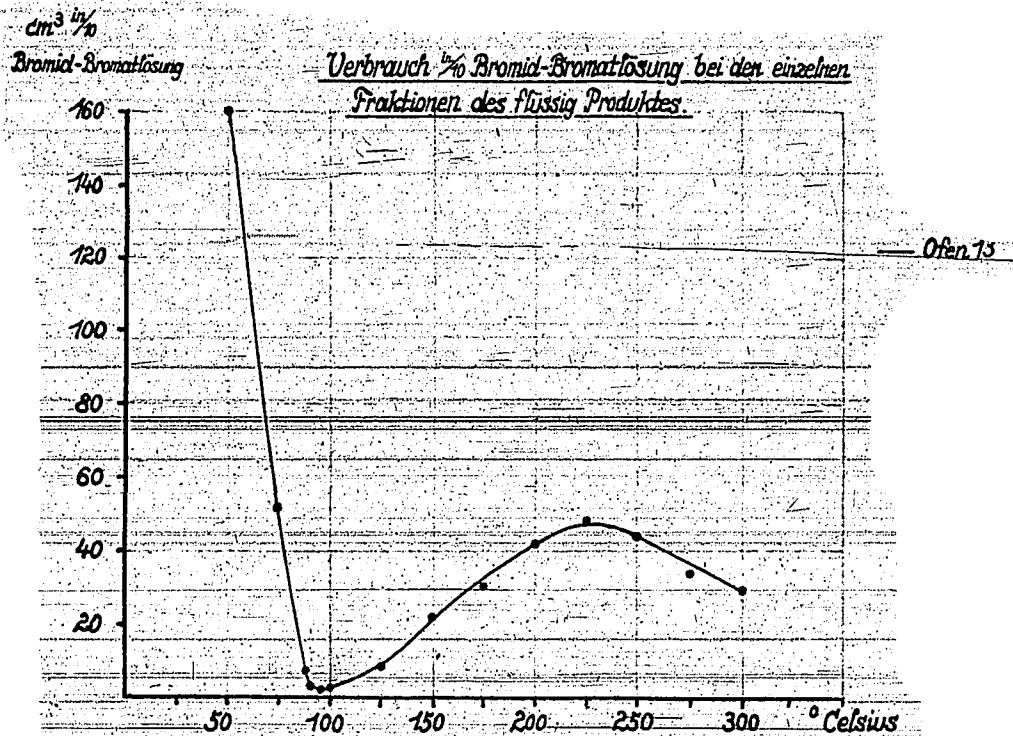


Bild 25

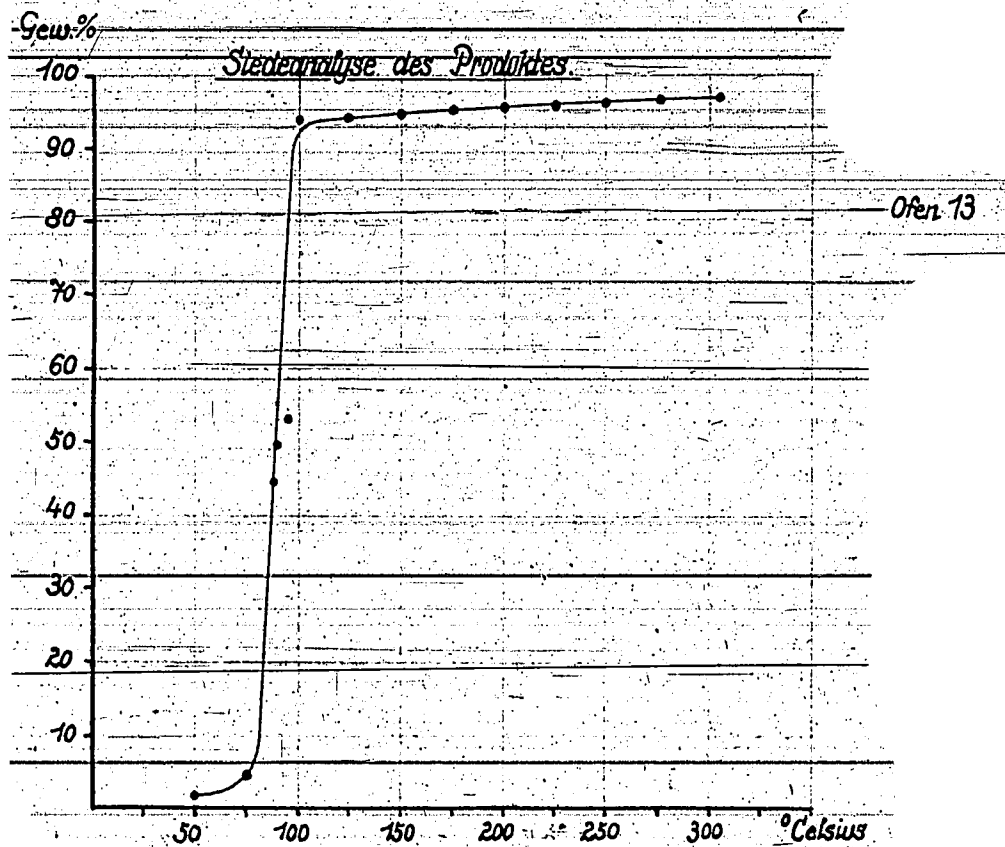


Bild 26

Olefingehalt u. Siedeanalyse des flüssig Primärproduktes bei Isoheptylen-Zusatz zum Synthesegas.

24305

Hierzu siehe Anhang: Blatt VIII

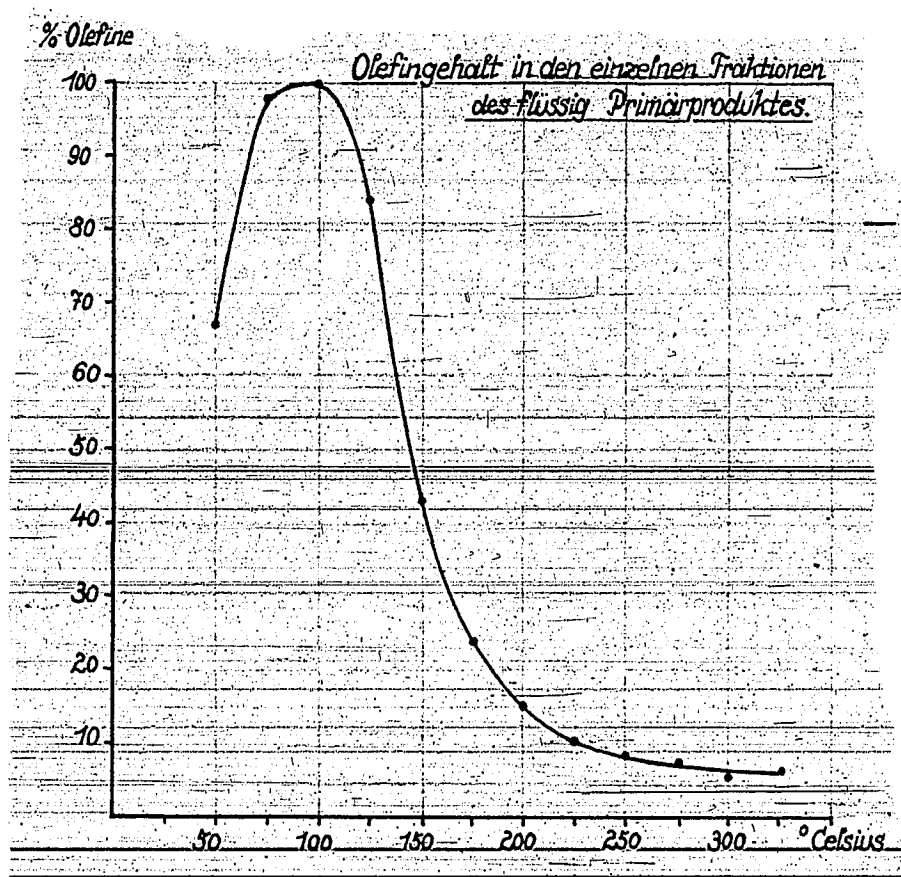


Bild 27

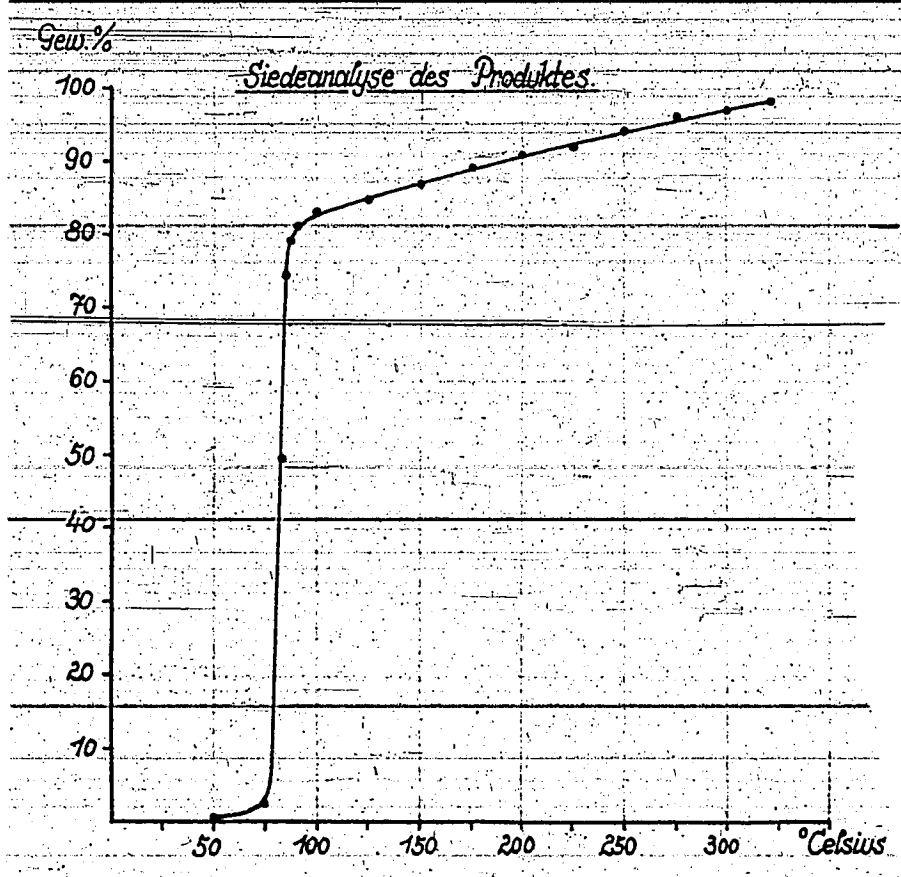


Bild 28

7) Das Verhalten von Zusätzen zum Synthesegas. - Arbeitsweise drucklos.

Ausprobiert wurden im Versuch: Zusatz von Alkohol, Aldehyd und Olefin und zwar an den Vertretern: Propylalkohol, Propionaldehyd und Isoheptylen. Einzelheiten dieser Versuche siehe Anfang, Blatt VIII und VIII a, b und c. Propylalkohol geht unverändert durch den Ofen, die Kohlenwasserstoffsynthese läuft weiter.

Olefin Gehalt und Siedeanalyse des bei der Synthese angefallenen Gases zeigen die Bilder 23 und 24.

Der zugesetzte Propylalkohol wurde in dem bei der Synthese sich gebildeten Wasser gefunden.

Propionaldehyd: Die im dargestellten Versuch zur Einspritzung gelangte Menge Propionaldehyd wurde beinahe vollständig zu Propylalkohol hydriert. Die übrigen Anteile waren Propionaldehyd und etwas Höherkondensiertes (vgl. Bild 26).

Die eigentliche Kohlenwasserstoffsynthese blieb praktisch aus. Isoheptylen im Falle der zugegebenen Menge Isoheptylen bewirkte dieses praktisch unverändert den Ofen. Die Kohlenwasserstoffsynthese wurde dabei nicht unterbunden.

Über Siedeanalyse und Olefingehalt des Produktes bei Isoheptylenzusatz zum Synthesegas orientieren die Bilder 27 und 28.

Hy-Rückgas: Die im Hy-Rückgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe wirken als Inerte.

Zusätze zum Synthesegas können sich in verschiedener Weise auswirken. Sie können einmal lediglich als Inerte wirken, ohne irgendwelchen kontaktschädigenden Einfluß auszulösen (z.B. Alkohole, Isoheptylen), es gibt aber auch Fälle, in denen letzteres der Fall ist, wieder andere können bei den Synthesebedingungen Veränderungen erleiden. Der Normalfall ist unter solchen Umständen, daß sie hydriert werden.

Die Feststellung, dass an Stelle der CO-Hydrierung eine ausgesprochene Hydrierung des dem Synthesegas zugesetzten Produktes treten kann, ist interessant.

Fälle, in denen Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoffsynthese mit den Zusätzen reagieren, wurden nicht beobachtet. Die Möglichkeiten, die intermediär bei der Synthese sich bildenden Zwischenprodukte mit Zusätzen kuppeln zu können, scheinen klein zu sein.

Zusammenfassung

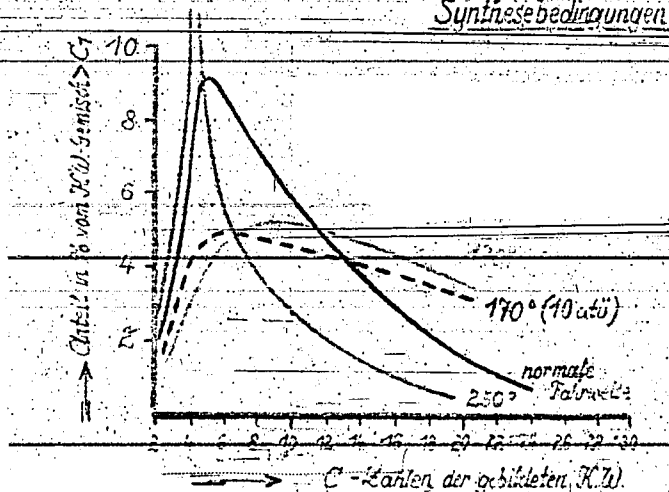
Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer baut durch Hydrierung von CO Kohlenwasserstoffgemische auf, die vornehmlich aus unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Sie sind teils gesättigter, teils olefinischer Natur.

Wenn die Variablen der Synthese (Kontakt, Synthesegaszusammensetzung, Druck, Kontaktbelastung und Temperaturführung) Einfluß auf die Synthese nehmen, gilt dieser Einfluß der Methanbildung, der mengenmäßigen Verteilung und dem Olefingehalt der Kohlenwasserstoffe  $> C_7$ , sowie dem CO-Umsatz. Dabei findet keine Beeinflussung der Synthese in dem Sinne statt, daß der Einfluß einmal z.B. dem CO-Umsatz, dann der Methanbildung gilt usw., sondern Variationen in der Synthesebedingungen treffen stets Methanbildung, Verteilung und Olefingehalt der Kohlenwasserstoffe  $> C_7$ , sowie den CO-Umsatz zusammen.

Es gilt u.a.: wachsender CO-Umsatz bedeutet erhöhte Methanbildung, Verteilung der Kohlenwasserstoffe zu Gunsten der niedriggliedrigen Kohlenwasserstoffe und Fallen des Olefingehaltes.

Wie die einzelnen Variablen die Synthese beeinflussen, wurde bei CO-Kontakten vor allem bei Originalkatalysatorkontakten systematisch geprüft. Die Untersuchungen lassen erkennen, in welchen Grenzen Olefingehalt und CO-Umsatz bei einer bestimmten  $> C_7$  durch gewisse Parameter variiert werden können.

Zur Abhängigkeit der Verteilung der K.W.  $> C_7$  von den Synthesebedingungen



Da Änderungen in der Zusammensetzung von Syntheseprodukten mit dem CO-Umsatz verknüpft sind und oberstes Gesetz in der Praxis ist, das eingesetzte Synthesegas bei möglichst guter Kontaktleistung so günstig wie möglich umzusetzen, bieten die gelenkten Fahrweisen mit schlechter Gasausnutzung und kleiner Kontaktleistung normalerweise keinen Anreiz.

