

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Rg/Mm.

000536

12. März 1942.

J.-Nr. 42/3/3.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts

Sekretariat Rg.	
Eingang:	20.3.42
Lfd. Nr.:	385
Beantw.:	-

Betrifft: Zweiter Bericht über die Kohlenoxydhydrirung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen bzw. Acetylen u. Äthylen.

Die Untersuchungen über die Kohlenoxydhydrirung bei Normaldruck unter Zusatz von Acetylen, ferner Acetylen und Äthylen wurden inzwischen abgeschlossen. Die restlichen Versuche, über die anschließend berichtet werden soll, dienen der Bestätigung und Ergänzung der Ergebnisse im ersten Bericht, insbesondere war noch die Aufstellung genauer Bilanzen notwendig, auch mußte die Menge und Zusammensetzung der entstehenden Gasole festgestellt werden. Zum Schluß wurden einige Versuche von längerer Dauer durchgeführt mit kleinen Mengen Acetylen allein und als Parallelen dazu mit denselben geringen Mengen Acetylen + Äthylen. So konnten die Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte besser festgelegt werden, auch war für einige Spezialuntersuchungen genügend Material vorhanden.

Die Versuche wurden, wie bereits im ersten Bericht beschrieben, alle in einem senkrecht stehenden Ofen gefahren. Die Abmessungen seien nochmals kurz wiederholt: Ofenlänge 1300 mm, unterteilt in 4 Heizabschnitte, jeder für sich regelbar. Kontaktrohr Eisen, l.W. 30 mm. Nutzvolumen ca. 750 cm³. Weitere Einzelheiten siehe im 1. Bericht.

Es wurde auch hier mit "verdünnten Kontakten" gefahren, d.h., die Kontakte waren mit verschiedenen Inertmaterialien gemischt worden. Art und Mischverhältnisse der Inertmaterialien sind in den Tabellen angegeben. Die Kontaktbeaufschlagung betrug stets 1 l Sy- bzw. Wassergas pro Gramm Kobalt und Stunde, immer auf reinen Kontakt bezogen.

Sämtliche Versuche in Tab. 1 wurden ausschließlich mit Zusatz verschiedener Mengen Acetylen gefahren. Wie ersichtlich,

befinden sich die Angaben mit den früheren Untersuchungen in sehr guter Übereinstimmung - selbst bei kleinen Mengen Acetylen ist der Olefingehalt gegenüber sonstigen Normaldruckversuchen erheblich angestiegen (Ac 26 - 29 und Ac 34). Bei Ac 39 wurden auch die Gasole zum ersten Male in AK-Türmen aufgefangen und mittels Feindestillation auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die C_4 -Fraktion enthielt ca. 45 % Olefine, von denen sich ca. 7 % als iso- C_4 -Olefine erwiesen. Die restlichen 55 % C_4 -Paraffine enthielten ca. 8 % iso-Butan, so daß sich - auf 100 % umgerechnet - in den ungesättigten Anteilen der C_4 -Fraktion ca. 16 % iso-Olefine befanden, ungefähr das gleiche Verhältnis an iso-Kohlenwasserstoffen war in den C_{10} -Paraffinen vorhanden. - Die C_3 -Fraktion bestand aus 60 % Propan und 40 % Propylen. Äthylen war nur in sehr geringen Mengen anwesend.

Nachdem also die bisherigen Ergebnisse hinreichend bestätigt worden waren, erschien die Durchführung einiger Versuche mit Aufstellung genauer Bilanzen und - wenn möglich - analytischer Untersuchung der anfallenden Reaktionsprodukte unumgänglich notwendig. Leider war es - infolge Personalmangel - nicht möglich, diese Versuche in größerem Rahmen und mit den verschiedensten Gaszusammensetzungen zu fahren, wie es die bisherigen Resultate eigentlich erfordert hätten - beispielsweise Sy- und Wassergas mit verschieden hohen Acetylen- bzw. Acetylen- und Äthylen-Zuschlägen. Auch die Menge Acetylen und Äthylen konnte hierbei untereinander in verschiedener Weise variiert werden, ferner war an die Verwendung anderer Olefine und Homologe des Acetylens gedacht worden.

