

Böt 2

49

Erfahrungsaustausch USAC

November 1938 Ludwigshafen

Erfahrungsaustausch USAC
November-1938 Ludwigshafen

Inhaltsverzeichnis

<u>Teilnehmerliste</u>	<u>Seite :</u>
<u>Kohlenwasserstoffsynthese :</u>	
Einzelheiten der Synthese	Dr. Feist . . . 1 - 8
S-Feinreinigung der Synthese	Dr. Wilke . . . 8 - 9
Kontaktgasherstellung und -wiederaufarbeitung	Dr. Asboth . . . 9 - 13
Besichtigung Holten	14 - 16
Schema der Benzinfabrik Holten	17
Schema der Kontaktfabrik Holten	18
Schema der Reduktionsanlage Holten	19
Kontaktversuche Labor Ludwigshafen	Dr. Scheuermann 20
Das Ölkreislaufverfahren	Dr. Winkler . . . 21 - 23
K.W.Sy.-Versuche Leuna	Ol. Sabel . . . 23 - 26
Umwälzverfahren mit Eisenkontakt	Dr. Michael . . . 27 - 29
Bericht der Kellogg über Kontakt- und Synthese-Versuche	Mr. Keith . . . 29 - 33
<u>Synthesegaserzeugung :</u>	
Hy-Rückgas-Krackung im Cowper	Ol. Sabel . . . 34 - 35
CH ₄ -Krackversuche und verfügbare Mengen in USA	Mr. Keith . . . 35 - 36
Wassergas aus CH ₄ -Krackung	Dr. Langen v.d. Valk . . . 36 - 38
<u>Programm für Weiterarbeit :</u>	<u>39</u>

TeilnehmerlisteKellogg Co.

Keith

Roberts

Dr. Riblett

Mansfeld

Standard Oil

Scharmann

Spicer

N.V. Bataafsche

Dr. Langen v.d. Valk

Volkers

I. H. P.

van't Spyker

I. G. Farben

Dr. Pier

Dr. Wietzel

Dr. Peters

Dr. Ringer

Dr. Hofeditz

Ol. Sabel

Dr. Winkler

und zeitweise weitere Herren der I.G.

Rührchemie

Dr. Feist

Dr. Wilke

Dr. Asboth

Dr. Schaller

und eine Reihe anderer Herren

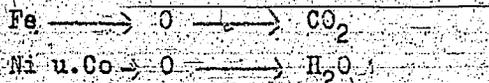
während der Besichtigung

24464

Kohlenwasserstoff-Synthese:Einzelheiten der Synthese

(Dr. Reist)

Fischer-Kontakte vor 10 Jahren Ni und Fe .



Fe wurde aber verlassen, weil keine wirtschaftlichen Durchsätze erzielbar waren.

Ni und Co wurden weitergebildet, Ni \longrightarrow hohe gesättigte Produkte \longrightarrow CH₄
Co \longrightarrow weniger dieses Verhalten. Daher haben das Kohlenforschungsinstitut und ebenso Holten die Co-Kontakte weiterentwickelt, zuerst mit Kupferzusatz, wobei eine Reduktionstemperatur von 200° benötigt wurde, so daß die Reduktion noch im Ofen durchgeführt werden konnte.

Da Cu-haltige Kontakte nicht die erwünschte hohe Aktivität und Lebensdauer hatten, ging man auf Co Th O₂ über, nachdem durch Versuche festgestellt war, daß bei den höheren Reduktionstemperaturen gut außerhalb reduziert und umgefüllt werden konnte.

Diese Co + Th O₂-Kontakte hatten anfangs 18 % Th O₂ auf Co-Metall.

Beide Komponenten auf Träger, wobei Kieselgur günstiger war als Hydroxyd.

Gegenüber Ni und Fe hatten diese Kontakte eine sehr niedrige Reaktionstemperatur. Dadurch ging CH₄-Bildung zurück. Zu Beginn der Großanalyse wurde dieser Kontakt eingefüllt und betrieben.

Mit MgO mindestens die gleichen, vielleicht aber bessere Erfolge. Herstellung und Fällung wie bei Th O₂.

Th O₂ wird z.Zt. nur noch verarbeitet, solange noch Vorräte vorhanden. Heute wird im großen teils mit Mischkontakt, teils bereits mit reinem Mg-Kontakt gearbeitet.

Mg-Kontakte geringere Methanbildung, Lebensdauer 1 - 2 Monate länger; man glaubt aber, noch größere Lebensdauer zu erzielen.

Mg gibt in der Produktzusammensetzung keine Veränderung.

Fe und Ni Co geben verschiedene Produkte, nicht aber die Zusätze, Th O₂ oder Mg, alle Fraktionen von C₂ - C₈ und Olefingehalte untersucht, aber keine Veränderungen feststellbar.

Primär-Produkt-Tabelle VII

	Co	CO/H ₂ -1/1	Druck	Ni	CO/H ₂ =1/2	Fe	CO/H ₂ =2/1
Siedebeginn.....	35°		3-10 at	35°		35°	
bei 100° siedend	28,5 %		35	34 %		38 %	
" 200° "	61,5 %		42	72 %		80 %	
" 320° "	88,5 %		72	95 %		98 %	
spez. Gewicht bis 200°...	0,693		0,63	0,67		0,665	
Olefingehalt " 200°...	35 %		18	15 %		42 %	
Säurezahl (mg KOH/g Prod)	0,005		0,005	etwas niedriger		höher bis 0,1	
Gesamt C ₃ -C ₄ g/Nm ³ CO+2H ₂	12		7-8	18		24	
CH ₄ " "	32		25-27	42		-	
CO ₂ " "	3		2	4		42	
Primär-Prod. flüssig	120		145	95 - 100		90 - 95	
	167		160	161		158	
optimale Reakt.-Temp.	185 - 198°		190-200°	190 - 210°		210 - 240°	

Th O₂ 10 - 20 % Schwankungen geben keine deutliche Änderung im Kontaktcharakter. Mg O ebenso.

Höherer Th O₂-Gehalt, vergrößerter Paraffin- und Ölanfall.

Insgesamt ergibt Erhöhung der Temperatur Veränderung auf leichtere Produkte.

Fe 20° - 30° - 40° höher als Ni- und Co-Kontakte

Haltbarkeit durch Temperatur bedingt. Es finden Sinterungsprozesse statt, d. h., je höher die Temperatur, um so kürzer die Lebensdauer (d. h., Co-Kontakte längere Lebensdauer als Fe-Ni).

Co-Kontakt ist höher in der Belastbarkeit.

Belastbarkeit für Co Th₂O-Kontakte 1 m³/kg Co/h

Bei Mg-Kontakten 50 - 70 % höher, d. h., 1 Ofen in Holter kann bei Th-Kontakt 1 000 m³, bei Mg-Kontakt 1500 - 1700 Nm³ durchsetzen (einzelne Th-Kontakte kommen auch so hoch, aber nicht generell).

1 t Co (Th O₂-Kontakt) gibt 345 t Primärprodukt flüssig/Laufzeit

1 t Co (Mg-Kontakt) gibt 515 t Primärprodukt flüssig/Laufzeit. Das wäre die Leistung, wenn die Belastung von 1500 Nm³ 4 Monate durchgehalten werden könnte.

In Wirklichkeit ist die Leistung geringer, weil die Belastung nach und nach absinkt. wie weit, kann noch nicht angegeben werden.

Die mit neuem Kontakt gefahrenen Öfen werden stets in der ersten Stufe gefahren. Die verbrauchten Kontakte werden in der zweiten Stufe gefahren. Grund; der alte Kontakt muß mit höheren Temperaturen gefahren werden und neigt mehr zur Methanbildung. Deshalb nimmt man ihn in die erste Stufe, wo viel Kohlenoxyd anwesend ist, um nicht zu viel Kohlenoxyd zu verlieren.

Niedrige Temperatur in Kontakten beeinflusst Produkt in Richtung auf höher siedende Produkte.

70 - 75 % Kohlenoxyd werden in der ersten Stufe, 30 - 25 % in der zweiten Stufe umgesetzt.

Regulierung erfolgt durch Erhöhung der Temperatur.

Die Öfen bleiben in der ersten Stufe für 2500 - 3000 Stunden, dann werden sie in die zweite Stufe geschaltet. In der ersten Stufe sind also Öfen mit einem Tag Laufzeit und mit über 100 Tagen Laufzeit.

Durchschnittsofenbelastung 750 Nm³ Synthesegas bei Th-Kontakten

825 " " " " Mg-Kontakten

Durchschnittsofeninhalt 10 m³ Kontakt.

Schüttgewicht des Kontaktes 0,26 - 0,3/g/Liter Kontakt.

Die Öltränkung der Kontakte ist aufgegeben. Sie werden nur noch mit Kohlen-säure getränkt und abgedeckt mit Trockeneis.

Temperatur während der Synthese ist von hervorragender Bedeutung. Je niedriger die Temperatur, um so höher die hochsiedenden Anteile. Paraffinöl 140 - 320° siedend.

Mit fortschreitendem Alter, d.h. mit fortschreitender Temperaturerhöhung verschiebt sich die Zusammensetzung nach niedriger siedenden Teilen. Daher bemüht man sich, um obige Durchschnitte zu erzielen, ein gleichmäßiges Durchschnittsalter der gesamten Stufen einzuhalten.

Ruhr-Benzin rechnet als leichtsiedend bis 150°, als Öl über 150° siedend.

Drucklos durchschnittlich 45 - 47 % bis 150° übergehend verteilt sich so, daß 37 - 39 % in den ersten Betriebstagen erreicht werden, während in den letzten 10 Betriebstagen etwa 57 % erreicht werden, d.h. also 10 % + vom Durchschnitt je nach Ofenalter.

Für Gasol + CH₄ z.B. 12 g Ø verteilt auf 10 g anfänglich bis 14 g bei Ende der Ofenreise.

Dies alles ist eine Temperaturfrage. Eine gleichmäßige Temperatur kann aber

nicht eingehalten werden, weil der Ausbeuteabfall sonst zu groß wird. Hand in Hand damit Veränderung der Olefinzahlen. Anfangs geringer als am Ende, z.B. 35 % in Produkt bis 200° aus 30 % bis 40 % variierend nach Ofenalter.

Es besteht noch eine andere Möglichkeit, die Produkte zu variieren, nämlich Veränderung des Verhältnisses $\text{CO} : \text{H}_2$. Sämtliche angegebenen Zahlen verstehen sich hier auf $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

Wird das Verhältnis z.B. 1 : 1,85 genommen, so tritt eine starke Erhöhung des Olefingehaltes ein, rund 5 %. Entsprechend steigt die Oktanzahl.

Interessant ist, daß das Alter der Kontakte die Methanbildung nicht beeinflusst, wenn die Temperatur konstant gehalten werden könnte.

Je höher der Inertgehalt, desto niedriger siedend sind die Bestandteile. Dies wirkt sich in der zweiten Stufe aus. In der ersten Stufe 16 - 17 % Inerte, in der zweiten Stufe 38 - 40 % Inerte. Diese Verschiebung nach der niedrig siedenden Seite soll mit dem Partialdruck zusammenhängen (siehe Drucksynthese).

Ofentemperatur wird reguliert durch Dampfdruck. Die Kontakttemperatur soll etwa 5 - 10° höher sein als der Dampfdruck entspricht (Labormessungen).

Im Gesamtgasol rund 15 % ungesättigtes. In der C_3 -Fraktion höher als im C_4 -Anteil. Olefingehalt kann wie beim Benzin durch das Verhältnis 1 : 2 beeinflusst werden. Man kann bis zu 72 % Olefin im Gasol haben bei einem Verhältnis von 1 : 1,18.

Äthylen und Methan fehlen fast völlig. C_2 -Fraktion etwa 2,4 % im Aktivkohle-Gasol und davon wiederum sind nur 10 %, d.h. also 0,24 %, auf Gasol bezogen, Äthylen.

Im Ofen selbst schwer kondensierbare Produkte, deshalb fährt man nicht von unten nach oben, sondern umgekehrt. Bei letzter Fahrweise erzielt man mechanisches Abtropfen des Paraffins, eine Tatsache, die in durchsichtigen Glasöfen kontrolliert werden kann.

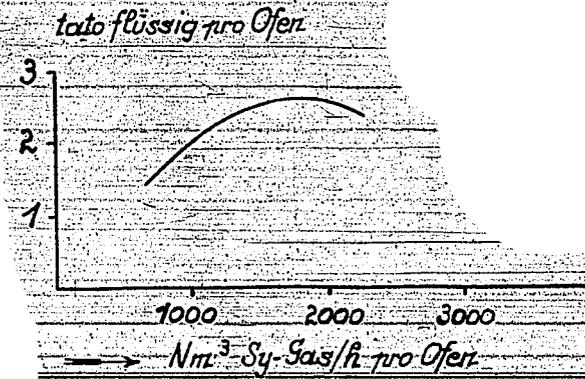
Druckverlust im Synthesofen 100 - 200 mm Wassersäule.

Nach 50 - 60 Tagen hat der Ofen sein Eigengewicht an Paraffin - 3 - 4 t aufgenommen. Platinabstand im Ofen 7,4 mm.

Eine Erhöhung der Raumbelastung erzielt leichtere Produkte. Raumbelastungsversuche gingen in großen Öfen bisher maximal auf 1700 Nm^3 Synthesegas/Ofen. Im Labor ist man bis zur zehnfachen Belastung gegangen, aber nicht im technischen Kleinversuch.

Der Einfluß der Kontakthöhe ist nicht eindeutig bekannt. Kontaktofanggröße war hauptsächlich durch Größe der käuflichen Blechtafeln bedingt.

Produktmenge/ t Co, d.h. also / m³ Kontaktraum, steigt mit der Raugeschwindigkeit an, und zwar von 1000 auf 1700 auf 2000 Nm³ Synthesegas/Ofen. Dann sinkt die Ofenleistung wieder.



Drucksynthese :

5 - 10 at Druck verändern die Produkte wesentlich durch Verschiebung nach den höher siedenden Anteilen, obwohl im großen und ganzen die Richtung gleich bleibt wie bei drucklos.

Produkte in rot auf Zahlentafel Seite 2.

Die Methanbildung von 25 - 27 g ist so zu verstehen, daß im Anfang der Ofen 25 g Methan macht und am Ende der Kontaktlaufzeit 27.

Die Säurezahl ist sehr viel höher in den hochsiedenden Anteilen.

- 0,005 in Leichtbenzin
- 0,4 in Öl
- 1,- für Öl- und Paraffinwachs
- bis 2,- in Paraffin

Bei Druck und Th O₂-Kontakten Belastbarkeit 120 % auf drucklos bezogen. Lebensdauer des Th-Kontaktes unter Druck größer.

Alle Zahlenangaben, wie sie für eine Großanlage verantwortet werden können.

Die höheren Belastungen sind noch im Versuch und für den Großbetrieb noch nicht ausprobiert.

Kraftbedarf für Synthese drucklos 600 kW (0,125 - 0,13 kW/Nm³ Synthesegas für Kompression auf 10 at).

Bei Drucksynthese 600 drucklos + 1250 Kompression = 1850 kW für Drucksynthese pro t Produkt.

Die 600 - 800 kW drucklos sind so zu verstehen, daß etwa die Hälfte für die Gaserzeugung geht je nach Gaserzeugungsverfahren.

Drucklos wird mit 3 m Wassersäule im Rohwassergas gefahren, die ausreichen, das Gas durch die Gasanlage zu drücken (bei drucklos ergibt die Dampferzeugung der Synthese noch 3 - 400 kW Überschuß, die außerhalb der 600 kW stehen. Bei Drucksynthese ist die Gaserzeugung in Form von kW in den 1250 bzw. 1850 kW bereits berücksichtigt).

Erklärung, warum unter 10 at nicht 10facher Durchsatz: Man nimmt an, daß, trotzdem Adsorption und Desorption als reversibler Vorgang druckunabhängig sein müßten, die wirksamen Kontaktstellen in der Desorption nicht entsprechend mit dem Druck mittun. Die an den wirksamen Kontaktstellen gebildeten Öle und Paraffine desorbieren wahrscheinlich unter Druck so schlecht, daß deswegen die Leistung nicht vervielfältigt werden kann.

~~Unter Druck und drucklos gleiche Kontakte mit gleichem Schüttgewicht.~~

Andererseits längere Lebensdauer des Kontaktes so erklärt, daß bei höherem Druck die Ölprodukte früher kondensieren und wahrscheinlich das gebildete Paraffin ständig von der Kontaktfläche abwaschen.

Bei der Regeneration des Kontaktes hat sich ein Unterschied zwischen Extraktion mit Benzol, Benzin usw. und Wasserstoffbehandlung auf die Wirksamkeit oder auf die Lebensdauer des Kontaktes nicht bemerkbar gemacht. Ruhrchemie zieht Wasserstoffbehandlung vor, weil Paraffin dabei abgebaut wird, und zwar $\frac{1}{2}$ zu C_4H_4 , $\frac{1}{2}$ zu Dieselöl. Es fällt dabei fast kein Paraffin an.

Wird bei der Regeneration extrahiert, dann wird ein Paraffin mit Schmelzpunkt zwischen 160 und 200° herausgeholt.

Die Frage, ob unter Druck oder drucklos die Synthese vorgesehen ist, wird dahin beantwortet, daß sich keine generelle Entscheidung geben läßt. Bei Paraffin- und Schmierölinteressen und billigen Strompreisen sei Druck zu bevorzugen, bei Benzininteressen gegebenenfalls drucklos.

Drucklos :	50 % Primär-Produkt als Benzin
	50 % zum Kracken
mit Druck:	20 % Primär-Produkt als Benzin
	80 % zum Kracken

Folgendes ist die Aufarbeitung der Produkte

	<u>drucklos :</u>	<u>- 10 atü Druck :</u>
primär erzeugt flüssig + Gasol	120 g	145 g
davon direkt Benzin	60 g	29 g
aus Krackung	43 g (60 g ge- krackt)	85 g (116 g ge- krackt)
Poly-Bi	5 g	6 g
	<u>108 g</u>	<u>120 g</u>
	-----	-----

Unter Druck ist der Poly-Bi-Anteil höher als der entsprechende Gasol-Anteil, weil viel Ungesättigtes aus der Krackung der 116 g entsteht.

Drucklos werden also insgesamt 108 g Auto-Bi, unter Druck 120 g Auto-Bi gewonnen. Die 12 g müssen also die Kosten für die Kompression, für die teure Druckapparatur und für die erhöhten Krackkosten tragen können.

Unter Druck fällt das Gesamt-Auto-Bi mit höherem spez. Gewicht an, weil mehr Krackanteile darin sind.

Nach Krackung und Mischung liegt die Oktanzahl auf 60 - 62. Es werden auch Oktanzahlen von 66 erreicht (Research); im allgemeinen ist die Motor-Oktan-Zahl gleich der Oktanzahl nach Riese. Bei Primär-Bi ist die Research-Oktan-Zahl mitunter höher.

Paraffin :

Nach 100 Stunden hat eine Ofenfüllung ihr Eigengewicht an Paraffin, etwa 3 t. Für Paraffinausbeute und Kontakt ist es gleichgültig, ob flüssig oder mit kondensierenden Benzindämpfen extrahiert wird. Die Wasserstoffbehandlung ergibt aus den 3 t Paraffin 1,5 t Öl und 1,5 t Methan. Die gebildete Paraffinmenge ist rund 3 % des in der gleichen Zeit über dem Kontakt erzeugten Primärproduktes.

Mg-Kontakt gibt wenig Paraffin, das auf dem Kontakt hängen bleibt, vielleicht dafür ein Grund für längere Lebensdauer des Mg-Kontaktes, z.B.

nach 50 Stunden	Th	bis 50 % Paraffinaufsaugung		
	Mg	32 - 34 %	"	"
nach 1000 Stunden	Th	100 %	"	"
	Mg	50 %	"	"

Im Betrieb wird die Wasserstoffbehandlung nach 1000 Stunden durchgeführt, d. h., 3 - 4 mal für die Lebensdauer des Kontaktes über 4 - 6 Monate.

Fremde Lösungsmittel, wie Benzol, Azeton, würden besser wirken, aber der Kontakt würde azetongetränkt bleiben, das später mit dem Produkt ausgetrieben würde. Benzol ist nicht gut schwefelfrei zu bekommen. Azeton hat einen zu niedrigen Siedepunkt. Deswegen wurden Extraktionsversuche hauptsächlich mit dem eigenen Benzin mit einer Fraktion zwischen 140 - 180° ausgeführt, das nachher, wenn der Ofen wieder auf Reaktion kommt, abdestilliert.

Die destillative Extraktion wurde zwischen 120 - 130° gemacht.

S-Feinreinigung der Synthesegase

(Dr. Wilke)

H₂S wie normal, etwa mit Waschprozeß oder oxyd. Eisenerzmasse, braucht nicht besprochen zu werden.

Koksofengas schwieriger zu reinigen als Wassergas.

Organ.Schwefel : muß möglichst so sein, das keine anderen Gasumsetzungen vor sich gehen, dazu alkalisierte FeO-Masse bei 200 - 300°. Diese Masse in Türme mit guter Gasverteilung und guter Entleerung der Masse.

Aufheizung normal mit gasbeheizten Röhrenüberhitzern.

Für 80 000 Nm³/h haben sie 5 Doppeltürme, die je 44 Tage laufen. 20 000 Nm³/h : 65 t = 2 Türme für Feinreinigung = 1 Aggregat 12 - 15 g/100 Nm³ = 120 - 150 mg/Nm³ vor Feinreinigung.

10 % des Eigengewichts werden von der Masse aufgenommen bei einer Durchschnittsreinigung auf 0,2 g/100 Nm³ = 2 mg/Nm³/h Gas benötigt.

Bei 2 mg/ Nm³ Sy-Gas werden 4,8 Tona Masse/100 000 Nm³/h Sy-Gas benötigt.

Reaktion : S im Wassergas oder Hochtemperaturgas mit COS, CS₂ oder merkaptanartigen S enthalten. Diese 3 S-Arten setzen sich über Alkali mit H₂ zu H₂S um. Dieser neue H₂S setzt sich weiter um zu Sulfiden und wird mit dem vorhandenen O₂ zum größten Teil zu SO₃ umgewandelt, fast alles Na₂SO₄ oder FeSO₄. Läßt sich nicht genau unterscheiden, weil bei Wasserzusatz im Na₂SO₄. Man setzt etwa 0,1 - 0,2 % O₂ aus der Grobreinigung zu.

Diese Konzentration ist nötig, um den S als SO₃ zu bilden.

Nach Grobreinigung:

0,4 g/100 Nm ³ H ₂ S vom ersten Turm	= 4 mg/Nm ³
14,- g/100 Nm ³ organ.S	= 140 " "
< 0,1 g/100 Nm ³ H ₂ S nach ersten Feinreinigungsturm	= 1 mg/Nm ³
1-2 g/100 Nm ³ organ.S	= 15 mg/Nm ³
0,1 g/100 Nm ³ H ₂ S nach zweiten Turm	= 1 mg/Nm ³
0,1 g/100 Nm ³ organ.S	= 1 mg/Nm ³

alle 44 Tage ein Turm neu gefüllt.

Feinreinigungsmasse : 2/3 Luxmasse oder Lautamasse (trocken)

1/3 Soda

Praktisch wird die Masse aber naß mit 50 % Wasser gemischt. Die 2/3 Luxmasse beziehen sich aber auf trockene Masse.

Die Wärmeaustauscher zwischen den beiden Feinreinigungstürmen werden nicht mehr benutzt.

Bei Druck kommt die organ. Entschwefelung auf die Druckseite, wodurch sie besser und billiger wird.

Die Aufwärmung für die Feinreinigung verschluckt 2 - 4 % des Wärmewertes der Gaserzeugung.

Für Schwefel-Feinreinigung sind Harzbildner sehr schädlich, nicht im Wassergas, aber in Gasen aus bituminösen Kohlen oder aus Koksöfengas. Daher sind hohe Temperaturen - über 1100° - in der Gas-erzeugung erwünscht. Cowper für Koksöfengas aus diesem Grunde besser als Aufspaltung im Wassergasgenerator. Wenn Harzbildner im Gas sind, ist vor der Feinreinigung eine A-Kohle-Anlage notwendig.

Kontaktherstellung und -wiederaufarbeitung

(Dr. Arboth)

Über die Kontaktherstellung wurden von Herrn Dr. Arboth (Rührchemie) folgende Angaben gemacht:

Die Synthesöfen fassen 10 (Druck) bis 12,5 (drucklos) m³. Das Gewicht einer Kontaktfüllung beträgt etwa 3 200 kg, das Schüttgewicht ca. 0,25 + 0,30. Kontakt soll möglichst staubfrei sein. Zusammensetzung ist folgende:

2 t Kieselgur
 1 t Co (Metall)
 80 kg Magnesiumoxyd
 50 kg Thoriumoxyd (später weniger)

Frühere Kontakte enthielten 150 kg Thoriumoxyd, reine Magnesiumkontakte werden 130 kg Mg O enthalten.

Die Herstellung des Kontaktes setzt sich zusammen aus Frischherstellung und Regeneration von gebrauchtem Kontakt.

Der Frischkontakt wird als Ersatz für den Verlust in einer Menge von 3-5 % dem regenerierten Kontakt zugesetzt.

Cobalt (Metall), Herkunft: Metall,

Konzentrat (Belgien, Katanga, Abfall von Cu-Erz)
und deutsches Erz.

Co soll noch etwas Nickel enthalten, wahrscheinlich 0,2 - 1 %;

Cu soll nur sehr wenig und möglichst kein Kalzium enthalten.

Das käufliche Co ist meist direkt verwendbar. Die Brauchbarkeit wird nur durch Versuche erwiesen; bei gleicher Quelle genügt Überwachung durch Analyse.

