

Holten, den 4. April 1935.  
F/M.

960263

34445 - 30/S.01 - 34

Versuche mit in Öl suspendierten Kontakten.

A. Umsetzung von 4 - 6 ltr. Mischgas in einer gläsernen Gastrührpumpe.

Die Kontakte hierzu sind aus den Nitraten durch Abbrösten gewonnen und vor der Umsetzung im Aluminiumblockofen aktiviert. Alle Versuche, auch die unter B. angeführten, sind mit Mischgas folgender Zusammensetzung ausgeführt:

CO<sub>2</sub> 3,2 %, s.K.W. 0,2 %, O<sub>2</sub> 0,6 %, CO 26,4 %, H<sub>2</sub> 51,5 %.  
CH<sub>4</sub> 5,8 %, N<sub>2</sub> 12,3 %.

- Vers. No. 1. Co, Cu, Th, Ce (9:1:2:1) - Kontakt auf Kieselgur  
6,2 gr Oxyde auf 4 gr Kieselgur in 300 ccm<sup>l</sup>  
Reaktionsverlauf Kurve 1. Endgas nach 250 Minuten:  
CO<sub>2</sub> 13,0 %, s.K.W. 2,4 %, O<sub>2</sub> 0,1 %, CO 3,6 %, H<sub>2</sub> 2,1 %, CH<sub>4</sub> 34,8 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 8,6 %, N<sub>2</sub> 25,4 %.
- Vers. No. 2. Co, Cu, Th, Ce (9:1:2:1) - Kontakt ohne Kieselgur  
6,2 gr Oxyde in 300 ccm<sup>l</sup>.  
Reaktionsverlauf Kurve 2. Endgas nach 60 Min.  
CO<sub>2</sub> 11,2 %, s.K.W. 1,8 %, O<sub>2</sub> 0,2 %, CO 13,9 %, H<sub>2</sub> 16,2 %, CH<sub>4</sub> 23,4 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 4,1 %, N<sub>2</sub> 29,0 %.
- Vers. No. 3. Co, Cu, Th, Ce, (9:1:2:1) - Kontakt ohne Kieselgur  
6,2 gr Oxyde in 300 ccm<sup>l</sup>. Reaktionsverlauf Kurve 3.  
Endgas nach 150 Minuten: CO<sub>2</sub> 15,2 %, s.K.W. 2,4 %, O<sub>2</sub> 0,2 %, CO 7,2 %, H<sub>2</sub> 2,5 %, CH<sub>4</sub> 39,2 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 8,9 %, N<sub>2</sub> 24,4 %.
- Vers. No. 4. Co, Cu, Th, Ce (9:1:2:1) - Kontakt ohne Kieselgur.  
51,4 gr Oxyde in 300 ccm Öl. Reaktionsverlauf Kurve 4. Endgas nach 30 Minuten: CO<sub>2</sub> 27,0 %, s.K.W. 0,8 %, O<sub>2</sub> 0,2 %, CO 0,2 %, H<sub>2</sub> 2,6 %, CH<sub>4</sub> 36,8 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 7,2 %, N<sub>2</sub> 53,2 %.

B. Versuche in einer grossen eisernen Apparatur ausgeführt, wobei die Kontaktsuspension über verschiedene Füllkörper gepumpt wurde. Füllkörpervolumen etwa 10 ltr. Diese Versuche sind durchgeführt mit Co, Cu, Th, Ce, Ni, Co, Th - Kontakten, die aus den Nitraten durch Abbrösten gewonnen werden. Ein Versuch mit Ni-Mn-Al-Kontakt ist also mit einem Füllungs-Kontakt durchgeführt, der vorher in grösserem Massstab reduziert wurde.