Einsichtlich optimaler Gasausnutzung sind mit dem Kontakt und dem Sy-Druck die übrigen Variablen (Belastung und Temperaturführung) und außerdem das Syntheseprodukt festgelegt.

Für Spezialprodukte kann man unter Umständen in der Praxis den einen oder anderen Ofen mit gelenkter Fahrweise betreiben und das schlecht ausgenutzte Ofengas einem normal gefahrenen Ofen zusetzen. Im übrigen wird man bei den Syntheseföfen optimale Gasausnutzung bei guter Kontaktleistung anstreben.

Kontakte und Erzeugung von Syntheseprodukten sind heute in einem Stadium, in dem durch Laboratoriumsuntersuchungen nicht allzu viel mehr zu erwarten ist. Die größeren Aussichten für nutzbringende Arbeit im Rahmen der Fischer-Synthese liegen eher auf dem Gebiete der Veredlung der Syntheseprodukte.

24309

1 2 3 4 5 6



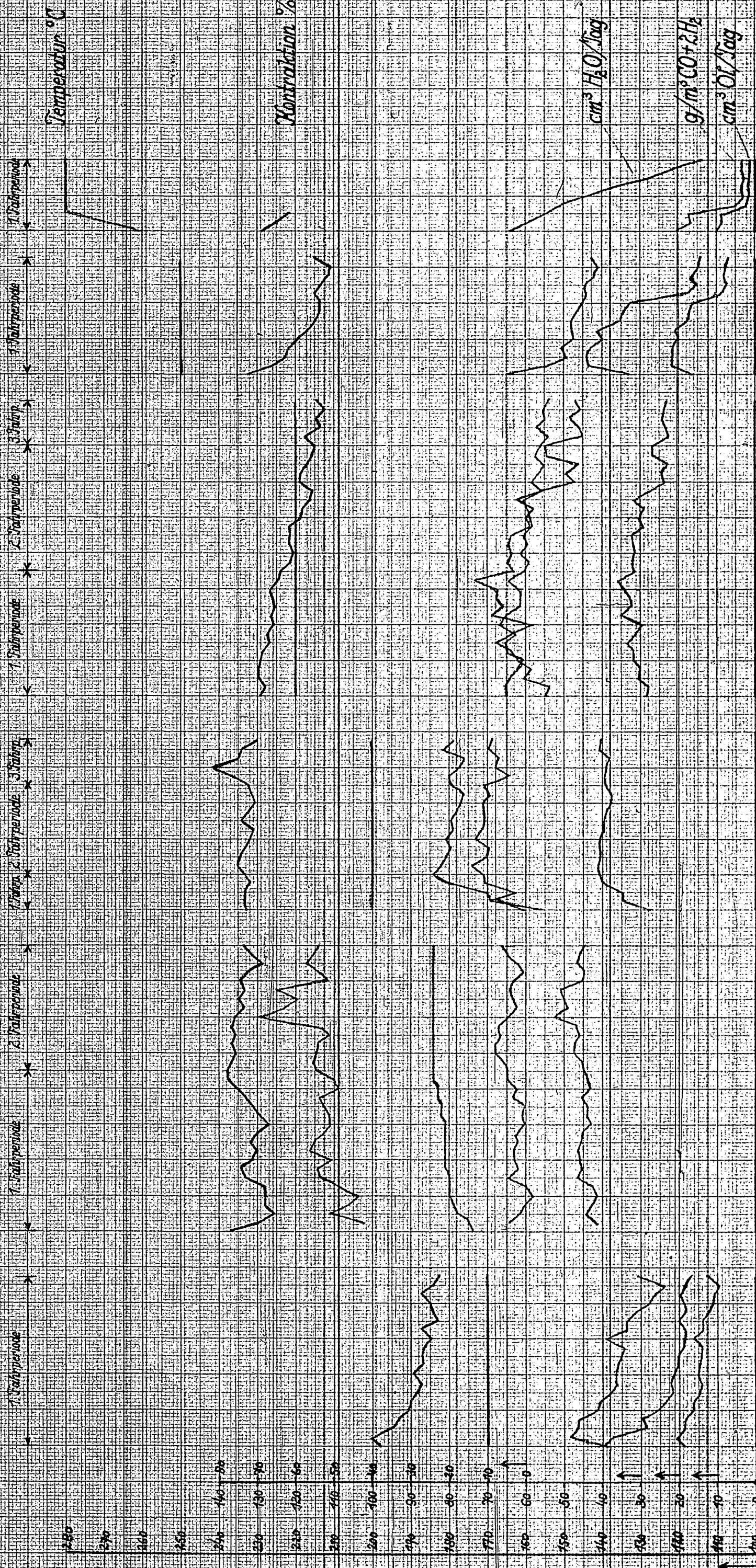
Versuche zur Feststellung von

Einfluß der Temperatur auf die  $KW$ -Synthesedrucklos

Versuchs durchgeführt in kleinen Fischer-Kabinetten

Katalysat.  $PdCl_2 \cdot 2CuCl_2$  Synthesegas: Methanol-Propyngas

Belastung: Ofen 4+5 = 1.100 Ofen 1+2+3 = 1.125



cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/Tag  
g/m<sup>3</sup> CO+2H<sub>2</sub>  
cm<sup>3</sup> Öl/Tag  
Datum des Versuchs

Ofen 1  
Ofen 2  
Ofen 3  
Ofen 4  
Ofen 5  
Mik-St 7057 a



Einfluß der Temperatur auf:

1a.) Oiefingehalt der einzelnen Fraktionen der Flüssigprimärprodukte.

Ofen	Laufzeit	Kon- takt	Tempera- tur, °C	Be- lastung	% O l e f i n e											
					35°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
5	14.5.-3.6.	RCH	170	1:100	48,6	50,9	53,8	48,8	41,3	37,8	26,2	20,1	14,2	18,9	10,3	7,9
4	2.5.-20.5.	RCH	175-184	1:100	32,0	24,2	28,4	21,6	16,7	13,4	11,5	7,8	5,0	3,6	2,9	3,2
	20.5.-3.6.	RCH	184	1:100	25,4	21,8	22,4	17,6	12,0	8,1	5,2	4,5	4,2	3,3	2,2	2,4
3	9.6.-13.6.	RCH	200	1:125	8,3	8,8	9,7	5,6	3,9	3,3	2,6	2,2	1,8	2,0	8,1	-
	13.6.-23.6.	RCH	200	1:125	32,6	27,9	29,9	22,4	17,2	15,4	9,4	5,6	4,7	3,9	3,6	-
	23.6.-28.5.				nicht aufgearbeitet											
1	23.5.-9.6.	RCH	200	1:125	36,1	35,1	38,1	30,4	26,7	22,0	18,8	12,9	10,1	8,5	5,9	5,5
	9.6.-24.6.	RCH	200	1:125	61,8	60,0	64,4	57,6	51,6	45,9	36,7	28,0	21,4	17,0	12,5	7,9
	24.6.-29.6.				nicht aufgearbeitet											
2	11.6.-24.6.	RCH	250	1:125	50,2	48,5	53,8	48,0	41,3	37,6	34,1	27,4	17,8	15,7	14,7	14,2

24311

Blatt 11

Einfluß der Temperatur auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Temperatur °C	Be- lastung	Datum der Olefin- bestimmung- 1939	Olefine in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
5	RCH	170	1:100	19. Mai	57,4
4	RCH	normale Fahrweise	1:100	12. Mai	18,9
			1:100	17. Mai	10,9
			1:100	30. Mai	24,0
			1:100	4. Juni	16,3
3	RCH	200	1:125	14. Juni	5,1
			1:125	19. Juni	15,2
1	RCH	220	1:125	31. Mai	12,9
			1:125	5. Juni	34,9
			1:125	10. Juni	47,8
2	RCH	250	1:125	15. Juni	26,5
				20. Juni	61,0

Einfluss der Temperatur auf :

2) Zusammensetzung der Flüssig-Primärprodukte und g. flüssig pro 100 ccm Kontakt und Tag.

(Synthesegas: Methanolfrischgas)

Ofen	Laufzeit 1939	Kon- takt	Tempera- tur °C	Be- lastung	% Anteil vom flüssig	Primärprodukt	Primärprodukt	g flüssig pro 100 ccm Kontakt o. Tag
				-100° gasol- gasol- haltig frei	100- 150- 200° 150 200 320	Destil- lations- rückstand	Destil- lations- rückstand	

5	14.5.-15.6.	RCH	170	1:100	13,1	13,6	13,6	15,2	36,1	1,8	6,6	0,738
---	-------------	-----	-----	-------	------	------	------	------	------	-----	-----	-------

4	2.5.-20.5.	RCH	175-184	1:100	22,4	17,4	14,6	29,7	11,6	4,3	19,8	0,715
	20.5.-3.6.	RCH	184	1:100	32,3	26,2	19,1	11,2	25,0	4,4	21,2	0,704

3	9.6.-13.6.	RCH	200	1:125	43,1	36,1	22,9	13,0	15,4	2,3	15,0	0,690
	13.6.-23.6.	RCH	200	1:125	41,2	34,9	19,9	14,2	10,8	7,0	17,6	0,691
	23.6.-28.6.	RCH	200	1:125			nicht aufgearbeitet					5,650

1	27.5.-3.6.	RCH	220	1:125	45,4	34,9	19,4	12,0	12,4	1,3	14,2	0,690
	9.6.-24.6.	RCH	220	1:125	41,9	35,5	20,0	11,7	16,2	2,4	11,6	0,696
	24.6.-29.6.	RCH	220	1:125			nicht aufgearbeitet					0,699

2	11.6.-24.6.	RCH	250	1:125	36,5	30,7	20,5	11,5	16,0	5,5	5,8	0,704
---	-------------	-----	-----	-------	------	------	------	------	------	-----	-----	-------

Tabelle II b.

## Zusammensetzung der Ofenendgase und CO-Umsatz.

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz %	CO zu CH <sub>4</sub> %	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO %	H <sub>2</sub> %	KW %	Zn %			
5	23.5.	170	26,7	66,3	1,6	1,2	18,4	1,8	9,8
4	6.5.	180	15,8	67,6	6,0	1,8	74,5	8,2	11,0
	8.5.	180	6,4	62,3	16,3	—	93,2	17,3	18,6
	14.5.	181	15,6	59,7	13,3	4,9	80,7	13,7	17,1
	23.5.	184	6,0	54,1	20,7	5,4	95,1	14,7	15,5
	25.5.	184	11,6	56,0	15,4	2,6	89,6	13,6	15,2
	31.5.	184	11,8	59,0	14,0	1,6	87,1	14,4	16,5
	1.6.	184	10,0	59,0	15,8	2,4	88,3	17,1	19,4
	3.6.	184	7,4	57,4	18,4	4,8	91,9	17,5	19,6
	4.6.	184	6,8	59,0	15,6	6,0	92,9	13,1	14,1
3	13.6.	200	0,4	49,8	28,8	7,8	99,6	25,6	25,7
	14.6.	200	1,4	56,0	21,4	1,2	98,8	18,1	18,3
	20.6.	200	4,6	58,6	18,2	1,0	95,5	17,4	18,2
	22.6.	200	5,6	59,2	19,2	3,2	93,6	19,6	20,9
	24.6.	200	2,8	55,7	24,7	2,8	96,3	30,7	31,9
1	31.5.	220	0,8	49,2	23,2	1,4	99,1	25,5	25,8
	2.6.	220	1,6	49,4	25,4	6,8	97,9	28,8	29,4
	5.6.	220	5,0	59,6	21,6	1,4	94,2	24,2	25,7
	7.6.	220	8,5	51,4	19,2	6,6	88,4	22,0	24,9
	8.6.	220	7,2	50,1	19,4	6,6	89,7	23,0	25,6
	13.6.	220	18,2	55,8	16,0	6,0	81,9	19,3	23,6
	14.6.	220	14,2	54,4	15,0	5,6	78,3	19,8	25,3
	22.6.	220	14,9	61,0	9,7	2,8	71,5	15,8	22,1
	24.6.	220	13,8	62,9	9,7	—	75,1	17,5	23,3
	25.6.	220	14,2	60,0	11,8	2,8	75,2	18,2	24,2
2.7.	190	17,8	65,8	7,2	7,2	64,1	7,3	11,4	
2	11.6.	250	0,0	38,7	39,2	3,8	100,0	42,8	42,8
	15.6.	250	0,0	55,2	24,0	7,0	100,0	31,2	31,3
	14.6.	250	1,0	54,7	22,2	7,0	98,4	29,0	29,5
	19.6.	250	10,5	56,7	18,7	7,0	80,2	28,7	35,8
	22.6.	250	11,4	59,0	15,8	2,6	76,6	29,8	38,9
	24.6.	250	12,0	59,7	15,0	5,0	72,5	28,7	33,6
25.6.	250	8,3	60,8	16,7	2,4	82,5	32,7	39,6	



Versuche zur Feststellung von

Einfluß vom Kontakt und Kontaktlaufzeit auf die  $K_2O$  Synthesedrucklos

Versuche durchgeführt in kleinen Frischer-Vaschinen (Ofen Nr. 6-16) und abmehresselgekühlten Eisen-Kücheln (Ofen Nr. 16+17 - 18% Kontakt-Suhr 6)

Synthesegas: Methanol-Preisgas

Kontakt:  $PtCl_2$  160 cm<sup>3</sup>, Co 8% MgO + 3% FeO, Co Mg = 1:2

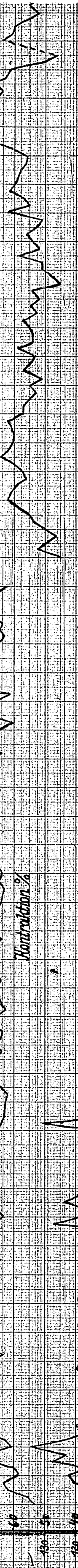
Belastung 1: 100



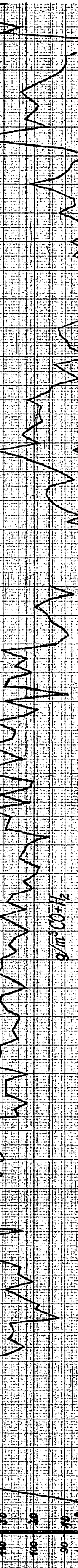
Temperatur °C



Konversion %



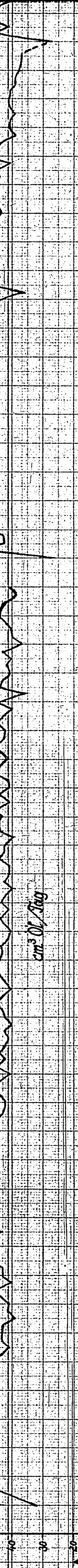
$g/m^3 CO+H_2$



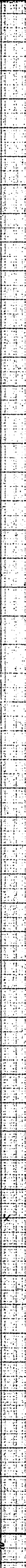
cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O / Tag



cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> / Tag



Regeneriert



1. Fahrperiode 2. Fahrperiode 3. Fahrperiode 4. Fahrperiode 5. Fahrperiode 6. Fahrperiode

Belastung 1: 100 Bel. 1: 125

Ofen 17

Ofen 16



Kontakt Nr 1489, 160 cm<sup>3</sup>  
 Ni 11% MnO - 2,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni/Mg = 1:1  
 Belastung 1-100  
 1. Fahrperiode

Kontakt Nr 1100, 160 cm<sup>3</sup> Co 18% ThO<sub>2</sub> Co/Mg = 1:1  
 Belastung 1-100  
 1. Fahrperiode