Kieselgur:

Es wird deutsche Kieselgur aus dem Harz (?) oder der Lüneburger Heide verwendet. Es sollen bestimmte Diatomschichten vorliegen, nach Möglichkeit Stäbchen. Brauchbare Sorten haben ein Schüttgewicht zwischen 0,25 und 0,28. Das Schüttgewicht von 0,4 erscheint zu hoch.

Das Rüttelgewicht beträgt 0,34 (festgestellt durch 1 Minute langes Rütteln auf einer Rüttelmaschine). Der Wassergehalt beträgt 0,3 %, die Kieselgur wird daher nicht weiter getrocknet. Sie ist bereits vom Lieferanten gelüht und kalziniert. Beim Sieben durch ein Sieb mit 400 Maschen/cm² sollen höchstens 5 - 6 % Rückstand (Agglomerat) bleiben, vor allem sollen keine Körnchen und Häutchen in der Gur enthalten sein.

Analytische und mikroskopische Überwachung sind nicht allein maßgebend, es muß vielmehr die katalytische Überwachung hinzugezogen werden. Manche Sorten sind direkt brauchbar, namentlich weiße. In Holland werden zwar auch eisen- und kalziumhaltige Kieselgur verwendet, jedoch ist es besser, wenn Eisen und Kalzium vorher herausgelöst sind. Falls diese Verunreinigungen schwer entfernbar sind, sind solche enthaltende Kieselgursorten schlecht. Japanische und amerikanische Kieselgur sind zum Teil auch brauchbar.

Mg O Das Mg O muß nicht unbedingt chemisch rein sein, es darf aber nicht Schwerentfernbares enthalten (z.B. Ca).

Th O Th O soll möglichst rein sein und kein Eisen und Kalzium enthalten. Die handelsüblichen Sorten sind brauchbar.

Frischherstellung

Zur Fällung wird eine Nitratlösung hergestellt, welche ca. 40 g Co pro Liter und die entsprechenden Zusätze enthält. Zum Fällern wird eine Lösung von 103 g Soda/Liter verwendet. Die Fällung erfolgt heiß über 90° und so, daß in weniger als 1 Minute die vorerhitzte Nitratlösung zur vorerhitzten Sodalösung zugegeben wird. Anschließend wird sofort die ganze Kieselgurmenge eingerührt und unmittelbar auf eine Filterpresse abgelassen. Dort wird schnell filtriert und mit heißem Kondensat (9 m³ auf 60 kg Co) rasch ausgewaschen. Die Fällung und Waschung erfolgt so rasch, um nach Möglichkeit die Kieselgur durch Sodalösung nicht zu verändern. Der Filterkuchen wird angemaischt, erneut auf einer Filterpresse gewaschen, damit evtl. schlecht gewaschenes noch nachgewaschen wird und dann durch eine Strangpresse mit 8 mm Öffnungen auf eine möglichst große Trockenfläche gebracht. In Holten werden Turbinentrockner verwendet. Die Benutzung von Zentrifugen an Stelle von Filterpressen erwies sich als unbrauchbar. Der bei 100° getrocknete Kontakt wird mittels eines Becherwerkes auf eine Siebanlage gegeben, bei der das Korn von 1 - 3 mm ausgesiebt wird. Das Grobe geht durch ein Passiersieb, der Staub (unter 1 mm) wird vor dem zweiten Auswaschen zu der Maische gegeben. Die Staubrückfuhr wirkt sich günstig aus, da dadurch die Kornfeinheit und Festigkeit beeinflusst werden kann. Nur 20 % des getrockneten Kontaktes fallen sofort in der 1 - 3 mm Körnung an, 30 % sind Staub, 50 % sind Grobes. Das Grobe wird nach Verlassen des Passiersiebes wieder mit ins Becherwerk zugegeben.

Regeneration

Die Regeneration erfolgt in der Hauptsache wegen der Verunreinigungen und nicht wegen des Paraffingehaltes der Kontakte, der nach einer Laufzeit von 4 - 5 Monaten bei Mischkontakten etwa 30 % und bei Th-Kontakten etwa 50 - 60 % beträgt. Durch Flüssig-Extraktion läßt sich der Paraffingehalt bis auf etwa 25 - 30 %, durch Behandlung mit Wasserstoff (auf etwa 1 - 2 %) erniedrigen. Der Mischkontakt mit etwa 30 % Paraffingehalt wird direkt in die Katalysatorfabrik gegeben.

Da die Kontakte beim Ausbau pyrophor sind, werden sie zunächst schonend unterhalb 150° oxydiert (wegen Th O_2). Die Behandlung erfolgt mit Luft bzw. Wasserdampf im Kreislauf. Magnesiumkontakte könnten auch bei höherer Temperatur vorbehandelt werden, man würde aber dabei Paraffin verbrennen. Der voroxydierte Kontakt wird anschließend in großen Behältern diskontinuierlich in Salpetersäure aufgelöst. Die Anfangskonzentration beträgt 50 %. Die Lösung enthält dann noch 5 - 6 % freie Salpetersäure. Es könnte auch Salzsäure bzw. Schwefelsäure genommen werden, jedoch ist bisher nur Salpetersäure großtechnisch erprobt worden. Beim vorsichtigen Auflösen (Schichtweise) trennt sich das Paraffin als obere Schicht ab und wird abgeschöpft und durch Waschen von anhaftender Lösung befreit. Die Salpetersäurelösung (Co, Mg, Cu, Fe, Al und Ca) wird in einer Filterpresse von der Kieselgur abgetrennt. Nach dem Auswaschen ist die Kieselgur evtl. brauchbar nach entsprechender Mahlung, Glühung usw. Es wird jedoch wegen des geringen Preises stets neue Kieselgur genommen und die gebrauchte als Isoliermasse abgegeben. Aus der Lösung wird beim p_H -Wert 5,5 durch partielle Fällung mit Soda Cu, Fe, Al und etwa $\frac{1}{3}$ des Th ausgefällt. Anschließend folgt die Entkalkung mit Natriumfluorid nach Ansäuern auf $p_H = 4$. Diese Entkalkung wird als sehr wichtig bezeichnet. Im allgemeinen werden die berechneten Mengen NaF genommen, da sonst auch teilweise Mg mit ausfällt. Die bis dahin abgeschiedenen Verunreinigungen stammen aus der Kieselgur. Es ist nicht möglich, mit Salpetersäure sofort alle Verunreinigungen aus der frischen Kieselgur herauszulösen, da diese erst während des Kontaktprozesses löslich werden. Die verbleibende Lösung entspricht hinsichtlich Verunreinigungen etwa der aus Frischmaterial hergestellten Lösung.

Die Konzentration an Co beträgt bei Frischauflösung von Co-Metall 130 g/Liter, im gebrauchten Kontakt 55 g/Liter, vor der Entkalkung 45 g/Liter und bei der Fällung 40 g/Liter.

Die Verluste durch Kieselgur und die ausfallenden Schlämme sind praktisch null, sie addieren sich aber zu etwa 5 %/Jahr. Chemisch erfassbare Verluste sind sehr klein, groß dagegen sind die durch Umfüllung und dergleichen verursachten.

Reduktion

Der rohe Kontakt, der als Grünkern bezeichnet wird, wird in der Kontaktfabrik reduziert. Der Wassergehalt soll mindestens 5 %, im allgemeinen 10 %, betragen. Die Reduktion muß mit großer Geschwindigkeit

des Wasserstoffs erfolgen, bei 390 - 450°. Die Reduktion mit Synthesegas ist wegen seines CO-Gehaltes nicht durchführbar, da die Reduktion von CO zu Methan den Kontakt durch Überhitzung inaktiv macht (Carbidbildung oder Sinterung). Ebenso schädlich ist ein Gehalt an CO₂ und Wasserdampf. Die Trocknung und Kalzinierung muß mit viel Wasserstoff erfolgen; alle anderen Entfernungsmethoden sind schlecht und geben nicht so aktive Kontakte. Die Fahrweise ist folgende :

In einem Kasten von 1,4 m² Fläche werden durch die 35 cm hohe Kontaktschicht 1600 m³ Wasserstoff/h mittels Gebläse umgewälzt. Das aus dem Reduktionsofen austretende Gas wird zum Teil entspannt, der größere Teil geht durch eine Trocknung, bestehend aus einem Oberflächenkühler, einem Tiefkühler bis -19° und einer Silikagel-Anlage. Der Wassergehalt beträgt dann noch 0,1 g/m³. Das Kreialaufgas ^{geht} mit zusätzlichem Frischwasserstoff durch einen Erhitzer und von oben nach unten durch die Kontaktschicht. Der CO-Gehalt des Wasserstoffs muß unter 0,05 % liegen. Die Dauer für die Reduktionsperiode beträgt 35 - 40 Minuten. An sich könnte auch mit einem höheren Gehalt an Methan, z.B. 25 %, im Wasserstoff gefahren werden, jedoch ist jede Neubildung zu vermeiden. Wasser macht die Reduktion wegen des Gleichgewichtes zwischen $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{H}_2$ unmöglich. Die Kühlung des reduzierten Kontaktes könnte auch unter Wasserstoff erfolgen, wird jedoch aus praktischen Gründen mit Stickstoff durchgeführt, da es erwünscht ist, daß Stickstoff bald in das System kommt. Der Transport erfolgt unter Kohlensäure evtl. mit Kohlensäureeis. Es ist aber darauf zu achten, daß Kohlensäure auf alle Fälle erst unterhalb 100° auf den Kontakt gegeben wird.

Besichtigung Molten
(Führer Dr. Feist, Dr. Schaller)

Vormittags :

Gasfabrik

11 Demag-Generatoren mit 3,5 m ϕ , Wassermantel, nasser Anstieg von 800 mm Höhe, Automatik Demag (gut, aber etwas schwach konstruiert, lässt sich bei Ausfall von Strom von Hand bedienen).
 Preßwasser (alle Stopfbüchsen für Steuerorgane und Schieber gehen nach außen)
 Verbrennungskammern, Abhitzekeessel und Kamin mit aufgesetzten Staubfängern.
 Fabrik sehr sauber, weil Koks sehr gut, Ei- bis Faustgröße gleichmäßig; direkt vor Generator Maschensieb, wo täglich pro Generator $\frac{1}{2}$ Karre "Staub" unter 10 - 20 mm abgefahren wird.
 Im Wassergas $\sim 3\% N_2$, etwa 8 - 10 % des N_2 -haltigen Gases werden im Abhitzekeessel mit verbrannt.
 0,6 - 0,59 kg Koks/Nm³ Wassergas 7 200 Nm³ Wassergas/Generator

Reinreinigung

2 Türme mit Verteiler und Wärmeaustauscher sind je ein System, beim Auswechseln eines Turmes wird das ganze System außer Betrieb genommen. 0,1 % O_2 notwendig im Gas. Zusammen 5 Systeme + 1 in Reserve.

Konvertierung

IG-Kontakt gibt S ab an das gereinigte Gas, anfangs 1 - 200 mg/m³, wie lange ?

Synthese drucklos

Ofen werden nur nach Wasserdruck gefahren, automatische Regulierung nach CO_2 -Schreiber, für Paraffin sind keine Vorrichtungen zwischen Ofen und erstem direktem Kühler. Das Produkt aus zweiter Stufe ist trübe, d.h. paraffinreich.
 Einige Fabriken (Rauxel ? Frankreich) fahren in nur einer Stufe mit 110 - 115 g, Ausbeute durch schärfere Anfangstemperatur und größeren Kontaktverbrauch, also in einer Stufe 70 - 75 % Kontraktion

Synthese unter Druck

Röhrenofen mit Verdränger, der oben und unten mit dem äußeren Wasserraum verbunden ist. Zwischen Ofen und erster, indirekter Kühler sind Paraffinabscheider.

Aktivkohleanlage

Wenn harzbildende Bestandteile im Gas, auch in fein gereinigtem Sy-Gas schlecht für A-Kohle; wichtig für A-Kohle, daß keine Paraffinnebel da sind, wird verhindert durch viel Wasser oben auf Kühler.

nachmittags :

Kontaktfällung

40 g CoNO_3 metallisch gerechnet pro 1 Liter

103 g NaCO_3 als Soda gerechnet pro 1 Liter

Zwei Lösebehälter bei 100° zurechtgemacht mit je 750 Liter Lösung, etwas Sodalösung vorgelegt, dann beide Behälter geleert und sofort abgewogene Menge Kieselgur zugesetzt, im ganzen $\frac{1}{2}$ Minute gerührt und so schnell als möglich mit Pumpe auf Filterpresse gedrückt und dort $\frac{1}{2}$ Stunde mit Kondensat gewaschen. Kontrolle des ablaufenden Waschwassers; möglichst wenig Alkali soll im Kontakt bleiben. Schnelligkeit der Fällung und Waschung ist das allerwichtigste, damit Soda die Kieselgur nicht durch Bildung Natriumsilikaten schädigt.

Kontaktlösung des alten Kontaktes

1 Lösebehälter = 1 Ofenfüllung, CoNO_3 vorgelegt, Salpetersäure und alter Kontakt zugegeben, anfangs bei $40 - 50^\circ$, Ende bei $\sim 100^\circ$ unter Rühren (Rührer n = ~ 100). Lösung einer Füllung $\frac{1}{2}$ Tage. Paraffin schwimmt oben auf, falls bei Th-Kontakt noch viel Paraffin im alten Kontakt war.

Nach der Besichtigung erfuhr ich von Herrn Direktor Dr. Alberts, daß für die Technik des Verfahrens folgende Versuche überlegt werden.

Da die Drucksynthese überraschenderweise keine wesentlich gesteigerten Ofen-Ertragsätze ermöglicht, soll die Synthese auch im Vakuum versucht werden, um die Kenntnis der Vorgänge zu erweitern.

Konstruktiv wird überlegt, einen Ofeneinbau aus Blech ähnlich einem Autokühler zu bauen und für die Drucksynthese nur den Mantel druckfest zu machen und einen automatischen Ausgleich zwischen Gas- und Dampfraum einzubauen, so daß der Blecheinbau auf Dampfkessel und Gasseite immer unter gleichem Druck bleibt.

Ferner sollen spiralförmige Ofen aus Blech ähnlich dem Imperial-Kühler versucht werden, eine Konstruktion, die eine erheblich größere Kühlfläche auf dem Kontaktraum ergibt. Weiter sollen Vielstufenschaltungen bei sehr ho-

hen Geschwindigkeiten versucht werden, weil man sich eine bessere Wärmeverteilung und Wärmeableitung von der größeren Geschwindigkeit verspricht, wodurch der Bau der Kontaktöfen gegen Anwendung größerer Rohre verbilligt werden könnte.

Leistungen der Anlage in Holten :

Benzinfabrik : ~ 30 000 Jato Primärprodukt drucklos

45 000 Jato " " unter 5-10 at

75 000 Jato Primärprodukt

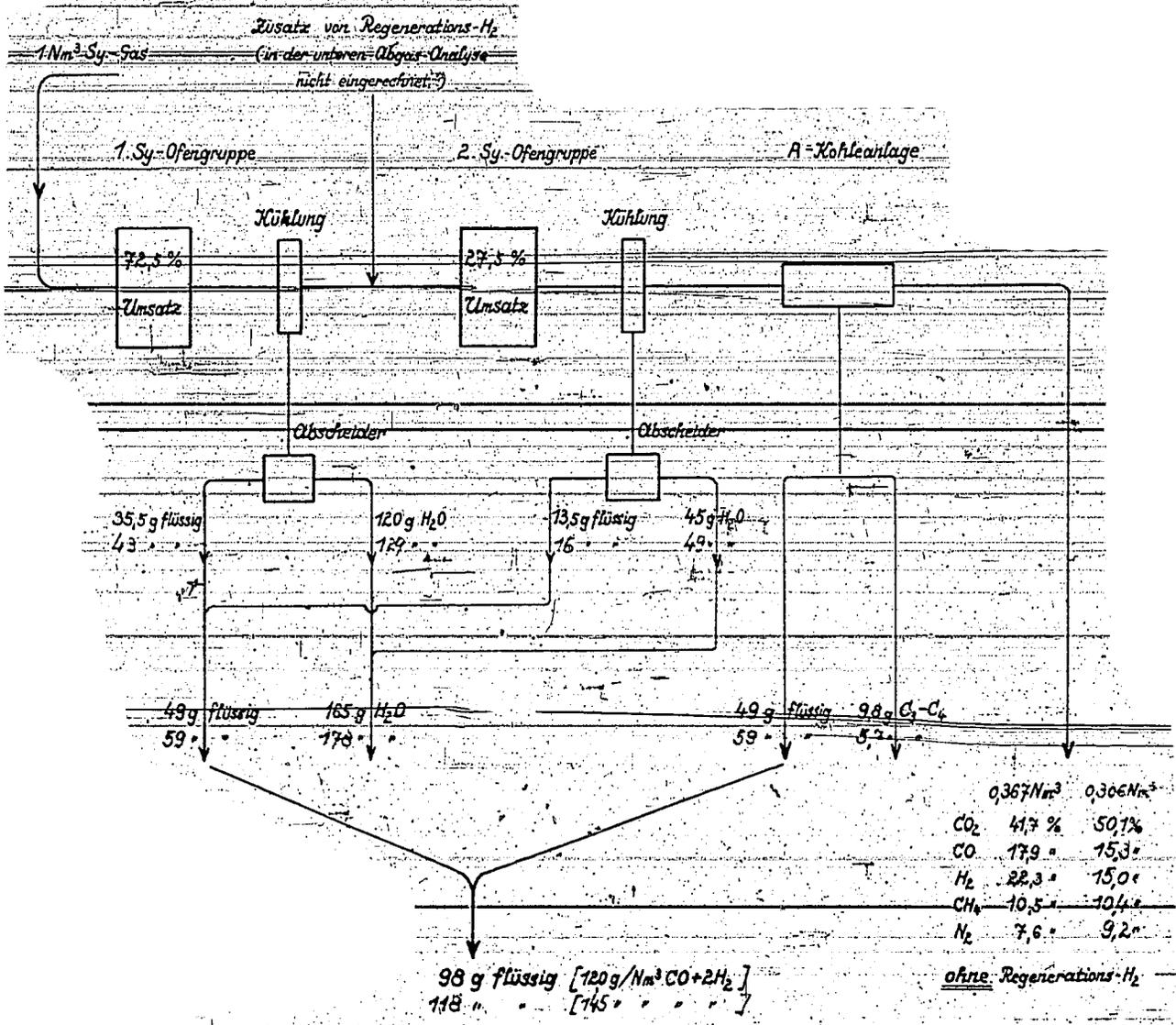
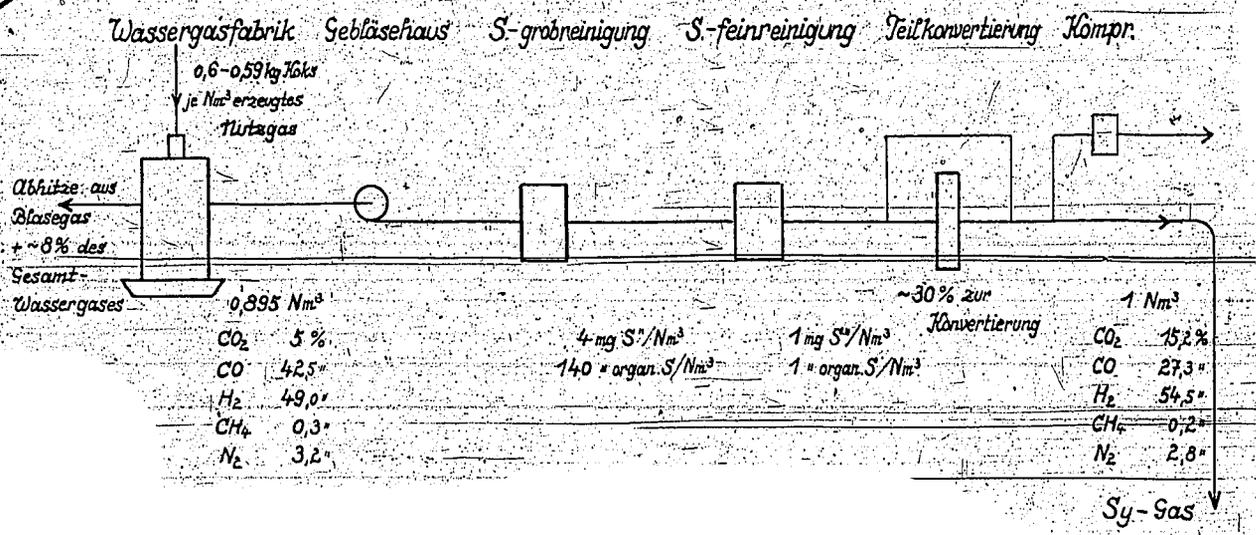
Kontaktfabrik : 6 Ofenfüllungen pro Tag

= 60-70 m³ Kontakt tägliche Produktion.

Streng vertraulich!

Schema der Benzinfabrik Holten.

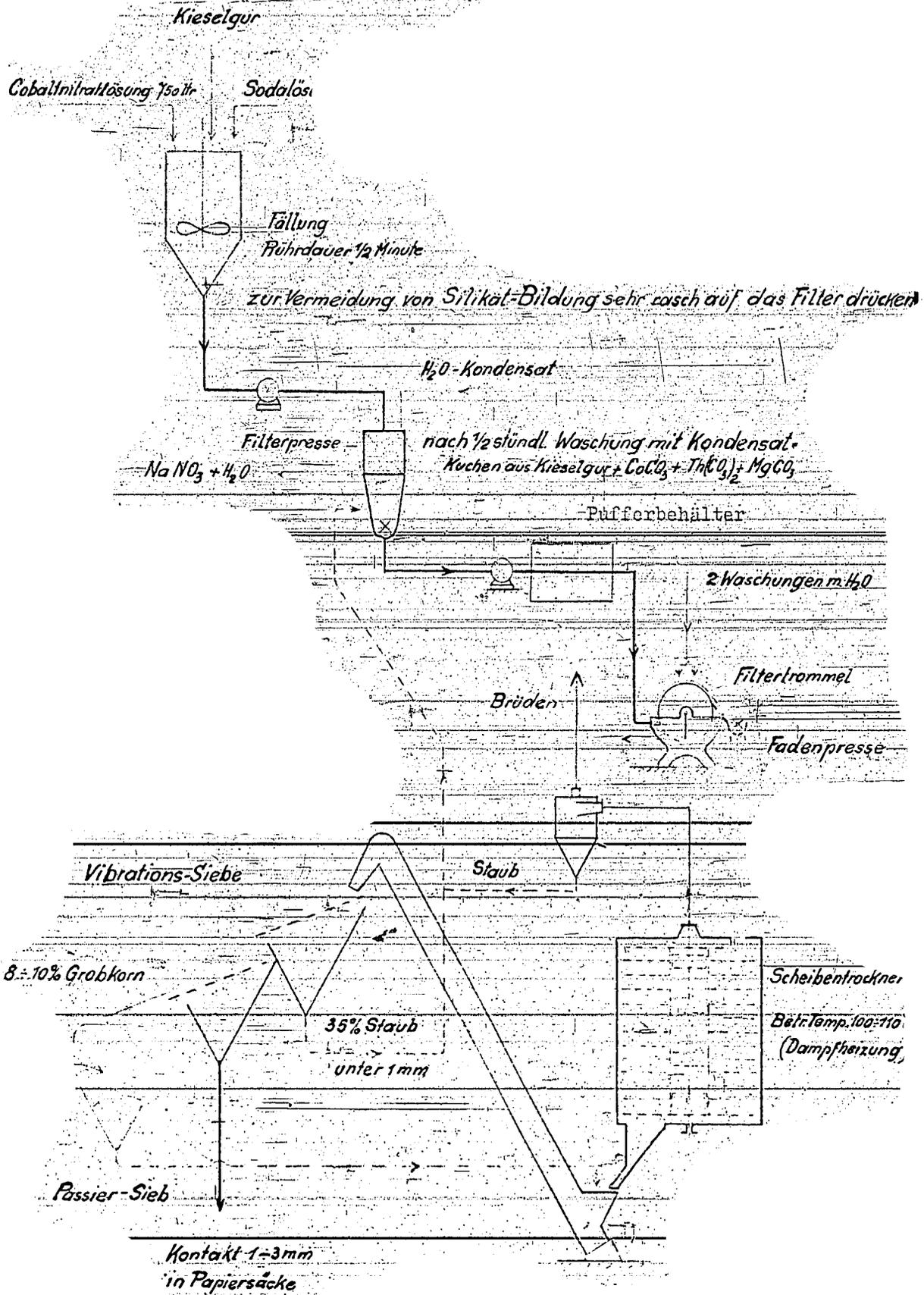
schwarz: drucklos
rot: 5-10 atü

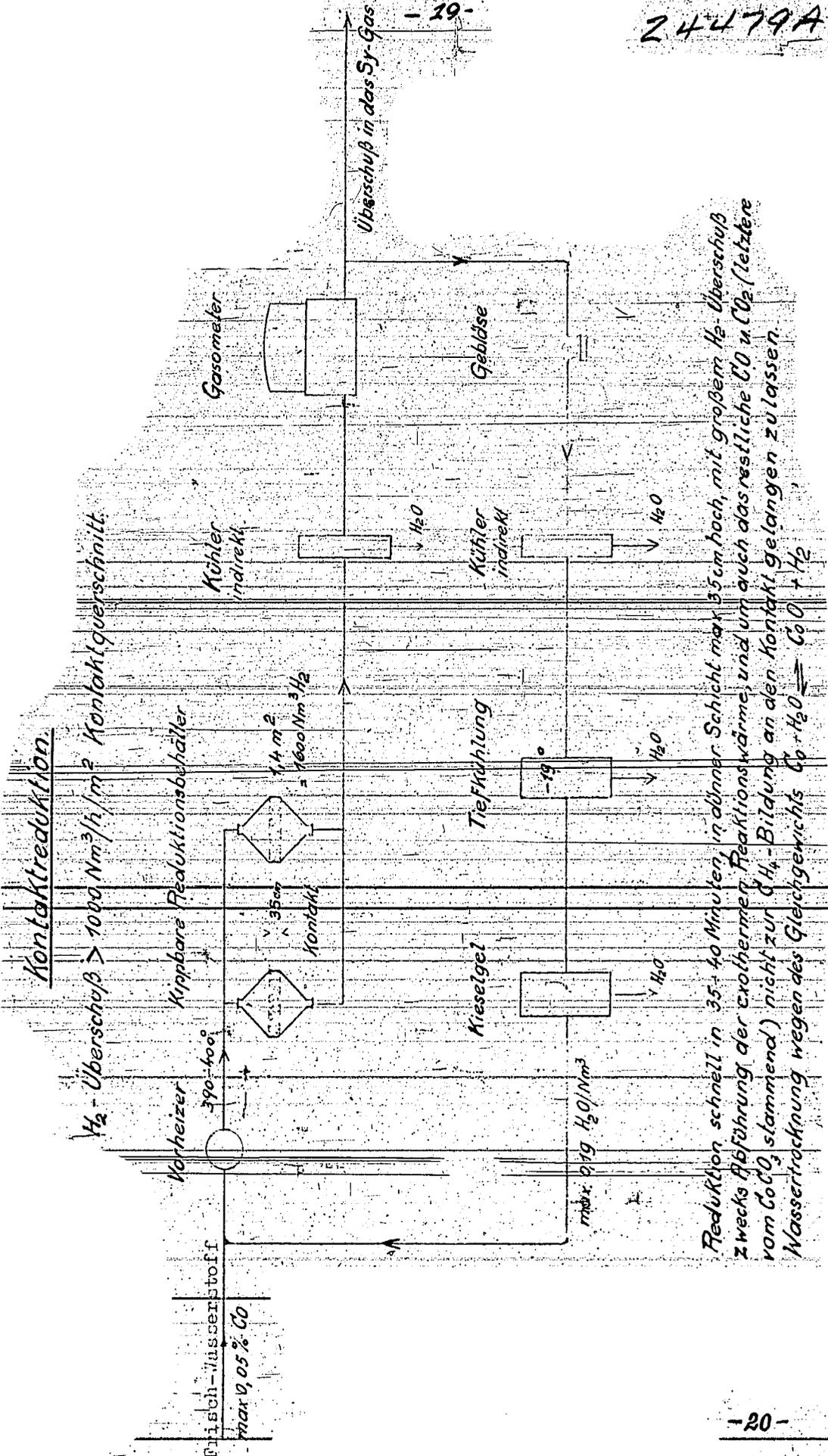


Gesamtanlagen - capazität :