Folgende Versuche konnten zu Ende geführt werden:

- | | | |
|------------|-------|------------------------------|
| I. Ac 44 | Sygas | mit ca. 5 % Acetylen. |
| II. Ac 45 | " | " " " 3 % " |
| III. Ac 48 | " | " " " 2 % " und 3 % Äthylen. |
| IV. Ac 49 | " | " " " 1,8 % " " 12 % " |

In Tab. 2 sind nun die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen angegeben. Wie zu erwarten war, zeigt das Produkt mit 5 % Acetylenzusatz in allen Fällen den höchsten Olefingehalt d.h. sowohl im Kondensatöl, wie im A.K.-Benzin und in den Gasolen. In den letzteren finden sich 80 % - 90 % Olefine, eine Tatsache,

die evtl. für die Polymerisation, Isobutanolherstellung oder Oxo-synthese von Bedeutung sein könnte. Doch sind die Olefingehalte der Flüssigprodukte - AK-Benzin S.K.Z. = 100°, also C₇ mit über 70 % Olefinen und Kondensatöl S.K.Z. ca. 200° (C₁₁), ungefähr 60 % Ungesättigte enthaltend - ebenfalls sehr hoch und übersteigen die entsprechenden Verhältnissahlen beim Normaldruckbenzin ohne Acetylen um mehr als das Doppelte. Wie die Tabelle weiter zeigt, sind sauerstoffhaltige Verbindungen nur im Kondensatöl in geringer Menge anwesend. Die mittlere Reaktionstemperatur von 160°, ist auffallend niedrig, doch wurde Analoges bei allen Versuchen mit Zusatzgasen beobachtet, wie auch aus Tab. 2 hervorgeht. Dass im Reaktionswasser sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden sein würden, war von vornherein anzunehmen, derartige Stoffe treten schon bei der Normaldrucksynthese ohne Zusatzgase im Reaktionswasser auf.

Verringert man die Acetylenmenge im Synthesegas, wie Ac 45 zeigt, so ist der Olefingehalt in allen Siedelagen sofort verringert. Prozentual am stärksten wird davon das Kondensatöl betroffen (Abfall von 60 auf 43 % Olefine), weniger ausgeprägt ist der Rückgang an Olefinen im AK-Benzin (von 70 auf 58 Vol.%), während die Gasole - wenn man von der C₃-Fraktion absieht - eine nur unerhebliche Verminderung des Gehaltes an Ungesättigten (von ca. 83 % auf 75 %) aufweisen. Aber auch hier ist der Durchschnittsolefingehalt gegenüber den Normaldruckprodukten ohne Zusatzgas noch erheblich gesteigert, z.B. enthält das AK-Benzin^g von Ac 45 mit einer S.K.Z. von 93 über 55 % Olefine, also annähert immer noch das Doppelte. Die mittlere Reaktionstemperatur von 165° und die sauerstoffhaltigen Verbindungen sowohl im Kondensatöl wie im Reaktionswasser entsprechen annähert den Werten des vorangehenden Versuches Ac 44.

Die Reaktionsprodukte von Ac 46, einem Versuch, der außer einem geringen Zusatz (2 %) Acetylen noch 3 % Äthylen im Sygas enthielt, sind von denen des Versuches mit 3 % Acetylenzusatz allein nicht sonderlich verschieden. Die Olefingehalte sind in allen Siedelagen geringfügig abgefallen, bei ungefähr gleichbleibenden Siedekennziffern und Dichten. Auch die Durchschnittsreaktionstemperatur ist wenig verändert - 170° gegen 165°.

Deutlich erhöht ist die N.Z. im Reaktionswasser (8,0 gegen 3,0), wenn auch der absolute Säuregehalt bei einer N.Z. von 8 einen Prozentgehalt von ca. 1 - 1,5 nicht wesentlich übersteigen dürfte. Zum ersten Mal treten auch jetzt im AK-Benzin - allerdings nur in geringer Menge - sauerstoffhaltige Verbindungen auf. Die beiden letzten Tatsachen sind mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Äthylen im Sygas zurückzuführen.