Co 15% MgO Co/Mg = 1:1  
 Bel. 1-125  
 3. Fahrperiode

Belastung 1-123  
 4. Fahrperiode

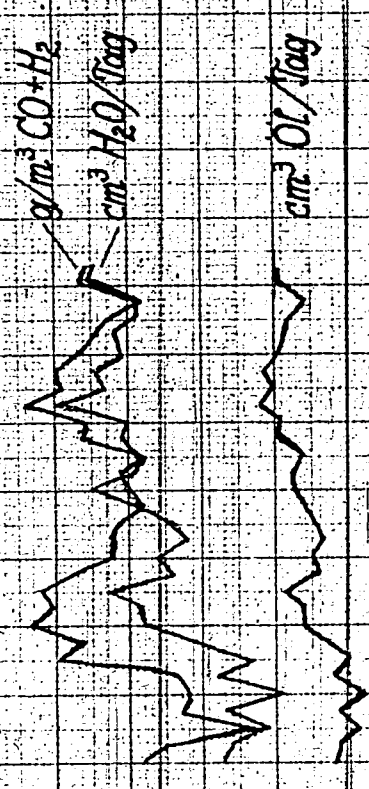
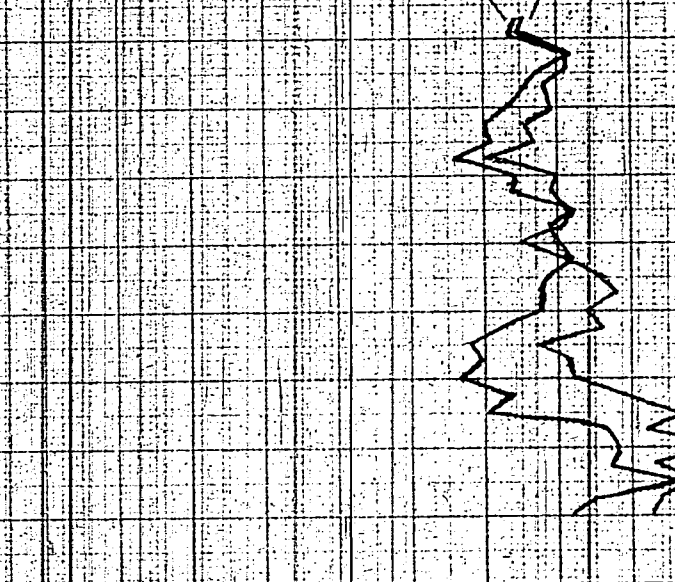
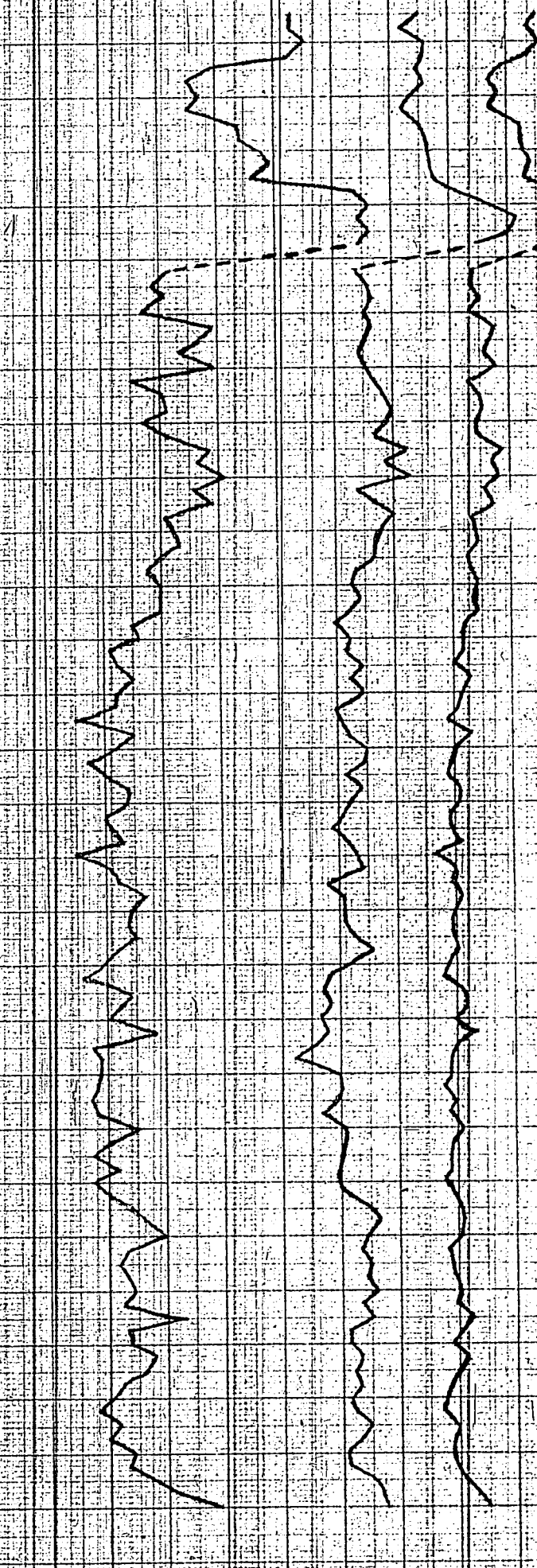
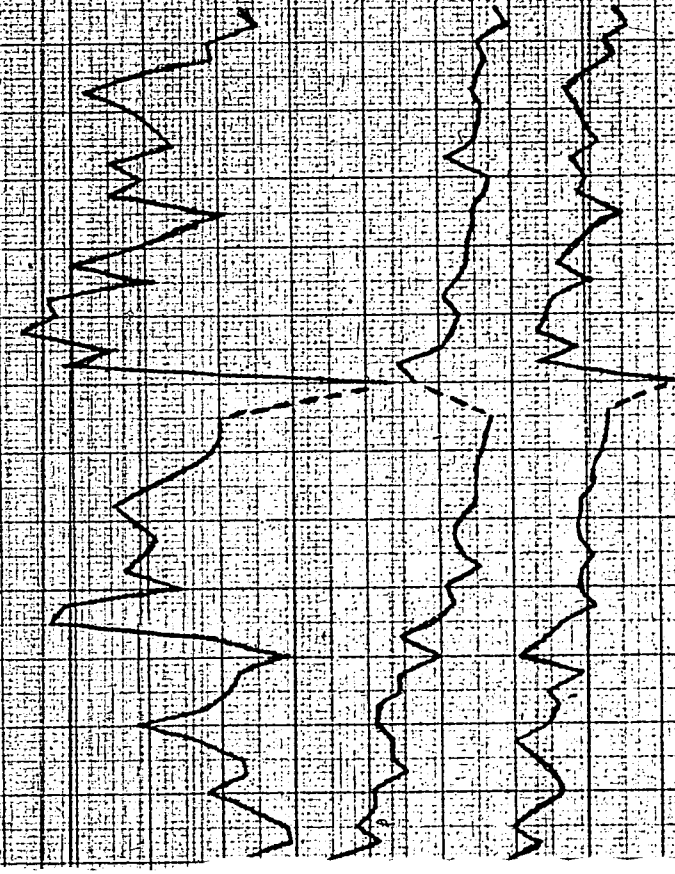
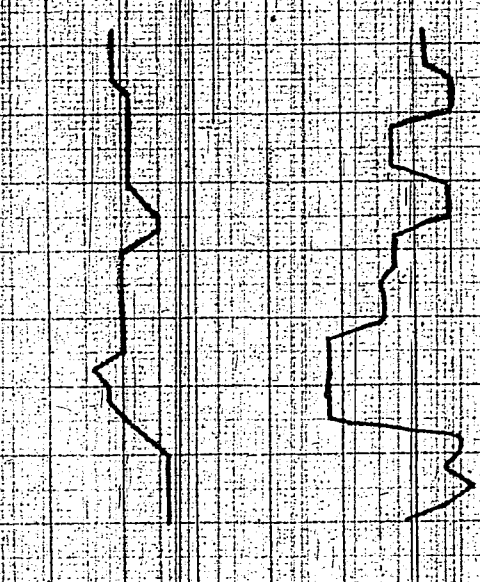
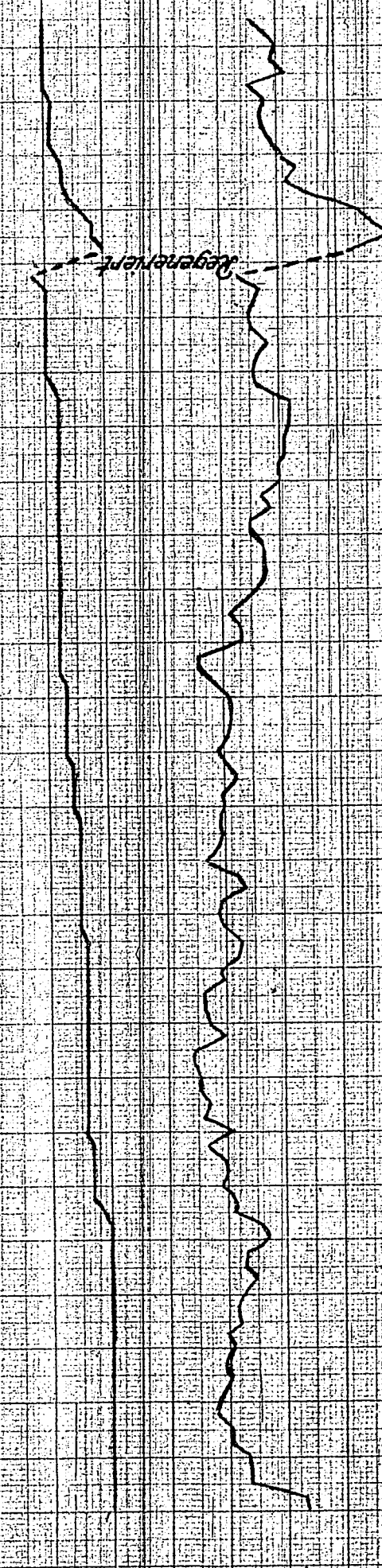
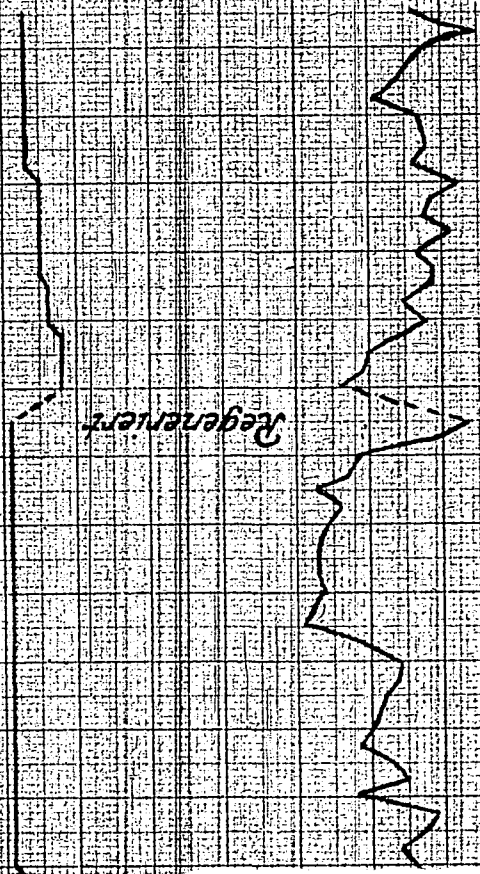
Belastung 1-100  
 2. Fahrperiode

1. Fahrperiode

6. Fahrperiode

5. Fahrperiode

4. Fahrperiode



g/m<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>  
 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/Tag  
 cm<sup>3</sup> Öl/Tag

→ Datum der Messung

9 1/2 7 11 15 19 23 27 31 1/6 8 12 16 20 24 28 1/4 5 9 13 17 21 25 29 3/5 7 11 15 19 23 27 1/2 18 22 26 30 1/2 3 7 11

Ofen 12

Ofen 6



Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf:

1a) Olefingehalt der einzelnen Fraktionen der Flüssigprimärprodukte.

Ofen	Laufzeit 1939	Kon- takt	Tempera- tur, °C	Be- lastung	% O l e f i n e												
					35- 50	50- 75	75- 100	100- 125	125- 150	150- 175	175- 200	200- 225	225- 250	250- 275	275- 300	300- 320	
17	23.2.-24.3.	RCH	170-191	1:100	26,5	23,1	21,7	16,0	12,2	9,5	8,4	5,0	4,8	3,3	2,9	2,4	
	24.3.-22.4.	RCH	191-193	1:100	40,8	26,7	22,4	19,2	14,4	10,5	7,3	5,0	3,6	3,3	2,2	2,4	
	22.4.-23.5.	RCH	193-198	1:100	36,4	32,2	31,4	22,4	16,3	12,4	7,3	5,0	3,0	2,6	2,9	2,8	
	23.5.-7.6.	RCH	198-199	1:100	32,0	29,7	29,9	23,2	17,2	11,5	8,4	6,2	3,6	2,6	2,6	2,8	
	7.6.-22.6.	RCH	198	1:100	30,9	26,1	28,5	23,2	18,0	11,5	8,9	6,7	4,7	3,9	2,9	2,4	
	22.6.-27.	RCH	198	1:100				nicht aufgearbeitet									
16	15.3.-11.4.	4208	170-194	1:150	35,4	27,9	26,9	19,0	14,0	8,8	5,5	2,2	1,8	2,0	1,5	2,0	
	11.4.-2.5.	4208	194-199	1:150	34,8	29,1	28,4	22,0	17,2	12,4	8,4	5,6	2,9	2,6	2,2	2,4	
	2.5.-12.5.	4208	199	1:125	45,3	37,6	29,9	20,8	14,6	10,5	7,3	5,9	3,9	3,3	3,3	3,2	
	12.5.-22.5.	4208	199	1:100	28,2	27,3	26,9	20,0	14,6	9,6	6,3	5,6	4,7	3,9	2,9	3,2	
	22.5.-6.6.	4208	192-195	1:100	37,0	32,7	33,0	24,8	18,9	14,8	10,5	8,7	4,7	3,6	3,3	3,2	
	6.6.-18.6.	4208	195-197	1:100	42,0	37,6	38,9	30,4	24,1	20,6	16,8	12,3	8,3	6,5	5,9		
6	7.2.-6.3.	1100	180-183	1:100	11,0	9,7	6,7	5,6	4,3	2,9	2,6	1,3	1,1	0,8	0,7	0,8	
	6.3.-9.4.	1100	183-187	1:100	9,9	7,9	9,7	5,2	3,9	3,8	3,1	1,7	3,0	3,2	4,0		
	9.4.-6.5.	1100	187-190	1:100	10,5	9,8	10,5	8,8	6,0	3,8	1,6	1,7	1,8	1,6	2,2	2,0	
	11.5.-29.5.	1100	185-192	1:125	9,9	7,9	6,7	5,6	3,9	2,9	2,6	2,2	1,8	2,0	2,2	4,0	
12	13.1.-12.2.	1439	174-181	1:100	15,5	10,9	10,3	8,4	6,0	3,4	2,6	2,2	1,8	2,6	2,9	6,3	



Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Be- lastung	Datum d. Olefinbestimmung	Olefine in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
17	RCH	1:100	25. März 1939	27,6
			4. April 1939	24,8
			14. April 1939	23,4
			23. April 1939	20,0
			29. April 1939	24,2
			4. Mai 1939	26,5
			9. Mai 1939	31,4
			14. Mai 1939	33,4
			19. Mai 1939	35,3
			29. Mai 1939	31,9
			3. Juni 1939	33,2
			8. Juni 1939	28,2
13. Juni 1939	31,0			
16	4208	1:150	23. März 1939	37,5
			3. April 1939	32,8
			12. April 1939	31,3
			28. April 1939	39,7
			3. Mai 1939	45,3
			17. Juni 1939	41,4
		1:100		
6	1100	1:100	14. April 1939	9,7
			22. April 1939	12,0
			2. Mai 1939	7,0
		1:125	6. Mai 1939	7,4
			16. Mai 1939	6,6
			21. Mai 1939	12,1

Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf:

2) Zusammensetzung der Flüssigprimärprodukte und F flüssig pro 100 ccm Kontakt und Tafel  
 (Synthesegass: Methanolfrischgas)

Ofen	Laufzeit 1939	Kontakt	Temperatur °C	Belastung	-100° gasolhaltig	-100° gasolhaltig frei	100-150-200-150° 200 320	Destillationsrückstand	Destillationsverlust	g flüssig pro 100 ccm Kontakt u. Tag	Primärprodukt
17	23.2.-24.3.	RCH	170-191	1:100	26,4	-	15,8 15,5 27,4	8,4	6,5	20,5	0,710
	24.3.-22.4.	RCH	191-193	1:100	33,7	-	18,6 14,4 23,1	5,6	4,6	20,3	0,760
	22.4.-23.5.	RCH	193-198	1:100	34,0	27,6	21,0 14,7 18,1	6,0	6,2	19,1	0,699
	23.5.-7.6.	RCH	198-199	1:100	31,5	25,7	23,8 16,6 20,4	6,3	1,4	19,0	0,700
	7.6.-22.6.	RCH	198	1:100	34,1	30,4	18,8 14,0 16,6	5,1	11,4	18,7	0,695
	22.6.-2.7.	RCH	198	1:100			nicht aufgearbeitet			18,7	0,696
16	15.3.-11.4.	4208	170-194	1:150	26,3	-	18,6 13,6 30,5	9,6	1,2	24,5	0,713
	11.4.-2.5.	4208	194-199	1:150	32,7	-	17,7 15,4 25,1	3,5	3,6	21,7	0,704
	2.5.-12.5.	4208	199	1:125	27,6	-	21,3 15,6 25,6	4,7	5,2	20,4	0,704
	12.5.-22.5.	4208	199	1:100	31,2	-	21,1 16,6 20,4	5,5	5,2	17,9	0,706
	22.5.-2.6.	4208	199-195	1:100	25,0	21,5	19,0 15,8 25,7	8,3	6,2	18,3	0,712
	6.6.-18.6.	4208	195-197	1:100	32,1	25,7	22,1 14,5 18,1	7,6	5,6	17,4	0,703
6	7.2.-6.3.	1100	180-183	1:100	28,2	-	20,9 16,5 24,4	5,6	4,6	16,1	0,715
	6.3.-9.4.	1100	183-187	1:100	34,2	-	26,8 17,2 17,9	3,8	0,1		0,703
	9.4.-6.5.	1100	187-190	1:100	33,9	-	23,0 16,2 16,6	4,5	5,0		0,690
	11.5.-20.5.	1100	185-190	1:125	37,1	30,7	12,5 10,4 18,6	3,4	17,2	15,5	0,686
12	13.1.-12.2.	1439	174-181	1:100	31,2	-	15,5 16,1 25,5	3,6	6,5	11,9	0,712

24318

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz	C zu CH <sub>4</sub>	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO	H <sub>2</sub>	KW	Zn			
			%	%	%	%	%	%	
17	12.3.	189	13,1	59,4	15,6	1,3	85,6	16,3	19,0
	14.3.	189	23,6	60,1	14,4	2,7	82,3	18,5	22,5
	18.3.	191	9,9	55,1	22,0	1,4	88,7	24,4	27,5
	21.3.	191	15,7	56,6	16,5	1,4	76,1	24,0	31,6
	2.4.	193	14,1	60,0	14,7	4,0	85,9	14,6	17,0
	4.4.	193	16,2	59,6	14,4	5,4	80,5	14,2	17,6
	21.4.	193	19,0	62,0	10,5	4,0	70,1	13,3	19,0
	24.4.	194	19,1	61,5	11,0	2,4	73,3	13,7	18,7
	29.4.	194	13,4	67,0	10,6	1,6	79,0	15,4	19,5
	25.5.	199	15,2	60,6	13,4	3,0	83,3	13,1	15,7
	29.5.	199	9,0	59,1	20,7	4,8	87,1	26,2	30,1
	4.6.	199	13,1	61,8	13,5	1,6	82,0	17,4	21,2
	6.6.	199	12,6	60,7	14,9	4,0	83,1	17,3	20,8
	14.6.	198	15,8	62,9	11,6	3,8	77,0	14,1	18,3
16	16.3.	176	24,0	68,8	1,2		38,7	3,1	8,0
	18.3.	181	22,5	67,1	5,0	0,6	49,4	10,5	21,2
	21.3.	188	21,6	62,4	7,8	1,6	63,4	11,9	18,8
	23.3.	189	21,0	64,2	8,0	0,6	66,9	12,1	18,1
	2.4.	193	19,0	62,4	9,5	4,0	66,3	13,3	20,0
	4.4.	193	22,0	63,0	7,2	0,8	70,8	9,0	12,7
	9.4.	193	20,6	65,3	7,1	2,4	59,8	11,5	19,2
	11.4.	194	18,7	64,9	8,8	2,4	65,4	14,0	21,4
	29.4.	199	18,0	65,8	0,6	2,0	70,1	12,2	17,4
	3.5.	199	18,8	62,8	9,6	5,3	73,5	9,9	11,5
	29.5.	193	13,9	63,2	10,5	5,0	81,0	10,9	13,5
	31.5.	194	18,4	63,2	8,2	3,8	74,0	8,9	12,0
	2.6.	194	20,2	66,8	6,0	3,2	67,0	7,1	9,3
	4.6.	195	17,4	62,4	9,6	4,8	76,0	9,9	7,1
	6.6.	195	16,7	63,8	9,4	3,8	75,0	11,4	7,9
	17.6.	197	20,5	64,3	7,4	3,6	60,0	10,9	18,2
19.6.	197	19,2	64,2	8,2	4,4	66,5	16,4	15,8	
22.6.	179	20,0	71,2	1,2	0,8	52,4	1,9	3,6	
26.6.	175	22,4	72,6	1,4	1,0	52,6	2,1	4,0	
6	17.2.	180	16,2	51,1	19,8	9,8	62,8	15,8	19,1
	1.3.	180	20,5		12,0	9,4	70,9	10,7	15,1
	10.3.	184	8,9	51,9	23,8	2,2	92,6	18,6	20,1
	23.3.	185	6,0	36,1	35,9	28,6	94,8	18,9	19,9
	8.4.	187	15,7	52,6	19,5	0,2	81,4	17,6	21,6
	15.5.	188	14,8	54,4	19,4	6,8	83,4	18,0	21,6
	2.5.	189	15,4	62,6	13,0		79,3	17,3	21,8
	8.5.	190	16,4	61,3	13,9	3,6	75,6	18,0	23,8











Einfluss der Kontaktbelastung auf:

1a) Olefine

Ofen	Laufzeit	Kontakt- temp., °C	Tempera- tur, °C	Be- lastung	% O l e f i n e											
					35°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
1	10.3.-29.3.	RCH	174-183	1:200	44,7	37,6	37,4	—	17,2	16,2	13,4	8,3	5,9	5,5	4,7	
	29.3.-13.4.	RCH	183-191	1:200	45,3	41,2	41,9	35,2	29,3	22,9	15,7	8,6	5,2	5,5	6,7	
19	29.3.-19.4.	RCH	179-193	1:300	44,7	40,0	41,9	37,6	31,0	24,9	14,7	8,9	6,5	5,1	5,5	
	19.4.-7.5.	RCH	193-194	1:300	46,7	40,0	41,9	38,4	32,7	27,7	21,0	13,4	7,7	5,2	4,4	
	7.5.-22.5.	RCH	194-200	1:300	54,2	44,9	47,9	41,6	35,3	26,8	22,0	11,2	10,1	7,8	7,9	
	22.5.-6.6.	RCH	196-197	1:300	54,1	51,0	52,4	44,8	38,7	34,4	25,1	17,9	14,2	11,1	8,8	
	6.6.-21.6.	RCH	197-202	1:200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	6.4.-15.4.	RCH	170-192	1:400	52,4	43,0	47,9	41,6	36,1	30,6	17,3	14,0	8,9	7,8	6,6	
	15.4.-5.5.	RCH	193-196	1:400	52,0	45,5	47,1	41,6	35,3	30,6	25,1	15,7	11,3	7,8	5,9	
	5.5.-29.5.	RCH	196-200	1:400	53,0	43,7	46,4	41,6	36,2	30,9	20,4	14,9	10,1	7,2	5,9	
	29.5.-9.6.	RCH	200-204	1:400	46,4	43,6	44,9	36,8	30,9	22,9	18,9	12,3	9,5	5,9	6,3	
	9.6.-25.6.	RCH	204-205	1:400	49,7	46,1	47,9	41,6	36,1	30,6	24,1	15,1	12,0	9,8	7,9	

24321

Einfluß der Kontaktbelastung auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Be- lastung	Datum d. Olefinbestimmung	Olefine in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
19	RCH	1:300	27. März 1939	43,1
			18. April 1939	44,7
			27. April 1939	54,8
			2. Mai 1939	53,2
			7. Mai 1939	52,5
			17. Mai 1939	57,6
			22. Mai 1939	66,8
			27. Mai 1939	69,9
			2. Juni 1939	47,3
			6. Juni 1939	48,2
			16. Juni 1939	64,7
21	RCH	1:400	23. März 1939	53,0
			15. April 1939	45,8
			6. Mai 1939	57,0
			10. Mai 1939	67,0
			26. Mai 1939	47,5
			30. Mai 1939	62,5
			4. Juni 1939	59,4

Einfluß der Kontaktbelegung auf:

2) Zusammensetzung der Flüssigprimärprodukte und f. flüssig pro 100 ccm Kontakt und Tag  
 (Synthesegas: Methanolfrischgas)

Ofen	laufzeit 1939	Kon- takt	Tempera- tur OC	Be- lastung	Anteil vom flüssigen Primärprodukt	Destill- ations- rückstand	Destill- ations- verlust	Primärprodukt					
					-100° 100-150-200- 200 320 gasol- frei	10,3 5,8	1,4 3,8	g flüssig pro 100 ccm Kontakt u. Tag					
1	18.3.-29.3.	RCH	174-183	1:200	24,8	16,1	14,9	30,5	10,3	27,9	0,718		
	29.3.-13.4.	RCH	183-191	1:200	33,6	—	20,5	15,4	21,2	5,8	0,707		
19	29.3.-19.4.	RCH	179-193	1:300	28,3	—	17,7	12,5	28,0	10,6	33,8	0,715	
	19.4.-7.5.	RCH	193-194	1:300	27,9	—	20,8	16,0	25,8	4,5	31,8	0,711	
	7.5.-22.5.	RCH	194-200	1:300	29,4	—	22,8	15,4	19,2	7,2	32,9	0,708	
	22.5.-6.6.	RCH	196-197	1:300	30,9	26,9	20,4	17,3	29,3	7,3	32,9	0,705	
	6.6.-26.6.	RCH	197-202	1:300	30,1	29,0	20,6	16,9	20,9	6,4	29,5	0,708	
21	6.4.-15.4.	RCH	170-192	1:300	14,8	—	12,9	13,5	37,1	15,7	6,0	22,9	0,733
	15.4.-2.5.	RCH	193-196	1:400	20,4	—	19,7	16,3	26,0	6,8	0,4	39,4	0,715
	5.5.-20.5.	RCH	196-200	1:400	20,2	—	21,6	16,2	23,9	7,3	0,9	37,3	0,713
	20.5.-29.5.	RCH	200-204	1:400	36,5	31,5	22,3	14,2	20,3	4,3	2,5	38,6	0,704
	29.5.-9.6.	RCH	204	1:400	33,2	29,2	20,9	17,1	15,7	4,9	8,3	0,703	0,703
	9.6.-25.6.	RCH	205	1:400	33,8	30,1	20,3	16,2	14,9	3,6	11,2	28,0	0,703



## Zusammensetzung der Ofenendgase.

24323

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz %	CO zu CH <sub>4</sub> %	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO %	H <sub>2</sub> %	KW %	Zn %			
1	27.3.	183	17,5	51,2	5,8	3,0	66,4	8,3	12,5
	3.4.	187	24,5	65,5	5,0	3,4	38,8	8,2	21,1
19	2.4.	185	25,0	69,0	1,6	0,6	36,8	3,3	9,0
	5.4.	185	25,9	67,3	2,4	0,6	30,8	5,6	18,2
	7.4.	186	25,9	67,9	2,2	0,8	34,0	4,4	12,9
	10.4.	191	23,2	67,1	4,1	1,2	48,7	7,8	16,0
	11.4.	192	22,0	67,6	5,2	1,8	50,7	9,6	18,9
	13.4.	193	20,4	66,0	6,4	2,0	63,2	9,7	15,3
	19.4.	193	24,5	66,0	3,2	1,4	48,7	5,2	10,7
	28.4.	194	22,7	68,5	3,8	1,4	48,0	7,1	14,8
	13.5.	196	23,8	68,0	3,2	1,2	42,5	7,3	17,2
	15.5.	199	24,5	66,6	3,8	1,8	43,0	6,7	15,6
	23.5.	196	20,3	68,1	4,6	2,2	58,7	7,1	12,1
	24.5.	196	24,4	67,4	3,4	1,4	42,5	6,4	15,0
	27.5.	197	24,2	66,6	3,6	1,0	45,0	7,0	15,5
	1.6.	197	22,4	68,6	3,8	1,6	51,1	6,5	12,7
	6.6.	197	24,8	68,0	2,4	1,6	39,4	3,9	9,9
	12.6.	199	24,0	68,2	3,0	0,8	37,1	6,8	18,3
	25.6.	202	21,4	69,8	3,6	4,0	48,6	3,8	7,8
26.6.	202	21,0	69,9	4,2	3,4	50,9	5,8	11,4	
21	7.4.	172	25,3	71,1	1,6	—	11,5	—	—
	9.4.	179	25,1	69,9	1,0	—	27,0	2,9	10,7
	12.4.	187	23,7	69,3	2,8	1,8	40,1	4,8	12,0
	14.4.	190	22,4	68,2	4,4	2,2	49,3	7,5	15,2
	19.4.	193	24,8	68,6	2,6	1,6	33,0	4,9	14,8
	28.4.	196	23,6	70,4	2,0	1,0	22,7	4,9	21,6
	5.5.	196	22,6	71,8	1,6	1,0	21,0	3,8	18,1
	12.5.	196	22,1	69,1	3,2	1,6	46,7	5,8	12,4
	13.5.	196	23,9	69,5	2,6	1,4	36,9	5,0	13,5
	17.5.	197	23,0	69,4	3,0	1,2	44,2	5,8	13,1
	24.5.	203	25,2	66,0	4,4	2,6	39,5	7,5	19,0
	29.5.	203	23,6	67,6	4,4	2,0	43,0	8,2	19,1
	1.6.	203	23,0	68,0	4,2	1,0	43,3	9,1	21,0
	4.6.	203	21,8	69,2	4,5	2,2	42,5	9,0	21,2
	6.6.	203	23,2	66,2	6,6	—	35,3	18,4	52,1
12.6.	204	23,9	67,7	4,0	2,2	32,0	8,2	25,6	
15.6.	204	24,4	66,6	3,8	2,6	37,0	6,4	17,3	