~35 000 Nm ³ Synthesegas drucklos	= 3,5 t/h flüssig	= 30 000 Tajo Primärprodukt + 13 100 Nm ³ Restgas/h
~4 200 " " " 5-10 atü	= 5,2 " " "	= 45 000 " " + 13 500 " " "
~80 000 " " " Sa	→ 8,7 " " "	= 75 000 " " " 26 600 " " "

Schema der Kontaktfabrik





Reduktion schnell in 35-40 Minuten in obener Schicht max 35cm hoch, mit großem H_2 -Überschuß zwecks Abführung der exothermen Reaktionswärme, und um auch das restliche CO u CO_2 (letztere vom $CoCO_3$ stammend) nicht zur H_2 -Bildung an der Kontakt gelangen zu lassen. Wassertrachtung wegen des Gleichgewichts $Co + H_2O \rightleftharpoons CoO + H_2$

Kontaktversuche Labor Ludwigshafen

(seit Februar 1935)

(Dr. Scheuermann)

A) Co allein

Nach Literatur rund $25 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$, wurde festgestellt, daß die Art des Co maßgebend ist; bei vorsichtiger Fällung ohne Träger und ohne Aktivator wurden Ausbeuten bis zu $110 \text{ g/Nm}^3 \text{ Co} + 2\text{H}_2$ erreicht. Fällung 24 Stunden. Co allein hat keine Lebensdauer über Tage oder gar Wochen. Kontakt gibt wenig Paraffin, jedenfalls weniger als Co + Kieselgur.

Alle Versuche in einer Stufe. Raumgeschwindigkeit 1 Liter Sy-Gas/Liter Kontakt/h.

B) Co + Aktivator ohne und mit Träger :

Mg O + Co O₂ geben Mischkristalle. Zusatz von 2 - 15 % Mg O gab keine wesentliche Änderung. Ausbeuten konnten auf 80 g je Nm³ gehalten werden für diese trägerlosen Mischkontakte. Kontakte waren sehr dicht.

Co + Mg O auf Kieselgur kamen nicht ganz auf die Ausbeutezahlen ohne Träger.

Der aktivatorlose Co-Kontakt auf Träger gab geringere Ausbeuten als Co allein, aber immerhin noch 105 g bei einer Lebensdauer von 4 Monaten.

Al O₂, Mg O + Kaolin und reine Kieselgur als Träger wurden untersucht.

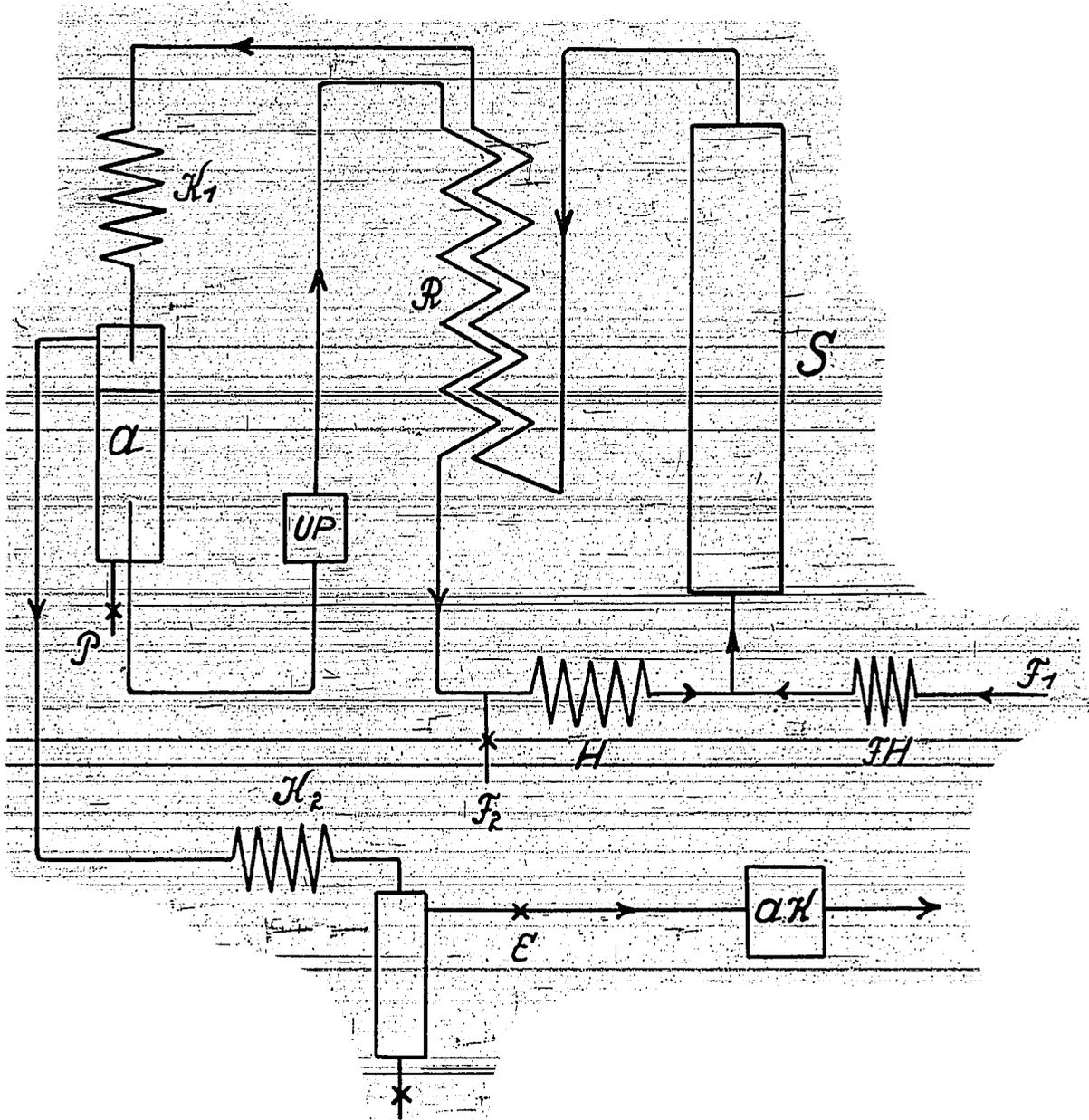
Kaolin gleiche Trägereigenschaften wie Kieselgur; die anderen Träger waren schlechter. Da Kieselgur bei 5 - 700° zugeglüht war, wurden die Testversuche darauf beschränkt.

Co + Th O₂ ohne Träger bewirkt Stabilisation der Co-Fällung und drückt die Reaktion nach Paraffin. Th O₂ über die üblichen Mengen läßt die Reaktion noch mehr auf Paraffin gehen (Gasbelastung 1 Liter/h/l Co bet. 14).

Co + Th O₂ auf Kieselgur gab weniger Paraffin als Co und Th O₂ allein. Unter Druck wurde soviel Paraffin gebildet, daß der Kontakt blockierte. Ausbeuten 140 - 150 g bei 80 - 90 g Paraffin unter Druck.

Bei höherer Belastung gehen die Paraffinanteile zurück.

24481



Kreislauverfahren: Winkler-Duftscheid.

Das Ölkreislaufverfahren
(Dr. Duftschmid/Dr. Winkler)

Arbeitsweise und Apparatur

Nachdem sich das Arbeiten mit stückigem, im Reaktionsofen fest angeordnetem Kontakt als durchführbar erwiesen hat, wurde das Verfahren auf dieser Grundlage entwickelt, da sich hiermit gegenüber den Arbeiten mit in Öl suspendiertem Kontakt eine wesentliche Vereinfachung ergibt.

Als Synthesofen für die Hochdruckversuche wurde ein stehender Hochdruckofen von 120 mm lichter Weite und 6 mm Höhe verwendet. Der Ofen hatte keinerlei Einbauten, außer einem zentralen Rohr mit den Thermoelementen.

Der freie Ofenraum wird mit Kontakt vollgefüllt. Das Synthesegas durchläuft im Gleichstrom mit dem Kreislauföl den Reaktionsofen (S) von unten nach oben.

Das den Ofen verlassende heiße Öl und Gas gibt in einem Wärmeaustauscher (R) seine Wärme wieder an das kalte Kreislauföl ab. Nach dem Wärmeaustauscher wird das Öl in einem Kühler (K) auf 60 - 120° weitergekühlt. Bei dieser Temperatur wird in einem Abscheider das Endgas vom Öl getrennt. Der erzeugte Ölüberschuß und das gebildete Wasser wird aus dem Abscheider bei (P) abgezogen, während unter Aufrechterhaltung eines bestimmten Ölstandes im Abscheider das Öl von einer Kreislaufpumpe (UP) über den Wärmeaustauscher (R) und einer zusätzlichen Spitzenvorwärmer (H) wieder dem Ofen (S) zugeführt wird. Das Endgas wurde in einem weiteren Kühler (K₂) auf annähernd Außentemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil Benzin abscheidet, bei (E) entspannt und der Aktivkohleanlage (AK) zugeführt wird.

Das Frischgas wurde entweder für sich in einem Vorwärmer (FH) vorgeheizt und dem Ofen unten zugeführt, oder bei (F₂) zusammen mit dem Öl durch den Spitzenvorwärmer (H) in den Ofen geleitet. Verfahren bei 15 - 20 at, aber auch bei höheren Drücken.

Kontakte

Da beim Fahren mit Kreislauföl gearbeitet wird, muß an den Kontakt die Anforderung gestellt werden, daß er hinsichtlich Festigkeit und Abrieb gewissen Mindestforderungen entspricht.

Diesen Anforderungen haben die von Dr. Linckh entwickelten Eisenkontakte, die wie der Ammoniakkontakt durch Einschmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom in oxydischer Form erhalten werden, erfüllt (Schüttgewicht 2 kg/Liter).

Die Schmelzkuchen wurden auf Stücke von 8 - 12 mm zerkleinert, und der Kontakt wird mit Wasserstoff bei 450 - 700° (bei den 100 at Großversuchen zumeist bei 650°) reduziert. Eine mangelhafte Durchreduktion der Stücke ist zu vermeiden, da sonst beim Arbeiten eine Zerspaltung des Kornes, hervorgerufen durch Kohlenstoffabscheidung im Kern, auftritt.

Der in getrennten Reduktionsöfen reduzierte Kontakt wird nach dem Erkalten unter Kohlensäureatmosphäre in den Reaktionsofen übergefüllt oder, besonders wenn der Kontakt bei niedriger Temperatur reduziert wurde und sehr stark pyrophor ist, aus dem Reduktionsofen in Öl entleert und dann übergefüllt.

Umsetzung

Da die Reduktion des Kohlenoxyds vorwiegend unter Kohlensäurebildung verläuft, wird für die Umsetzung zweckmäßig mit einem Frischgas gearbeitet, welches ein CO : H₂-Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit wasserstoffreicheren Gasen durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird z.Zt. so geführt, daß in einem Ofendurchgang 50 % des im Frischgas enthaltenen CO + H₂ umgesetzt werden.

Das die 1. Stufe verlassende Endgas muß daher entweder in einer 2. Stufe völlig umgesetzt werden oder wird gegebenenfalls nach einer Zwischenreinigung von Kohlensäure im Kreislauf zurückgeführt.

Bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (0°, 760 mm)

- 74 g H₂O
- 409 g CO₂
- 28 g C₁ (C₂)
- 25 g Gasöl (C₃, C₄)
- 61 g Benzin bis 200° siedend
- 52 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend
- 9 g Alkohole

Aus 2 m³ CO + H₂ werden nach der 1. Stufe 1,25 m³ Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung :

- 16 % CO₂
- 3 % CH₄
- 81 % CO + H₂

Wenn mit einem Frischgas CO : H₂ = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H₂ wieder im selben Verhältnis wie das Frischgas.

Kreislauföl

Als Kreislauföl wird das bei der Synthese selbst erzeugte Öl verwendet.

Bei einer Leistung von 240 kg Gesamtprodukt/Tag im 60 Liter-Ofen wurden 550 - 750 Liter Öl je Stunde umgepur

Synthesetemperaturen

Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch die Temperatur von rund 400° , bei der merkliche Vergasungsverluste durch Ölcrackung eintreten, so daß die Ausbeute, insbesondere an flüssigen Produkten, sinkt.

Gearbeitet wurde je nach den Arbeitsbedingungen bei $270 - 360^{\circ}$.

Leistung

~~In 60 Liter Hochdruckofen wurden bei einem Arbeitsdruck von 100 at je Tag 240 kg Gesamtprodukt (Gasol + Benzin + Öl + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Ofenraum = Kontaktraum und Stunde erzielt.~~

K.W.Sy-Versuche-Leuna

(Ol.Sabel)

Wir sind uns darüber im Klaren, daß das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auffindung und Anwendung des richtigen Kontaktes liegt. Eine derart schwierige und theoretisch nicht zu erfassende Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Kontaktherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen Mitteln des Ofenbaues, der Gasherstellung usw. nur gestützt oder vervollkommenet, nicht aber gelöst werden. Der Kontakt bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirtschaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich auf die Kontaktherstellung und -erprobung geworfen, wobei nicht zu erwarten ist, daß in der Kürze der Zeit wesentliche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Was wir von der Ruhrchemie an Kontaktzusammensetzung, -ausbeuten und -vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit dem Th O₂- und Mg O-Kontakten der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukt/nm³ CO + H₂ erzeugen.

Anwendung der Kontakte in gepreßter Form mit einem Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem einfach getrockneten Kontakt mit einem Schüttgewicht um 0,3.

Magnesiumkontakte scheinen robuster zu sein als Thoriumkontakte. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute. Mg-Kontakte haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d.h., man muß die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Daß die Art der Kontaktfällung einen wesentlichen Einfluß auf die Produkte hat, haben wir erfahren insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Kontakte so zu erzeugen, daß sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Mg-Kontakte sind verhältnismäßig einfacher und leichter produzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Kontaktsubstanzen in Arbeit, die z.T. vielversprechend sind, über die aber wegen der Länge der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, daß man es bei der Kontaktfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Kontaktszusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten/m³ CO + H₂. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Synthesofens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Kontaktreduktion mit Wasserstoff konnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Überschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von 350 - 400° und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von 200 - 300° bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Kontaktes im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von 200 - 400° und einer Xyloextraktion bei 125°. Nach der Xyloextraktion scheint der Kontakt wieder schneller anzuschlagen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 l Kontakt) und unter Druck (rund 150 l Kontakt) durchgeführt. Während der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllte, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, so daß bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Kontaktschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche

daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm \varnothing verwendet und Öfen von 1,50 m Kontakthöhe, 4,50 m Kontakthöhe; ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Kontakthöhe in Montage. Sämtliche Öfen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 at gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich z.Zt. bis 10 at und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Öfen in Betrieb und 4 in Montage, Kontakthalt 3 - 12 - 40 - 150 l. Diese Größen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m³ Kontakt wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsofen durch größere Anzahl der gleichen Kontaktrohre.

Wir sind auf die Öfen mit höherer Kontaktschicht übergegangen, nachdem festgestellt wurde, daß bei gleicher Raumeschwindigkeit, d.h. also gleicher Kontaktraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeuten/m³ CO + H₂ stattfindet wie in kurzen Öfen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Kontakthöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist demnach, Öfen mit der technisch günstigsten Kontakthöhe, z.B. 8 - 10 m, zu bauen, weil für diese der Kontaktraum/m³ naturgemäß am billigsten werden muß. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Kontaktrohre auftreten (etwa 3,5° Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, daß die Raumeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H₂ bezogen, muß sinken. Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutezahl bei den in Frage kommenden Raumeschwindigkeiten einem Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Kontaktraumgeschwindigkeiten bis 250 Nm³ Gas/m³ Kontaktraum bei den von uns angewandten 15mm-Kontaktrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Kontaktraum für eine bestimmte Benzinsynthese und damit die Anlagekosten der Syntheseanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt aus Raumeschwindigkeit und Ausbeute, d.h. also, je höher die Kontaktschicht ist und je größer die Geschwindigkeiten über dem Kontakt sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, daß es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegasausnutzung eine wesentlich größere Anzahl von Stufen vorzusehen und mit wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten durch den Kontaktraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Zwischenkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen, je nach Kontakt.

Mit diesen Versuchen sind wir z.Zt. beschäftigt. Wieweit die Kontaktschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird, können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, daß die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Kontakt führten auch zur Anwendung von Wälzgas, d.h., es wurde bei sonst gleicher Eingangsgasmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrigsiedenden Seite hin. Z.B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70 % unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50 % bei gleichem Kontakt.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa :

Siedebeginn	35°
bis 100° siedend	30 %
" 180° "	50 %
" 300° "	85 %
spez. Gewicht bis 300°	0,72
" " " 135°	0,674
" " " 190°	0,692

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Athylalkohol festgestellt.

Umwälzverfahren mit Eisenkontakt

(Dr. Michael)

Bei Eisenkontakten wird mit Temperaturen von 300 - 350° gearbeitet (es gibt auch Eisenkontakte, die niedriger arbeiten, die hohe Temperatur gilt nur für robuste Eisenkontakte). Bei 370° kommt man in die Zone der Rußbildung.

Bei Ni- und Co-Kontakten tritt CH₄-Bildung ein, ohne daß vorher Ruß zu entstehen braucht. Bei Eisen ist CH₄-Bildung fast immer mit Rußbildung verknüpft.

Bis zur beginnenden CH₄-Bildung findet nur Reduktionsreaktion des CO statt, aber bei beginnender CH₄-Bildung tritt Hydrierungsreaktion ein, die stark exotherm ist.

Ruß ist für Eisenkontakte sehr schädigend (Eisen Carbonylbildung, stets Eisen im Ruß).

Fein verteilte hoch aktive Eisenkontakte ganz schwierig, weil es unmöglich ist, auf dem feinen Korn die Temperatur zu halten und die Rußbildung zu verhindern. Daher ist es nötig, fein verteiltes Eisenoxyd in feste Form zu bringen, d.h., bei (800°) - 900° zu sintern; dabei steigt Dichte bis nahezu 7. Reduktion also bei 900°.

Die Reaktionsfähigkeit ist mit diesen behandelten Kontakten nicht schlechter, es dauert 1 - 2 Tage, ehe die Reaktion voll in Wirksamkeit kommt. Die Reaktionstemperatur liegt bei 310 - 315°.

Leistungen: 1 kg nutzbares Produkt (einschließlich C₂, C₄ + Äthylen, aber ohne CH₄ - C₂H₆) pro Liter Kontaktraum pro Tag.

Als Katalysator ist jedes Eisen brauchbar, am besten aber Eisen aus Carbonyl-eisen. Das Eisenpulver wird mit etwas Alkali bei 850° mehrere Stunden erhitzt. Diese Kontakte waren in gekühlten Röhrenöfen mit 60 mm Ø nicht befriedigend. Deshalb wurde grundsätzlich dazu übergegangen, die Reaktionswärme nicht durch die Wand, sondern durch überschüssiges Wälzgas abzuführen.

1 kg nutzbares Produkt/Liter Kontaktraum wurde im Labor erreicht, 0,7 kg Produkt/Liter Kontaktraum im technischen Betrieb/Tag.

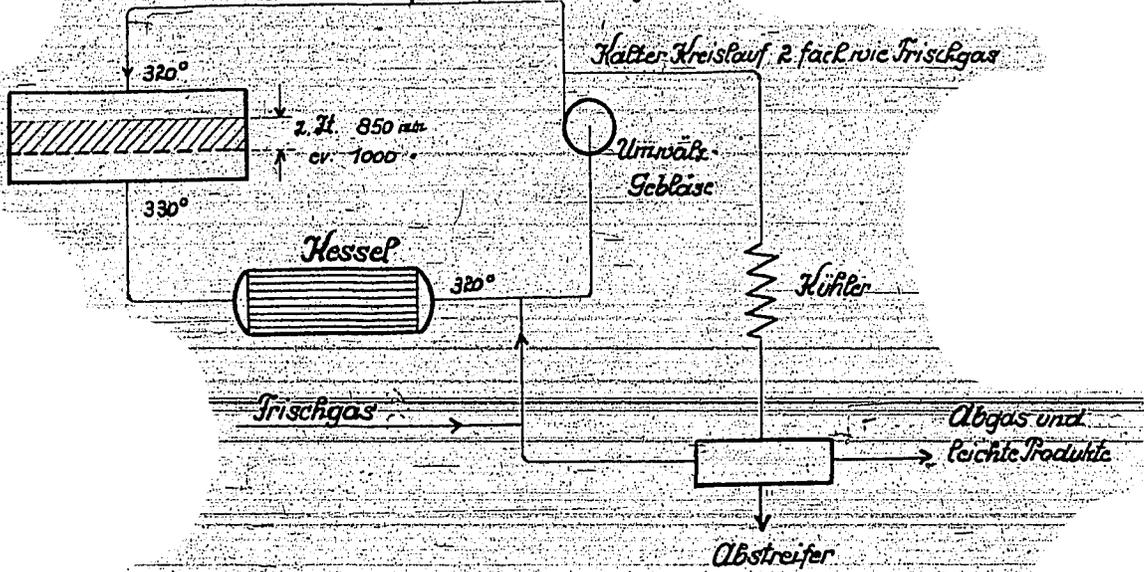
Das Wälzgasverfahren ist sehr unempfindlich gegen Temperaturschwankungen oder Bedienungfehler. 10° Temperaturdifferenz sind erwünscht, es können aber auch 20° sein; 30° wären auch noch möglich, aber dann würden die kälteren Teile des Kontaktes schlecht arbeiten und die heißen bereits auf CH₄.

20 at ist ein Optimum, bei geringeren Drücken zu wenig Leistung und zu wenig Gasumsetzung, bei höheren Drücken werden zuviel sauerstoffhaltige Produkte gebildet.

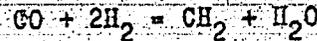
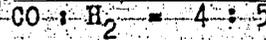
Bei einer Stufe ~~70~~⁸⁰ - ~~30~~⁸⁰ % Umsatz, bei zwei Stufen und Zwischenherausnahme der Kohlensäure kommt man auf 90 % Umsatz. In der zweiten Stufe relativ mehr Kontakt als in der ersten.

20 atü Betriebsdruck

Gesamt Kreislauf 100 fach wie Frischgas



Sauerstoff aus Gas gibt $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{2} \text{CO}_2$:



Umwälzgas arbeitet infolge der niederen Schicht höher, 0,5 kWh/kg Produkt (einschließlich C_3 , C_4 + C_2 , H_4 ohne Methan und Athan).

Kontakt kaum 10 mm, Lebensdauer unbekannt. Im kleinen konnte nach 2 1/2 Monaten eine Schädigung durch Zerfall nicht erkannt werden. Nach Wiederaufarbeitung (Siedung, Röstung und Reduktion) war der Kontakt eher besser als vorher.

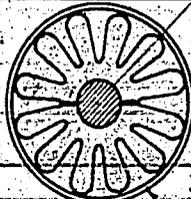
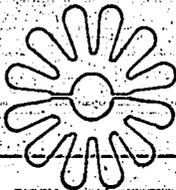
Produkte: bei 200° enthalten die Produkte 3 - 3 1/2 % Sauerstoff in Form von sauerstoffhaltigen Produkten. Olefingehalt ist sehr hoch, ϕ 80 % für alle Produkte, etwa gleich in allen Produkten.

