

Obh.-Holtten, den 12.5.42 05015

Abt. DVA. Hr./Bal.

Sekretariat Hg.

Eingang: 13.5.42

Lfd. Nr.: 601

Beantw.:

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Monatsbericht April 1942 der Druckversuchsanlage.

### 1. Olefinsynthese.

#### A. Mitteldruck.

Der dritte Anlauf zum beabsichtigten Wassergaskreislaufversuch- Dauerversuch mit anfänglich hoher Belastung - führte ebenso wie die 13. und 14. Füllung in Ofen 10 nicht zum Erfolg.

Es wurde darum der gleiche Ofen mit einem Oberrohr-Kontakt gefüllt, wie früher mit Restgas im Kreislauf angefahren und in diesen Tagen auf Wassergas im Kreislauf umgestellt; das Ergebnis bleibt abzuwarten.

#### B. Normaldruck.

Der Normaldrucksyntheserversuch zur Erzeugung olefinreicher Produkte in einem typpgerachten Lamellenofen (Ofen 9) bei Einsatz eines Frischgases mit einem Fettsäuregehalt ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) von rd. 56% und einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von rd. 1,5 wurde nach 750 Betriebsstunden durch eine Zwischenbelegung des Kontaktes mit  $\text{H}_2$   $\text{N}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  für 48 Stunden unterbrochen, die einen bestimmten Erfolg hatte:

In den letzten 3 Tagen vor der Hydrierung betrug bei einer Temperatur von  $197^\circ\text{C}$  der  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz in Tage  $448 \text{ Nm}^3$ , wohingegen in den ersten 3 Tagen nach der Hydrierung bei einer Temperatur von nur  $191^\circ\text{C}$  der  $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz  $471 \text{ Nm}^3$  in Tage war. Es konnte bei diesem Versuch sowohl beim Anfahren als auch beim Wiederanfahren nach der Zwischenbelegung festgestellt werden, daß der Olefingehalt in den flüssigen Produkten zunächst niedrig liegt und erst im Verlauf von etwa 6 Tagen entgegen unserer früheren Beobachtungen aus der Mitteldrucksynthese ansteigt, um dann in einer bestimmten Höhe zu verbleiben.

#### C. Spezielle Olefinsynthese.

Nachdem der unter 1 B. beschriebene Versuch 49 Tage alt geworden war, wurde dem Synthesegas ( $\text{CO}+\text{H}_2=58\%$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=1,5$ )

Durchschrift

4 Tage lang rd. 3 Vol.-% Acetylen zugemischt, wobei folgende Beobachtungen gemacht werden konnten:

Der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz fiel von 49% vor der Acetylenbeimischung auf 41, 36, 32, 30%; es war naturgemäß hauptsächlich der CO-Umsatz, der hierbei zurückging, da ein Teil des Wasserstoffes nunmehr für die Anhydrierung des Acetylens gebunden wurde, was besonders durch das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis von 2,5 gezeigt wird. Hierdurch mußte der CO-Partialdruck steigen und der Umsatz abfallen.

Die aufgegebene Acetylenmenge betrug etwa das 1,5-fache von dem, was entsprechend dem CO-Umsatz an Syntheseprodukten einschließlich Gasol hätte erzeugt werden müssen. Nach der Bilanz wurden rd. 53% dieses Acetylens in den flüssigen Produkten wiedergefunden. Über die verbleibenden 47% können noch keine Angaben gemacht werden, da die Untersuchungen über die gasförmigen Kohlenwasserstoffe noch nicht abgeschlossen sind.

Eine höhere Methanbildung konnte in der Zeit der Acetylenbeimischung nicht festgestellt werden.

Über den Charakter der angefallenen flüssigen Produkte kann nach den bisherigen Untersuchungen folgendes gesagt werden: Selbst das AK-Benzin besonders aber die hochsiedenden Anteile im Paraffingatsch waren stark braun gefärbt.

Eine Siedelageverschiebung kam durch die Acetylenbeimischung nicht auf.

Der Olefingehalt "SPL" stieg im Benzindestillat bis  $200^\circ\text{C}$  von zuvor 54% auf 72% und im Öldestillat  $200 - 320^\circ\text{C}$  von zuvor 24% auf 47%.

