

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten.

O.-Holten, den 9. 11. 1938.

352

Kohlenstoffbilanz und Wärmebilanz der Fischer-  
Ruhrchemie-Synthese:

Normaldruck-Synthese.

flüssige Primärprodukte	120	g/m <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe	15	g/m <sup>3</sup>
CO - Umsetzung:	83	% des Einsatzes
CO - Verflüssigung:	57	% des CO-Einsatzes
Verflüssigungsgrad:	69	% des CO-Einsatzes, d.h. 69% des umgesetz- ten CO werden in flüs- sige Primärprodukte umgesetzt.

Wasserstoffgehalt der flüssigen Primärprodukte im Mittel 15,2

O-Bilanz:

	C		H <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		C+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	
	g	%	g	%	g	%	g	%
In den flüssi- gen Produkten	101,7	57,0	18,25	31,3	-	-	119,95	25,2
In den C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> Kohlenwasser- stoffen	12,6	7,2	2,15	3,5	-	-	14,75	3,1
Im CO <sub>2</sub>	5,5	3,1	-	-	14,6	6,1	20,1	4,2
Im OH <sub>4</sub>	26,6	14,9	8,80	14,7	-	-	35,40	7,4
In Reaktions- wasser	-	-	22,60	38,0	181,4	76,0	204,0	42,8
Im Restgas	32,0	17,8	7,50	12,5	42,7	17,9	82,20	17,3
	178,4	100,0	59,30	100,0	238,7	100,0	476,45	100,0

Wärmebilanz:

	keal	%
120 g flüssige Produkte, 10.900 cal.	2308,0	45,0
15 g $C_3$ + $C_4$ Kohlenwasserstoffe	177,0	5,8
Restgas: $CO$ : 59,8 L : 181,5		
$H_2$ : 84,7 L : 298,0		
$CH_4$ : 49,5 L : <u>472,0</u>	951,6	31,3
Wärmeinhalt des dampfförmigen Reaktionswassers	120,5	4,0
Wärmeinhalt der Dämpfe der Kohlenwasserstoffe	20,0	0,6
Wärmeinhalt des abgeführten Dampfes	356,0	11,7
Fühlbare Wärme des Restgases	10,9	0,4
Verluste durch Strahlung und Leitung	98,0	3,2

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen - Holten

O.-Holten, den 9. 11. 1930.

Kohlenstoffbilanz und Wärmebilanz der Fischer-  
Ruhrchemie - Synthese.

Drucksynthese.

flüssige Primärprodukte	145 g/Rm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub> + O <sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe	10 g/Rm <sup>3</sup>
CO - Umsetzung	88 % des Einsatzes
CO - Verflüssigung	69 % des CO-Einsatzes
Verflüssigungsgrad	78,4 % des CO-Einsatzes, d.h. 78,4% des umgesetzten CO werden in flüssige Primärprodukte umgesetzt.

Wasserstoffgehalt der flüssigen Primärprodukte im Mittel 15 %.

C-Bilanz:

	C		H <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		C+H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	
	g	%	g	%	g	%	g	%
In den flüssigen Produkten	127,5	69	21,8	36,6	-	-	145,3	30,5
In den O <sub>2</sub> +O <sub>4</sub> Kohlenwasserstoffen	8,4	4,7	1,6	2,7	-	-	10,0	2,1
In CO <sub>2</sub>	3,3	1,9	-	-	8,8	3,7	12,1	2,5
In CH <sub>4</sub>	22,1	12,4	7,4	12,5	-	-	29,5	6,2
In Reaktionswasser	-	-	25,1	42,2	200,7	84,3	225,8	47,5
In Restgas	21,4	12,0	3,6	6,0	28,5	12,0	35,5	7,4
	178,7	100,0	59,5	100,0	238,0	100,0	476,2	100,0

Wärmebilanz:

	keal.	%
145 g flüssige Produkte/10900 cal.	1581,0	52,0
5 g $C_2H_4$ ungesättigte Kohlenwasserstoffe/ 11.770 cal.	58,5	1,9
5 g $C_2H_6$ gesättigte Kohlenwasserstoffe/ 11.630 cal.	58,2	1,9
Restgas: $0,128 \times 4,977$ keal.	637,0	21,0
Wärmeinhalt des dampfförmigen Reaktionswassers bei $150^{\circ}C$	150,3	4,9
Wärmeinhalt der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bei $150^{\circ}C$	21,8	0,7
Wärmeinhalt des trocknen Restgases bei $150^{\circ}C$	6,2	0,2
Wärmeinhalt des abgeführten Dampfes $0,145 \times 3 \text{ kg} \times 593$ keal.	430,0	14,1
Verluste durch Strahlung und Leitung	99,0	3,0

Kontinental Aktiengesellschaft  
Oberhausen - Holten

O.-Holten, den 22. 11. 35

Übersicht über laufende analytische Kontrollarbeiten der Katalysatorfabrik.