Paraffin	2 %	
Dieselöl	13 %	Cetenzahl 53, Stockpunkt -24
x) Gasolin (Benzin)	45 %	Oktanzahl 80 (Research), 77 (Motor), raffiniert 84-88 (darin 1/2 % O_2)
Alkohole	8-10 %	
C_4	3 %	90 % Olefin
C_3	9 %	75 - 80 % Olefin
C_2 , H_4	12 %	reines Athylen
CH_4 + C_2 , H_6	20 - 30	Teile zu obigen 100 %
x) Benzin bis 200°,	45 %	davon bis 100° siedend.

24489

2. halbe Rohre

Stange zum
Aufpressen



rot - Kontakt

Bei Herabsetzung der Temperatur um 25° gibt es mehr Paraffin, etwa 6 - 8 %.

Aufteilung der Alkohole :

C_3 CHO	0,5	Teile
C_3 CO CH_3	1,1	"
C_3 CH_2 OH	5,7	"
C_3 H_7 OH	2,5	"
$C_4 - C_5$	0,2	"
	<hr/>	
	10,-	Teile

Bei mehrmonatiger Lagerung des raffinierten Benzins zeigte sich keine Zunahme der Verharzung.

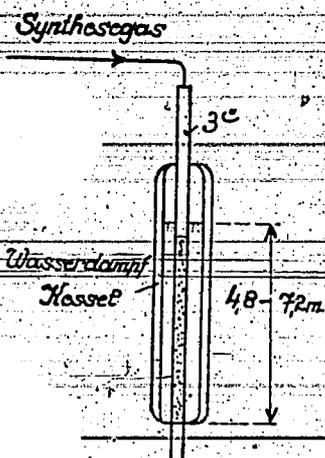
Bericht der Kellogg über Kontakt-
und Synthese-Versuche
(Mr. Keith)

Da Fischer in USA und Kanada Ni als Katalysator ausschließt, hat Kellogg Ver-
suche mit Ni begonnen.

Ni 40 %)
Al 4 %) + gleiches Gewicht in Kieselgur ergab 130 - 160 $\frac{\text{ccm}}{\text{Nm}^3}$ CO + 2H₂
Mn 10 %)

Wenn statt mit Kaliumcarbonat mit Salzsäure gefällt wurde, war der Katalysator
nicht so aktiv. Mit Schwefelsäure war keine Fällung eines aktiven Katalysators
möglich.

Mit dem gleichen Katalysator wurden technische Versu-
che in 3"-Rohr durchgeführt. In diesem 3"-Rohr sind
federnde Rohrsterne in 2 Hälften eingepreßt und durch
eine zentrale Stange so gegen die Wand gepreßt, daß
der Stern überall dicht anlag. Der ganze Querschnitt
des 3"-Rohres einschließlich des aus 2 Hälften beste-



henden Blechsterne war mit Kontakt angefüllt, so daß
kein Kontaktkorn weiter als 1/4" oder 6 mm an irgend-
einer Stelle von irgendeiner Blechwand entfernt war.
Der Stern war so berechnet, daß innerhalb des Blechs
zwischen Mittelrohr und außen kein Temperaturunter-
schied sein konnte. Die durchgehenden Sternrohre dien-
ten also zur Wärmeabfuhr aus dem Inneren an die Man-
telfläche, von dort war die Wärmeabfuhr wie üblich
mit Dampfkessel. Die Höhe der Kontaktfüllung war
4,80 - 7,20 m.

Kontaktschüttgewicht : 0,7 - 1,1, Kontakte in 3 mm
Tabletten.

Mit diesem Rohr wurden erzielt :

110 $\frac{\text{ccm}}{\text{Nm}^3}$ CO+2H₂ bei 5 Liter Gas/g Ni und
70 " " " " " 1 " " " "

Obwohl in diesen Versuchen schwere Kontaktmassen benutzt wurden, glaubt Kellogg bestimmt, daß das Rohr auch mit leichteren Kontakten gebraucht werden könnte.

Als Kontaktträger wurde dann statt Kieselgur Athylorthosilikat benutzt und leichtere Kontakte hergestellt. Zunächst Mißerfolg, weil Hydrolysierung nicht beachtet wurde.

Diese Orthosilikate sind hydrolytisch und müssen vor der Benutzung 2 - 3 Tage in einem feuchten Zustand hydrolysiert werden. Mit diesen Orthosilikaten als Träger wurde auch Zement zur Befestigung benutzt.

All dieses ergab keine Verbesserungen bei Ni-Kontakten.

Bei Ni-Kontakten macht eine wiederholte Waschung über 150 ccm Wasser/g Ni keine Veränderung, höchstens etwa in der Richtung, wenig CO_2 - CH_4 zu bilden.

~~Dann wurde ein Versuch gemacht, die Aktivierung mit Pottasche in zugemischten Stückchen durchzuführen, ohne daß andere Resultate erreicht worden wären.~~

Steigende Schüttgewichte ergaben höhere ccm/Liter Kontakt als absinkende Schüttgewichte. Je niedriger das Schüttgewicht, um so höher der Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Zusatz von 9 % Graphit für Pressung ergab keinen Unterschied.

Der Zusatz von Mn wurde bis über 10 % getrieben, ohne größere Aktivität zu erreichen.

Mit diesen Kontakten wurden bei 1 Liter Sy-Gas/1 g Ni in Rohren von 16 mm ϕ im Laboratorium Ausbeuten erreicht von 130 - 140 ccm/Nm³ Idealgas.

Co Th O₂-Kontakte :

Co 1 Gewichtsteil
Th O₂ 0,17 "
Kieselgur 1,9 "

Mit 1 Liter Sy-Gas/ 1 Liter Co 150-160 ccm/Nm³ CO+ 2H₂.

Ausbeute- und Temperaturkontrolle um so besser und leichter, je leichter das Schüttgewicht war.

Versuche zwischen 0% Kieselgur bis 12% Co und 88% Kieselgur ergaben, daß jeder einzelne Katalysator durch eine optimale Temperatur und eine optimale Belastung charakterisiert war, z.B. 1 - 7 Teile Kieselgur/Teil Co (Metall) 130 - 160 ccm Ausbeute/Nm³. Die Katalysatoren mit 50% Kieselgur hatten dabei die flachsten Kurven.

33 % Co erzielten maximal $143 \text{ ccm/m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$. Es ergab keinen Unterschied, ob Kieselgur mit gefällt wurde oder nach der Fällung zugemischt worden ist.

Verschiedene Stahlrohrmaterialien ergaben keine Unterschiede in der Ausbeute. Jedoch hatten Glasrohre bei 400° F höhere Ausbeuten als Metallrohre.

Heraufsetzen der Sy-Gas-Menge von 1 Liter auf $\frac{1}{10}$ Liter Sy-Gas/g Co gab keine Unterschiede.

Gleiche Kontakte unter Druck hatten mehr Öl und Paraffin. Bei 7 at sind aber noch keine sauerstoffhaltigen Produkte festzustellen. Sämtliche Kontakte gaben erhöhte Ausbeuten, wenn sie nach der Fällung über Salpetersäure und Pottasche elektrolytischer Waschung unterworfen wurden.

Co Mn-Katalysatoren, bei denen Mn von 0 - 50 % gesteigert wurde, ergaben keine wesentlichen Unterschiede zwischen heißer und kalter Fällung. Ausbeuten um $80 \text{ ccm/mm}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$; am besten dabei 45 % Mn bezogen auf Co (Metall), wobei Co + Mn 30 % des Gesamtkatalysators waren: $150 - 160 \text{ ccm/CO} + 2\text{H}_2$.

Co Mn mehr Paraffin als Co Th. Bisher waren sämtliche Kontakte mit Pottasche gefällt. Bei Mn-Kontakten wurde zum ersten Male Soda angewandt, aber keine Unterschiede gefunden.

Für die Waschung waren $150 \text{ ccm Wasser/g Co}$ völlig genügend. Eine längere Waschung erwies sich als nicht vorteilhafter. Die Kieselgur von Kellogg ist sehr rein, ohne Ca, Al mit nur etwas Fe. Vorbehandlung der Kieselgur mit Salz- oder Salpetersäure hatte keinen Einfluß. Bei der Reduktion wurde der Wasserstoff durch nasse Gasuhren geleitet; man bemerkte aber sehr bald, daß es nötig war, den Wasserstoff zu trocknen.

Nachdem man festgestellt hatte, daß die elektrolytische Waschung vorteilhafter war, wurde auch mit anderen Mitteln versucht, den Alkaligehalt niedriger zu halten; man versuchte Oxalsäure. Leider treten die Zersetzungsprodukte CO und CO_2 bei der Reduktion in den Wasserstoff, wodurch mit Wassergas statt mit reinem Wasserstoff reduziert wird. Der Kontakt wurde schlechter.

Co + Al₂O₃ :

2 % Al₂O₃ bezogen auf Co gaben 115 ccm/Nm³ CO + 2H₂ und kein Paraffin. Das Siedeende der ganzen Produkte war 200^o. Dieser Kontakt ist sehr empfindlich gegen Veränderungen der Al-Menge. Optimal wurden 2-4 % gefunden. Bei 6 % Al₂O₃ fiel die Ausbeute bereits auf 60 ccm Co Mn auf Tonerde mit 20 % Mn O bezogen auf Co (Metall) + 2 % Tonerde (als Oxyd) ergaben die üblichen Ausbeuten.

Cr-Kontakte :

Mit 5 - 20 % Cr-Oxyd bezogen auf Metall war die Aktivität etwas geringer, er-

gab aber 140 ccm Ausbeute. Mit Kaliumhydroxyd fielen die Ausbeuten. Die Co-Quellen für alle Kontakte sind verschieden, es wurden aber darin keine Ausbeuteunterschiede gefunden.

Bei Mg als Träger für Co mit 40 - 20 % Mg stellte man fest, daß die Kontakte sehr unaktiv waren. 20 % Mg ergeben nur 75 ccm Ausbeute.

50 % Ni und 50 % Co ergaben, daß diese Kontakte so gut sind als Co allein, wenn verschiedene Aktivatoren wie Th und Mg gebraucht wurden.

Bemerkungen :

Sämtliche Versuche sind im Laboratorium ausgeführt; alle Versuche drucklos.

Grundsätzlich in 16 mm-Rohren (stehend) mit 4 g Co = rund 40 ccm Kontakt.

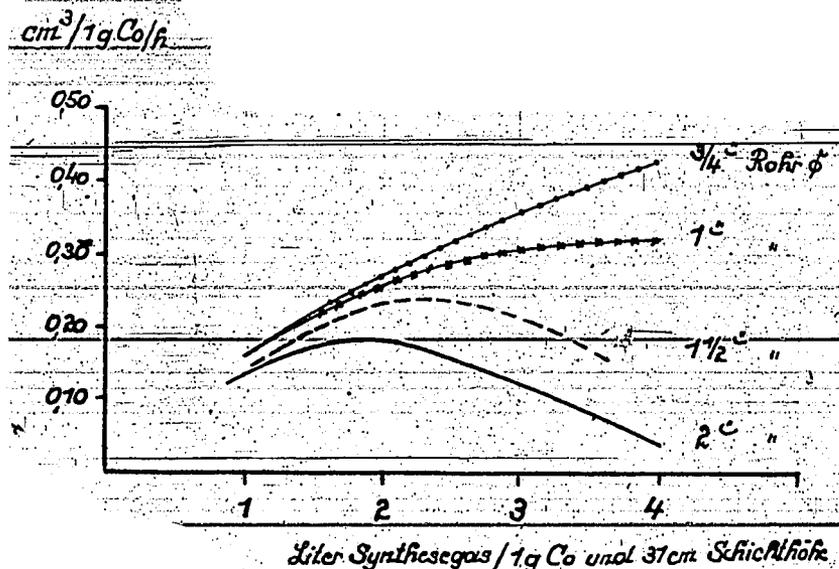
Schütthöhe etwa 30 cm. Keine Dauerversuche. Längste Versuchsdauer 1 Woche.

Sämtliche Kontaktfällungen geschahen sehr langsam in sehr verdünnten Lösungen.

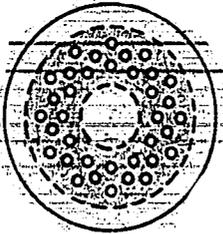
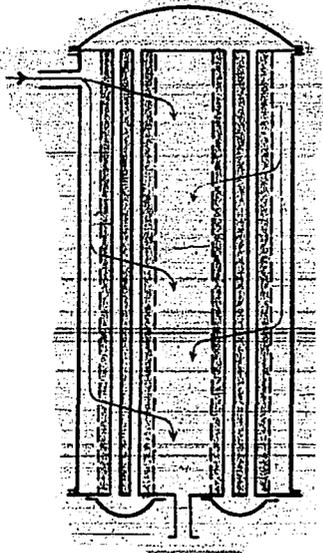
Beobachtungen über Einfluß der Fällungsart liegen nicht vor.

Kleintechnische Versuche

Kellogg hat den Einfluß des Rohrdurchmessers und der Raumgeschwindigkeit in Stahlrohren drucklos geprüft. Bei dieser Prüfung wurde das Gas auf Reaktionstemperatur vorgewärmt in den Kontakt gebracht. Die Raumgeschwindigkeiten wurden zwischen 1 - 4 Liter/g CO variiert. Der Rohrdurchmesser wurde von 3/4" bis 2" variiert. Es ergab sich, daß jedes Rohr eine andere optimale Ausbeute hatte, und daß die optimalen Ausbeuten bei um so höherer Raumgeschwindigkeit erzielt wurden, je kleiner der Rohrdurchmesser war; d.h. also, die Kühlung der Synthese ist von ausschlaggebender Bedeutung für Leistung des Kontaktraumes und Ausbeute.



Kellogg



Ferner wurden Versuche gemacht, um den Einfluß der Schütthöhe zu bestimmen. Sie ergaben für ein 9/16" Rohr bei einer Raugeschwindigkeit von 2 Liter Synthesegas/g CO :

0,24 cm/g Co bei 1 Fuß Höhe

0,3 " " " 3 " "

Diese Versuche sind nicht ausgewertet worden, weil Kellogg zu der Auffassung gekommen ist, daß höhere Schütthöhen ungünstiger sind für die Wärmeabfuhr. Man ist deswegen auf den Entwurf einer Konstruktion übergegangen, wo das Gas durch verhältnismäßig niedrige Schütthöhen im Querstrom durch den Kontakt geht und wo der Kontakt um die Kühlrohre liegt. Die Dicke der Kontaktschicht wurde mit etwa 1 Fuß angegeben.

Bei den Versuchen will man ferner die Beobachtung gemacht haben, daß die Produkte leichter werden, wenn man mit dem Gas durch die Versuchsröhre von unten nach oben geht. Dies wird damit erklärt, daß das in den unteren Schichten gebildete Produkt an der Kühlfläche immer wieder kondensiert, zurückläuft und wieder verdampft.

Möglichkeiten des Fischer-Verfahrens in USA und Kanada .

Eine Berechnung der Kellogg ergibt, daß das Fischer-Verfahren in USA wirtschaftlich ist unter folgenden Bedingungen :

~~Reaktionsgeschwindigkeit 4 Liter stündlich/g Co, Ausbeute 100 com/Nm³ CO+2H₂ und
600 t Primärprodukt/t Co vor der völligen Regeneration des Kontaktes.~~

Synthesegaserauung:

Hy-Rückgas-Krackung im Cowper

(Obering.Sabel)

In Leuna befindet sich ein Versuchscowper, bestehend aus zwei Hälften mit einem freien Querschnitt der Cowperkammer mit je $0,5 \text{ m}^2$ im unteren Teil und je $0,8 \text{ m}^2$ im oberen Teil. Die Füllmassen des Cowpers sind etwa 10 m hoch. Der heißere Teil ist mit Sillimanit, der kältere Teil mit Schamottebrocken gefüllt. Die beiden Cowperhälften sind unten durch eine leere ausgemauerte Kammer verbunden. Die Kammer verbindet die heißesten Teile des Cowpers. In der Kammer waren Vorrichtungen zum Zuführen von Heizgas und Luft für die Heizperiode und zur Zuführung von Sauerstoff während der Gaseperiode. Abwechselnd wurde eine Cowperseite hochgeheizt und durch beide Cowper anschließend gegast, indem das zugesetzte Gas in dem hochgeheizten Cowperteil von oben nach unten strömte, dann die Verbindungskammern durchströmte, wo Sauerstoff zugesetzt werden konnte. In dem zweiten Cowperteil ging dann das umgesetzte Gas von unten nach oben und ließ dabei seine Abhitze im Cowpergitterwerk zurück. Bei der nächsten Periode wurde umgekehrt gefahren.

Die Versuche zur Synthesegaserzeugung wurden mit den Rückgasen der Hydrierung vorgenommen. Die Hydrierungsrückgase hatten 40 - 45 % Kohlenwasserstoffe ($CH_4 - C_5 H_{12}$) und etwa 40 % Wasserstoff, Rest Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Mit diesem Cowper konnte ein Wassergas mit 88 - 89 % Kohlenoxyd + Wasserstoff, davon 11 - 14 % Kohlenoxyd, hergestellt werden, wobei der Methangehalt sicher unter 1 % gehalten wurde. Trotz Sauerstoffzusatz während der Gaseperiode und Überhitzung des Zersetzungsgases in der heißen Verbindungskammer zwischen den beiden Cowpern konnte Rußbildung nicht ganz vermieden werden. Es mußte im Dauerbetrieb mit 500 - 1 000 mg Ruß/Nm³ erzeugtes Wassergas gerechnet werden. Die Rußbildung machte für den Cowperbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. Der Ruß verhinderte jedoch, daß das im Cowper erzeugte Gas noch heiß unmittelbar dem Kontaktwasserstoff zugeführt werden konnte. Es war eine Kühlung und Zwischenreinigung des Rußes notwendig, um den Kontakt der CO-Konvertierung vor dem Ruß zu schützen.

1 Nm³ Hy-Gas + 0,1 - 0,15 Nm³ Sauerstoff + 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 WE Heizgas ergaben 3,3 - 3,5 m³ Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war 700 - 1000 Nm³ Wassergas/m² Gesamtschacht (beide Schächte zusammen gerechnet).

Da das zur Zersetzung kommende Hy-Gas einen zu geringen Kohlenstoffgehalt hatte, um das Verhältnis 1 : 2 im Synthesegas zu erreichen, wurden Versuche durchgeführt, Synthesegas durch Zusatz von Kohlensäure zu erzeugen. Es gelang ohne weiteres, ein Gas mit dem Verhältnis 1 : 2 zu erzeugen bei Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bis auf 1 % Methan. Das erzeugte Gas hatte etwa 29 % Kohlenoxyd, 56 % Wasserstoff und 0,8 % Methan. Bei der Krackung des Rückgases mit Kohlensäure war der Rußanfall im allgemeinen höher als bei der Krackung mit Wasserdampf. Er stieg auf 1 - 3 g Ruß/Nm³ erzeugtes Synthesegas.

Die Cowperversuche wurden über viele Monate durchgeführt, ohne daß technische Schwierigkeiten auftraten. Es wurde gefunden, daß man durch einen Besatz mit geeigneten Metalloxyden, die Sauerstoff während der Heizperiode aufnehmen und während der Gaseperiode wieder abgeben, die Rußbildung herabsetzen kann. Es ist zu erwarten, daß bei größeren Cowpern mit geeigneten Zwischenkammern und etwas höherem Sauerstoffzusatz, als bei den Versuchen aus technischen Gründen angewandt werden konnte, die Rußbildung vielleicht ganz unterdrückt werden kann.

CH₄-Krackversuche und verfügbare CH₄-Mengen in USA

(Mr. Keith - Kellogg)

CH₄ + O über Ni- und Th O₂-Kontakten in kleinen Röhren ergaben :

Temp. 900°	CH ₄ 1,8 %	CO 0,7 %	H ₂ : CO = 2/1
" 850°	" 2,6 %	" 1,3 %	" = 2/1
" 765°	" 5,6 %	" 2,- %	" = 2/1

Diese Fahrweise ergab keine Schwierigkeit und keinerlei Ruß.

Gleichzeitige Versuche mit einem Gas, das etwa Leuchtgasanalyse hatte, ergaben:

Temp. 900°	CH ₄ 1,2 - 1,4 %	CO 16 %	H ₂ : CO 2,83 - 3,0 : 1
" 840°	" 2,5 - 3,0 %	" 14-16%	" 2,24 : 1

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden bei niederen Temperaturen bei weitem nicht erreicht. Bei 980° geht der Kohlen säuregehalt auf 4 % zurück.

Kellogg hat eine Erhebung gemacht, wieviel CH₄ in USA zur Verfügung steht :
mindestens 5 000 000 000 Kubikfuß CH₄ täglich = rund 6 000 000 m³ stündlich
stehen z.Zt. in Amerika zur Verfügung für neue wirtschaftliche Verwendung.

Das meiste wird z.Zt. nutzlos in die Luft gebrannt. Wahrscheinlich sind diese Mengen aber noch größer als die von Kellogg bisher erfaßten.

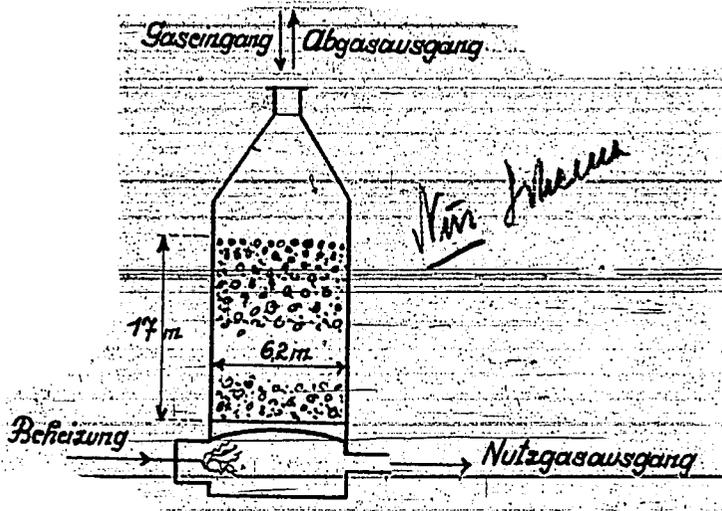
Der Preis hängt von der Örtlichkeit ab. Als Brennstoff werden z.Zt. verkauft : 1 000 Kubikfuß für 5 Cent (0,06 Pfg./1000 WE). Zu Heizzwecken ist es z.Zt. nicht billiger zu haben, weil die Besitzer es vorziehen, das Gas abzufackeln statt es billiger zu verkaufen. Für Ölsynthese bei großen Abschlüssen wäre ein billigerer Preis zu erzielen, z.B. 2 Cent/1000 Kubikfuß (0,025 Pfg./1000 WE).

So wie die Quellen wahrscheinlich noch größer sind als bisher bekannt ist, wird auch mit einer weiteren Verbilligung bei Großabschlüssen gerechnet.

Wassergas aus CH_4 -Krackung

(Dr. Langen v.d. Valk - Shell)

Seit 1929/30 wird Naturgas in Californien in periodisch beheizten Einzelcow-
 pern zu H_2 und Ruß gekrackt; Krackung erfolgt von Erdgas auf etwa Koksofengas-
 zusammensetzung, dann Zerlegung des gekrackten Gases mittels Lindeapparaten
 für die NH_3 -Erzeugung; Naturgas mit 12 atü von Feld mit 1,2 atü an den Regene-
 ratoren; bei der Gaserzeugung mit einem Druck von 1 m WS gefahren.



3 solche Apparate kosteten 1929	
	277 000 \$
Gebläse etc. dazu	30 000 "
Sa.	307 000 \$

Querschnitt $30 m^2$, 2 in Betrieb,
 1 in Reserve.

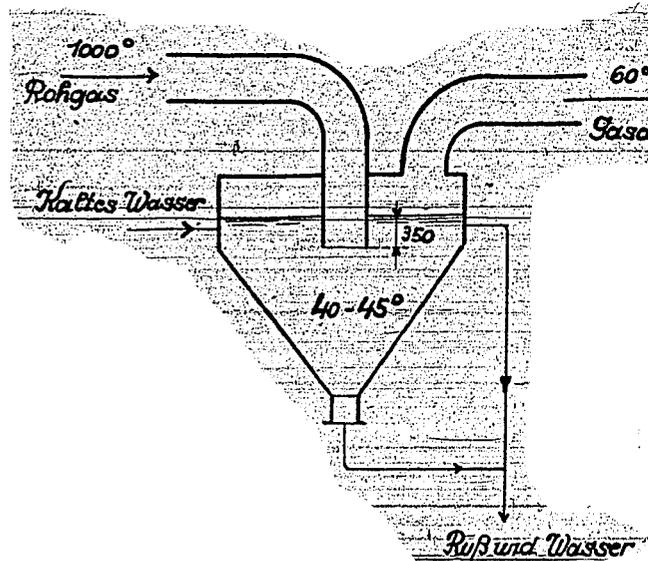
	Naturgas :	gekracktes Gas :	Überschußgas : (aus Linde ?)
CO ₂ %	-	-	-
CO ₂ H ₂ "	-	1,3	4,9
O ₂ "	-	0,1	0,1
CO "	-	1,7	3,2
H ₂ "	-	71,3	2,2
CH ₄ "	76	23,2	83,1
C ₂ H ₆ "	22,7	0,8	2,0
N ₂ "	1,3	1,6	4,5
oberer Heizwert	~ 10 900	4 750	9 130
unterer "	9 840	4 170	8 250

Ø November 1937

Naturgas :	4 223 000 Nm ³	=	5 900 Nm ³ /h
erzeugtes Gas :	6 710 000 "	=	9 300 " "
Überschußgas :	487 000 "	=	680 " "
Heizgasbedarf	600 kcal/Nm ³	erzeugtes Gas	
Dampf :	0,24 kg/ "	"	
Wasser :	7,0 m ³ / "	"	
Strom :	14 kWh/1000 Nm ³		

Die Kapazität der 3 Regeneratoren ist damit nicht ausgenutzt; für die Haltbarkeit der Steine waren 5 Jahre garantiert, seit 1929/30 aber noch nicht erneuert. Temperatur oben 1100°, Mitte 1130°.