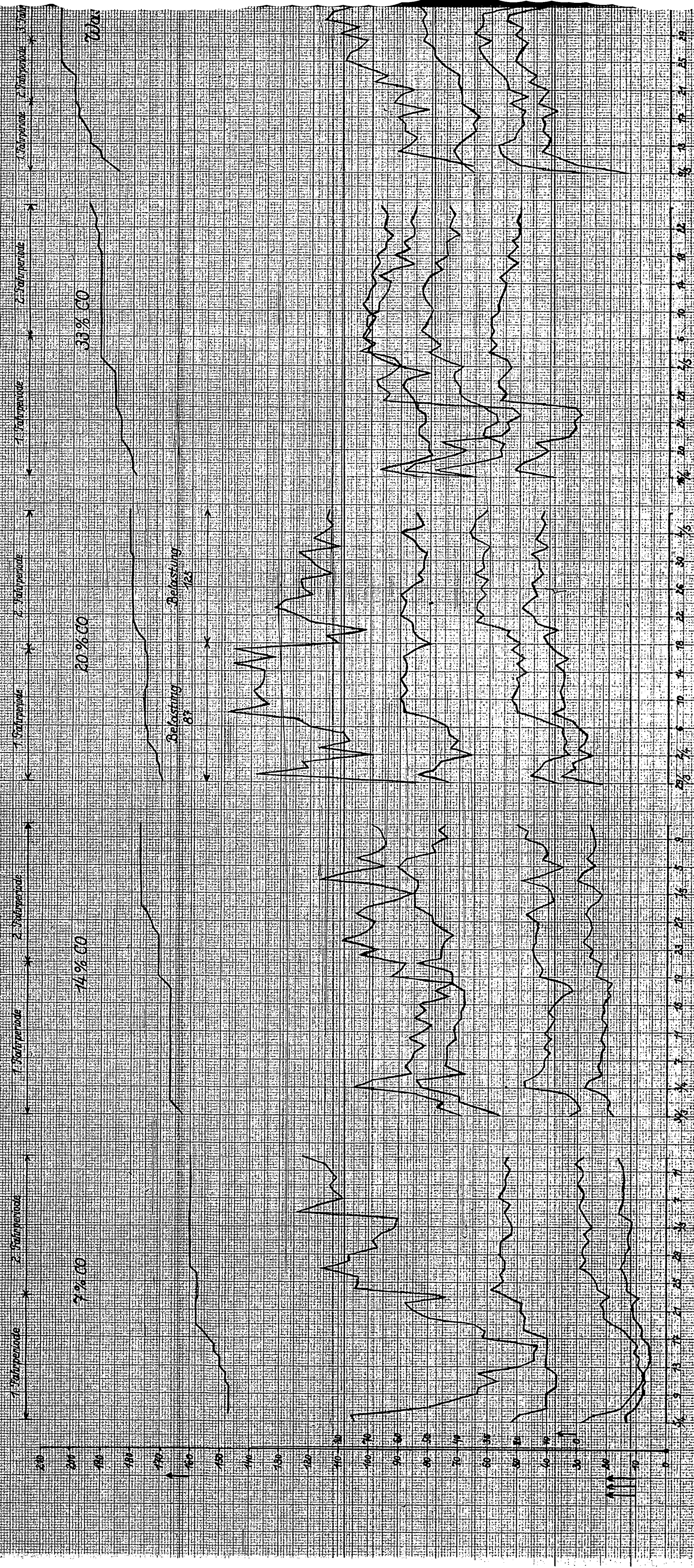


Dersuche zur Feststellung von:

# Einfluss des Synthesegases ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verhältnis) auf die $\text{NiO}$ -Synthese drucklos

Dersuche durchgeführt in kleinen Festen-Schmelze (Nr. 1+5+8) und Dampfzesselgebläse, Eisen-Schmelze (25+75% Nickel-Platin)

Montat. R.C. 160 cm<sup>2</sup> Belastung: 1-125



Ofen 8      Ofen 5      Ofen 15      Ofen 1      Ofen 7

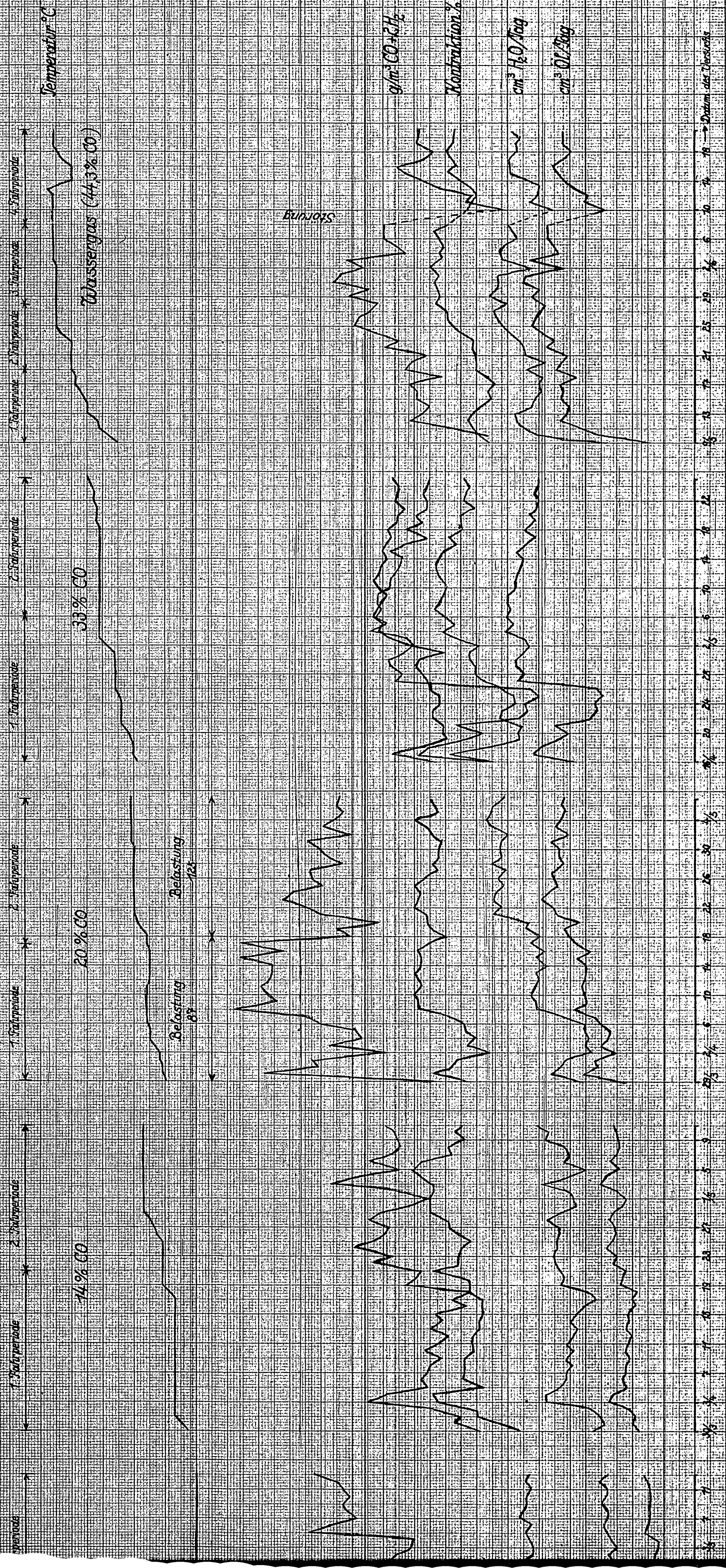


24324

### Versuche zur Feststellung von: Synthesegasen (CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis) auf die H<sub>2</sub>O-Synthese drucklos

in einem Stufen-Schmelzofen (No 11.514) und Dampf-Kesselanlagen. Eisen-Schmelzofen (No 11.5) - 15% Harzöl-Beleuchtung

Wahl: RCH 160 am<sup>3</sup> Belastung: 1.125





Einfluß des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf:

1a) Olefingehalt der einzelnen Fraktionen der Flüssigprimärprodukte.

(Synthesegas: Ofen 8 = 7% CO, Ofen 5 = 14% CO, Ofen 15 = 20% CO, Ofen 1 = 33% CO, Ofen 15 = Wassergas)

Ofen	Laufzeit	Kon- takt	Tempera- tur, °C	Be- lastung	% O l e f i n e											
					350	500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
8	4.4.-23.4.	RCH	147-158	1:125	28,7	27,9	29,2	24,4	16,3	12,4	8,4	6,2	4,2	2,8	2,2	2,0
	23.4.-13.5.	RCH	158-160	1:125	3,6	3,6	4,5	4,4	4,5	2,9	2,1	1,7	1,2	1,3	1,1	1,2
5	29.3.-21.4.	RCH	161-171	1:125	23,2	16,3	13,5	11,6	9,0	7,8	5,2	2,8	2,1	2,0	1,8	—
	21.4.-11.5.	RCH	171-177	1:125	6,3	6,0	7,1	6,0	4,5	2,9	2,6	2,8	1,8	1,3	1,1	3,2
15	28.3.-17.4.	RCH	163-176	1:87	19,9	18,7	17,9	14,8	12,0	8,9	7,9	5,3	4,2	3,3	2,9	3,2
	17.4.-7.5.	RCH	176-181	1:125	13,2	10,9	11,2	9,6	5,6	3,8	3,1	2,8	3,0	2,6	1,5	1,6
1	15.4.-6.5.	RCH	170-191	1:125	46,4	41,3	40,0	36,8	29,3	24,0	19,3	12,9	9,5	7,2	5,9	4,7
	6.5.-25.6.	RCH	191-195	1:125	48,0	42,4	43,3	38,8	31,0	26,8	20,9	16,2	10,7	7,2	6,6	5,1
15	9.5.-19.5.	RCH	185-200	1:125	75,2	69,2	73,3	65,6	60,2	51,6	42,4	34,7	27,3	18,9	16,2	12,7
	19.5.-20.5.	RCH	200-205	1:125	56,3	55,8	58,4	55,2	48,2	35,4	28,3	25,2	20,1	10,1	11,7	11,1
	28.5.-7.6.	RCH	205-206	1:125	57,4	56,4	59,9	54,4	49,9	45,0	37,7	28,0	20,1	17,0	11,7	—
	7.6.-21.6.	RCH	206	1:125	59,6	58,2	62,8	57,6	53,2	48,3	41,9	35,6	24,9	18,3	14,7	11,9

Einfluß des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Be- lastung	Sy-Gas	Datum der Olefin- bestimmung	Olefine in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
8	RCH	1:125	7% CO	9. Mai 1939	4,8
				14. Mai 1939	5,2
				17. Mai 1939	15,6
				24. Mai 1939	11,7
5	RCH	1:125	14% CO	21. April 1939	9,9
				1. Mai 1939	11,9
				6. Mai 1939	1,8
				12. Mai 1939	3,3
15	RCH	1:125	20% CO	7. April 1939	4,4
				17. April 1939	10,9
				28. April 1939	13,2
				7. Mai 1939	9,8
1	RCH	1:125	33% CO	1. Mai 1939	36,2
				11. Mai 1939	50,4
				21. Mai 1939	45,9
				27. Mai 1939	47,9
15	RCH	1:125	Wasser- gas	19. Mai 1939	67,9
				24. Mai 1939	65,2
				29. Mai 1939	62,0
				18. Juni 1939	65,6

Einfluß des CO-H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf:

2) Zusammensetzung der Flüssigprimärprodukte und g. flüssig pro 100 cem Kontakt und Tage  
 (Synthesegas: Ofen 8 = 7% CO, Ofen 5 = 14% CO, Ofen 15 = 20% CO, Ofen 1 = 33% CO, Ofen 15 = Wassergas)

Ofen	Laufzeit 1939	Kontakt	Temperatur °C	Beleistung	% Anteil vom flüssigen Primärprodukt				Destillations-rückstand verlust Kontakt u. Tag	Destillations-rückstand pro 100 cem d/20	Primärprodukt		
					-100° gasol-haltig	-100° gasol-frei	100-150-200	150-200-320					
8	4.4.-23.4.	RCH	147-158	1:125	11,1	—	10,9	15,2	46,0	14,9	1,9	4,0	0,736
	23.4.-13.5.	RCH	158-160	1:125	19,9	—	17,5	20,4	31,8	7,7	2,7	6,3	0,720
5	29.3.-21.4.	RCH	161-171	1:125	16,4	—	18,1	17,0	34,8	8,5	5,2	9,7	0,725
	21.4.-11.5.	RCH	171-177	1:125	28,2	—	19,4	16,0	22,3	8,3	5,8	11,6	0,708
15	28.3.-17.4.	RCH	163-176	1: 87	25,2	—	15,5	14,5	29,5	10,8	—	14,5	0,716
	17.4.- 7.5.	RCH	176-181	1:125	31,6	—	19,1	15,5	20,4	10,6	2,8	12,4	0,704
1	15.4.- 6.5.	RCH	170-191	1:125	26,3	—	19,2	14,6	28,9	9,4	1,5	21,2	0,717
	6.5.-25.6.	RCH	191-195	1:125	30,4	28,4	19,3	12,8	22,9	7,9	6,6	24,4	0,705
15	9.5.-19.5.	RCH	185-200	1:125	16,0	—	14,9	12,6	34,9	18,4	3,8	19,5	0,740
	19.5.-28.5.	RCH	200-205	1:125	27,4	24,1	16,4	11,9	26,1	11,4	6,8	19,5	0,718
	28.5.- 7.6.	RCH	205-206	1:125	—	27,2	19,6	15,2	18,5	11,9	4,5	19,5	0,712
	7.6.-21.6.	RCH	206	1:125	28,3	23,4	16,0	15,9	22,0	10,2	6,8	18,4	0,705

## Zusammensetzung der Ofenendgase.

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz	CO zu CH <sub>4</sub>	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO	H <sub>2</sub>	KW	Zn			
			%	%	%	%	%	%	
8	5.4.	155	0,2	93,0	4,0		98,3	34,0	34,7
	6.4.	150	0,0	93,8	3,8		100,0	48,0	48,0
7 % CO	7.4.	147	2,2	93,0	2,6	0,4	72,9	32,0	44,4
	8.4.	147	2,8	92,0	2,6		63,1	34,3	56,2
	10.4.	147	5,0	90,8	2,0	0,2	35,7	24,4	68,4
	13.4.	150	4,4	91,0	2,4	0,4	39,0	30,5	76,3
	15.4.	152	4,8	90,4	2,4	0,2	36,6	30,3	82,8
	18.4.	154	3,2	91,8	2,6		58,3	33,9	58,2
	19.4.	156	3,0	91,4	2,0	0,8	61,8	20,4	33,0
	20.4.	158	1,8	92,6	2,6	0,4	77,2	30,5	42,3
	23.4.	158	1,2	93,0	3,0	0,6	84,5	34,7	41,1
	26.4.	158	1,2	92,4	3,4	0,6	85,4	37,6	44,0
	27.4.	160	0,0	91,2	5,4	0,6	100,0	59,0	59,0
	30.4.	160	0,0	91,6	5,8	1,0	100,0	60,7	60,7
	4.5.	160	0,0	92,4	2,0		100,0	24,0	24,0
	11.5.	160	0,0	90,8	3,6	0,4	100,0	40,3	40,3
14.5.	160	0,0	92,6	4,8	0,2	100,0	56,4	56,4	
5 14 % CO	21.3.	163	2,0		1,8	1,0	91,3	5,7	6,2
	1.4.	165	0,0		4,8		100,0	18,1	18,1
	2.4.	167	2,6		3,6	0,8	90,0	12,3	13,7
	3.4.	167	0,2	88,4	5,2	1,8	99,3	15,5	15,6
	8.4.	167	0,2	83,6	6,8	0,6	99,2	25,5	25,7
	10.4.	167	5,0	84,6	4,0	2,4	77,1	12,5	16,1
	11.4.	167	3,8	84,7	4,9	3,6	82,4	14,3	17,4
	13.4.	167	0,0	87,0	6,8		98,0	33,1	33,8
	17.4.	167	5,4	83,8	4,6	2,0	72,2	18,5	25,6
	19.4.	169	0,0	86,6	5,6		94,3	22,8	24,2
	21.4.	171	0,0	84,6	7,4	1,8	100,0	27,3	27,3
	23.4.	171	0,2	84,6	7,8	1,8	99,2	27,6	27,8
	26.4.	172	4,8	83,6	4,0	1,4	77,8	17,1	22,0
	27.4.	174	5,4	84,0	4,0	1,4	77,2	15,6	26,2
30.4.	177	0,0	80,9	11,6	2,2	100,0	44,3	44,3	
6.5.	177	5,6	76,6	6,6	0,6	76,3	26,8	35,1	
10.5.	177	0,0	83,2	9,8	1,2	100,0	39,5	39,5	
12.5.	177	0,0	82,4	10,0	2,2	100,0	38,1	38,1	
15 20 % CO	29.3.	166	12,9		1,2	0,4	52,0	3,3	6,3
	30.3.	170	9,3		1,8		68,9	5,2	7,5
	31.3.	171	3,3		3,8	0,8	91,6	7,3	8,0
	1.4.	171	7,4		2,8	0,6	77,6	5,7	7,3
	2.4.	172	9,8		2,6	0,6	61,4	7,7	12,5
	3.4.	173	15,5	76,8	2,2	0,8	50,0	5,8	11,4
	4.4.	176	12,8	78,2	3,8	1,4	64,9	8,5	13,1
	6.4.	177	8,8	79,6	5,0	2,0	74,9	11,8	15,9
	9.4.	177	0,0	75,3	15,0	2,2	100,0	29,3	29,3
	10.4.	177	0,2	75,9	14,5	3,2	99,6	25,6	25,7
	12.4.	176	0,2	74,7	16,7	3,3	99,6	31,5	31,7