I. Für die Frischkontakttherstellung werden folgende Proben laufend untersucht:

Frischlösung:

- 1) Cobaltnitratlösung von Lösebeh. auf Co, Cu, Zn, MgO, (Fe)
- 2) " " " Lagebeh. auf Co,
- 3) " " " Kinstallbeh. auf Co, ThO<sub>2</sub>, MgO.

Wäsche:

- 1) Mutterlauge von FWllbeh. Soda, NaHCO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>
- 2) Malschemutterlauge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> " "
- 3) WolfILTERkontaktkuchen " " "

Außerdem werden die Waschwässer der alk. Pressen laufend mit 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Nitrophenol als Indikator titriert.

Endpunkt der Wäsche, wenn 100 cm<sup>3</sup> Waschwasser 4 cm<sup>3</sup> 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbrauchen (ThSO<sub>4</sub> - Mg - Kontakt).

Formgebung:

Anfallendes Korn auf H<sub>2</sub>O, RHittelgewicht, Co, ThO<sub>2</sub>, MgO und Klassengr.

Reduktion:

- 1) Gasanalysen (im Orsat angeführt) Co<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>
- 2) H<sub>2</sub>O-Bestimmung im Reduktionsgas (Absorption mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Regenerierung:

Reaktion:

Die frische Kontaktmasse vor und nach der Entparaffinierung durch Erhitzen mit Benzol im Apparat nach dem Schema der Katalysatorfabrik.

Die frische Kontaktmasse auf Fe, ThO<sub>2</sub>, MgO gelöst und analysiert.

Die frische Kontaktmasse vor und nach der Entparaffinierung durch Erhitzen mit Benzol im Apparat nach dem Schema der Katalysatorfabrik.

Die frische Kontaktmasse auf Fe, ThO<sub>2</sub>, MgO gelöst und analysiert.

CO. Th. Cu. – Bestimmung in Co-Lösung.

Co-Bestimmung.

A  $\text{cm}^3 = \text{ca. } 2 \text{ gr. Co}$  werden mit  $30 \text{ cm}^3$  konsetn.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und bis zum Rauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser vorsichtig vertimmt und der ganze Inhalt in einen  $1000\text{cm}^3$  Meßkolben überspült, mit  $\text{NH}_3$  stark übersättigt und nach abermaligen Abkühlen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufefüllt, gut durchgeschüttelt und ein aliq. Teil durch ein trockenes Faltenfalter abfiltriert.

Ca.  $0.2 - 0.3 \text{ g Co}$  werden zur Elektrolyse angesetzt. Ausführung der Elektrolyse siehe Kobaltbestimmung – Grünkorn –

ThO<sub>2</sub>-Bestimmung.

a  $\text{cm}^3 = \text{ca. } 0.1-0.2 \text{ g ThO}_2$  werden mit ca.  $400 \text{ cm}^3$  dest. Wasser verdünnt, mit  $\text{HNO}_3$  gut angesäuert und mit Kaliumjodat gefällt wie bei der  $\text{ThO}_2$ -Bestimmung – Grünkorn.

Cu-Bestimmung.

a  $\text{cm}^3 = \text{ca. } 15 \text{ gr Co}$  werden mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  ( $5-10 \text{ cm}^3$  1:5) angestuert und nach vorherigem Zusatz von  $10 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$  kalt zur Elektrolyse angesetzt und bei ca.  $4 \text{ Volt}$  und  $0.5 - 1 \text{ Amp.}$  Das Cu. Aus-elektrolysiert.

Nach ca.  $1 \text{ Stunde}$  ist das Cu vollkommen ausgeschieden. Es empfiehlt sich, das Cu nochmals zu ??? und umsuelektrolysieren, da beim einmaligen Abscheiden geringe Mengen von Co mit an die Elektrode gehen.

Da die Lösung salpetersauer ist, muss die Elektrode und der Strom abgenommen werden. Die Weiterbehandlung der Elektrode geschieht wie bei der Co-Bestimmung.

Maissche Natterlauge.

Bestimmung von:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$   
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$

Aus der Maische werden ca. 1 Ltr. Suspension auf einer trockenen Nutsche in eine trockene Saugflasche abgesaugt.