Heizen :	5,5 Minuten	→	15 m ³ /Min. Abgas (CH ₄ + N ₂)
		→	380 " " Luft
Spülen :	2,0 "	→	50 kg/ " Dampf
Gäsezzeugung:	11,5 "	→	68 m ³ / " Naturgas
Spülen :	0,5 "	→	50 kg/ " Dampf
Austrennen:	0,5 "	→	300 m ³ / " Luft



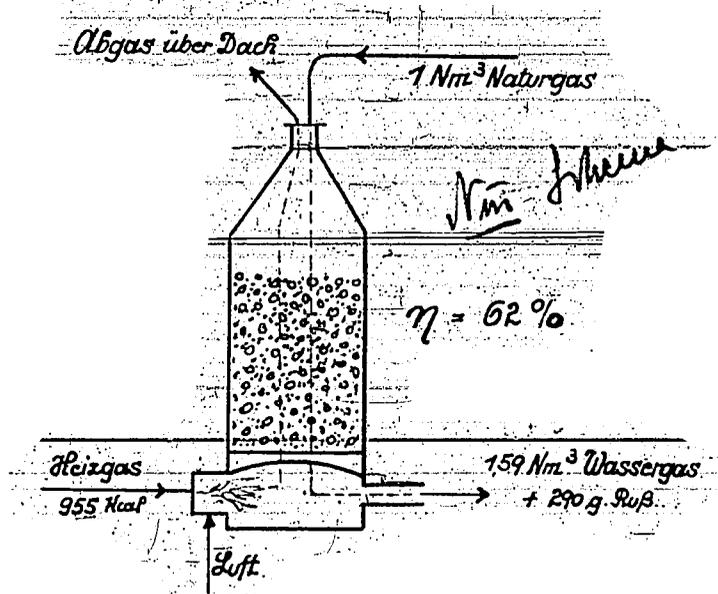
Der bei dem Prozeß gebildete Ruß wird durch eine äußerst einfache Wassertauchung zu über 99 % abgeschieden, schwimmt oben auf und wird von der Oberfläche abgezogen. Danach 2 Kühltürme, in denen die Temperatur auf 45° bzw. $12-20^{\circ}$ gesenkt wird. Der Rest des Rußes wird mit Cottrell abgeschieden.

Der Acetylengehalt im erzeugten Gas wird durch Einführen von Methan am unteren Ende des Regenerators niedrig gehalten.

Die Lindeanlage ist jeweils 2500 Stunden in Betrieb, bevor eine Reinigung erforderlich ist.

Als Verunreinigung des Gases ist noch etwas Benzol, Naphthalin und Stickoxyd vorhanden.

Bedienung der Anlage 3 Mann + 1 Mann für Reinigungsarbeiten usw.



Programm für Weiterarbeit

Herr Dr. Pier und Mr. Keith fassen den Erfahrungsaustausch und die Weiterarbeit folgendermaßen zusammen :

Der Erfahrungsaustausch hat in vielen Dingen für alle Bearbeiter ein wesentlich erweitertes oder gar völlig neues Bild gegeben. Die neuen Unterlagen müssen erst verarbeitet werden, wobei es für die Fortsetzung der Versuche wünschenswert ist, eine gewisse Menge Original-Fischer-Kontakt von Holten unter alle Gruppen, die das Fischer-Verfahren versuchen, zu verteilen. Dann sind die Ergebnisse besser vergleichsfähig.

Das Michael und das Winkler-Duftschild-Verfahren sollen rechnerisch und kalkulatorisch überprüft werden. Es wird ferner notwendig sein, die Konstruktionen für das Fischer-Verfahren und für die Synthesegaserzeugung zu untersuchen und zu prüfen.

Vor Festlegung der endgültigen Versuchsprogramme müssen für die Fischer-Synthese nochmals die Investierungskosten und die Arbeitskosten eingehend geprüft werden, damit keine unnötigen Umwege gemacht werden. Die Prüfung wird von der Kellogg übernommen auf Grund der Angaben der Ruhrchemie, ebenso wie die Prüfung des Winkler-Duftschild- und Michael-Verfahrens. Ein Bericht über diese Prüfung soll Ende Januar der USAC vorgelegt werden. Eine neue Zusammenkunft zum weiteren Erfahrungsaustausch zwecks Aufstellung eines größeren Programms kann nicht vor Ende Februar erwartet werden.

Erfahrungsaustausch USAC

November 1938 Ludwigshafen

Erfahrungsaustausch USAC
November 1938 Ludwigshafen

Inhaltsverzeichnis

<u>Teilnehmerliste</u>	<u>Seite :</u>
<u>Kohlenwasserstoffsynthese :</u>	
Einzelheiten der Synthese	Dr. Feist 1 - 8
S-Feinreinigung der Synthese	Dr. Wilke 8 - 9
Kontaktgasherstellung und -wiederaufarbeitung	Dr. Asboth 9 - 13
Besichtigung Holten	14 - 16
Schema der Benzinfabrik Holten	17
Schema der Kontaktfabrik Holten	18
Schema der Reduktionsanlage Holten	19
Kontaktversuche Labor Ludwigshafen	Dr. Scheuermann 20
Das Ölkreislaufverfahren	Dr. Winkler 21 - 23
K.W.Sy.-Versuche Leuna	Ol. Sabel 23 - 26
Umwälzverfahren mit Eisenkontakt	Dr. Michael 27 - 29
Bericht der Kellogg über Kontakt- und Synthese-Versuche	Mr. Keith 29 - 33
<u>Synthesegaserzeugung :</u>	
Hy-Rückgas-Krackung im Cowper	Ol. Sabel 34 - 35
CH ₄ -Krackversuche und verfügbare Mengen in USA	Mr. Keith 35 - 36
Wassergas aus CH ₄ -Krackung	Dr. Langen v.d. Valk 36 - 38
<u>Programm für Weiterarbeit :</u>	39

TeilnehmerlisteKellogg Co.

Keith

Roberts

Dr. Riblett

Mansfeld

Standard Oil

Scharmann

Spicer

N.V. Bataafsche

Dr. Langen v.d. Valk

Volkers

I.H.F.

van't Spyker

I.G. Farben

Dr. Pier

Dr. Wietzel

Dr. Peters

Dr. Ringer

Dr. Hofeditz

Ol. Sabel

Dr. Winkler

und zeitweise weitere Herren der I.G.

Ruhrchemie

Dr. Feist

Dr. Wilke

Dr. Asboth

Dr. Schaller

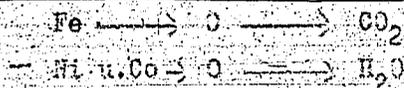
und eine Reihe anderer Herren

während der Besichtigung

24503

Kohlenwasserstoff-Synthese:Einzelheiten der Synthese

(Dr. Feist)

Fischer-Kontakte vor 10 Jahren Ni und Fe

Fe wurde aber verlassen, weil keine wirtschaftlichen Durchsätze erreichbar waren.

Ni und Co wurden weitergebildet, Ni \longrightarrow hohe gesättigte Produkte \longrightarrow CH_4
Co \longrightarrow weniger dieses Verhalten. Daher haben das Kohlenforschungsinstitut und ebenso Holten die Co-Kontakte weiterentwickelt, zuerst mit Kupferzusatz, wobei eine Reduktionstemperatur von 200° benützt wurde, so daß die Reduktion noch im Ofen durchgeführt werden konnte.

Da Cu-haltige Kontakte nicht die erwünschte hohe Aktivität und Lebensdauer hatten, ging man auf Co Th O_2 über, nachdem durch Versuche festgestellt war, daß bei den höheren Reduktionstemperaturen gut außerhalb reduziert und ungefüllt werden konnte.

Diese Co + Th O_2 -Kontakte hatten anfangs 18 % Th O_2 auf Co-Metall.

Beide Komponenten auf Träger, wobei Kieselgur günstiger war als Hydroxyd.

Gegenüber Ni und Fe hatten diese Kontakte eine sehr niedrige Reaktionstemperatur. Dadurch ging CH_4 -Bildung zurück. Zu Beginn der Gropanalyse wurde dieser Kontakt eingefüllt und betrieben.

Mit MgO mindestens die gleichen, vielleicht aber bessere Erfolge. Herstellung und Füllung wie bei Th O_2 .

Th O_2 wird z. Zt. nur noch verarbeitet, solange noch Vorräte vorhanden. Heute wird im großen teils mit Mischkontakt, teils bereits mit reinem Mg-Kontakt gearbeitet.

Mg-Kontakte geringere Methanbildung, Lebensdauer 1 - 2 Monate länger; man glaubt aber, noch größere Lebensdauer zu erzielen.

Mg gibt in der Produktzusammensetzung keine Veränderung.

Fe und Ni Co geben verschiedene Produkte, nicht aber die Zusätze, Th O_2 oder Mg, die Reaktionen von $\text{C}_2 - \text{C}_8$ and Olefingehalte untersucht, aber keine Veränderungen feststellbar.

Primär-Produkt-Tabelle VII

	C	CO/H ₂ =1/1	Druck	Ni	CO/H ₂ =1/2	Fe	CO/H ₂ =2/1
Siedebeginn.....		35°			35°		35°
bei 100° siedend		28,5 %			34 %		30 %
" 200° "		61,5 %			72 %		80 %
" 320° "		88,5 %			95 %		98 %
spez. Gewicht bis 200°...		0,693			0,67		0,665
Olefingehalt " 200°...		35 %			15 %		42 %
Säurezahl (mg KOH/g Prod)		0,005			etwas niedriger		höher bis 0,1
Gesamt C ₃ -C ₄ g/Nm ³ CO+2H ₂		12			18		24
CH ₄ " " "		32			42		-
CO ₂ " " "		3			4		42
Primär-Prod. " " "		120			95 - 100		90 - 95
flüssig		167			161		158
optimale Reakt.-Temp.		185 - 198°			190 - 210°		210 - 240°

Th O₂ 10 - 20 % Schwankungen geben keine deutliche Änderung im Kontaktcharakter. Vg. O ebenso.

Höherer Th O₂-Gehalt, vergrößerter Paraffin- und Ölanfall.

Insgesamt ergibt Erhöhung der Temperatur Veränderung auf leichtere Produkte.

Fe 20° - 30° - 40° höher als Ni- und Co-Kontakte

Haltbarkeit durch Temperatur bedingt. Es finden Sinterungsprozesse statt, d. h., je höher die Temperatur, um so kürzer die Lebensdauer (d. h., Co-Kontakte längere Lebensdauer als Fe-Ni).

Co-Kontakt ist höher in der Belastbarkeit.

Belastbarkeit für Co-Th-O-Kontakte 1 m³/kg Co/h

Bei Mg-Kontakten 50 - 70 % höher, d. h., 1 Ofen in Holten kann bei Th-Kontakt 1 000 m³, bei Mg-Kontakt 1500 - 1750 Nm³ durchsetzen (einzelne Th-Kontakte können auch so hoch, aber nicht generell).

1 t Co (Th O₂-Kontakt) gibt 345 t Primärprodukt flüssig/Laufzeit

1 t Co (Mg-Kontakt) gibt 515 t Primärprodukt flüssig/Laufzeit. Das wäre die Leistung, wenn die Belastung von 1500 Nm³ 4 Monate durchgehalten werden könnte.

In Wirklichkeit ist die Leistung geringer, weil die Belastung nach und nach absinkt. Wie weit, kann noch nicht angegeben werden.

Die mit neuem Kontakt gefahrenen Öfen werden stets in der ersten Stufe gefahren. Die verbrauchten Kontakte werden in der zweiten Stufe gefahren. Grund: der alte Kontakt muß mit höheren Temperaturen gefahren werden und neigt mehr zur Methanbildung. Deshalb nimmt man ihn in die erste Stufe, wo viel Kohlenoxyd anwesend ist, um nicht zu viel Kohlenoxyd zu verlieren.

Niedrige Temperatur in Kontakten beeinflusst Produkt in Richtung auf höher siedende Produkte.

70 - 75 % Kohlenoxyd werden in der ersten Stufe, 30 - 25 % in der zweiten Stufe umgesetzt.

Regulierung erfolgt durch Erhöhung der Temperatur.

Die Öfen bleiben in der ersten Stufe für 2500 - 3000 Stunden, dann werden sie in die zweite Stufe geschaltet. In der ersten Stufe sind also Öfen mit einem Tag Laufzeit und mit über 100 Tagen Laufzeit.

Durchschnittsofenbelastung 750 Nm^3 Synthesegas bei Th-Kontakten

825 " " " " " Mg-Kontakten

Durchschnittsofeninhalt 10 m^3 Kontakt.

Schüttgewicht des Kontaktes 0,26 - 0,3 g/Liter Kontakt.

Die Öltränkung der Kontakte ist aufgegeben. Sie werden nur noch mit Kohlen-säure getränkt und abgedeckt mit Trockeneis.

Temperatur während der Synthese ist von hervorragender Bedeutung. Je niedriger die Temperatur, um so höher die hochsiedenden Anteile. Paraffinöl $140 - 320^\circ$ siedend.

Mit fortschreitendem Alter, d.h. mit fortschreitender Temperaturerhöhung verschiebt sich die Zusammensetzung nach niedriger siedenden Teilen. Daher bemüht man sich, um obige Durchschnitte zu erzielen, ein gleichmäßiges Durchschnittsalter der gesamten Stufen einzuhalten.

Ruhr-Benzin rechnet als leichtsiedend bis 150° , als Öl über 150° siedend.

Drucklos durchschnittlich 45 - 47 % bis 150° übergehend verteilt sich so, daß 37 - 39 % in den ersten Betriebstagen erreicht werden, während in den letzten 20 Betriebstagen etwa 57 % erreicht werden, d.h. also 10 % + vom Durchschnitt je nach Ofenalter.

Für Gasol + CH_4 z.B. 12 g- β verteilt auf 10 g anfänglich bis 14 g bei Ende der Ofenreise.

Dies alles ist eine Temperaturfrage. Eine gleichmäßige Temperatur kann aber

nicht eingehalten werden, weil der Ausbeutesabfall sonst zu groß wird. Hand in Hand damit Veränderung der Olefinzahlen. Anfangs geringer als am Ende, z.B. 35 % in Produkt bis 200° aus 30 % bis 40 % variierend nach Ofenalter.

Es besteht noch eine andere Möglichkeit, die Produkte zu variieren, nämlich Veränderung des Verhältnisses $CO : H_2$. Sämtliche angegebenen Zahlen verstehen sich hier auf $CO : H_2 = 1 : 2$.

Wird das Verhältnis z.B. 1 : 1,85 genommen, so tritt eine starke Erhöhung des Olefingehaltes ein, rund 5 %. Entsprechend steigt die Oktanzahl.

Interessant ist, daß das Alter der Kontakte die Methanbildung nicht beeinflusst, wenn die Temperatur konstant gehalten werden könnte.

Je höher der Inertgehalt, desto niedriger siedend sind die Bestandteile. Dies wirkt sich in der zweiten Stufe aus. In der ersten Stufe 16 - 17 % Inerte, in der zweiten Stufe 38 - 40 % Inerte. Diese Verschiebung nach der niedrig siedenden Seite soll mit dem Partialdruck zusammenhängen (siehe Drucksynthese).

Ofentemperatur wird reguliert durch Dampfdruck. Die Kontakttemperatur soll etwa 5 - 10° höher sein als der Dampf Temperatur entspricht (Labormessungen).

Im Gesamtgasol rund 15 % ungesättigtes. In der C_3 -Fraktion höher als im C_4 Anteil. Olefingehalt kann wie beim Benzin durch das Verhältnis 1 : 2 beeinflusst werden. Man kann bis zu 72 % Olefin im Gasol haben bei einem Verhältnis von 1 : 1,18.

Äthylen und Methan fehlen fast völlig. C_2 -Fraktion etwa 2,4 % im Aktivkohle-Gasol und davon wiederum sind nur 10 %, d.h. also 0,24 %, auf Gasol bezogen, Äthylen.

Im Ofen selbst schwer kondensierbare Produkte, deshalb führt man nicht von unten nach oben, sondern umgekehrt. Bei letzter Fahrweise erzielt man mechanisches Abtropfen des Paraffins, eine Tatsache, die in durchsichtigen Glasöfen kontrolliert werden kann.

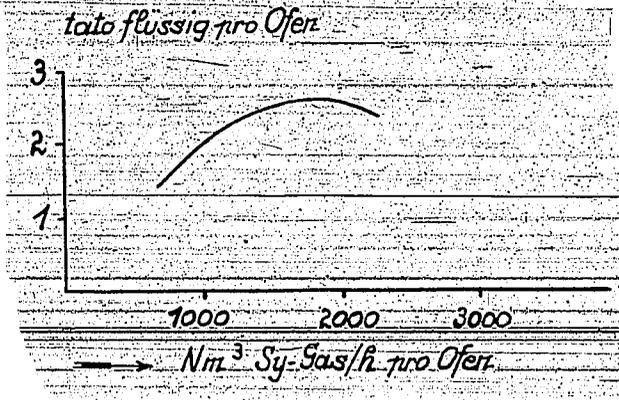
Druckverlust im Syntheseofen 100 - 200 mm Wassersäule.

Nach 50 - 60 Tagen hat der Ofen sein Eigengewicht an Paraffin = 3 - 4 t aufgenommen. Platinabstand im Ofen 7,4 mm.

Eine Erhöhung der Raumbelastung erzielt leichtere Produkte. Raumbelastungsversuche gingen in großen Öfen bisher maximal auf 1700 Nm³ Synthesegas/Ofen. Im Labor ist man bis zur zehnfachen Belastung gegangen, aber nicht im technischen Kleinversuch.

Der Einfluß der Kontakthöhe ist nicht eindeutig bekannt. Kontaktofengröße war hauptsächlich durch Größe der käuflichen Blechtafeln bedingt.

Produktmenge/ t Co, d.h. also / m³ Kontaktraum, steigt mit der Raumgeschwindigkeit an, und zwar von 1000 auf 1700 auf 2000 Nm³ Synthesegas/Ofen. Dann sinkt die Ofenleistung wieder.



Drucksynthese:

5 - 10 at Druck verändern die Produkte wesentlich durch Verschiebung nach den höher siedenden Anteilen, obwohl im großen und ganzen die Richtung gleich bleibt wie bei drucklos.

Produkte in rot auf Zahlentafel Seite 2.

Die Methanbildung von 25 - 27 g ist so zu verstehen, daß im Anfang der Ofen 25 g Methan macht und am Ende der Kontaktlaufzeit 27.

Die Säurezahl ist sehr viel höher in den hochsiedenden Anteilen.

- 0,005 in Leichtbenzin
- 0,4 in Öl
- 1,- für Öl- und Paraffinwachs
- bis 2,- in Paraffin

Bei Druck und Th O₂-Kontakten Belastbarkeit 120 % auf drucklos bezogen. Lebensdauer des Th-Kontaktes unter Druck größer.

Alle Zahlenangaben, wie sie für eine Großanlage verantwortet werden können.

Die höheren Belastungen sind noch im Versuch und für den Großbetrieb noch nicht ausprobiert.

Kraftbedarf für Synthese drucklos 600 kW (0,125 - 0,13 kW/Nm³ Synthesegas für Kompression auf 10 at).

Bei Drucksynthese 600 drucklos + 1250 Kompression = 1850 kW für Drucksynthese pro t Produkt.

Die 600 - 800 kW drucklos sind so zu verstehen, daß etwa die Hälfte für die Gaserzeugung geht je nach Gaserzeugungsverfahren.

Drucklos wird mit 3 m Wassersäule im Rohwassergas gefahren, die ausreichen, das Gas durch die Gasanlage zu drücken (bei drucklos ergibt die Dampferzeugung der Synthese noch 3 - 400 kW Überschuß, die außerhalb der 600 kW stehen. Bei Drucksynthese ist die Gaserzeugung in Form von kW in den 1250 bzw. 1850 kW bereits berücksichtigt).

Erklärung, warum unter 10 at nicht 10facher Durchsatz: Man nimmt an, daß, trotzdem Adsorption und Desorption als reversibler Vorgang druckunabhängig sein müßten, die wirksamen Kontaktstellen in der Desorption nicht entsprechend mit dem Druck mittun. Die an den wirksamen Kontaktstellen gebildeten Öle und Paraffine desorbieren wahrscheinlich unter Druck so schlecht, daß deswegen die Leistung nicht vervielfältigt werden kann.

Unter Druck und drucklos gleiche Kontakte mit gleichem Schüttgewicht.

Andererseits längere Lebensdauer des Kontaktes so erklärt, daß bei höherem Druck die Ölprodukte früher kondensieren und wahrscheinlich das gebildete Paraffin ständig von der Kontaktfläche abwaschen.

Bei der Regeneration des Kontaktes hat sich ein Unterschied zwischen Extraktion mit Benzol, Benzin usw. und Wasserstoffbehandlung auf die Wirksamkeit oder auf die Lebensdauer des Kontaktes nicht bemerkbar gemacht. Ruhrchemie zieht Wasserstoffbehandlung vor, weil Paraffin dabei abgebaut wird, und zwar 1/2 zu CH₄, 1/2 zu Dieselöl. Es fällt dabei fast kein Paraffin an.

Wird bei der Regeneration extrahiert, dann wird ein Paraffin mit Schmelzpunkt zwischen 160 und 200° herausgeholt.

Die Frage, ob unter Druck oder drucklos die Synthese vorgesehen ist, wird dahin beantwortet, daß sich keine generelle Entscheidung geben läßt. Bei Paraffin- und Schmierölinteressen und billigen Strompreisen sei Druck zu bevorzugen, bei Benzininteressen gegebenenfalls drucklos.

Drucklos : 50 % Primär-Produkt als Benzin
50 % zum Kracken

mit Druck : 20 % Primär-Produkt als Benzin
80 % zum Kracken

Folgendes ist die Aufarbeitung der Produkte :

	drucklos :	- 10 atü Druck :
primär erzeugt flüssig + Gasol	120 g	145 g
davon direkt Benzin	60 g	29 g
aus Krackung	43 g (60 g ge- krackt)	85 g (116 g ge- krackt)
Poly-Bi	5 g	6 g
	108 g	120 g
	=====	=====

Unter Druck ist der Poly-Bi-Anteil höher als der entsprechende Gasol-Anteil, weil viel Ungesättigtes aus der Krackung der 116 g entsteht.

Drucklos werden also insgesamt 108 g Auto-Bi, unter Druck 120 g Auto-Bi gewonnen. Die 12 g müssen also die Kosten für die Kompression, für die teure Druckapparatur und für die erhöhten Krackkosten tragen können.

Unter Druck fällt das Gesamt-Auto-Bi mit höherem spez. Gewicht an, weil mehr Krackanteile darin sind.

Nach Krackung und Mischung liegt die Oktanzahl auf 60 - 62. Es werden auch Oktanzahlen von 66 erreicht (Research): im allgemeinen ist die Motor-Oktan-Zahl gleich der Oktanzahl nach Biese. Bei Primär Bi ist die Research Oktan-Zahl mitunter höher.

Paraffin :

Nach 100 Stunden hat eine Ofenfüllung ihr Eigengewicht an Paraffin, etwa 3 t. Für Paraffinausbeute und Kontakt ist es gleichgültig, ob flüssig oder mit kondensierenden Benzindämpfen extrahiert wird. Die Wasserstoffbehandlung ergibt aus den 3 t Paraffin 1,5 t Öl und 1,5 t Methan. Die geölte Paraffinbeute ist rund 3 % des in der gleichen Zeit über dem Kontakt erzeugten Primärproduktes.

Mg-Kontakt gibt wenig Paraffin, das auf dem Kontakt hängen bleibt, vielmehr dafür ein Grund für längere Lebensdauer des Mg-Kontaktes, z.B.

nach 50 Stunden	Th	bis 50 % Paraffinaufsaugung
	Mg	32 - 34 % " "
nach 1000 Stunden	Th	100 % " "
	Mg	50 % " "

Im Betrieb wird die Wasserstoffbehandlung nach 1000 Stunden durchgeführt, d. h., 3 - 4 mal für die Lebensdauer des Kontaktes über 4 - 6 Monate.

Fremde Lösungsmittel, wie Benzol, Azeton, würden besser wirken, aber der Kontakt würde azetongetränkt bleiben, das später mit dem Produkt ausgetrieben würde. Benzol ist nicht gut schwefelfrei zu bekommen. Azeton hat einen zu niedrigen Siedepunkt. Deswegen wurden Extraktionsversuche hauptsächlich mit dem eigenen Benzin mit einer Fraktion zwischen $140 - 180^{\circ}$ ausgeführt, das nachher, wenn der Ofen wieder auf Reaktion kommt, abdestilliert.

Die destillative Extraktion wurde zwischen $120 - 130^{\circ}$ gemacht.

S-Feinreinigung der Synthesegase

(Dr. Ilke)

H_2S wie normal, etwa mit Waschprozeß oder oxyd. Eisenerzmasse, braucht nicht besprochen zu werden.

Koksofengas schwieriger zu reinigen als Wassergas.

Organ.Schwefel : muß möglichst so sein, daß keine anderen Gasumsetzungen vor sich gehen, dazu alkalisierte FeO-Masse bei $200 - 300^{\circ}$. Diese Masse in Türme mit guter Gasverteilung und guter Entleerung der Masse.