Zusammensetzung der Ofenendgase:

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz	CO zu CH <sub>4</sub>	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>	
			CO	H <sub>2</sub>	KW	Zn				
			%	%	%	%	%	%		
15	14.4.	176	0,8	76,9	13,5	4,0	88,1	27,6	31,4	
	17.4.	176	9,4	79,2	5,4	0,2	79,9	12,5	15,7	
20 % CO	18.4.	177	9,4	79,2	5,6	0,4	75,2	14,2	18,9	
	19.4.	178	8,9	77,0	7,7		76,5	20,3	26,6	
	21.4.	179	7,2	75,5	10,4	2,2	82,4	22,8	27,7	
	23.4.	180	1,8	77,8	11,7		96,4	20,4	21,2	
	26.4.	180	1,4	75,2	14,2	3,0	97,2	25,3	26,0	
	28.4.	180	1,4	77,0	12,8	1,0	96,9	27,3	28,0	
	30.5.	180	2,2	77,3	12,3	3,2	95,2	23,1	24,3	
	4.5.	181	1,8	78,4	12,0	2,8	96,2	22,6	23,5	
1	17.4.	179	32,5	48,5	4,8	1,0	72,9	5,6	5,0	
	21.4.	182	35,6	51,2	4,4	1,8	40,3	5,9	14,6	
	33 % CO	23.4.	184	35,0	50,4	6,4	2,6	47,6	7,7	16,1
		6.5.	192	25,5	35,0	19,2	4,0	79,1	14,1	17,8
		11.5.	192	31,3	38,1	13,0		74,1	10,7	14,4
		14.5.	192	30,0	37,4	14,4	8,8	69,4	10,2	14,7
		23.5.	193	29,5	39,9	14,0	7,0	70,1	10,6	15,1
		23.5.	193	35,6	44,6	8,6	3,8	52,3	8,6	16,4
		25.5.	195	34,4	40,0	11,2	5,2	62,4	9,3	14,9
	26.5.	195	30,3	42,1	9,8	1,2	67,2	9,0	13,4	
15 44,5% CO	10.5.	185	46,0	39,2	1,4	0,6	34,0	1,6	4,7	
	11.5.	189	52,8	38,2	1,0	0,8	27,0	1,7	6,3	
	13.5.	193	52,3	36,5	2,6	1,4	29,8	2,5	8,4	
	14.5.	195	55,0	33,2	3,0	1,6	32,8	2,7	8,2	
	17.5.	198	48,2	38,6	3,0	0,6	32,3	3,8	11,7	
	19.5.	200	50,6	34,2	3,6	0,4	36,0	4,3	11,9	
	22.5.	200	49,8	35,0	4,4	3,6	35,4	3,4	9,6	
	24.5.	202	50,3	32,5	4,2	1,2	37,7	4,5	11,9	
	27.5.	205	53,7	25,2	7,2	2,6	38,5	0,7	17,4	
	30.5.	205	54,8	24,2	6,9	2,4	41,0	0,1	14,9	
	2.6.	205	55,0	24,8	7,4	3,2	46,7	5,6	12,0	
	4.6.	206	49,3	23,9	9,5	3,0	48,1	8,5	17,7	
	5.6.	206	51,0	24,0	9,0	5,0	49,7	6,4	12,9	
	11.6.	206	49,2	32,4	6,4	3,2	33,3	6,5	19,5	
	15.6.	204	52,0	29,4	5,6	2,4	42,5	4,9	11,5	
17.6.	205	49,6	29,9	6,8	3,0	44,8	5,9	13,2		
20.6.	206	50,6	30,0	5,7	0,8	47,0	5,6	11,9		
25.6.	180	42,7	46,1	2,0	2,4	22,2	1,4	6,3		



# Einfluss der Inerten ( $N_2 + CO_2$ ) im Synthesegas auf die $H_2O$ Synthese-drucklos

Versuche zur Feststellung von

Wasserdampf-durchlässigkeit in kleinen Druck-Abständen

Normaldruck  $10^5 \text{ Pa}$  Belastung  $1 \text{ At}$

Synthesegas:  $2/3 N_2 + 1/3 \text{ Methanol-Dampf}$

$2/3 N_2 + 1/3 \text{ Methanol-Dampf}$

$2/3 CO_2 + 1/3 \text{ Methanol-Dampf}$

1. Teilintervall

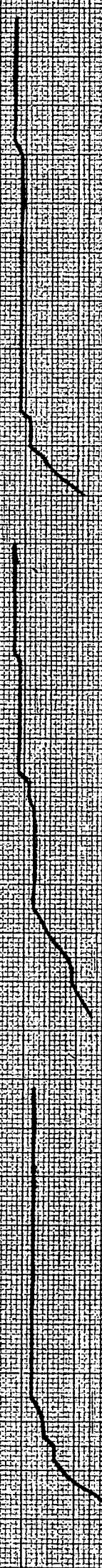
1. Teilintervall

1. Teilintervall

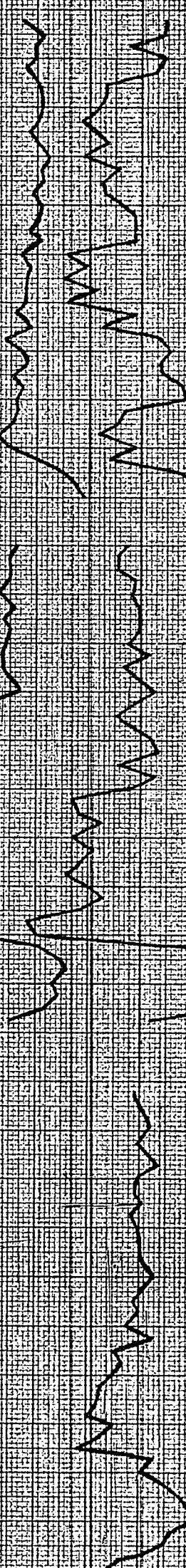
1. Teilintervall

1. Teilintervall

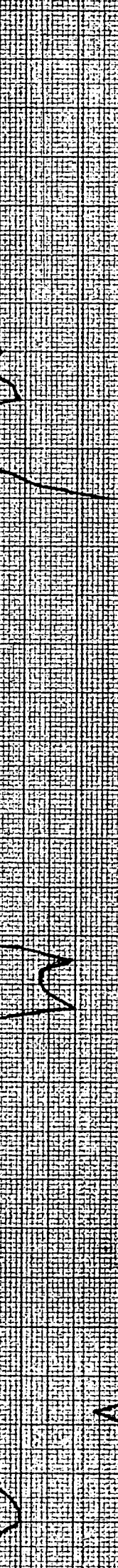
Temperatur °C



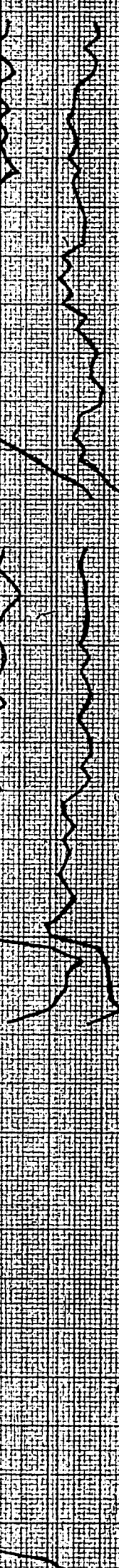
Konzentration %



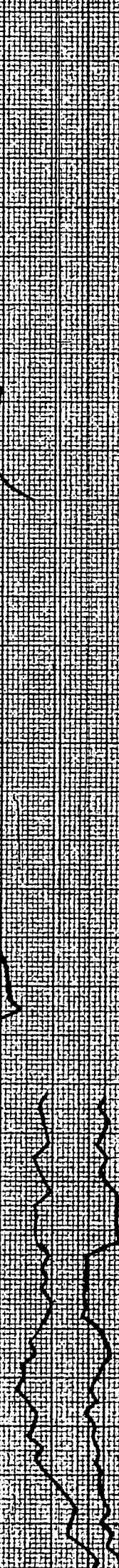
$\text{g/m}^3 \text{ CO}_2 \text{ H}_2\text{O}$



$\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O/Tag}$



$\text{cm}^3 \text{ O}_2 \text{ /Tag}$



Stadium des Versuchs



Ofen 3

Ofen 2

Ofen 1



Einfluß von Stickstoff und Kohlensäure im Synthesegas auf:

1a) Clefingehalt der einzelnen Fraktionen der Flüssigprimärprodukte.

(Synthesegas: Ofen 3 =  $\frac{2}{3}$  N<sub>2</sub>,  $\frac{1}{3}$  Methanolfrischgas; Ofen 2 =  $\frac{1}{3}$  N<sub>2</sub>,  $\frac{2}{3}$  Methanolfrischgas;  
Ofen 7 =  $\frac{1}{3}$  CO<sub>2</sub>,  $\frac{2}{3}$  Methanolfrischgas).

Ofen	Laufzeit	Kon-tempera- tur, °C	Be- lastung	% Olefine											
				35°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
3	24.4.-15.5.	RCH 150-178	1:125	49,7	47,9	47,7	40,0	32,7	29,6	19,9	14,6	10,1	6,5	5,1	4,7
	15.5.-3.6.	RCH 178	1:125	50,2	44,8	43,4	36,8	30,9	23,9	17,8	13,4				
2	10.4.-9.5.	RCH 165-179	1:125	34,5	29,2	26,4	24,1	21,0	12,6	12,9	8,9	7,2	5,5	4,0	
	9.5.-29.5.	RCH 179-182	1:125	46,4	41,2	43,3	36,8	29,2	21,0	14,7	9,5	7,1	5,2	4,4	4,7
7	24.4.-15.5.	RCH 160-181	1:125	45,3	40,0	41,9	27,2	25,0	21,0	16,7	11,2	7,1	4,6	4,0	5,5
	15.5.-3.6.	RCH 181-182	1:125	42,6	40,0	41,1	32,0	25,8	19,6	14,7	10,1	7,7	6,5	5,9	4,0

24332

Einfluß von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> im Synthesegas auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Be- lastung	Sy-Gas	Datum der Olefin- bestimmung	Olefine in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
3	RCH	1:125	2/5 N <sub>2</sub>	5. Mai 1939	41,6
			1/3 Metha- nolfrisch- gas	31. Mai 1939	49,0
				4. Juni 1939	48,0
2	RCH	1:125	1/3 N <sub>2</sub> , 2/3 Methanol- frischgas	30. April 1939	41,3
				5. Mai 1939	30,1
				15. Mai 1939	46,2
				20. Mai 1939	39,7
				25. Mai 1939	43,9
				30. Mai 1939	47,3
7	RCH	1:125	1/3 CO <sub>2</sub>	6. Mai 1939	36,4
				10. Mai 1939	30,3
			2/3 Metha- nolfrisch- gas	20. Mai 1939	49,7
				30. Mai 1939	50,0
				4. Juni 1939	38,9

Einfluß von Stickstoff und Kohlensäure im Synthesegas auf:

2) Zusammensetzung der flüssigen Primärprodukte und 5 flüssig pro 100 ccm Kontakt und Tag.  
 (Synthesegas: Ofen 2 =  $\frac{2}{3}$  N<sub>2</sub>,  $\frac{1}{3}$  Methanolfrischgas; Ofen 2 =  $\frac{1}{3}$  H<sub>2</sub>,  $\frac{2}{3}$  Methanolfrischgas;  
 Ofen 7 =  $\frac{1}{3}$  CO<sub>2</sub>,  $\frac{2}{3}$  Methanolfrischgas)

Ofen	Laufzeit 1939	Kon- takt	Tempera- tur °C	Be- lastung	% Anteil von flüssig -100° gasol- haltig	Primärprodukt	Primärprodukt	Primärprodukt		
						100-150-200- 150° 200° 320°	Destil- lations- rückstand	Destil- lations- rückstand		
3	24.4.-15.5.	RCH	150-178	1:125	19,4	16,4 14,1 28,9	15,6	5,6	4,6	0,724
	15.5.-3.6.	RCH	178	1:125	43,1	19,6 14,8 15,1	6,6	2,8	4,7	0,716
2	18.4.-9.5.	RCH	165-179	1:125	28,1	20,3 11,6 29,7	7,8	2,0	14,5	0,712
	9.5.-29.5.	RCH	179-182	1:125	36,0	32,6 20,2 10,4 20,4	5,0	8,1	15,0	0,703
7	24.4.-15.5.	RCH	160-181	1:125	30,3	17,0 15,4 24,4	7,4	5,6	15,0	0,712
	15.5.-3.6.	RCH	181-182	1:125	26,6	23,1 15,3 15,4 24,8	7,7	12,2	15,4	0,711

Plate V 3

24333

## Zusammensetzung der Ofengase.

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofengas				CO-Um- satz	CO zu CH <sub>4</sub>	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO	H <sub>2</sub>	KW	Zn			
			%	%	%	%	%	%	
3	25.4.	150	3,6	12,6	0,0		69,6	0,0	0,0
	26.4.	155	5,2	19,5	0,7	0,6	63,9	2,8	4,4
	27.4.	159	6,1	17,6	0,2		41,0	1,9	4,6
	28.4.	162	5,2	16,3			48,9		
	30.4.	164	5,4	16,5	0,4		44,8	3,1	7,9
	2.5.	170	4,0	14,3	0,4	0,6	60,6	0,0	0,0
	3.5.	172	3,1	13,4	0,8	0,8	70,3	3,8	5,4
	5.5.	174	2,8	14,7	2,4		79,7	17,4	21,8
	6.5.	176	2,6	11,1	2,4	0,6	75,5	19,7	26,1
	12.5.	178	3,2	9,1	2,4	1,4	74,7	13,4	17,9
	13.5.	178	2,5	8,9	1,6	0,8	77,1	10,5	13,6
	14.5.	178	3,6	11,2	2,2		65,7	21,0	32,0
	23.5.	178	3,6	9,1	2,2	2,0	65,4	11,5	17,6
	26.5.	178	3,6	10,2	1,6	0,4	67,5	12,7	18,9
	27.5.	178	3,6	10,7	1,6	0,8	65,0	11,7	18,0
	30.5.	178	3,6	11,2	2,0	1,6	65,4	14,3	21,9
	1.6.	178	3,0	11,8	1,4	1,0	69,9	9,0	12,9
	3.6.	178	4,0	13,4	1,6	1,0	62,2	10,4	16,8
	4.6.	178	2,8	11,8	1,6	1,6	73,5	7,6	10,3
	20.4.	165	8,1	27,9	0,2	0,8	71,0	0,0	0,0
	23.4.	170	10,8	32,5	0,8	0,4	51,1	2,2	3,6
	26.4.	171	12,4	34,2	1,4		46,8	6,0	12,8
	27.4.	176	5,7	20,9	3,4	1,0	81,6	9,3	11,4
	30.4.	178	1,8	21,6	4,7	0,8	94,4	12,4	13,1
	5.5.	179	2,6	12,6	5,2	2,8	91,9	15,2	16,5
	11.5.	181	4,7	20,3	5,3	2,4	85,1	13,0	15,5
	12.5.	181	5,7	22,5	5,3	3,0	81,1	12,6	15,5
	14.5.	181	5,6	22,2	5,4	3,4	80,6	12,5	15,5
	23.5.	182	6,2	21,0	6,2	4,0	79,8	13,7	17,2
	26.5.	182	9,0	24,1	4,0	2,0	68,5	10,5	15,3
	27.5.	182	7,6	24,1	4,4	1,8	73,3	12,2	16,7
	30.5.	182	6,6	26,5	5,2	2,0	76,3	15,1	19,0
	26.4.	173	12,0	33,8	1,0		47,3	4,1	8,7
	5.5.	181	2,8	25,9	6,4	1,8	91,3	17,2	19,8
	5.5.	181	6,2	27,1	5,2	1,8	79,3	14,3	18,1
	9.5.	181	5,6	23,8	6,4	3,2	82,3	15,2	18,5
	10.5.	181	6,6	23,3	5,6		80,5	16,5	20,5
	14.5.	181	7,0	27,5	5,4	1,2	76,3	16,3	21,4
	30.5.	182	8,2	28,3	5,4	2,4	69,8	15,5	22,2
	31.5.	182	7,2	31,3	3,8	1,0	73,0	12,4	17,0
	1.6.	182	8,5	32,5	7,3	1,0	72,5	22,0	33,0
	3.6.	182	6,8	27,0	5,2	1,8	76,0	15,2	20,0
	4.6.	182	9,2	30,2	3,4	2,8	70,7	6,4	9,1