Bestätigt wird dies weitgehend durch den folgenden Versuch Ac 49, der nur ca. 1,8 Vol.-% Acetylen, dafür aber fast 12 % Äthylen im Eintritts-Sygas enthält. Die Dichten und Siedekennsiffern sind denen des vorangehenden Versuches weitgehend analog, aber die Olefingehalte in den Flüssigprodukten sind gegenüber dem Versuch Ac 48 mit der geringen C_2H_4 -Menge wieder deutlich angestiegen. (Im Kondensatöl von 40 auf 46 %, im AK-Benzin von 56 auf 62 %). Die Ungesättigten in den Gasolen sind gleich geblieben. Gestiegen sind aber erneut die Anteile der sauerstoffhaltigen Verbindungen - sowohl im Kondensatöl wie im AK-Benzin -, wie dies eindeutig aus Tab. 2 hervorgeht. Die Zusammensetzung des Reaktionswassers und die durchschnittliche Reaktionstemperatur ähneln derjenigen von Versuch Ac 48.

Analytisch bemerkenswert war die bei Acetylen allein als Zusatzgas stets auftretende Diskrepanz der Olefingehalte in den Kondensatölen, und zwar lag der aus Jodsahl und Siedekennsiffer errechnete Olefingehalt stets höher als der Wert aus der entsprechenden Kattwinkel-Bestimmung. Besonders hervorstechend ist die Differenz bei Ac 44, d.h. dem Versuch, der mit der höchsten Acetylenmenge gefahren wurde. Mit fallenden Acetylenmengen nehmen die Unterschiede immer mehr ab, um schließlich bei Ac 49, der nur noch 1,8 % Acetylen als Zusatzgas enthielt, dann aber 12 % Äthylen, sogar umgekehrt zu liegen. Hier ergibt die Kattwinkel-Bestimmung den höheren Wert bezüglich des Olefingehaltes. In diesem Falle könnte das Vorhandensein von Alkoholen - siehe OH-Zahl - als Erklärung dienen. Bei den übrigen Versuchen deuten die geschilderten Abweichungen möglicherweise auf das Vorhandensein von iso-Olefinen hin, doch bedarf diese Vermutung noch der weiteren analytischen Bestätigung.

Kann also der olefinisierende Einfluß von Acetylen

allein bzw. Acetylen im Gemisch mit Äthylen durch diese Untersuchungen als gesichert gelten - Die Versuchsdauer betrug bei Ao 44 500 Std.; bei Ao 45 500 Std.; bei Ao 48 750 Std. und bei Ao 49 1850 Std. - so bleibt die Frage: was geschieht mit den eingesetzten Mengen Acetylen bzw. Acetylen und Äthylen. Ohne zu behaupten, dieses Problem schon in allen Einzelheiten geklärt zu haben, lassen sich immerhin einige wichtige Fingerspige aus den Bilanzen der voranstehenden 4 Versuche entnehmen, die in Tab. 3 aufgeführt sind.

Mit Ausnahme von Ao 49, der 12 % unangewiesene Verluste zeigt, stimmen die Bilanzen in "Soll" und "Haben" einigermaßen befriedigend überein. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol bei Ao 44 beträgt ca. 1:1, zeigt also eine außerordentliche Verschiebung der Gesamtsiedelage in den niedrig siedenden Bereich. Ferner ist hier merkwürdig, daß die Menge Acetylen, die als Zusatzgas dem Sygas zugefügt wurde, nicht als Äthylen oder Äthan wiederkehrt - Acetylen war im Austrittsgas überhaupt nicht vorhanden -, denn die erhaltene Menge von 750 g Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer ist gegenüber dem Einsatz von 1160 g Acetylen um ca. 200 g verringert, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß in jenen 970 g auch beträchtliche Mengen neu gebildetes Methan enthalten sind. Früher war einmal die Vermutung geäußert worden, daß Acetylen wenigstens teilweise mit in die Reaktionsprodukte eingebaut würde. Zur Bestätigung dieser Ansicht reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus, immerhin spricht aus den Zahlen der Tabelle 3 auch nichts dagegen.