Aufheizung normal mit gasbeheizten Röhrenüberhitzern.

Für $80\ 000\ Nm^3/h$ haben sie 5 Doppeltürme, die je 44 Tage laufen. $20\ 000\ Nm^3/h$: 65 t = 2 Türme für Feinreinigung = 1 Aggregat $12 - 15\ g/100\ Nm^3 = 120 - 150\ mg/Nm^3$ vor Feinreinigung.

10 % des Eigengewichts werden von der Masse aufgenommen bei einer Durchschnittsreinigung auf $0,2\ g/100\ Nm^3 = 2\ mg/Nm^3/h$

Gas benötigt.

Bei $2\ mg/Nm^3$ Sy-Gas werden 4,8 Tato Masse/ $100\ 000\ Nm^3/h$ Sy-Gas benötigt.

Reaktion :

S im Wassergas oder Hochtemperaturgas mit CO_2 , CS_2 oder merkaptanartigen S enthalten. Diese 3 S-Arten setzen sich über Alkali mit H_2 zu H_2S um. Dieser neue H_2S setzt sich weiter um zu Sulfiden und wird mit dem vorhandenen O zum größten Teil zu SO_2 umgewandelt, fast alles Na_2SO_4 oder $FeSO_4$. Läßt sich nicht genau unterscheiden, weil bei Wassereinsatz im Na_2SO_4 . Man setzt etwa $0,1 - 0,2\ \% O_2$ aus der Grobreinigung zu.

Diese Konzentration ist nötig, um den S als SO_2 zu bilden.

Nach Grobreinigung :

0,4 g/100 Nm ³ H ₂ S vom ersten Turm	= 4 mg/Nm ³
14,- g/100 Nm ³ organ.S	= 140 " "
< 0,1 g/100 Nm ³ H ₂ S nach ersten Feinreinigungsturm	= 1 mg/Nm ³
1-2 g/100 Nm ³ organ.S	= 15 mg/Nm ³
0,1 g/100 Nm ³ H ₂ S nach zweiten Turm	= 1 mg/Nm ³
0,1 g/100 Nm ³ organ.S	= 1 mg/Nm ³

alle 44 Tage ein Turm neu gefüllt.

Feinreinigungsmasse : 2/3 Luxmasse oder Lautamasse (trocken)

1/3 Soda

Praktisch wird die Masse aber naß mit 50 % Wasser gemischt. Die 2/3 Luxmasse beziehen sich aber auf trockene Masse.

Die Wärmeaustauscher zwischen den beiden Feinreinigungstürmen werden nicht mehr benutzt.

Bei Druck kommt die organ. Entschweflung auf die Druckseite, wodurch sie besser und billiger wird.

Die Aufwärmung für die Feinreinigung verschluckt 2 - 4 % des Wärmewertes der Gaserzeugung.

Für Schwefel-Feinreinigung sind Harabildner sehr schädlich, nicht im Wassergas, aber in Gasen aus bituminösen Kohlen oder aus Koksogas. Daher sind hohe Temperaturen - über 1100° - in der Gas-erzeugung erwünscht. Cowper für Koksogas aus diesem Grunde besser als Aufspaltung im Wassergasgenerator. Wenn Harabildner im Gas sind, ist vor der Feinreinigung eine A-Kohle-Anlage notwendig.

Kontakt Herstellung und -wiederaufarbeitung

(Dr. Asboth)

Über die Kontakt Herstellung werden von Herrn Dr. Asboth (Ruhrchemie) folgende Angaben gemacht :

Die Syntheseröfen fassen 10-(Druck) bis 12,5 (drucklos) m³. Das Gewicht einer Kontaktfüllung beträgt etwa 3 200 kg, das Schüttgewicht ca. 0,26 - 0,30. Kontakt soll möglichst staubfrei sein. Zusammensetzung ist folgende :

2 t Kieselgur
 1 t Co (Metall)
 80 kg Magnesiumoxyd
 50 kg Thoriumoxyd (später weniger)

Frühere Kontakte enthielten 150 kg Thoriumoxyd, reine Magnesiumkontakte werden 130 kg Mg O enthalten.

Die Herstellung des Kontaktes setzt sich zusammen aus Frischherstellung und Regeneration von gebrauchtem Kontakt.

Der Frischkontakt wird als Ersatz für den Verlust in einer Menge von 3-5 % dem regenerierten Kontakt zugesetzt.

Cobalt (Metall), Herkunft : Metall,

Konzentrat (Belgien, Katanga, Abfall von Cu-Erz)
und deutsches Erz.

Co soll noch etwas Nickel enthalten, wahrscheinlich 0,2 - 1 %;

Cu soll nur sehr wenig und möglichst kein Kalzium enthalten.

Das käufliche Co ist meist direkt verwendbar. Die Brauchbarkeit wird nur durch Versuche erwiesen, bei gleicher Quelle genügt Überwachung durch Analyse.

Kieselgur.

Es wird deutsche Kieselgur aus dem Harz (?) oder der Lüneburger Heide verwendet. Es sollen bestimmte Diatomeenformen vorliegen, nach Möglichkeit 366chen. Brauchbare Sorten haben ein Schüttgewicht zwischen 0,25 und 0,28. Das Schüttgewicht von 0,4 erscheint zu hoch.

Das Rüttelgewicht beträgt 0,34 (festgestellt durch 1 Minute langes Rütteln auf einer Rüttelmaschine). Der Wassergehalt beträgt 0,5 %, die Kieselgur wird daher nicht weiter getrocknet. Sie ist bereits vom Lieferwerk geglätt und kalziniert. Beim Sieben durch ein Sieb mit 400 Maschen/cm² sollen höchstens 5 - 6 % Rückstand (Agglomerat) bleiben, vor allem sollen keine Körnchen und Häutchen in der Gur enthalten sein.

Analytische und mikroskopische Überwachung sind nicht allein maßgebend, es muß vielmehr die katalytische Überwachung hinzugezogen werden. Manche Sorten sind direkt brauchbar, namentlich weiße. In Holten werden zwar auch eisen- und kalziumhaltige Kieselgur verwendet, jedoch ist es besser, wenn Eisen und Kalzium vorher herausgelöst sind. Falls diese Verbindungen schwer entfernbar sind, sind solche enthaltende Kieselgursorten schlecht. Japanische und amerikanische Kieselgur sind zum Teil auch brauchbar.

Mg O Das Mg O muß nicht unbedingt chemisch rein sein, es darf aber nicht Schwerentfernbares enthalten (z.B. Ca).

Th O Th O soll möglichst rein sein und kein Eisen und Kalzium enthalten. Die handelsüblichen Sorten sind brauchbar.

Frischerstellung

Zur Fällung wird eine Nitratlösung hergestellt, welche ca. 40 g Co pro Liter und die entsprechenden Zusätze enthält. Zum Fällern wird eine Lösung von 103 g Soda/Liter verwendet. Die Fällung erfolgt heiß über 90° und so, daß in weniger als 1 Minute die vorerhitzte Nitratlösung zur vorerhitzten Sodalösung zugegeben wird. Anschließend wird sofort die ganze Kieselgurmenge eingerührt und unmittelbar auf eine Filterpresse abgelaßen. Dort wird schnell filtriert und mit heißem Kondensat (9 m³ auf 60 kg Co) rasch ausgewaschen. Die Fällung und Waschung erfolgt so rasch, um nach Möglichkeit die Kieselgur durch Sodalösung nicht zu verändern. Der Filterkuchen wird angemischt, erneut auf einer Filterpresse gewaschen, damit evtl. schlecht gewaschenes noch nachgewaschen wird und dann durch eine Strangpresse mit 8 mm Öffnungen auf eine möglichst große Trockenfläche aufgebracht. In Holten werden Turbinentrockner verwendet. Die Benutzung von Zentrifugen an Stelle von Filterpressen erwies sich als unbrauchbar. Der bei 100° getrocknete Kontakt wird mittels eines Becherwerkes auf eine Siebanlage gegeben, bei der das Korn von 1 - 3 mm ausgesiebt wird. Das Grobe geht durch ein Passiersieb, der Staub (unter 1 mm) wird vor dem zweiten Auswaschen zu der Maische gegeben. Die Staubrückfuhr wirkt sich günstig aus, da dadurch die Kornfeinheit und Festigkeit beeinflußt werden kann. Nur 20 % des getrockneten Kontaktes fallen sofort in der 1 - 3 mm Körnung an, 30 % sind Staub, 50 % sind Grobes. Das Grobe wird nach Verlassen des Passiersiebes wieder mit ins Becherwerk zugegeben.

Regeneration

Die Regeneration erfolgt in der Hauptsache wegen der Verunreinigungen und nicht wegen des Paraffingehaltes der Kontakte, der nach einer Laufzeit von 4 - 5 Monaten bei Mischkontakten etwa 30 % und bei Th-Kontakten etwa 50 - 60 % beträgt. Durch Flüssig-Extraktion läßt sich der Paraffingehalt bis auf etwa 25 - 30 %, durch Behandlung mit Wasserstoff (auf etwa 1 - 2 %) erniedrigen. Der Mischkontakt mit etwa 30 % Paraffingehalt wird direkt in die Katalysatorfabrik gegeben.

Da die Kontakte beim Ausbau pyrophor sind, werden sie zunächst schonend unterhalb 150° oxydiert (wegen Th O_2). Die Behandlung erfolgt mit Luft bezw. Wasserdampf im Kreislauf. Magnesiumkontakte könnten auch bei höherer Temperatur vorbehandelt werden, man würde aber dabei Paraffin verbrennen. Der voroxydierte Kontakt wird anschließend in großen Behältern diskontinuierlich in Salpetersäure aufgelöst. Die Anfangskonzentration beträgt 50 %. Die Lösung enthält dann noch 5 - 6 % freie Salpetersäure. Es könnte auch Salzsäure bezw. Schwefelsäure genommen werden, jedoch ist bisher nur Salpetersäure großtechnisch erprobt worden. Beim vorsichtigen Auflösen (Schichtweise) trennt sich das Paraffin als obere Schicht ab und wird abgeschöpft und durch Waschen von anhaftender Lösung befreit. Die Salpetersäurelösung (Co, Mg, Cu, Fe, Al und Ca) wird in einer Filterpresse von der Kieselgur abgetrennt. Nach dem Auswaschen ist die Kieselgur evtl. brauchbar nach entsprechender Mahlung, Glühung usw. Es wird jedoch wegen des geringen Preises stets neue Kieselgur genommen und die gebrauchte als Isoliermasse abgegeben. Aus der Lösung wird beim p_{H} -Wert 5,5 durch partielle Fällung mit Soda-Cu, Fe, Al und etwa $\frac{1}{3}$ des Th ausgefällt. Anschließend folgt die Entkalkung mit Natriumfluorid nach Ansäuern auf $p_{\text{H}} = 4$. Diese Entkalkung wird als sehr wichtig bezeichnet. Im allgemeinen werden die berechneten Mengen NaF genommen, da sonst auch teilweise Mg mit ausfällt. Die bis dahin abgeschiedenen Verunreinigungen stammen aus der Kieselgur. Es ist nicht möglich, mit Salpetersäure sofort alle Verunreinigungen aus der frischen Kieselgur herauszulösen, da diese erst während des Kontaktprozesses löslich werden. Die verbleibende Lösung entspricht hinsichtlich Verunreinigungen etwa der aus Frischmaterial hergestellten Lösung.

Die Konzentration an Co beträgt bei Frischauflösung von Co-Metall 130 g/Liter, im gebrauchten Kontakt 55 g/Liter, vor der Entkalkung 45 g/Liter und bei der Fällung 40 g/Liter.

Die Verluste durch Kieselgur und die ausfallenden Schlämme sind praktisch null, sie addieren sich aber zu etwa 5 %/Jahr. Chemisch erfassbare Verluste sind sehr klein, groß dagegen sind die durch Umfüllung und dergleichen verursachten.

Reduktion

Der rohe Kontakt, der als Grünkorn bezeichnet wird, wird in der Kontaktfabrik reduziert. Der Wassergehalt soll mindestens 5 %, im allgemeinen 10 %, betragen. Die Reduktion muß mit großer Geschwindigkeit

des Wasserstoffs erfolgen, bei $390 - 450^{\circ}$. Die Reduktion mit Synthesegas ist wegen seines CO-Gehaltes nicht durchführbar, da die Reduktion von CO zu Methan den Kontakt durch Überhitzung inaktiv macht (Carbidbildung oder Sinterung). Ebenso schädlich ist ein Gehalt an CO_2 und Wasserdampf. Die ~~Trocknung und Kalzinierung~~ muß mit viel Wasserstoff erfolgen; alle anderen Entfernungsmethoden sind schlecht und geben nicht so aktive Kontakte. Die Fahrweise ist folgende :

In einem Kasten von $1,4 \text{ m}^2$ Fläche werden durch die 35 cm hohe Kontaktschicht 1600 m^3 Wasserstoff/h mittels Gebläse umgewälzt. Das aus dem Reduktionsofen austretende Gas wird zum Teil entspannt, der größere Teil geht durch eine Trocknung, bestehend aus einem Oberflächenkühler, einem Tiefkühler bis -19° und einer Silikagel-Anlage. Der Wassergehalt beträgt dann noch $0,1 \text{ g/m}^3$. Das Kreislaufgas ^{geht} mit zusätzlichem Frischwasserstoff durch einen Erhitzer und von oben nach unten durch die Kontaktschicht. Der CO-Gehalt des Wasserstoffs muß unter $0,05 \%$ liegen. Die Dauer für die Reduktionsperiode beträgt 35 - 40 Minuten. An sich könnte auch mit einem höheren Gehalt an Methan, z.B. 25% , im Wasserstoff gefahren werden, jedoch ist jede Neubildung zu vermeiden. Wasser macht die Reduktion wegen des Gleichgewichtes zwischen $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{H}_2$ unmöglich. Die Kühlung des reduzierten Kontaktes könnte auch unter Wasserstoff erfolgen, wird jedoch aus praktischen Gründen mit Stickstoff durchgeführt, da es erwünscht ist, daß Stickstoff bald in das System kommt. Der Transport erfolgt unter Kohlensäure evtl. mit Kohlensäureeis. Es ist aber darauf zu achten, daß Kohlensäure auf alle Fälle erst unterhalb 100° auf den Kontakt gegeben wird.

Besichtigung Holten
(Führer Dr. Feist, Dr. Schaller)

Vormittags:

Gasfabrik

11 Demag-Generatoren mit 3,5 m ϕ , Wassermantel, nasser Austrag von 800 mm Höhe, Automatik Demag (gut, aber etwas schwach konstruiert, läßt sich bei Ausfall von Strom von Hand bedienen).
 Preßwasser (alle Stopfbüchsen für Steuerorgane und Schieber gehen nach außen)
 Verbrennungskammern, Abhitzekeßel und Kamin mit aufgesetzten Staubfängern.
 Fabrik sehr sauber, weil Koks sehr gut, Ei- bis Faustgröße gleichmäßig; direkt vor Generator Maschensieb, wo täglich pro Generator 1/2 Karre "Staub" unter 10 - 20 mm abgefahren wird.
 Im Wassergas $\sim 5\%$ N_2 , etwa 8 - 10% des N_2 -haltigen Wassergases werden im Abhitzekeßel mit verbrannt.
 0,6 - 0,59 kg Koks/Nm³ Wassergas 7.200 Nm³ Wassergas/Generator

Feinreinigung

2 Türme mit Verteiler und Wärmeaustauscher sind je ein System, beim Auswechseln eines Turmes wird das ganze System außer Betrieb genommen. 0,1% O_2 notwendig im Gas. Zusammen 5 Systeme + 1 in Reserve.

Konvertierung

IG-Kontakt gibt S ab an das gereinigte Gas, anfangs 1 - 200 mg/m³, wie lange?

Synthese drucklos

Öfen werden nur nach Wasserdruck gefahren, automatische Regulierung nach CO_2 -Schreiber, für Paraffin sind keine Vorrichtungen zwischen Öfen und erstem direktem Kühler. Das Produkt aus zweiter Stufe ist trübe, d.h. paraffinreich.
 Einige Fabriken (Rauxel ? Frankreich) fahren in nur einer Stufe mit 110 - 115 g, Ausbeute durch schärfere Anfangstemperatur und größeren Kontaktverbrauch, also in einer Stufe 70 - 75% Kontraktion!

Synthese unter Druck

Röhrenofen mit Verdränger, der oben und unten mit dem übrigen Wasserraum verbunden ist. Zwischen Ofen und erster, indirekter Kühlung sind Paraffinabscheider.

Aktivkohleanlage

Wenn harzbildende Bestandteile im Gas, auch in fein gereinigtem Sy-Gas schlecht für A-Kohle; wichtig für A-Kohle, daß keine Paraffinnebel da sind, wird verhindert durch viel Wasser oben auf Kühler.

Nachmittags:

Kontaktfällung

40 g CoNO_3 metallisch gerechnet pro 1 Liter

103 g NaCO_3 als Soda gerechnet pro 1 Liter

Zwei Lösebehälter bei 100° zurechtgemacht mit je 750 Liter Lösung, etwas Sodälösung vorgelegt, dann beide Behälter geleert und sofort abgewogen; Menge Kieselgur zugesetzt, im ganzen $\frac{1}{2}$ Minute gerührt und so schnell als möglich mit Pumpe auf Filterpresse gedrückt und dort $\frac{1}{2}$ Stunde mit Kondensat gewaschen. Kontrolle des ablaufenden Waschwassers; möglichst wenig Alkali soll im Kontakt bleiben. Schnelligkeit der Fällung und Waschung ist das allerwichtigste, damit Soda die Kieselgur nicht durch Bildung Natriumsilikaten schädigt.

Kontaktlösung des alten Kontaktes

1 Lösebehälter = 1 Ofenfüllung, CoNO_3 vorgelegt, Salpetersäure und alter Kontakt zugegeben, anfangs bei $40 - 50^\circ$, Ende bei $\approx 100^\circ$ unter Rühren (Rührer $n = \approx 100$). Lösung einer Füllung $\frac{1}{2}$ Tage. Paraffin schwimmt oben auf, falls bei Th-Kontakt noch viel Paraffin im alten Kontakt war.

Nach der Besichtigung erfuhr ich von Herrn Direktor Dr. Alberts, daß für die Technik des Verfahrens folgende Versuche überlegt werden.

Da die Drucksynthese überraschenderweise keine wesentlich gesteigerten Ofendurchsätze ermöglicht, soll die Synthese auch im Vakuum versucht werden, um die Kenntnis der Vorgänge zu erweitern.

Konstruktiv wird überlegt, einen Ofeneinbau aus Blech ähnlich einem Autokühler zu bauen und für die Drucksynthese nur den Mantel druckfest zu machen und einen automatischen Ausgleich zwischen Gas- und Dampfraum einzubauen, so daß der Blecheinbau auf Dampfkessel und Gasseite immer unter gleichem Druck bleibt.

Ferner sollen spiralförmige Ofen aus Blech ähnlich dem Imperial-Kühler versucht werden, eine Konstruktion, die eine erheblich größere Kühlfläche auf dem Kontakttraum ergibt. Weiter sollen Vielstufenschaltungen bei sehr ho-

hen Geschwindigkeiten versucht werden, weil man sich eine bessere Wärmeverteilung und Wärmeableitung von der größeren Geschwindigkeit verspricht, wodurch der Bau der Kontaktöfen gegen Anwendung größerer Rohre verbilligt werden könnte.

Leistungen der Anlage in Holten :

Benzinfabrik : ~ 30 000 Jato Primärprodukt drucklos

45 000 Jato " " unter 5-10 at

75 000 Jato Primärprodukt

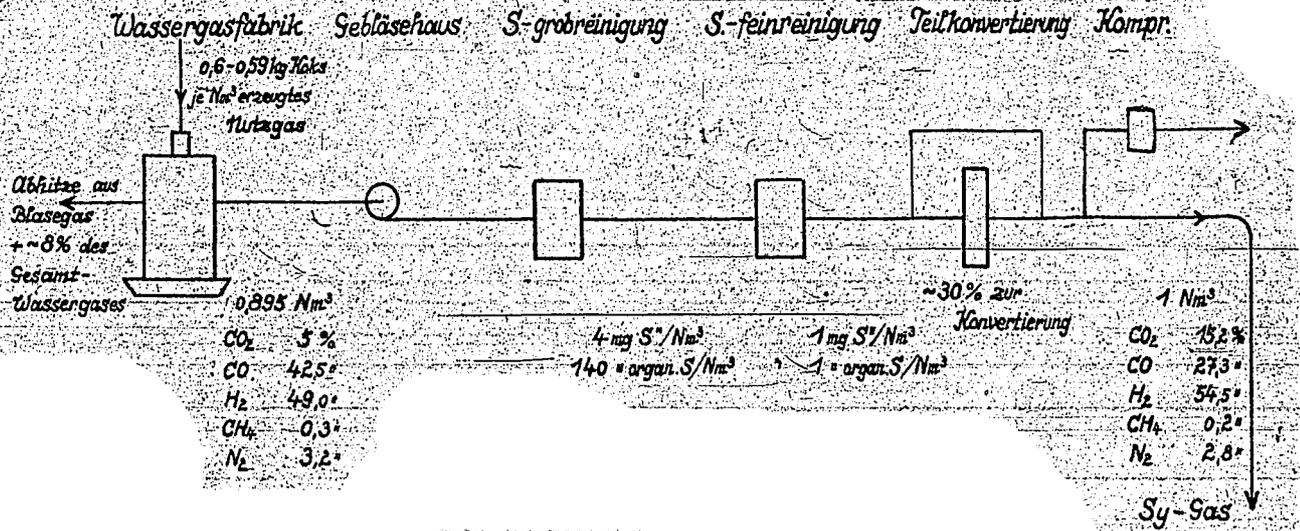
Kontaktfabrik : 6 Ofenfüllungen pro Tag

= 60-70 m³ Kontakt tägliche Produktion.

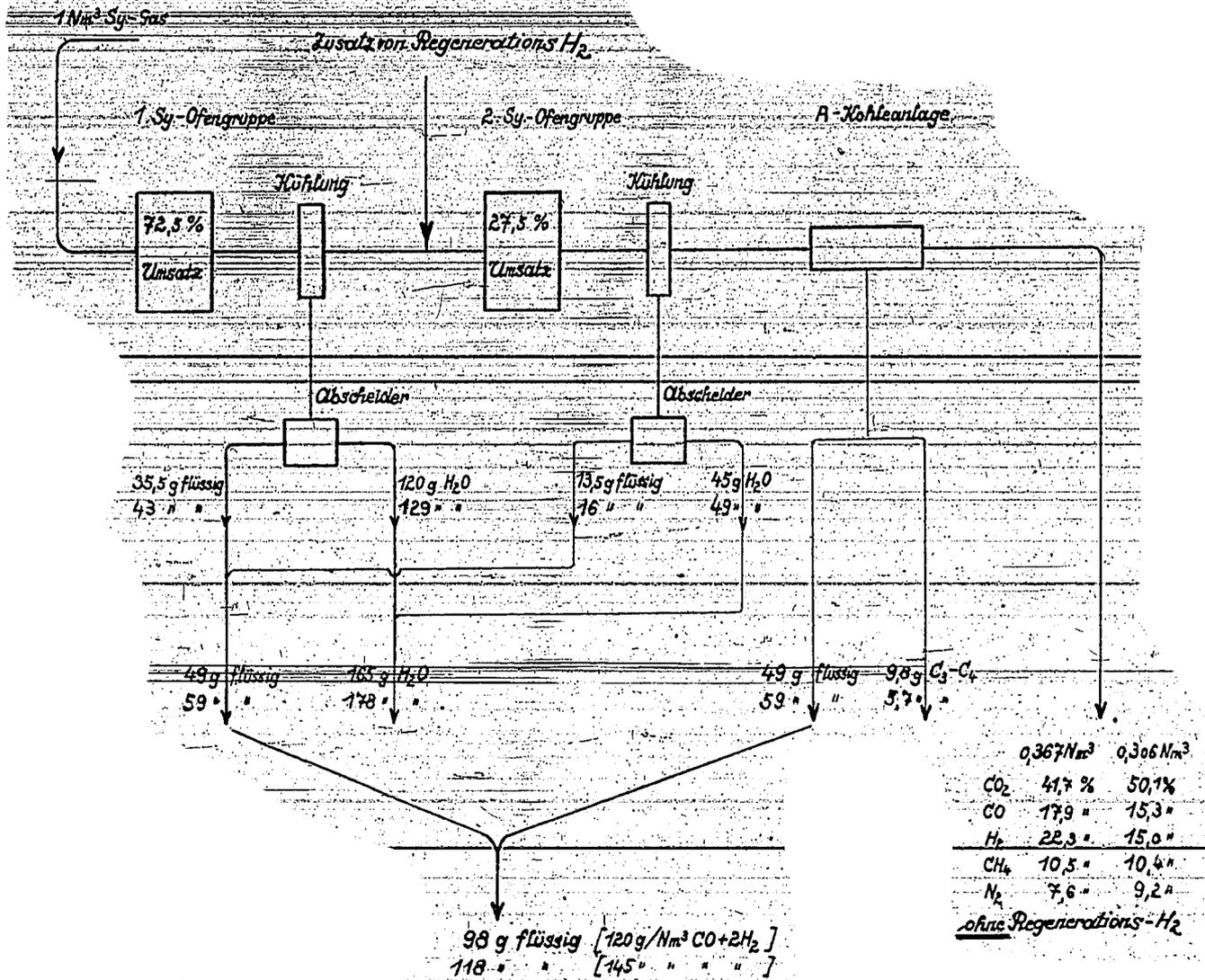
Streng vertraulich!

Schema der Benzinfabrik Holten.