200  $\text{cm}^3$  werden in einem 750  $\text{cm}^3$  Erlenmeyerkolben mit 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegen Phenolphthalein und weiter gegen Methylorange titriert.

Beispiel: Gesamtverbrauch 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 6,8  $\text{cm}^3$

Verbrauch gegen Phenolphthalein = 0,8  $\text{cm}^3$

Berechnung:  $1,6 = (0,8 \cdot 2) \cdot 5,3 \cdot 5 = 42,4 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$   
 $5,2 = (6,8 - 1,6) \cdot 8,4 \cdot 5 = 218 \text{ mg NaHCO}_3/\text{l}$

 $\text{NaNO}_3$ 

Anschließend wird die Lösung in Erlenmeyerkolben mit ein Paar Tropfen 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und mit ca. 5 gr Arand'sche Legierung und 25  $\text{cm}^3$   $\text{HgCl}_2$ -Lösung (nach Arand) zur Reduktion angesetzt. Das sich bildende Ammoniak wird abdestilliert und in einer gemessenen 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Vorlage aufgefangen und durch Zurücktitrieren der restlichen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch 0,1 n NaOH gegen Nitrophenol (farblos-grün) bestimmt.

Beispiel:

20  $\text{cm}^3$  0,1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Vorlage 13

15,7  $\text{cm}^3$  0,1 n NaOH zurücktitiert

6,3  $\text{cm}^3$  0,1 n Verbrauch  $\cdot 8,5 = 268 \text{ mg Na NO}_3/\text{l}$

Herstellung der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung.

300 g  $\text{HgCl}_2$  werden mit ca. 200  $\text{cm}^3$  dest. Wasser gelöst und unter Zugabe von 1 g MgO und etwa Binstein in einer Porzellanschale zweimal weitgehendst eingedampft, in Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf 2 Ltr. mit dest. Wasser aufgefüllt und ist so gebrauchsfertig.

Untersuchung von H<sub>2</sub>O, Co, ThO<sub>2</sub>, HgO, Kieselgur.H<sub>2</sub>O-Bestimmung.

20 g der Kontaktmasse werden in einem 500 cm<sup>3</sup> fassenden Kupferkolben mit etwa 180 cm<sup>3</sup> Xylol in dem Apparat, wie er für die Wasserbestimmung <sup>in Schmelzöfen</sup> vorgeschrieben ist, solange erhitzt, bis das Volumen des ausgetriebenen Wassers keine weitere Zunahme mehr erfährt.

Berechnung: cm<sup>3</sup> . 5 = % H<sub>2</sub>O

Beispiel

gef. cm<sup>3</sup> Wasser 2,3 ..... = 11,5 % H<sub>2</sub>O

Co-Bestimmung

10 g der Kontaktmasse werden mit ca. 25 cm<sup>3</sup> dest. Wasser angeschlammert und nach Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Entweichen der SO<sub>2</sub>-Nebeln erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dest. H<sub>2</sub>O auf etwa 200 cm<sup>3</sup> verdünnt, worauf man etwa 1/2 Stunde zur völligen Lösung in der Wärme stehen läßt. Dann spült man in einem 1000 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben über, kühlt ab, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und mißt 200 cm<sup>3</sup> der gut durchgeschüttelten Suspension in einem Meßkolben ab. Diese Menge wird quant. in einen 500 cm<sup>3</sup> Meßkolben übergeführt und mit soviel konz. NH<sub>3</sub> versetzt, daß das Co in Lösung bleibt, Fe und Th aber quant. angefällt werden und die Lösung stark ammoniakalisch ist. Nach dem Abkühlen füllt man mit Ammoniakwasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen 250 cm<sup>3</sup> Meßkolben bis zur Marke. Der Inhalt dieses Kolbens wird mit möglichst wenig dest. H<sub>2</sub>O in ein 400 cm<sup>3</sup> Becherglas gespült. Nach Zusatz von etwa 10 g reinem Ammonsulfat und 1 g Natriumsulfat sowie Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur wird das Co bei einer Stromstärke von nicht mehr als 2 Amp. und einer Spannung von 4 - 5 Volt abgeschieden. Dauer etwa 1 1/2 Stunden bis 2 Stunden.

Als Elektrode verwendet man am zweckmäßigsten Platinelektroden, und zwar eine Platinspirale als Anode und eine Platindrahtnetzelektrode als Kathode.