Die Bilanz von Ao 45, einem Versuch, der nur ca. die Hälfte der Menge Acetylen von Ao 44 als Zusatzgas enthielt, zeigt ein etwas anderes Bild. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol ist nicht mehr 1:1, sondern nur noch ca. 2:1, die Gasole haben also deutlich abgenommen. An Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer werden 750 g erhalten, 530 g sind an Acetylen eingesetzt worden, so daß die neu gebildete Methanmenge 220 g beträgt. Von der theoretischen Ausbeute: 1990 g sind an Kohlenwasserstoffen einschließlich C₃ 1700 g erreicht worden, also 85 %; das entspräche einer Menge von 78 g Ausbeute pro cbm Idealgas, wäre also nicht ganz so gut wie beim vorangehenden Versuch.

Ein ganz ähnliches Bild zeigt die Bilanz von Ac 48. Auch hier beträgt das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol annähernd 2:1. 2 200 g an Acetylen- und Äthyleneinsatz stehend 2 640 g an Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von 2 und tiefer entgegen, die neu gebildete Methanmenge liegt also bei 450 g. Nach der Durchschnitts-C-Zahl ist allerdings etwas mehr Methan gebildet worden - ca. 600 g -, so daß also 150 g entweder Acetylen oder Äthylen, dann in die entstandenen Benzine mit eingebaut worden wären. Doch bleibt diese Möglichkeit zunächst unberücksichtigt; übrigens gilt Ähnliches auch für den vorangehenden Versuch. Von der theoretischen Ausbeute (2 900 g) sind also 450 g C_1 und C_2 (neu gebildet), das entspricht wieder einer Ausbeute von 85 % an Kohlenwasserstoffen über C_3 und damit gleichfalls einer Menge von 178 g Benzin pro obm Idealgas.

Versuch Ac 49 ähnelt in seiner Bilanz - wenn man von den 12 % ungeklärten Verlusten absieht - mehr dem Versuch Ac 44, vor allem deshalb, weil die ausgebrachten Mengen an C_2 und C_1 auch hier geringer sind als die entsprechende Einsatzmenge. 15,7 kg Acetylen und Äthyleneinsatz stehen 12,1 kg C_1 - und C_2 -Ausbringen gegenüber, es fehlen also 3,6 kg. Da diese Menge zufällig mit dem unausgewiesenen Verlust von 3,6 kg annähernd übereinstimmt, könnte der Fehler evtl. in falschen Messungen der Endgasmenge oder der Gasanalyse liegen. Immerhin bleibt selbst bei Berücksichtigung dieser angenommenen ungünstigsten Verhältnisse die Tatsache bestehen, daß praktisch die 100%ige Ausbeute erreicht worden ist, 8 700 kg Soll-Ausbeute stehen 9 300 g Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 3 und höher gegenüber. Das Verhältnis Flüssigprodukt:Gasol liegt bei ca. 1,5 zu 1.

Hiermit werden diese Versuche vorläufig beendet. Wenn auch noch manche Unklarheiten und Fragen offen bleiben, so zeigen die vorliegenden Ergebnisse immerhin einen Weg und eine Möglichkeit - falls Acetylen und Äthylen preiswert zur Verfügung stehen - auf relativ einfache Weise zu einem hocholefinischen Produkt zu gelangen, wobei der Vorteil besteht, daß apparative Änderungen gegenüber der Normaldrucksynthese nicht notwendig sind.

3 Tabellen.

Durchschrift

Tabelle 3.