Synthesegas-Erzeugungsgas-Methanolfabrik

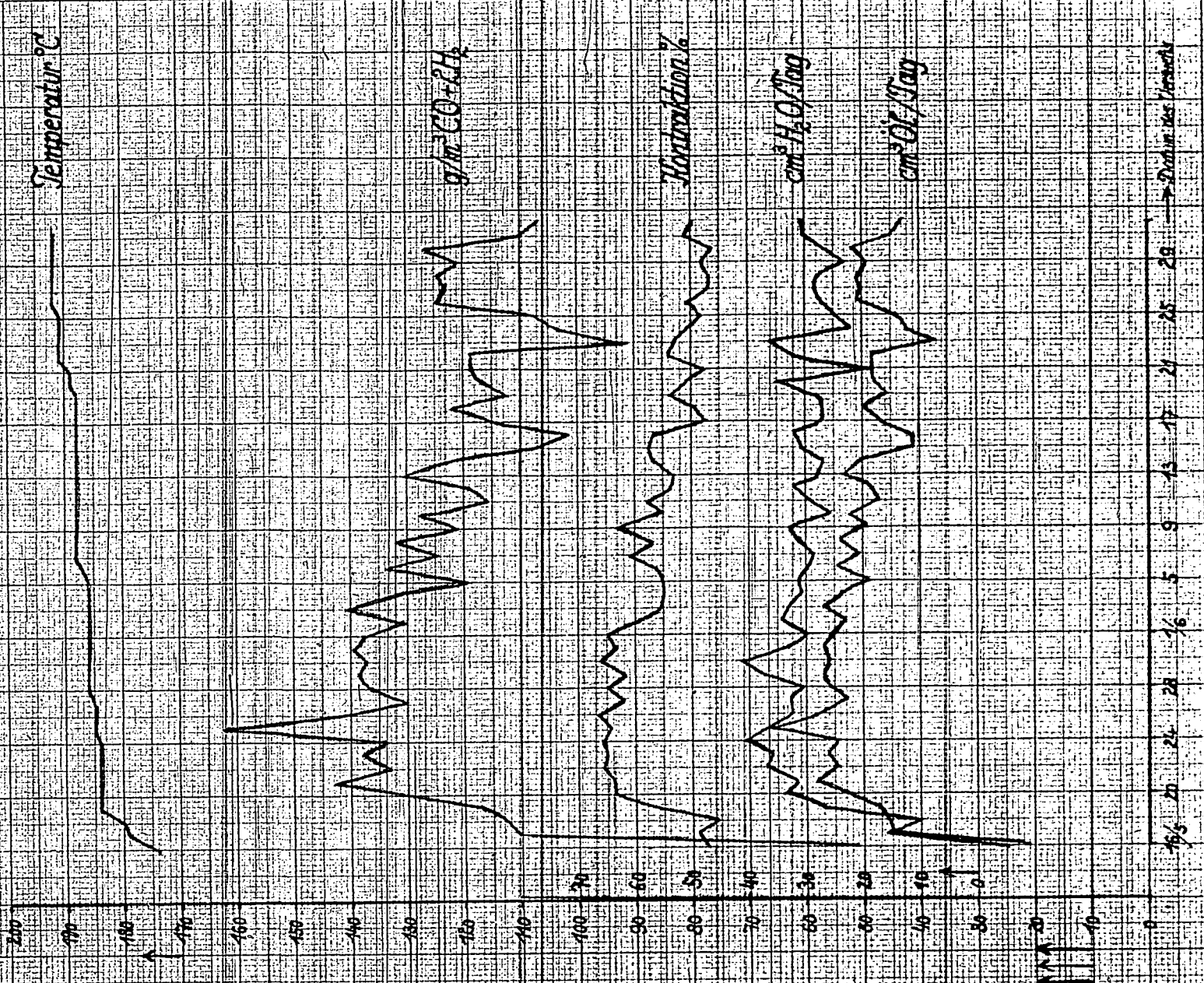
Zusammensetzung

CO	5,0%
CO <sub>2</sub>	22,8%
H <sub>2</sub>	19,1%
N <sub>2</sub>	12,0%
N <sub>2</sub>	1,1%

Ursprünglich in einem Festgaslabor (100% Kontakt: 200°C)

Kontakt: RCh 160 cm Belastung 1-125 drucklos

1. Fahrperiode  
2. Fahrperiode

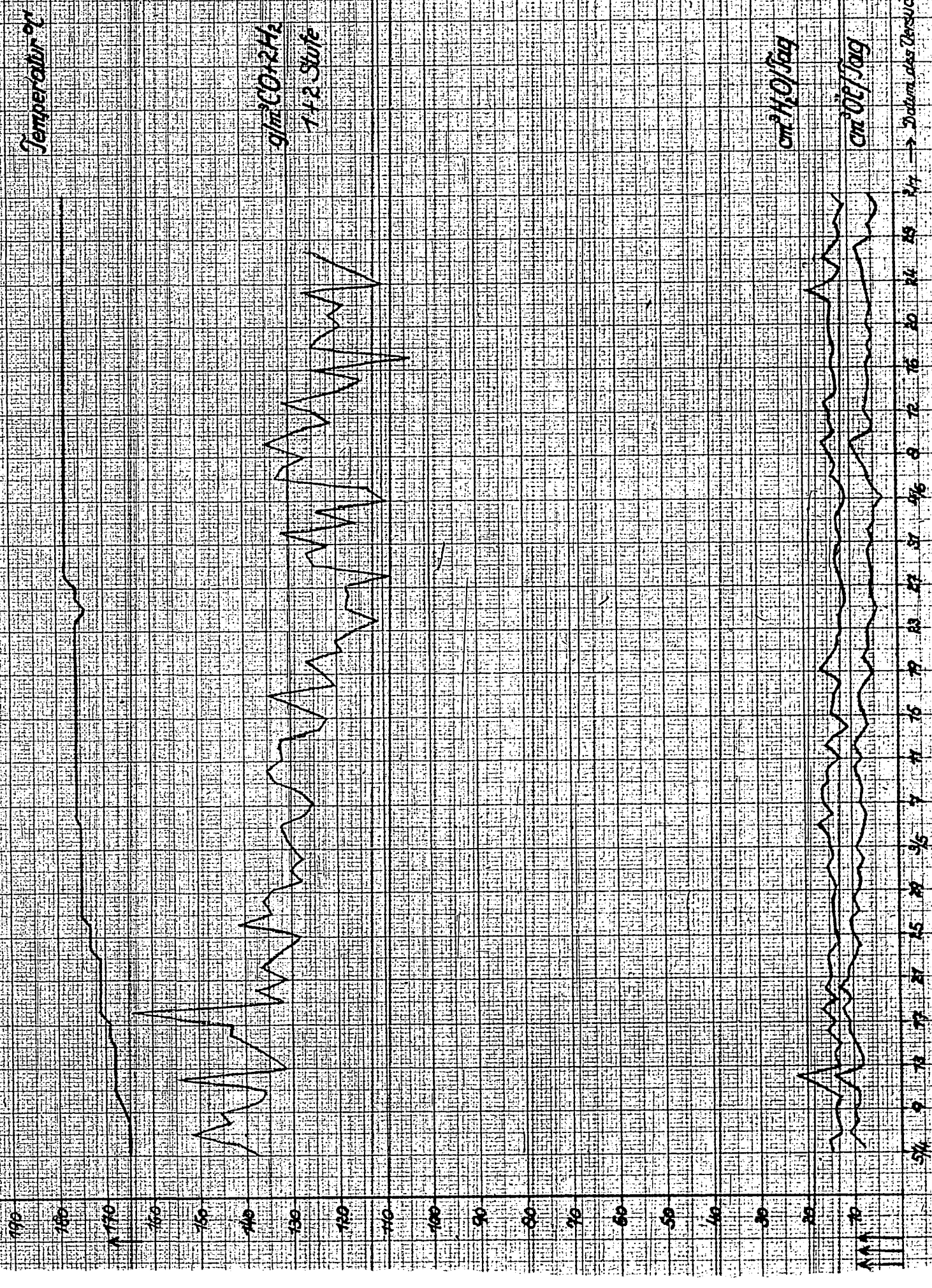


Restgas von Ofen 17 (Blatt II) in einer 2. Stufe umgesetzt

(Fischerlaborofen)

Kontakt: RCh 40 cm

1. Fahrperiode  
2. Fahrperiode  
3. Fahrperiode  
4. Fahrperiode



Ofen 17 a

Ofen 14



27.11.1957

1a) Olefingehalt der einzelnen Fraktionen der Flüssigprimärprodukte

Synthesegas: Ofen 17a = Endgas aus Ofen 17, Ofen 16 a = Endgas Ofen 16 vom 2.5.-11.6.1959 nicht durch A-Kohle geschickt, Ofen 14 = Entspannungsgas

Ofen	Laufzeit	Kon. Temp. Ber.	Sakt. tur. C	lastung	35%	50%	75%	100%	125%	150%	175%	200%	225%	250%	275%	300%
17a	5.4.-4.5.	RCH	165-175	24,3	21,8	21,7	17,6	13,3	7,2	5,2	2,8	2,4	2,3	2,2	2,2	4,8
	4.5.-26.5.	RCH	175-176	26,5	25,4	28,4	20,8	16,3	13,9	10,5	7,8	5,3				5,9
	26.5.-14.6.	RCH	176-178						nicht aufgearbeitet							
	14.6.-2.7.	RCH	178	20,4	20,7	22,1	18,8	15,5	11,0	8,4	5,6	4,2	3,9	5,1		
16a	3.4.-2.5.	RCH	170-178	34,2	33,9	32,5	26,4	26,6	15,3	8,6	6,7	3,6	3,3	2,9	3,2	
	2.5.-26.5.	RCH	178-180	26,5	23,0	24,7	20,9	16,3	13,4	7,9	5,6	4,2	3,3	2,9		
	26.5.-11.6.	RCH	160-168						nicht aufgearbeitet							
14	15.5.-13.6.	RCH	170-168	1:125	29,8	30,3	32,1	26,4	20,6	15,3	11,5	6,7	5,3	3,9	3,7	2,4
	13.6.-28.6.	RCH	189-192	1:125	33,1	33,3	36,6	30,8	26,2	21,0	15,2	9,5	6,5	5,9	4,4	4,0

Ofenendgasse

1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Belastung	Datum der Olefinbest.	Olefin in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
17a	RCH		25.4.1939	20,0
	RCH		10.5.1939	8,2
	RCH		14.5.1939	11,2
	RCH		3.6.1939	11,1
	RCH		8.6.1939	14,9
	RCH		13.6.1939	9,3
16a	RCH		3.5.1939	29,5
	RCH		13.5.1939	23,1
	RCH		2.6.1939	18,3
14	RCH	1:125	20.5.1939	42,6
	RCH	1:125	25.5.1939	46,3
	RCH	1:125	30.5.1939	51,7
	RCH	1:125	9.6.1939	41,6



Ofenendgas

2) Zusammensetzung der flüssigprimärprodukte und Gasflüssig pro 100 ccm Kontakt und Tag.

Synthesegas: Ofen 17a = Endgas aus Ofen 17, Ofen 16a = Endgas aus Ofen 16 vom 2.5.11.-6.1939 nicht durch A-Kohle geschickt, Ofen 14 = Entspannungs-<sup>Kontaktverlust</sup>

Ofen	Laufzeit 1939	Kontakt	Temperatur °C	Belastung	% Anteil vom flüssigen Primärprodukt				Primärprodukt		
					-100° gasol-gasol- haltig frei	100-150-200	Destill- fraktion- rückstand	Destill- fraktion- verlust		g flüssig pro 100 ccm Kontakt u. Tag	
17a	3.4.-4.5.	RCH	165-175	26,9	23,3	22,7	17,1	5,7	4,3	0,700	
	4.5.-5.	RCH	175-176	33,1	27,9	21,0	15,2	18,5	9,3	2,9	0,695
	5.5.-11.6.	RCH	176-178	29,1	27,5	20,0	14,5	21,5	5,8	9,3	0,704
	11.6.-2.7.	RCH	176	25,5	24,8	24,6	19,3	21,0	9,6	5,7	0,707
16a	3.4.-2.5.	RCH	170-178	29,7	18,9	13,7	28,2	6,1	5,4	0,697	
	2.5.-26.5.	RCH	178-180	33,7	29,8	22,5	13,4	15,1	7,2	8,1	0,687
	26.5.-11.6.	RCH	180-182	37,5	31,0	24,5	12,7	12,8	6,8	5,7	0,712
14	15.5.-17.6.	RCH	170-188	1:125	20,8	25,6	18,8	15,1	24,3	19,7	20,9
	17.6.-20.6.	RCH	188-192	1:125	23,0	29,6	18,5	12,9	17,9	7,2	20,9