000264

- . 2 .-

- 1) Füllmittel: Plynkörper  
200 gr Co in einem Co-Th-Kontakt in  
2200 ccm Öl suspendiert werden umpumpt.  
Bei Gasdurchsatz von 100 ltr stündlich  
wurde 40% Kontraktion erreicht. Das Endgas  
hatte folgende Zusammensetzung: CO<sub>2</sub> 9,7%,  
a.K.W. 1,4 %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0,0%, CO 12,6%, H<sub>2</sub> 38,0%,  
CH<sub>4</sub> 18,3 %, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,8 %, N<sub>2</sub> 18,2 %.
- 2.) Füllmittel: Wendelringe
- a.) 730 gr Co, Cu, Th, Se-Kontakt auf 500 gr  
Kieselgur in 2 ltr Öl. Die Oxydmenge  
entspricht 405 gr Kobaltmetall.  
Bei 60 - 100 ltr/stunden Gasdurch-  
satz wurden 40 - 50% Kontraktion  
erreicht.
- b) Mit einem Ni-Mn-Al-Kontakt wurden  
maximal 30% Kontraktion erreicht.

000265

Holten, den 17.7.1935.  
Fe./M.\*  
Versuche mit in Oel aufgeschlämmten Co. - Th. - Kontakten.

Die Versuche wurden mit 3 verschiedenen Kontakten ausgeführt, und sollten die Brauchbarkeit der im Grossen reduzierten Co-Th-Kontakte beweisen. Zur Anwendung gelangten

- 1.) Co - Th - + 2 Kieselgur
- 2.) Co - Th - + 1       "
- 3.) Co - Th - ohne       "

Alle 3 Kontakte wurden in 1,50 m Schicht mit Mischgas etwa 48 Std. im Laborofen betrieben und ergaben normale Mischgasumsetzung. Nach dem Erkalten im Gasstrom wurde jedesmal die Menge Kontakt, die 25 gr Kobalt entspricht, in rd. 600 ccm synth. Öl, (zwischen 250 und 260° siedend) im Mörser zerrieben und in die Rührapparatur eingefüllt. Das Oel war vorher mit Cobalt-Thorium-Kontakt und Mischgas vollständig hydriert.

1. Versuch. (Co-Th- + 2 Kieselgur.)

An Co-Th- + 2 Kieselgur-Kontakt wurden bei 192 - 195° die halbe Gasmenge 12 ltr Stunden unter Umpumpen umgesetzt. 82% Kontraktion konnte gemessen werden. Das Endgas setzt sich zusammen aus 14,5 CO<sub>2</sub>, 1,5 s.K.W. o,1 O<sub>2</sub>, 23,2 CO, 28,3 H<sub>2</sub>, 11,1 CH<sub>4</sub>, 1,52 C.-Zahl, 21,3 N<sub>2</sub>.

Bei einmaligem Durchgang der normalen Gasmenge 25 ltr.-Stunden wurde bei einer 197° 65% Kontraktion gemessen. Endgaszusammensetzung: 15,7 CO<sub>2</sub>, 1,5 s.K.W. o,0 O<sub>2</sub>, 18,5 CO, 38,3 H<sub>2</sub>, 14,4 CH<sub>4</sub>, 1,7 C.-Z. 11,8 N<sub>2</sub>. Bei 8° niedriger Temperatur wurde mit dem halben Gasdurchsatz 12 - 13 ltr Durchsatz und einmaligem Durchsatz 64% Kontraktion erhalten. Endgaszusammensetzung 17,7 CO<sub>2</sub>, 1,4 s.K.W. o,1 O<sub>2</sub>, 16,4 CO, 35,6 H<sub>2</sub>, 16,0 CH<sub>4</sub>, 1,63 C.-Zahl, 12,8 N<sub>2</sub>.

Ausgangsgas beim ersten Versuch: 2,8 CO<sub>2</sub> o,1 s.K.W. o,2 O<sub>2</sub>, 30,7 CO 59,7 H<sub>2</sub>, 0,7 CH<sub>4</sub> 1,0 C.-Zahl, 5,8 N<sub>2</sub>.