24519



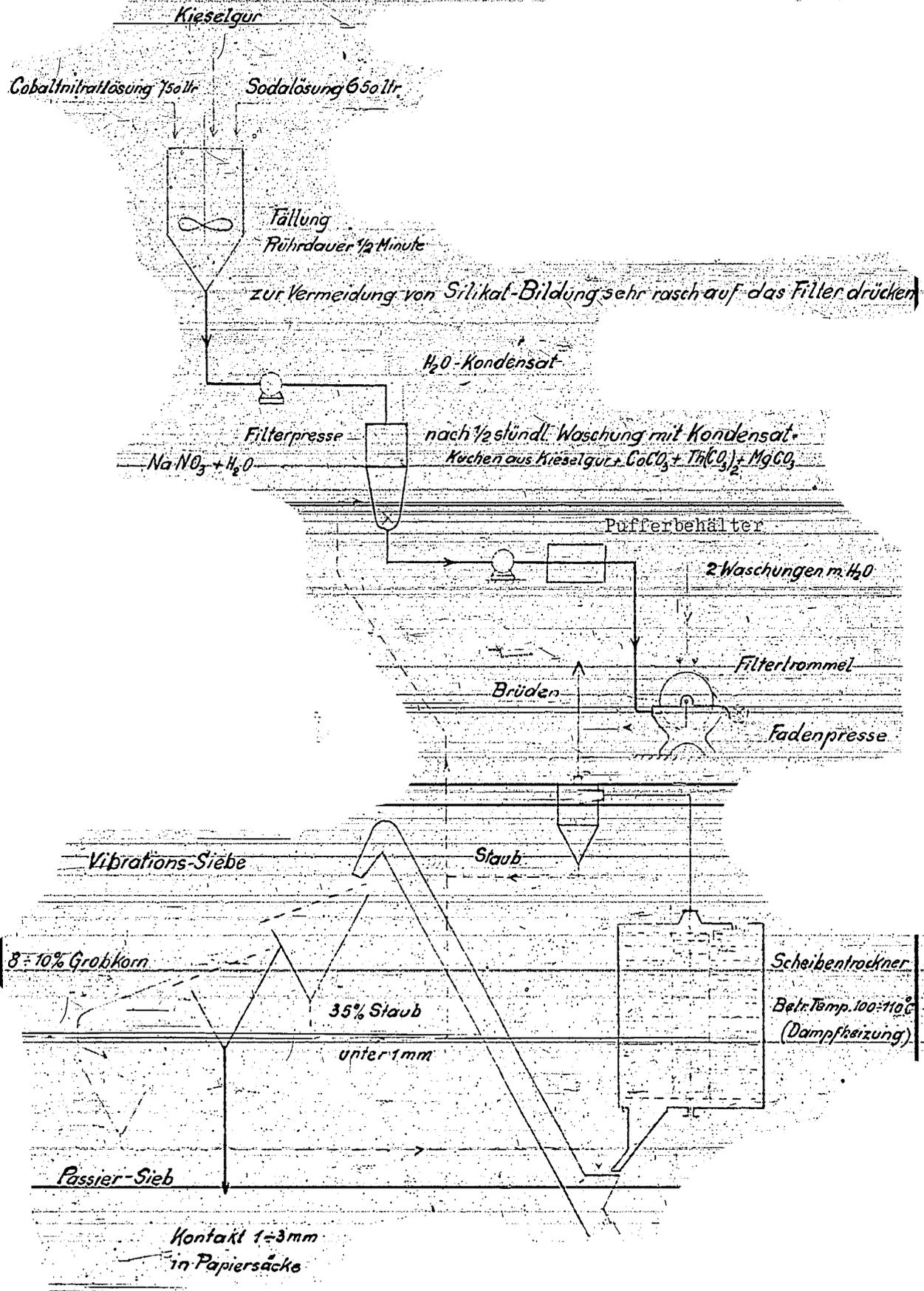
Schwarz: drucklos
rot: 5-10 atü



Gesamtanlagen - capacität:

~35 800 Nm³ Synthesegas drucklos	= 3,5 t/h flüssig	= 30.000 Tote Primärprodukt	+ 13.100 Nm³ Restgas/h
~4 200 " " 5-10 atü	= 5,2 " "	= 45.000 " "	+ 13.500 " "
~80 000 " Sa	→ 8,7 " "	= 75.000 " "	26.600 " "

Schema der Kontaktfabrik



Kontaktreduktion.

H₂-Überschuß > 1000 Nm³/h/m² Kontaktquerschnitt.

frisch Wasserstoff
max 0,05% CO

Vorheizer

Kippbare Reduktionsbehälter

1,4 m²
= 1600 Nm³/h₂

Kontakt

Kieselgel

Tiefkühlung

-19°

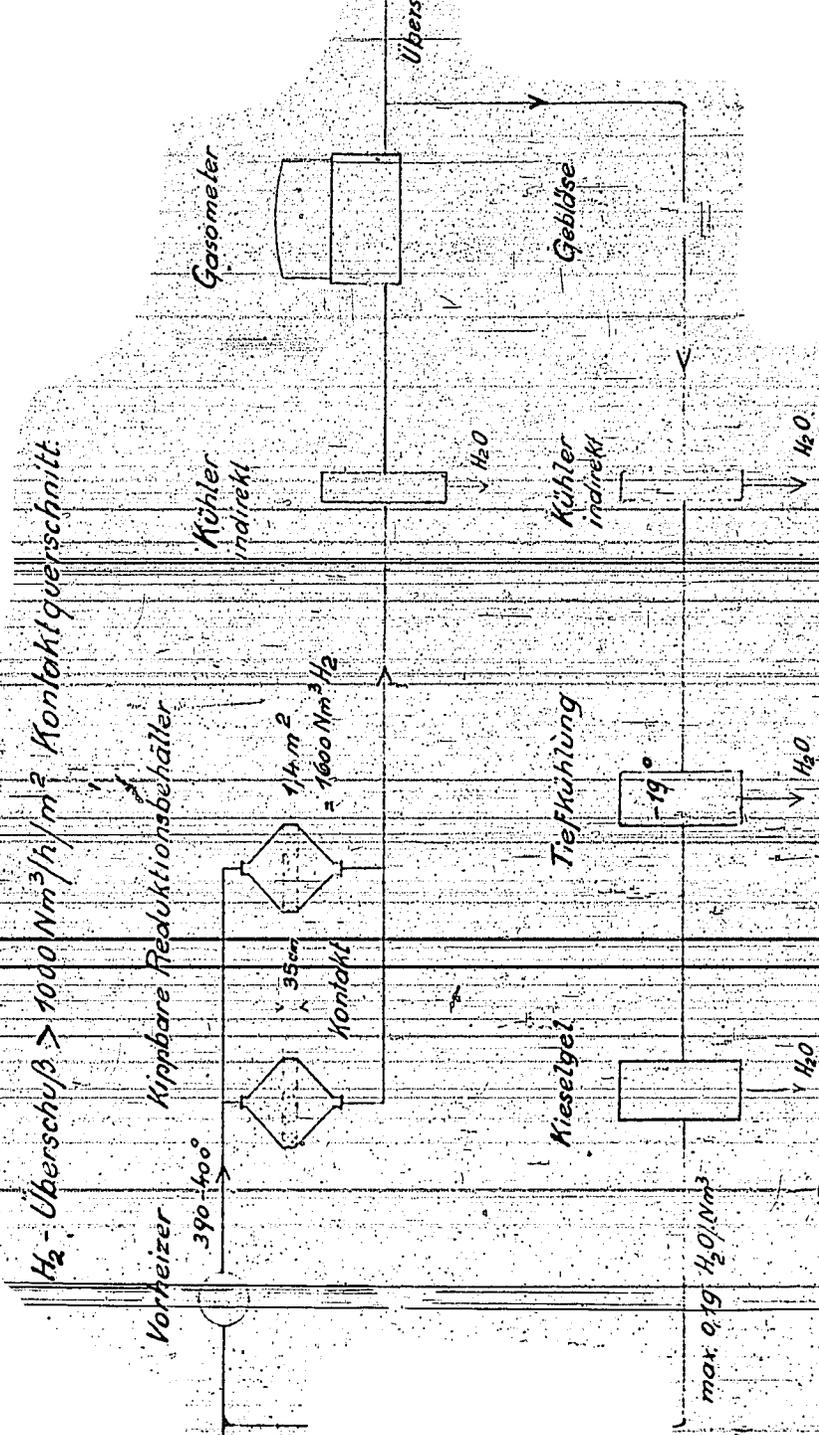
Kühler indirekt

Kühler indirekt

Gasometer

Gebölse

Überschuß in das Sy-Gas



Reduktion schnell in 35-40 Minuten, in dünner Schicht max 35cm hoch, mit großem H₂-Überschuß
 zwecks Abführung der exothermen Reaktionswärme und um auch das restliche CO u. CO₂ (letztere
 vom CoCO₃ stammend) nicht zur CH₄-Bildung an den Kontakt gelangen zu lassen
 Wassertrocknung wegen des Gleichgewichts Co + H₂O ⇌ CoO + H₂

Kontaktversuche Labor Ludwigshafen
(seit Februar 1955)
(Dr. Scheuermann)

A) Co allein

Nach Literatur rund $25 \text{ g/Km}^3 \text{ Co} + 2\text{H}_2$, wurde festgestellt, daß die Art des Co maßgebend ist; bei vorsichtiger Fällung ohne Träger und ohne Aktivator wurden Ausbeuten bis zu $110 \text{ g/Km}^3 \text{ Co} + 2\text{H}_2$ erreicht. Fällung 24 Stunden. Co allein hat keine Lebensdauer über Tage oder gar Wochen. Kontakt gibt wenig Paraffin, jedenfalls weniger als Co + Kieselgur.

Alle Versuche in einer Stufe. Raumgeschwindigkeit 1 Liter Sy-Gas/Liter Kontakt/h.

B) Co + Aktivator ohne und mit Träger:

$\text{Mg O} + \text{Co O}_2$ geben Mischkristalle. Zusatz von 2 - 15 % Mg O gab keine wesentliche Änderung. Ausbeuten konnten auf 80 g je Km^3 gehalten werden für diese trägerlosen Mischkontakte. Kontakte waren sehr dicht

$\text{Co} + \text{Mg O}$ auf Kieselgur kamen nicht ganz auf die Ausbeutezahlen ohne Träger

Der aktivatorlose Co-Kontakt auf Träger gab geringere Ausbeuten als Co allein, aber immerhin noch 105 g bei einer Lebensdauer von 2 Monaten.

Al O_2 , $\text{Mg O} + \text{Kaolin}$ und reine Kieselgur als Träger wurden untersucht

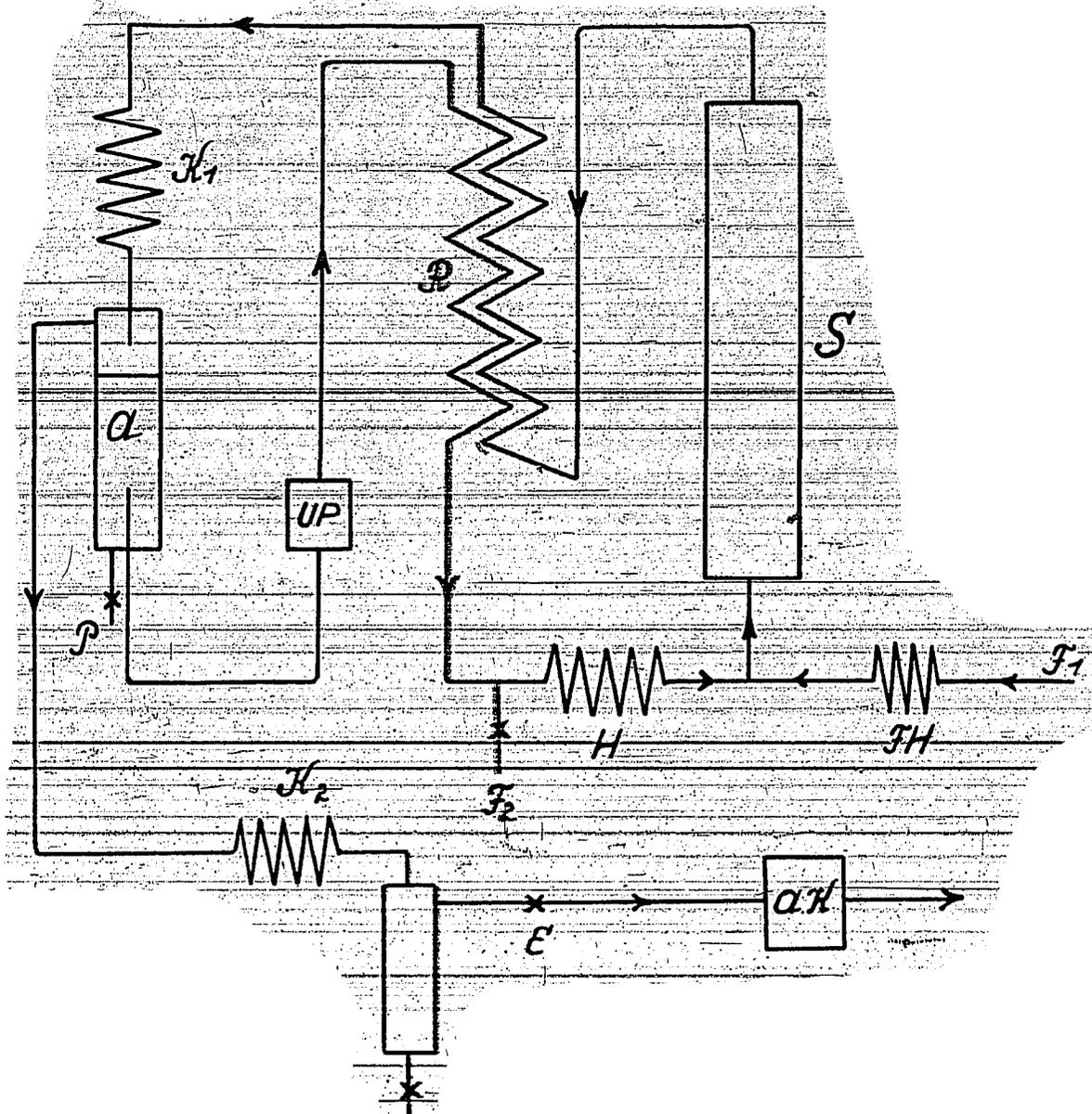
Kaolin gleiche Trägereigenschaften wie Kieselgur; die anderen Träger waren schlechter. Da Kieselgur bei $5 - 700^\circ$ ausgeglüht war, wurde die Trägerversuche darauf beschränkt.

$\text{Co} + \text{Th O}_2$ ohne Träger bewirkt Stabilisation der Co-Fällung und drückt die Reaktion nach Paraffin. Th O_2 über die üblichen Mengen läßt die Reaktion noch mehr auf Paraffin gehen (Gasbelastung 1 Liter/h/1 g Co Katal.).

$\text{Co} + \text{Th O}_2$ auf Kieselgur gab weniger Paraffin als Co und Th O_2 allein.

Unter Druck wurde soviel Paraffin gebildet, daß der Kontakt blockiert wurde. Ausbeuten $140 - 150 \text{ g}$ bei $80 - 90 \text{ g}$ Paraffin unter Druck.

Bei höherer Belastung gehen die Paraffinanteile zurück.



Kreislaufverfahren: Winkler-Duftscheid.

Das Ölkreislaufverfahren
(Dr. Duftschmid/Dr. Winkler)

Arbeitsweise und Apparatur

Nachdem sich das Arbeiten mit stückigem, im Reaktionsofen fest angeordnetem Kontakt als durchführbar erwiesen hat, wurde das Verfahren auf dieser Grundlage entwickelt, da sich hiermit gegenüber den Arbeiten mit in Öl suspendiertem Kontakt eine wesentliche Vereinfachung ergibt.

Als Synthesofen für die Hochdruckversuche wurde ein stehender Hochdruckofen von 120 mm Lichter Weite und 6 mm Höhe verwendet. Der Ofen hatte keinerlei Einbauten, außer einem zentralen Rohr mit den Thermoelementen.

Der freie Ofenraum wird mit Kontakt vollgefüllt. Das Synthesegas durchläuft im Gleichstrom mit dem Kreislauföl den Reaktionsofen (S) von unten nach oben.

Das den Ofen verlassende heiße Öl und Gas gibt in einem Wärmeaustauscher (R) seine Wärme wieder an das kalte Kreislauföl ab. Nach dem Wärmeaustauscher wird das Öl in einem Kühler (K) auf 60 - 120° weitergekühlt. Bei dieser Temperatur wird in einem Abscheider das Endgas vom Öl getrennt. Der erzeugte Ölüberschuss und das gebildete Wasser wird aus dem Abscheider bei (P) abgezogen, während unter Aufrechterhaltung eines bestimmten Ölstandes im Abscheider das Öl von einer Kreislaufpumpe (UP) über den Wärmeaustauscher (R) und einen zusätzlichen Salzenvorwärmer (H) wieder dem Ofen (S) zugeführt wird. Das Endgas wurde in einem weiteren Kühler (K₂) auf annähernd Außentemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil Benzol abscheidet, bei (E) entspannt und der Aktivkohleanlage (AK) zugeführt wird.

Das Frischgas wurde entweder für sich in einem Vorwärmer (FH) vorgeheizt und dem Ofen unten zugeführt, oder bei (F₂) zusammen mit dem Öl durch den Spitzenvorwärmer (H) in den Ofen geleitet. Verfahren bei 15 - 20 at, aber auch bei höheren Drücken.

Kontakte

Da beim Fahren mit Kreislauföl gearbeitet wird, muß an den Kontakt die Anforderung gestellt werden, daß er hinsichtlich Festigkeit und Abrieb gewissen Mindestanforderungen entspricht.

Diesen Anforderungen haben die von Dr. Linckh entwickelten Eisenkontakte, die wie der Ammoniakkontakt durch Einschmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom in oxydischer Form erhalten werden, erfüllt (Schüttgewicht 2 kg/Liter).

Die Schmelzkuchen wurden auf Stücke von 8 - 12 mm zerkleinert, und der Kontakt wird mit Wasserstoff bei 450 - 700° (bei den 100 at Großversuchen zumeist bei 650°) reduziert. Eine mangelhafte Durchreduktion der Stücke ist zu vermeiden, da sonst beim Arbeiten eine Zerspaltung des Kernes, hervorgerufen durch Kohlenstoffabscheidung im Kern, auftritt.

Der in getrennten Reduktionsöfen reduzierte Kontakt wird nach dem Erkalten unter Kohlensäureatmosphäre in den Reaktionsöfen übergefüllt oder, besonders wenn der Kontakt bei niedriger Temperatur reduziert wurde und sehr stark pyrophor ist, aus dem Reduktionsofen in Öl entleert und dann übergefüllt.

Umsetzung

Da die Reduktion des Kohlenoxyds vorwiegend unter Kohlensäurebildung verläuft, wird für die Umsetzung zweckmäßig mit einem Frischgas gearbeitet, welches ein CO + H₂-Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit wasserstoffreicheren Gasen durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird z.Zt. so geführt, daß in einem Ofendurchgang 50 % des im Frischgas enthaltenen CO + H₂ umgesetzt werden.

Das die 1. Stufe verlassende Endgas muß daher entweder in einer 2. Stufe völlig umgesetzt werden oder wird gegebenenfalls nach einer Zwischenreinigung von Kohlensäure im Kreislauf zurückgeführt.

Bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (0°, 760 mm)

- 74 g H₂O
- 409 g CO₂
- 28 g C₁ (C₂)
- 25 g Gasöl (C₃C₄)
- 61 g Benzin bis 200° siedend
- 52 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe
über 200° siedend
- 9 g Alkensäure

Aus 2 m³ CO + H₂ werden nach der 1. Stufe 1,25 m³ Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung :

- 16 % CO₂
- 3 % CH₄
- 81 % CO + H₂

Wenn mit einem Frischgas CO : H₂ = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H₂ wieder im selben Verhältnis wie das Frischgas.

Kreislauföl

Als Kreislauföl wird das bei der Synthese selbst erzeugte Öl verwendet. Bei einer Leistung von 240 kg Gesamtprodukt/Tag in 60 Liter-Ofen wurden 550 - 750 Liter Öl je Stunde umgepumpt.

Synthesetemperaturen

Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch die Temperatur von rund 400°, bei der merkliche Vergasungsverluste durch Ölcrackung eintreten, so daß die Ausbeute, insbesondere an flüssigen Produkten, sinkt.

Gearbeitet wurde je nach den Arbeitsbedingungen bei 270 - 360°.

Leistung

Im 60 Liter-Hochdruckofen wurden bei einem Arbeitsdruck von 100 at je Tag 240 kg Gesamtprodukt (Gasöl + Benzin + Öl + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Ofenraum = Kontaktraum und Stunde erzielt.

K.F.Sy-Versuche Leuna (Öl-Sattel)

Wir sind uns darüber im Klaren, daß das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auffindung und Anwendung des richtigen Kontaktes liegt. Eine derzeit schwierige und theoretisch nicht zu erfassende Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Kontaktherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen Mitteln des Ofenbaus, der Gasherstellung usw. nur gestützt oder vervollkommenet, nicht aber gelöst werden. Der Kontakt bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirtschaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich auf die Kontaktherstellung und -erprobung geworfen, wobei nicht zu erwarten ist, daß in der Kürze der Zeit wesentliche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Das wir von der Ruhrchemie an Kontaktszusammensetzung, -ausbeuten und -verziftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit dem Th O₂- und Mg O-Kontakten der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukte/Nm³ CO + H₂ erzeugen.

Anwendung der Kontakte in gepreßter Form mit einem Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem einfach getrockneten Kontakt mit einem Schüttgewicht um 0,3.

Magnesiumkontakte scheinen robuster zu sein als Thoriumkontakte. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute. Mg-Kontakte haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d.h., man muß die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Daß die Art der Kontaktfällung einen wesentlichen Einfluß auf die Produkte hat, haben wir erfahren insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Kontakte so zu erzeugen, daß sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Mg-Kontakte sind verhältnismäßig einfacher und leichter produzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Kontaktsubstanzen in Arbeit, die z.T. vielversprechend sind, über die aber wegen der Kürze der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, daß man es bei der Kontaktfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Kontaktzusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten/m³ CO + H₂. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Syntheseofens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Kontaktreduktion mit Wasserstoff konnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Überschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von 350 - 400° und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von 200 - 300° bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Kontaktes im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von 200 - 400° und einer Xylolextraktion bei 125°. Nach der Xylolextraktion scheint der Kontakt wieder schneller anzuspringen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 l Kontakt) und unter Druck (rund 150 l Kontakt) durchgeführt. Während der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllte, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, so daß bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Kontaktschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche

daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm \varnothing verwendet und Öfen von 1,50 m Kontakthöhe, 4,50 m Kontakthöhe; ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Kontakthöhe in Montage. Sämtliche Öfen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 at gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich z.Zt. bis 10 at und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Öfen in Betrieb und 4 in Montage, Kontaktinhalt 3 - 12 - 40 - 150 l. Diese Größen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m³ Kontakt wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsöfen durch größere Anzahl der gleichen Kontaktrohre.

Wir sind auf die Öfen mit höherer Kontaktschicht übergegangen, nachdem festgestellt wurde, daß bei gleicher Raugeschwindigkeit, d.h. also gleicher Kontaktraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeuten/m³ CO + H₂ stattfindet wie in kurzen Öfen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Kontakthöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist demnach, Öfen mit der technisch günstigsten Kontakthöhe, z.B. 8 - 10 m, zu bauen, weil für diese der Kontaktraum/m³ naturgemäß am billigsten werden muß. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Kontaktrohre auftreten (etwa 3,5° Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, daß die Raugeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H₂ bezogen, muß sinken. Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutezahl bei den in Frage kommenden Raugeschwindigkeiten einem Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Kontaktraumgeschwindigkeiten bis 250 Nm³ Gas/m³ Kontaktraum bei den von uns angewandten 15mm-Kontaktrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Kontaktraum für eine bestimmte Benzinsynthese und damit die Anlagekosten der Syntheseanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt aus Raugeschwindigkeit und Ausbeute, d. h. also, je höher die Kontaktschicht ist und je größer die Geschwindigkeiten über dem Kontakt sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, daß es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegasausnutzung eine wesentlich größere Anzahl von Stufen vorzusehen und mit wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten durch den Kontaktraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Zwischenkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen, je nach Kontakt.

Mit diesen Versuchen sind wir z.Zt. beschäftigt. Wieweit die Kontaktschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird, können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, daß die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Kontakt führten auch zur Anwendung von Wälzgas, d.h., es wurde bei sonst gleicher Eingangsgasmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrigsiedenden Seite hin. Z.B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70 % unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50 % bei gleichem Kontakt.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa :

Siedebeginn	35°
bis 100° siedend	30 %
" 180° "	50 %
" 300° "	85 %
spez. Gewicht bis 300°	0,72
" " " 135°	0,674
" " " 190°	0,692

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Athylalkohol festgestellt.

Umwälzverfahren mit Eisenkontakt
(Dr. Michael)

Bei Eisenkontakten wird mit Temperaturen von $300 - 350^{\circ}$ gearbeitet (es gibt auch Eisenkontakte, die niedriger arbeiten; die hohe Temperatur gilt nur für robuste Eisenkontakte). Bei 370° kommt man in die Zone der Rußbildung.

Bei Ni- und Co-Kontakten tritt CH_4 -Bildung ein, ohne daß vorher Ruß zu entstehen braucht. Bei Eisen ist CH_4 -Bildung fast immer mit Rußbildung verknüpft.

Bis zur beginnenden CH_4 -Bildung findet nur Reduktionsreaktion des CO statt, aber bei beginnender CH_4 -Bildung tritt Hydrierungsreaktion ein, die stark exotherm ist.

Ruß ist für Eisenkontakte sehr schädigend (Eisen Carbonylbildung, stets Eisen im Ruß).