Bilanz Ac 44

Sollausbeute an KW., errechnet a.d. verbr. CO-H ₂ -Menge	1 390 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 1000 l	1 160 g
	<u>2 550 g</u>
Gesamtausbeute:	
Kondensatöl	540 g
AK-Benzin	350 g
Gasole (C-Zahl über 2)	750 g
Gasole (C-Zahl unter 2) bzw. 2 und tiefer)	970 g
	<u>2 610 g</u>

Bilanz Ac 45

Sollausbeute an KW., errechnet a.d. verbr. CO-H ₂ -Menge	1 990 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 450 l	530 g
	<u>2 520 g</u>
Gesamtausbeute:	
Kondensatöl	820
AK-Benzin	250
Gasole (C-Zahl über 2)	630
Gasole (C-Zahl von 2 und tiefer)	750
	<u>2 450 g</u>

Bilanz Ac 46

Sollausbeute an KW., errechnet a.d. verbr. CO-H ₂ -Menge	2 890 g
Einsatz an C ₂ H ₂ ca. 790 l	920 g
" " C ₂ H ₄ " 1020 l	1 270 g
	<u>5 080 g</u>
Gesamtausbeute:	
Kondensatöl	1 350 g
AK-Benzin	250 g
Gasole mit C-Zahl > 2	850 g
" " " von 2 und tiefer	2 640 g
	<u>5 090 g</u>

Bilanz Ac 49

Sollausbeute an KW., errechnet a.d. verbr. CO-H ₂ -Menge	8 700 g
Einsatz C ₂ H ₂	2 020 g
" C ₂ H ₄	13 700 g
	<u>24 420 g</u>
Gesamtausbeute:	
Kondensatöl	4 100 g
AK-Benzin	1 600 g
Gasole mit C-Zahl > 2	3 600 g
" " " von 2 und tiefer	12 100 g
	<u>21 400 g</u>

unausgewiesener Verlust 3 000 g
d.h. 12,2 % des Einsatzes.

Das im Eintrittsgas vorhandene Methan ist sowohl dort wie in der Ausbeute nicht gesondert mit aufgeführt.

large
document
2 sections

000543 R

Richardson's Meringue
Bakers' Station

000543 a

Table 1

Experiment No.	Time	Temp.	Humidity	Altitude	Pressure	Wind	Direction	Remarks
1	10:00	70	65	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
2	11:00	75	70	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
3	12:00	80	75	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
4	13:00	85	80	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
5	14:00	90	85	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
6	15:00	95	90	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
7	16:00	100	95	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
8	17:00	105	100	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
9	18:00	110	105	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
10	19:00	115	110	10	10.1	0	0	Clear, light breeze

Table 2

Experiment No.	Time	Temp.	Humidity	Altitude	Pressure	Wind	Direction	Remarks
1	10:00	70	65	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
2	11:00	75	70	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
3	12:00	80	75	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
4	13:00	85	80	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
5	14:00	90	85	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
6	15:00	95	90	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
7	16:00	100	95	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
8	17:00	105	100	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
9	18:00	110	105	10	10.1	0	0	Clear, light breeze
10	19:00	115	110	10	10.1	0	0	Clear, light breeze

... ein granuliertes französisches Konkurrenzprodukt
 eingekauft war, bekam Herr Dr. Fuardo die Aufgabe, nach seinem
 Verfahren ein Granulat herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde der erste Ansatz folgender-
 maßen zusammengesetzt:

		Trockensubst.	H ₂ O
Poly-Bensin (0 - 200°)	1530 g	5	8
Dextrin	120	12	-
Mehl	80	3	108
Lein (Perl)	160	40	77
Zucker	9	9	-
Glycerin	18	-	-
Formaldehyd	20	-	-
Gesamt	1 937	64	305

Die gallertartige Masse bestand demnach aus:

79 % Bensin,

3,3 % fester Zusatzstoffe,

15,7 % H₂O,

2,0 % Glycerin + Formaldehyd,

bezogen auf das Bensin beträgt der Anteil an

festen Zusätzen

4,2 %

H₂O

20,0 %

Glycerin u. Formaldehyd

2,5 %

} 26,7 %

Diese Masse wurde in einer Porzellanschale 48 Std.
 stehen gelassen (Abbildung). Nachher wurde die Hälfte der
 Masse in dem Rührer gelegt und in ca. 1,5 l Bensin verrührt.