Zur Prüfung, ob kein Kobalt mehr in Lösung ist, kann man mittels eines dünnen Glasröhrchens einen Tropfen aus dem Becherglas nehmen und mit frischem Ammoniumsulfid auf Co prüfen. Nach Beendigung der Elektrolyse zieht man ohne Stromunterbrechung die Elektroden soweit aus der Lösung, daß nur die unteren Enden noch in die Lösung tauchen, spritzt den oberen Teil mit dest.  $H_2O$  sorgfältig ab, hebt sie dann ganz aus der Flüssigkeit ab und wäscht den unteren Teil mit Wasser. Jetzt wird der Strom unterbrochen, worauf die Kathode in ein Becherglas mit reinem Alkohol getaucht und darauf 10 Minuten bei  $105^\circ$  in Trockenschrank getrocknet wird. Nachdem Erkalten im Exsikkator wägt man.

Man achte vor allem darauf, daß das Becherglas der Elektrolyse durch ein Uhrglas gut bedeckt ist. Hermitgespritzte Flüssigkeitsteilchen sind gegen Ende der Elektrolyse wieder vorsichtig abzuspielen. Das Metall muß so fest auf der Kathode haften, daß beim Abspielen keine Metallteilchen abfallen. Auf jeden Fall überzeugt man sich durch Zusatz von Ammoniumsulfid zum Elektrolyten von der vollständigen Ausfällung des Co.

Beispiel:	Kathode mit Co:	24,0360 g
	"        leer:	23,8117 "
	<u>          </u>	<u>          </u>
	Gewichtszunahme:	0,2243 g . 100 = 22,43 % Co

#### ThO<sub>2</sub>-Bestimmung.

10 gr der Kontaktmasse werden mit dest. Wasser aufgeschlämmt und dann mit 100 cm<sup>3</sup> konz. HNO<sub>3</sub> versetzt. Die Flüssigkeit wird nun auf das halbe Volumen eingedampft, mit heißem Wasser auf etwa 200 cm<sup>3</sup> verdünnt und eine halbe Stunde in der Wärme stehen gelassen. Nach Überführen in einen 1000 cm<sup>3</sup> Meßkolben abkühlen lassen und Anfüllung bis zur Marke. Nach dem Durchschütteln wird ein Teil durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat werden 500 cm<sup>3</sup> in ein 800 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas abpipettiert und mit dest. Wasser auf etwa 600 cm<sup>3</sup> verdünnt, worauf das Thorium unter guten Umrühren mit überschüssiger gesättigter Kaliumjodatlösung gefällt wird. Nach halbstündigem Stehen wird abfiltriert und mit kaliumjodathaltigem Wasser erschöpfend ausgewaschen. Der Niederschlag von Thoriumjodat wird

nunmehr vom Filter in das Becherglas zurückgespritzt und mit 70 cm<sup>3</sup> konz. HNO<sub>3</sub> wieder aufgelöst. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 250 cm<sup>3</sup> werden etwa 100 cm<sup>3</sup> gesättigter Kaliumjodatlösung zugegeben, bis das Thorium vollständig gefällt ist. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert, mit Salpetersäure und jodathaltigem Wasser ausgewaschen und sodann durch Auswaschen mit heißem verdünntem Ammoniak in das Hydroxyd übergeführt, wobei er rein weiß bleiben muß. Geringe Mengen Eisendihydroxyd machen sich durch bräunliche Färbung bemerkbar. Das Auswaschen muß solange fortgesetzt werden, bis eine Probe des ablaufenden Waschwassers nach Zugabe von Silbernitrat und etwa schwefliger Säure keinen gelben Niederschlag (AgJ) mehr zeigt. Nun wird verascht und das Thorinoxid bis zur Gewichts-Konstante geglüht.

Beispiel: Auswage 0,0560 · 20 = 1,12 % ThO<sub>2</sub>

#### HgO-Bestimmung.

10 g Kontaktmasse werden mit dest. Wasser abgefeuchtet und mit 75 cm<sup>3</sup> HCl versetzt. Nach dem Lösen wird mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschuß das Eisen und Thorium ausgefällt. Alsdann wird mit Natriumsulfid das Co restlos ausgefällt. Der ganze Inhalt wird in einen 1000 cm<sup>3</sup> Maßkolben übergefüllt, mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und ein aliquoter Teil durch ein trockenes Faltenfilter filtriert ....

500 cm<sup>3</sup> = 5 g Kontakt werden nach der üblichen CaO, HgO-Methode weiter behandelt.

Beispiel: Auswage 0,2476 g Hg<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 0,3621 · 20 = 1,79% HgO

#### Kieselgur-Bestimmung:

Die Kieselgur wird aus der Differenz von 100 bestimmt und zwar 100 - ( Glühverlust + CaO + ThO<sub>2</sub> + HgO ).

Glühverlust: 5 g Kontakt werden 2 Stunden bei 1000° geglüht.