2. Versuch. (Co-Th + 1 Kieselgur)

Bei 185° wurden bei halbem Gasdurchsatz und direktem Gasedurchgang 57% Kontraktion erreicht. Endgaszusammensetzung: 10,1 CO<sub>2</sub>, 1,6 s.K.W. 0,2 O<sub>2</sub>, 23,8 CO, 48,2 H<sub>2</sub>, 6,4 CH<sub>4</sub>, 2,08 C.-Zahl, 9,7 N<sub>2</sub>.

Bei normaler Gasbelastung ohne Umpumpen wurden bei 186° 39% Kontraktion erreicht.

Endgaszusammensetzung: 7,8 CO<sub>2</sub>, 1,3 s.K.W. 0,1 O<sub>2</sub> 25,1 CO, 50,9 H<sub>2</sub>, 6,0 CH<sub>4</sub> 1,53 C.-Zahl, 8,8 N<sub>2</sub>.

Ausgangsgas beim zweiten Versuch: 2,7 CO<sub>2</sub>, 0,1 s.K.W. 0,2 O<sub>2</sub>, 30,2 CO, 60,6 H<sub>2</sub>, 0,8 CH<sub>4</sub> 1,0 C.-Zahl, 5,4 N<sub>2</sub>.

3. Versuch. (Co-Th-Kontakt ohne Kieselgur.)

Bei 196° und halbem Gasdurchsatz wurden mit Umpumpen 52 - 76 % Kontraktion erreicht. Endgaszusammensetzung: 9,0 CO<sub>2</sub>, 0,9 s.K.W. 0,1 O<sub>2</sub> 27,2 CO, 45,8 H<sub>2</sub> 4,8 CH<sub>4</sub> 1,4 C.-Zahl, 12,2 N<sub>2</sub>.

Ohne Umpumpen wurden 65 - 69 % Kontraktion gemessen. Endgaszusammensetzung: 13,2 CO<sub>2</sub>, 1,5 s.K.W. 0,6 O<sub>2</sub>, 22,2 CO. 40,2 H<sub>2</sub> 7,5 CH<sub>4</sub> 1,09 C.-Zahl, 14,8 N<sub>2</sub>.

Bei normalem Gasdurchsatz 25 ltr.-Stunden und 197 - 200° wurden ohne Umpumpen 55 - 76 % Kontraktion erhalten.

Endgas: 11,3 CO<sub>2</sub> 1,5 s.K.W. 0,1 O<sub>2</sub> 23,4 CO, 43,8 H<sub>2</sub>, 8,0 CH<sub>4</sub> 1,430-Zahl, 11,9 N<sub>2</sub>.

Ausgangsgas beim 3. Versuch: 3,2 CO<sub>2</sub>, 0,0 s.K.W. 0,2 O<sub>2</sub>, 30,6 CO, 60,0 H<sub>2</sub>, 0,4 CH<sub>4</sub>, 1,0 C.-Zahl, 5,6 N<sub>2</sub>.

Bei diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine Auflockerung des Kontaktes mit Kieselgur auch in der Gelphase sich günstig auswirkt. Von entscheidendem Einfluss ist die Aufenthaltsdauer des Gases in der Suspension, Bei den Umpumpversuchen wurde das Gas mit einer Geschwindigkeit von 100 - 150 l/h. in der Rührapparatur umgepumpt. Wie aus allen 3 Versuchen hervorgeht, bleibt selbst bei relativ hoher Temperatur (196 - 200°) die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen nur gering. Wurden doch bei Versuch 1 bei 82 % Kontraktion nur 12 l oder 4 % des Kohlenoxyds im Ausgangsgas zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt, während insgesamt 265-l Kohlenoxyd, d. s. 86 % umgesetzt wurden. Da keine Kohlendioxydbildung auftrat, müssten 82 % des Kohlenoxyds in flüssige Kohlenwasserstoff umgewandelt worden sein. Eine Bestimmung der flüssigen Reaktionsprodukte ist bei Versuchen

. 3

000267

in der vorhandenen Kleinapparatur kaum möglich.