## Zusammensetzung der Ofenendgase

Blatt I c

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil am Ofenendgas				CO-Um- satz %	CO zu CH <sub>4</sub> %	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO %	H <sub>2</sub> %	KW %	Zn %			
17a	5.4	165	2,6	47,5	30,1	1,4			
	6.4	165	0,0	50,1	28,4	3,4			
	9.4	171	3,6	55,5	25,1	5,5			
	12.4	168	0,0	50,8	32,2	8,7			
	13.4	168	0,0	53,3	30,5	7,6			
	17.4	169	0,6	50,1	30,3	7,4			
	18.4	169	6,8	58,2	20,0	6,6			
	21.4	171	5,0	53,8	24,4	6,4			
	24.4	171	12,6	57,0	16,6	5,6			
	29.4	175	0,0	58,6	24,3	0,6			
	3.5	175	0,0	48,3	33,8	7,0			
	5.5	175	1,6	57,0	24,4	3,8			
	20.5	176	0,9	37,2	44,5	5,8			
	24.5	176	10,2	58,4	18,2	4,2			
	31.5	178	1,4	53,8	27,0	2,6			
	4.6	178	0,4	50,8	27,2	5,8			
	12.6	178	0,6	53,7	28,7	7,0			
	14.6	178	5,2	57,6	21,2	3,8			
	19.6	178	6,0	58,8	21,6	0,0			
	25.6	178	1,2	50,4	32,2	11,4			
	26.6	178	0,6	50,4	34,9	2,3			
16a	3.4	170	0,6	37,4	33,9	5,2			
	4.4	165	0,0	42,9	34,5	2,2			
	5.4	165	10,0	40,1	30,9	3,0			
	6.4	166	7,4	53,0	19,9	5,8			
	8.4	169	11,5	59,0	16,9	4,2			
	11.4	173	0,6	52,0	32,9	5,4			
	13.4	173	0,8	56,9	26,1	5,0			
	15.4	173	7,9	57,0	19,3	6,6			
	18.4	173	12,8	64,3	11,9	6,3			
	24.4	176	19,8	62,4	9,4	3,6			
	29.4	178	6,4	59,4	21,4	3,4			
	3.5	178	0,8	53,0	27,8	2,6			
	5.5	178	4,0	53,7	20,4	8,0			
	14.5	180	0,0	40,6	38,8	2,8			
	19.5	180	4,8	50,7	23,9	5,8			
	4.6	180	13,9	61,7	12,4	4,6			
	12.6	180	13,2	65,2	11,8	1,2			
14	16.5	173	16,1	55,1	9,9	2,8	57,3	22,3	39,1
	17.5	177	14,3	53,1	12,4	3,6	66,1	25,2	37,0
	19.5	180	18,7	48,7	12,0	3,6	54,2	25,0	46,2
	22.5	184	12,6	44,0	18,4	7,0	79,4	24,4	30,7
	24.5	184	7,0	45,7	19,3	8,6	87,1	27,9	32,1
	26.5	185	11,2	42,8	21,2	7,0	81,7	28,9	35,4
	30.5	187	5,0	50,6	21,2	0,0	92,9	30,3	32,6
	2.6	187	12,6	44,6	16,2	5,4	78,4	23,1	22,5
	4.6	187	11,4	48,2	15,2	0,8	74,4	33,3	44,8
	5.6	187	11,6	48,2	15,2	2,0	77,3	27,0	34,9
	20.6	190	10,1	51,4	13,3	0,2	72,7	25,6	35,2
	25.6	191	15,6	49,5	12,8	11,0	59,3	17,9	30,3
	26.6	192	14,4	49,2	16,6	8,8	70,6	24,9	35,3

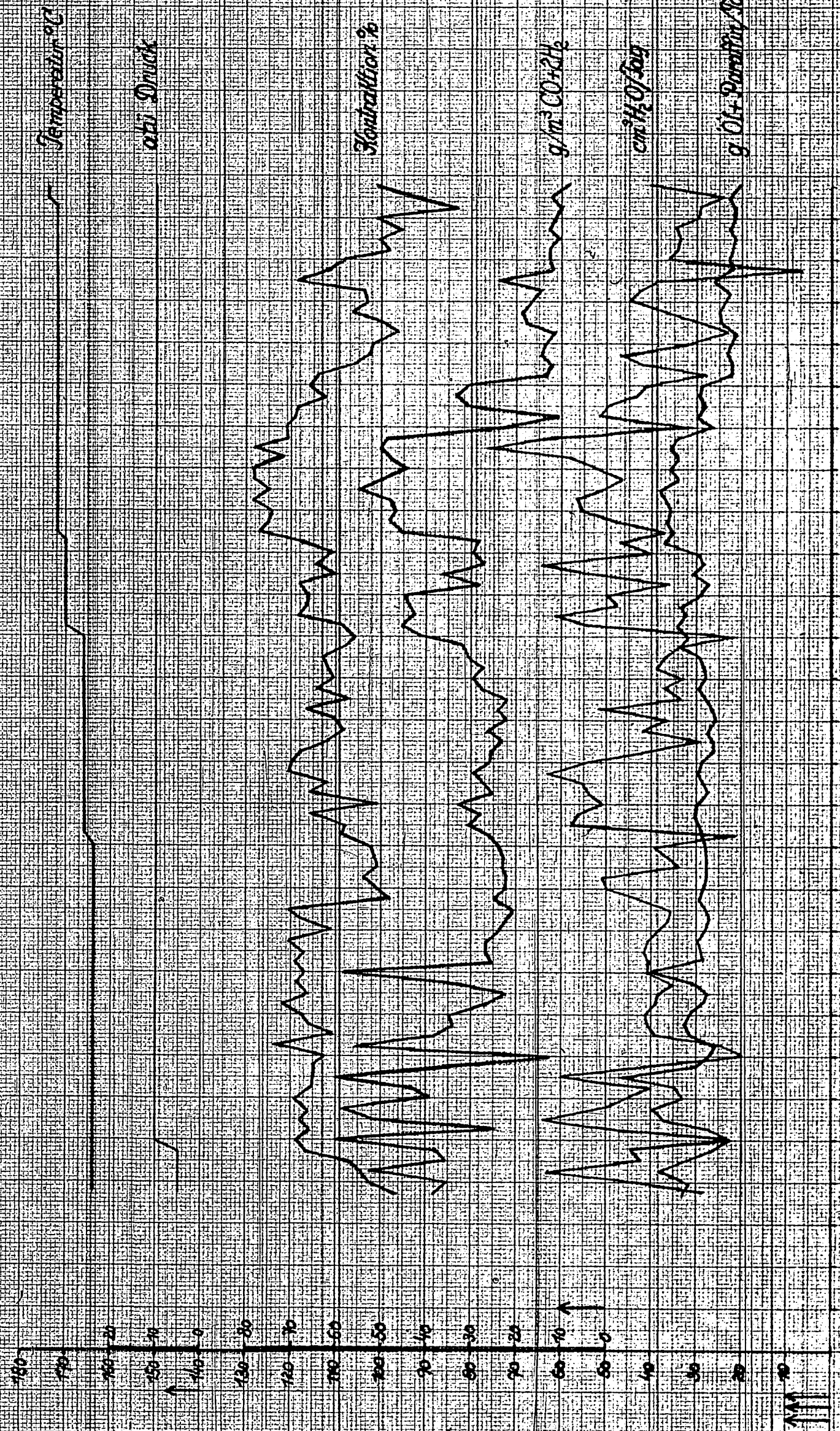
N<sub>2</sub>W-Synthese unter Druck (5-10 atü)

Umweltbedingungen in dem Messgerätsystem (11-16-75 % Normaldruck)

Katalysat. No 30 Oppau 160 cm<sup>3</sup> Belastung 1-100

Synthesegas Methanol-Frisches

2. Vorkammer \* 3. Vorkammer \* 4. Vorkammer \* 5. Vorkammer \* 6. Vorkammer \*



17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36

Ofen 18





Einfluß von Synthesedruck auf:1b) Olefingehalt des Gasols.

Ofen	Kontakt	Belastung	Datum der Olefinbest.	Olefin in Vol.-% C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>
18	Ko 30	1:100	18.4.1939	28,5
			5.5.1939	23,5
			15.5.1939	29,8
			9.6.1939	26,7
			14.6.1939	32,6
			19.6.1939	27,9

Einfluß von Synthesedruck auf:

2) Zusammenfassung der Filzeisprimärprodukte

Ofen 1939	Lauflzeit 1939	Kontakt	Temperatur °C	Be- lastung	Druck atü	Anteil von flüssigen Primärprodukten					
						100°	200°	Destil- lations- rückstand verlust			
18	6.4. - 4.5.	30-50	164-166	1:100	5-10	15,6	10,4	7,7	21,5	42,2	2,6
	4.5. - 3.6.		166-172	1:100	10	12,4	13,2	7,1	20,8	45,7	3,8
	3.6. - 13.6.		172	1:100	10	11,6	13,0	10,8	19,5	44,3	3,8



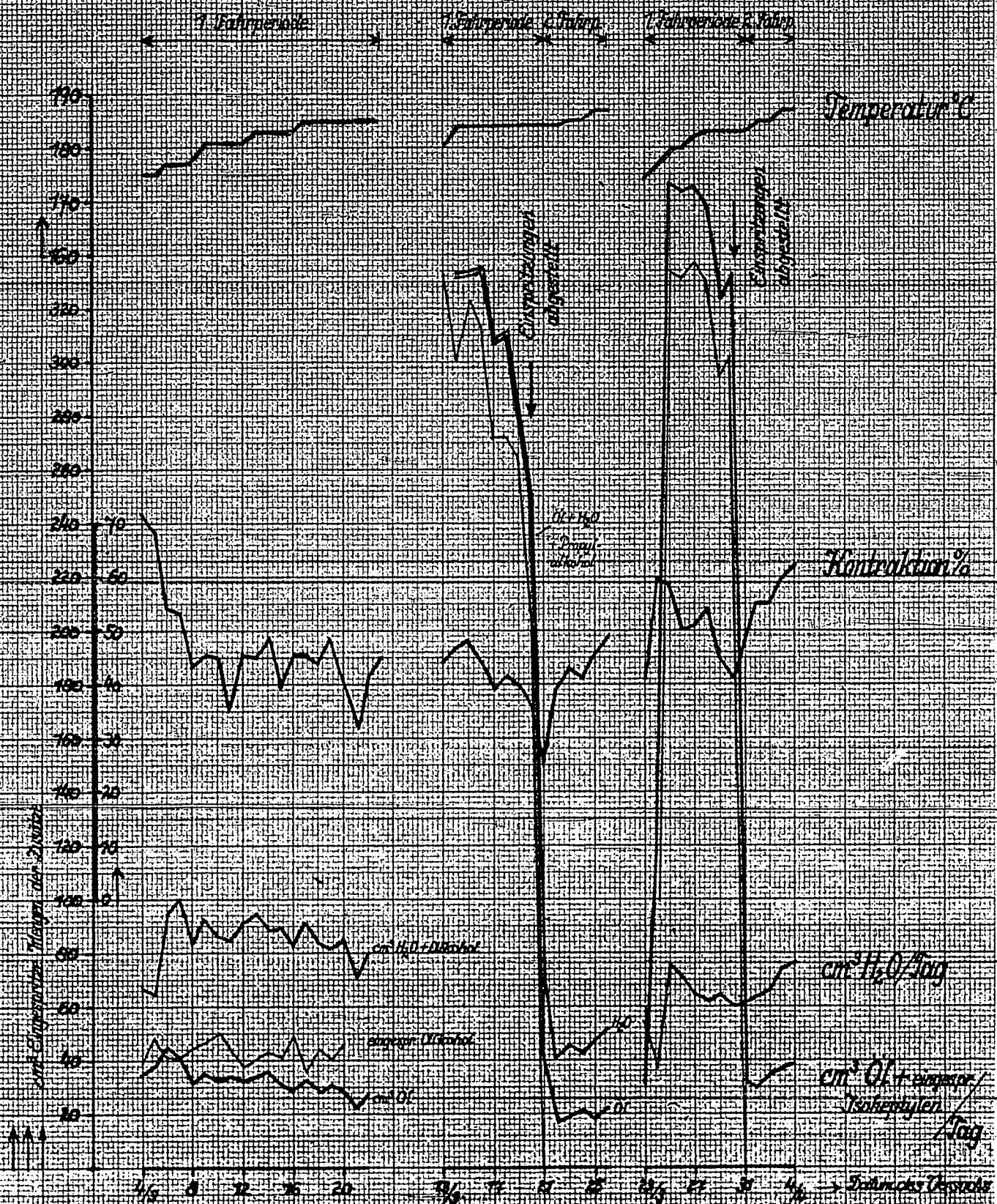
Zusammensetzung der Ofenendgase.

Ofen	Datum 1939	Temp. °C	% Anteil der Ofenendgase				CO-Um- satz %	CO zu CH <sub>4</sub> %	% vom umgesetz- ten CO zu CH <sub>4</sub>
			CO %	H <sub>2</sub> %	KW %	Zn %			
18	23.3.	164	21,9	66,7	5,4	0,8	64,2	8,2	12,8
	24.3.	164	23,6		5,7	1,4	50,5	9,1	18,0
	4.4.	164	22,2	64,2	7,0	4,4	76,8	5,0	6,5
	10.4.	164	16,1	67,3	8,2	2,6	82,4	7,5	9,1
	14.4.	164	18,1	67,9	7,2	3,8	75,5	7,2	9,5
	4.5.	167	18,3	69,1	6,8	3,4	71,7	7,9	11,0
	14.5.	167	18,0	68,8	7,0	2,2	78,8	7,0	8,9
	25.5.	172	17,4	59,0	11,4	1,6	85,5	8,8	10,3
	27.5.	172	21,5	63,9	5,6	3,4	84,5	2,8	3,3
	6.6.	172	14,0	67,0	10,4	2,0	82,1	11,6	17,1
	15.6.	172	20,0	68,4	6,0	2,2	72,1	6,8	9,4
	19.6.	172	21,0	68,1	5,6	3,2	73,0	5,2	7,1
	26.6.	174	21,6	70,6	3,4	2,2	34,0	7,0	20,6

des Einflusses von Zusätzen zur N<sub>2</sub>O-Synthese (drucklos)

Versuche durchgeführt in kleinen Fischer-Daueröfen (10 l. N<sub>2</sub>O)

Kontakt: RCH 100cm<sup>3</sup> Belastung: 1/125 Zusätze: Ofen 12: Propylaldehyd  
Ofen 13: Propionaldehyd  
Ofen 2: Isobutylen  
Synthesegas: Methanol-Frischgas



24346

Zusammensetzung und Olefingehalt vom Syntheseprodukt  
bei Zusatz von Propylalkohol.

Synthesegas: Methanolfrischgas

Ofen No. 12

Kontakt: RCH

Belastung: 1:125

Laufzeit: 4.3. - 23.3.1939

Fraktion °C	% Anteil vom Sy-Produkt	% Olefin
- 50	5,4	38,6
- 75	5,2	37,0
- 100	10,0	32,9
- 125	9,8	28,0
- 150	8,1	17,6
- 175		21,5
- 200	4,5	15,7
- 225	5,8	12,9
- 250	8,3	8,9
- 275	9,6	5,9
- 300	2,6	5,1
- 320	3,9	4,0
Destill- ) lations- ) rückstand )	10,9	
Destill- ) lations- ) verlust )	15,9	
d/20	0,738	

Zusammensetzung und Olefingehalt vom Syntheseprodukt  
bei Zusatz von Propionaldehyd.

Synthesegas: Methanolfrischgas  
Ofen No. 13  
Kontakt: RCH  
Belastung: 1/125  
Laufzeit: 13.3. = 21.3.1939

Fraktion °C	% Anteil vom Sy-Produkt	ccm Verbrauch n/lo Bromid-Bromatlösung auf ccm Produkt
50	1,7	160
75	2,9	52
88	39,6	7,0
90	5,3	3,0
95	3,6	2,5
100	40,7	3,0
125	0,7	8,0
150	0,7	22,0
175	0,4	30,0
200	0,4	42,0
225	0,3	48,0
250	0,3	44,0
275	0,3	34,0
306	0,4	30,0
Destil- lations- rückstand)	0,8	
Destil- lations- verlust)	1,9	
d/20	0,827	



24348

Zusammensetzung und Olefingehalt vom Syntheseprodukt  
bei Zusatz von Isoheptylen.

Synthesegas: Methanolfrischgas

Ofen No., 2

Kontakt: RCH

Belastung: 1:125

Laufzeit: 23.3.-31.3.1939

Fraktion °C	% Anteil vom Sy-Produkt	% Olefine
50	0,5	67,2
- 75	1,9	98,0
- 83	47,0	99,0
- 85	25,2	99,0
- 87	4,5	99,0
- 90	2,2	98,0
- 100	1,7	99,0
- 125	1,9	84,0
- 150	2,0	43,0
- 175	2,4	23,9
- 200	1,6	15,2
- 225	1,1	10,1
- 250	2,3	8,3
- 275	1,9	7,2
- 300	0,9	5,5
- 320	0,9	6,3
Destil- lations- rückstand)	2,0	
d/20	0,700	