Die Neutralisationszahlen stiegen auf das 7-fache, blieben aber mit rd. 3 im Benzindestillat und rd. 2 im Öldestillat immer noch in mäßigen Grenzen.

Interessant ist das starke Ansteigen der Neutralisationszahl im Reaktionswasser von 1,5 auf 30, was durch die zur Zeit laufende Wasserextraktion näher geprüft wird.

Die OH-Zahlen lassen auf keinen großen Alkoholgehalt in den flüssigen Produkten schließen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Der durch die  $C_2H_2$ -Aufgabe bedingte Abfall des CO-Umsatzes von 40% auf rd. 22% wurde in der nachfolgenden Betriebszeit ohne Acetylen-Beimischung nicht wieder aufgeholt.

Es scheint hiernach der Kontakt eine gewisse Schädigung erfahren zu haben; auch ging der prakt. CO+H<sub>2</sub> Verfl.Grad von 39,7 auf 37% zurück. Überraschender Weise sank aber der Olefingehalt in den flüssigen Produkten nicht wieder auf den alten Stand von 54% im Benzol und 24% im Öl ab, sondern hielt sich über 7 Tage bis heute bei 62% im Benzol und 35% im Öl.

### 3. Zusammenfassung.

Über den weiteren Verlauf von Ofen 14a - 4,5 m Druckkammerofen - ist zu sagen, daß die notwendiggewordene Temperaturerhöhung von 251 auf 257°C nach 97 Betriebstagen ohne Erfolg war. Der zuletzt bis auf 65% abgefallene CO+H<sub>2</sub>-Umsatz konnte zwar wieder auf 72% gebracht werden, jedoch stieg hierdurch wesentlich nur die Methanbildung bei gleichzeitiger starker Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zum Benzol. Die Maßnahme dieser Temperaturerhöhung war somit im Hinblick auf Ausbeute und Charakter der Produkte nur von Nachteil.

Wir können jetzt nach Abschluß der Untersuchungen der flüssigen Produkte ein umfassendes Bild über die ersten 80 Betr.-Tage dieses Ofens mitteilen:

Temperatur	konstant	251°C
Belastung		normal
Gasdruck		20 atü
Kreislauf		1 + 2,5
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz		72,3%
CO + H <sub>2</sub> -Verfl.-Grad analyt.		55,7%
<u>Ausbeute an flüss. FP</u>		
g/Nm <sup>3</sup> Nutgas (CO+H <sub>2</sub> )		114
<u>Ausbeute an Gasol</u>		
g/Nm <sup>3</sup> Nutgas (CO+H <sub>2</sub> )		13
<u>Gesamtausbeute</u> g/Nm <sup>3</sup> Nutgas (CO+H <sub>2</sub> )		127
H <sub>2</sub> /CO-Verbr.-Verh.		1,25
OH <sub>4</sub> bes. auf CO-Umsatz		9,4%

Durchschrift

Siedelage des Gesamtproduktes:

Gasol ( $C_3+C_4$ )		10 Gew.%
Benzin	-200°G	35 "
Öl	200 -320°G	16 "
Weichparaffin	320 -460°G	19 "
Hartparaffin oberh.	460°G	20 "
Ges. Paraffin oberh.	320°G	39 "
Tafelparaffin aus der Fraktion	320 -460°G	3,5"

Über die Verschiebung der Siedelage im Laufe dieser 80 Betriebs-  
tage wäre, wie schon in früheren Berichten mitgeteilt, noch zu  
sagen, daß die Siedelageverschiebung im wesentlichen ein Aus-  
tausch zwischen dem Benzin- und Hartparaffinanteil ist, wo-  
hingegen Mittelöl und Weichparaffin im wesentlichen unverändert  
bleiben. So betrug beispielsweise der Hartparaffinanteil in den  
ersten Betriebstagen 39 Gew.% und der Benzin- + Gasolanteil  
27 Gew.%, während nach 80 Betriebstagen der Hartparaffinanteil  
nur noch 11 Gew.% und der Benzin- + Gasolanteil 56 Gew.% des  
Gesamtproduktes ausmachte.



Ddr. Hg.,  
A.

Durchschrift