Fein verteilte hoch aktive Eisenkontakte ganz schwierig, weil es unmöglich ist, auf dem feinen Korn die Temperatur zu halten und die Rußbildung zu verhindern. Daher ist es nötig, fein verteiltes Eisenoxyd in feste Form zu bringen, d.h., bei $(800^{\circ}) - 900^{\circ}$ zu sintern; dabei steigt Dichte bis nahezu 7. Reduktion also bei 900° .

Die Reaktionsfähigkeit ist mit diesen behandelten Kontakten nicht schlechter, es dauert 1 - 2 Tage, ehe die Reaktion voll in Wirksamkeit kommt. Die Reaktionstemperatur liegt bei $340 - 345^{\circ}$.

Leistungen: 1 kg nutzbares Produkt (einschließlich C_2, C_4 + Äthylen, aber ohne $CH_4 - C_2 H_6$) pro Liter Kontaktraum pro Tag.

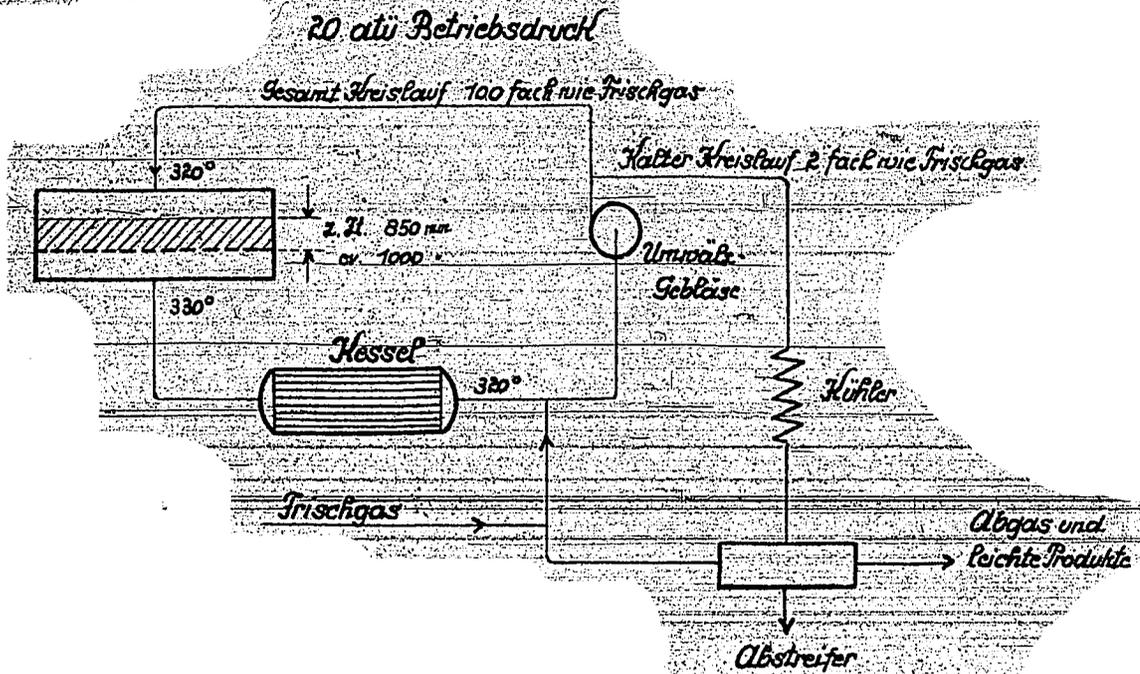
Als Katalysator ist jedes Eisen brauchbar, am besten aber Eisen aus Carbonyl-eisen. Das Eisenpulver wird mit etwas Alkali bei 850° mehrere Stunden erhitzt. Diese Kontakte waren in gekühlten Röhrenöfen mit 60 mm ϕ nicht befriedigend. Deshalb wurde grundsätzlich dazu übergegangen, die Reaktionswärme nicht durch die Wand, sondern durch überschüssiges Wälzgas abzuführen.

1 kg nutzbares Produkt/Liter Kontaktraum wurde im Labor erreicht, 0,7 kg Produkt/Liter Kontaktraum im technischen Betrieb/Tag.

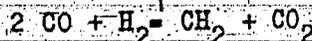
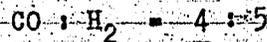
Das Wälzgasverfahren ist sehr unempfindlich gegen Temperaturschwankungen oder Bedienungsfehler. 10° Temperaturdifferenz sind erwünscht, es können aber auch 20° sein; 30° wären auch noch möglich, aber dann würden die kälteren Teile des Kontaktes schlecht arbeiten und die heißen bereits auf CH_4 .

20 at ist ein Optimum, bei geringeren Drücken zu wenig Leistung und zu wenig Gasumsetzung, bei höheren Drücken werden zuviel sauerstoffhaltige Produkte gebildet.

Bei einer Stufe ^{70 - 80} ~~80 - 30~~ % Umsatz, bei zwei Stufen und Zwischenherausnahme der Kohlensäure kommt man auf 90 % Umsatz. In der zweiten Stufe relativ mehr Kontakt als in der ersten.



Sauerstoff aus Gas gibt $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{2} \text{CO}_2$:



Umwälzgas arbeitet infolge der niederen Schicht höher, 0,5 kWh/kg Produkt
(einschließlich $C_3H_4 + C_2H_4$ ohne Methan und Athan).

Kontakt kaum 10 mm, Lebensdauer unbekannt. Im Kleinen konnte nach 2 1/2 Monaten
eine Schädigung durch Zerfall nicht erkannt werden. Nach Wiederaufarbeitung

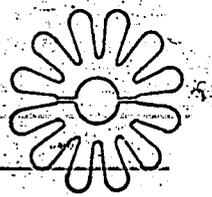
(Siebung, Röstung und Reduktion) war der Kontakt eher besser als vorher.

Produkte : bei 200° enthalten die Produkte 3 - 3 1/2 % Sauerstoff in Form von
sauerstoffhaltigen Produkten. Olefingehalt ist sehr hoch, ϕ 80 % für alle Pro-
dukte, etwa gleich in allen Produkten.

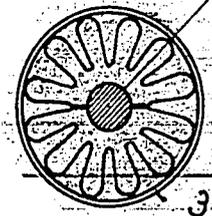
Paraffin	2 %	
Dieselöl	13 %	Cetenzahl 53, Stockpunkt -24
x) Gasolin (Benzin)	45 %	Oktanzahl 80 (Research), 77 (Motor), raffiniert 84-88 (darin 1/2 % O_2)
Alkohole	8-10 %	
C_4	9 %	90 % Olefin
C_3	9 %	75 - 80 % Olefin
C_2H_4	12 %	reines Athylen
$CH_4 + C_2H_6$	20 - 30	Teile zu obigen 100 %
x). Benzin	bis 200°, 45 %	davon bis 100° siedend.

24532

2. halbe Polier



Stange zum
Aufpressen



rot - Kontakt

3 e

Bei Herabsetzung der Temperatur um 25° gibt es mehr Paraffin, etwa 6 - 8 %.

Aufteilung der Alkohole :

C_3 CHO	0,5	Teile
C_3 CO CH_3	1,1	"
C_3 CH_2 OH	5,7	"
C_3 H_7 OH	2,5	"
$C_4 - C_5$	0,2	"
	<u>10,-</u>	Teile

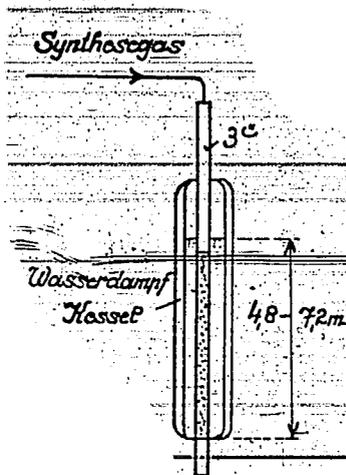
Bei mehrmonatiger Lagerung des raffinierten Benzins zeigte sich keine Zunahme der Verharzung.

Bericht der Kellogg über Kontakt-
und Synthese-Versuche
(Mr. Keith)

Da Fischer in USA und Kanada Ni als Katalysator ausschließt, hat Kellogg Versuche mit Ni begonnen.

Ni 40 %)
Al 4 %) + gleiches Gewicht in Kieselgur ergab 130 - 160 ccm/Nm³ CO + 2H₂
Mn 10 %)

Wenn statt mit Kaliumcarbonat mit Salzsäure gefällt wurde, war der Katalysator nicht so aktiv. Mit Schwefelsäure war keine Fällung eines aktiven Katalysators möglich.



Mit dem gleichen Katalysator wurden technische Versuche im 3"-Rohr durchgeführt. In diesem 3"-Rohr sind federnde Rohrsterne in 2 Hälften eingepreßt und durch eine zentrale Stange so gegen die Wand gepreßt, daß der Stern überall dicht anlag. Der ganze Querschnitt des 3"-Rohres einschließlich des aus 2 Hälften bestehenden Blechsterne war mit Kontakt angefüllt, so daß kein Kontaktkorn weiter als 1/4" oder 6 mm an irgendeiner Stelle von irgendeiner Blechwand entfernt war. Der Stern war so berechnet, daß innerhalb des Blechs zwischen Mittelrohr und außen kein Temperaturunterschied sein konnte. Die durchgehenden Sternrohre dienten also zur Wärmeabfuhr aus dem Inneren an die Mantelfläche, von dort war die Wärmeabfuhr wie üblich mit Dampfkessel. Die Höhe der Kontaktfüllung war

4,80 - 7,20 m.

Kontaktschüttgewicht : 0,7 - 1,1, Kontakte in 3 mm Tabletten.

Mit diesem Rohr wurden erzielt :

110 ccm/Nm³ CO+2H₂ bei 5 Liter Gas/g Ni und

70 " " " " " 1 " " " "

Obwohl in diesen Versuchen schwere Kontaktmassen benutzt wurden, glaubt Kellogg bestimmt, daß das Rohr auch mit leichteren Kontakten gebraucht werden könnte.

Als Kontaktträger wurde dann statt Kieselgur Äthylorthosilikat benutzt und leichtere Kontakte hergestellt. Zunächst Mißerfolg, weil Hydrolysierung nicht beachtet wurde.

Diese Orthosilikate sind hydrolytisch und müssen vor der Benutzung 2 - 3 Tage in einem feuchten Zustand hydrolysiert werden. Mit diesen Orthosilikaten als Träger wurde auch Zement zur Befestigung benutzt.

All dieses ergab keine Verbesserungen bei Ni-Kontakten.

Bei Ni-Kontakten macht eine wiederholte Waschung über 150 ccm Wasser/g Ni keine Veränderung, höchstens etwa in der Richtung, wenig CO_2 - CH_4 zu bilden.

Dann wurde ein Versuch gemacht, die Aktivierung mit Pottasche in zugemischten Stückchen durchzuführen, ohne daß andere Resultate erreicht worden wären.

Steigende Schüttgewichte ergaben höhere ccm/Liter Kontakt als absinkende Schüttgewichte. Je niedriger das Schüttgewicht, um so höher der Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Zusatz von 9 % Graphit für Pressung ergab keinen Unterschied.

Der Zusatz von Mn wurde bis über 10 % getrieben, ohne größere Aktivität zu erreichen.

Mit diesen Kontakten wurden bei 1 Liter Sy-Gas/1 g Ni in Rohren von 16 mm ϕ im Laboratorium Ausbeuten erreicht von 130 - 140 ccm/Nm³ Idealgas.

Co-Th O₂-Kontakte :

Co 1-Gewichtsteil
Th O₂ 0,17 "
Kieselgur 1,9 "

Mit 1 Liter Sy-Gas/ 1 Liter Co 150-160 ccm/Nm³ CO+ 2H₂.

Ausbeute- und Temperaturkontrolle um so besser und leichter, je leichter das Schüttgewicht war.

~~Versuche zwischen 0 % Kieselgur bis 12 % Co und 88 % Kieselgur ergaben, daß~~
~~jeder einzelne Katalysator durch eine optimale Temperatur und eine optimale~~
~~Belastung charakterisiert war, z. B. 1 - 7 Teile Kieselgur/Teil Co (Metall)~~
130 - 160 ccm Ausbeute/Nm³. Die Katalysatoren mit 50 % Kieselgur hatten dabei
die flachsten Kurven.

33 % Co erzielten maximal $143 \text{ ccm/m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$. Es ergab keinen Unterschied, ob Kieselgur mit gefällt wurde oder nach der Fällung zugemischt worden ist.

Verschiedene Stahlrohrmaterialien ergaben keine Unterschiede in der Ausbeute. Jedoch hatten Glasrohre bei 400° F höhere Ausbeuten als Metallrohre.

Heraufsetzen der Sy-Gas-Menge von 1 Liter auf $1/10$ Liter Sy-Gas/g Co gab keine Unterschiede.

Gleiche Kontakte unter Druck hatten mehr Öl und Paraffin. Bei 7 at sind aber noch keine sauerstoffhaltigen Produkte festzustellen. Sämtliche Kontakte gaben erhöhte Ausbeuten, wenn sie nach der Fällung über Salpetersäure und Pottasche elektrolytischer Waschung unterworfen wurden.

Co-Mn-Katalysatoren, bei denen Mn von 0 - 50 % gesteigert wurde, ergaben keine wesentlichen Unterschiede zwischen heißer und kalter Fällung. Ausbeuten um $80 \text{ ccm/m}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$, am besten dabei 45 % Mn bezogen auf Co (Metall), wobei Co + Mn 30 % des Gesamtkatalysators waren : $150 - 160 \text{ ccm/CO} + 2\text{H}_2$.

Co-Mn mehr Paraffin als Co-Th. Bisher waren sämtliche Kontakte mit Pottasche gefällt. Bei Mn-Kontakten wurde zum ersten Male Soda angewandt, aber keine Unterschiede gefunden.

Nur die Wäsche waren 150 ccm Wasser/Co völlig genügend. Eine längere Wäsche erwies sich als nicht vorteilhafter. Die Kieselgur von Kellogg ist sehr rein, ohne Ca, Al mit nur etwas Fe. Vorbehandlung der Kieselgur mit Salzsäure oder Salpetersäure hatte keinen Einfluß. Bei der Reduktion wurde der Wasserstoff durch nasse Gasuhren geleitet; man bemerkte aber sehr bald, daß es nötig war, den Wasserstoff zu trocknen.

Nachdem man festgestellt hatte, daß die elektrolytische Wäsche vorteilhafter war, wurde auch mit anderen Mitteln versucht; den Alkaligehalt niedriger zu halten; man versuchte Oxalsäure. Leider treten die Zersetzungsprodukte CO und CO₂ bei der Reduktion in den Wasserstoff, wodurch mit Wassergas statt mit reinem Wasserstoff reduziert wird. Der Kontakt wurde schlechter

Co + Al₂O₃ :

2 % Al₂O₃ bezogen auf Co gaben 115 ccm/Nm³ CO + 2H₂ und kein Paraffin. Das Siedeende der ganzen Produkte war 260°. Dieser Kontakt ist sehr empfindlich gegen Veränderungen der Al-Menge. Optimal wurden 2-4 % gefunden. Bei 6 % Al₂O₃ fiel die Ausbeute bereits auf 60 ccm Co Mn auf Tonerde mit 20 % Mn O bezogen auf Co (Metall) + 2 % Tonerde (als Oxyd) ergaben die üblichen Ausbeuten.

Cr-Kontakte :

Mit 5 - 20 % Cr-Oxyd bezogen auf Metall war die Aktivität etwas geringer, er-

gab aber 140 ccm Ausbeute. Mit Kaliumhydroxyd fielen die Ausbeuten. Die Co-Quellen für alle Kontakte sind verschieden, es wurden aber darin keine Ausbeuteunterschiede gefunden.

Bei Mg als Träger für Co mit 40 - 20 % Mg stellte man fest, daß die Kontakte sehr unaktiv waren. 20 % Mg ergeben nur 75 ccm Ausbeute.

50 % Ni und 50 % Co ergaben, daß diese Kontakte so gut sind als Co allein, wenn verschiedene Aktivatoren wie Th und Mg gebraucht wurden.

Bemerkungen :

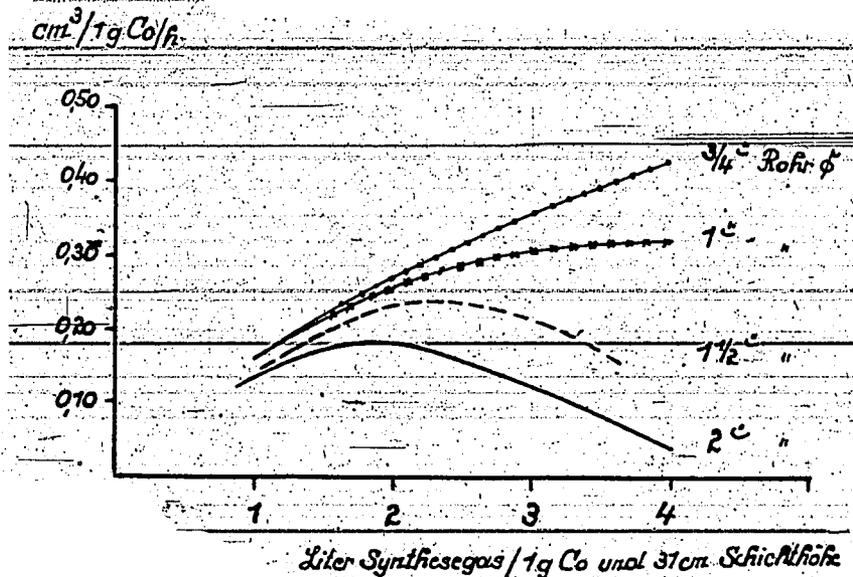
Sämtliche Versuche sind im Laboratorium ausgeführt; alle Versuche drucklos. Grundsätzlich in 16 mm-Rohren (stehend) mit 4 g Co = rund 40 ccm Kontakt. Schütthöhe etwa 30 cm. Keine Dauerversuche. Längste Versuchsdauer 1 Woche.

Sämtliche Kontaktfällungen geschahen sehr langsam in sehr verdünnten Lösungen.

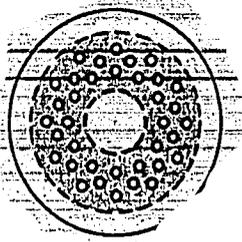
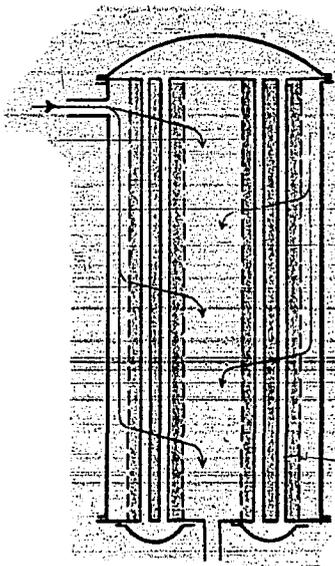
Beobachtungen über Einfluß der Fällungsart liegen nicht vor.

Kleintechnische Versuche :

Kellogg hat den Einfluß des Rohrdurchmessers und der Raumgeschwindigkeit in Stahlrohren drucklos geprüft. Bei dieser Prüfung wurde das Gas auf Reaktionstemperatur vorgewärmt in den Kontakt gebracht. Die Raumgeschwindigkeiten wurden zwischen 1 - 4 Liter/g CO variiert. Der Rohrdurchmesser wurde von 3/4" bis 2" variiert. Es ergab sich, daß jedes Rohr eine andere optimale Ausbeute hatte, und daß die optimalen Ausbeuten bei um so höherer Raumgeschwindigkeit erzielt wurden, je kleiner der Rohrdurchmesser war; d.h. also, die Kühlung der Synthese ist von ausschlaggebender Bedeutung für Leistung des Kontaktraumes und Ausbeute.



Kellogg



Ferner wurden Versuche gemacht, um den Einfluß der Schütthöhe zu bestimmen. Sie ergaben für ein 9/16" Rohr bei einer Raugeschwindigkeit von 2 Liter Synthesegas/g CO :

0,24 ccm/g Co bei 1 Fuß Höhe

0,3 " " " 3 " "

Diese Versuche sind nicht ausgewertet worden, weil Kellogg zu der Auffassung gekommen ist, daß höhere Schütthöhen ungünstiger sind für die Wärmeabfuhr. Man ist deswegen auf den Entwurf einer Konstruktion übergegangen, wo das Gas durch verhältnismäßig niedrige Schütthöhen im Querstrom durch den Kontakt geht und wo der Kontakt um die Kühlrohre liegt. Die Dicke der Kontaktschicht wurde mit etwa 1 Fuß angegeben.

Bei den Versuchen will man ferner die Beobachtung gemacht haben, daß die Produkte leichter werden, wenn man mit dem Gas durch die Versuchsrohre von unten nach oben geht. Dies wird damit erklärt, daß das in den unteren Schichten gebildete Produkt an der Kühlfläche immer wieder kondensiert, zurückläuft und wieder verdampft.

Möglichkeiten des Fischer-Verfahrens in USA und Kanada :

Eine Berechnung der Kellogg ergibt, daß das Fischer-Verfahren in USA wirtschaftlich ist unter folgenden Bedingungen :

Raumgeschwindigkeit 4 Liter stündlich/g Co, Ausbeute 100 ccm/Nm³ CO+2H₂ und
600 t Primärprodukt/t Co vor der völligen Regeneration des Kontaktes.

Synthesegaserzeugung

Hy-Rückgas-Krackung im Cowper

(Obering. Sabel)

In Leuna befindet sich ein Versuchscowper, bestehend aus zwei Hälften mit einem freien Querschnitt der Cowperkammer mit je $0,5 \text{ m}^2$ im unteren Teil und je $0,8 \text{ m}^2$ im oberen Teil. Die Füllmassen des Cowpers sind etwa 10 m hoch. Der heißere Teil ist mit Sillimanit, der kältere Teil mit Schamottebrocken gefüllt. Die beiden Cowperhälften sind unten durch eine leere ausgemauerte Kammer verbunden. Die Kammer verbindet die heißesten Teile des Cowpers. In der Kammer waren Vorrichtungen zum Zuführen von Heizgas und Luft für die Heizperiode und zur Zuführung von Sauerstoff während der Gaseperiode. Abwechselnd wurde eine Cowperseite hochgeheizt und durch beide Cowper anschließend gegast, indem das zugesetzte Gas in dem hochgeheizten Cowperteil von oben nach unten strömte, dann die Verbindungskammern durchströmte, wo Sauerstoff zugesetzt werden konnte. In dem zweiten Cowperteil ging dann das umgesetzte Gas von unten nach oben und ließ dabei seine Abhitze im Cowpergitterwerk zurück. Bei der nächsten Periode wurde umgekehrt gefahren.

Die Versuche zur Synthesegasproduktion wurden mit den Rückgasen der Hydrierung vorgenommen. Die Hydrierungsrückgase hatten 40 - 45 % Kohlenwasserstoffe ($\text{CH}_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$) und etwa 40 % Wasserstoff, Rest Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Mit diesem Cowper konnte ein Wassergas mit 88 - 89 % Kohlenoxyd + Wasserstoff, davon 11 - 14 % Kohlenoxyd, hergestellt werden, wobei der Methangehalt sicher unter 1 % gehalten wurde. Trotz Sauerstoffzusatz während der Gaseperiode und Überhitzung des Zersetzungsgases in der heißen Verbindungskammer zwischen den beiden Cowpern konnte Rußbildung nicht ganz vermieden werden. Es mußte im Dauerbetrieb mit 500 - 1.000 mg-Ruß/ Nm^3 erzeugtes Wassergas gerechnet werden. Die Rußbildung machte für den Cowperbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. Der Ruß verhinderte jedoch, daß das im Cowper erzeugte Gas noch heiß unmittelbar dem Kontaktwasserstoff zugeführt werden konnte. Es war eine Kühlung und Zwischenreinigung des Rußes notwendig, um den Kontakt der CO-Konvertierung vor dem Ruß zu schützen.

1 Nm^3 Hy-Gas + 0,1 - 0,15 Nm^3 Sauerstoff + 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 WE Heizgas ergaben 3,3 - 3,5 m^3 Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war 700 - 1000 Nm^3 Wassergas/ m^2 Gesamtschacht (beide Schächte zusammen gerechnet).

Da das zur Zersetzung kommende H_2 -Gas einen zu geringen Kohlenstoffgehalt hatte, um das Verhältnis 1 : 2 im Synthesegas zu erreichen, wurden Versuche durchgeführt, Synthesegas durch Zusatz von Kohlensäure zu erzeugen. Es gelang ohne weiteres, ein Gas mit dem Verhältnis 1 : 2 zu erzeugen bei Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bis auf 1 % Methan. Das erzeugte Gas hatte etwa 29 % Kohlenoxyd, 56 % Wasserstoff und 0,8 % Methan. Bei der Krackung des Rückgases mit Kohlensäure war der Rußanfall im allgemeinen höher als bei der Krackung mit Wasserdampf. Er stieg auf 1—3 g Ruß/ Nm^3 erzeugtes Synthesegas.

Die Cowperversuche wurden über viele Monate durchgeführt, ohne daß technische Schwierigkeiten auftraten. Es wurde gefunden, daß man durch einen Besatz mit geeigneten Metalloxyden, die Sauerstoff während der Heizperiode aufnehmen und während der Gaseperiode wieder abgeben, die Rußbildung herabsetzen kann. Es ist zu erwarten, daß bei größeren Cowpern mit geeigneten Zwischenkammern und etwas höherem Sauerstoffzusatz, als bei den Versuchen aus technischen Gründen angewandt werden konnte, die Rußbildung vielleicht ganz unterdrückt werden kann.

CH₄-Krackversuche und verfügbare CH₄-Mengen in USA

(Mr. Keith - Kellogg)

CH₄ + O über Ni- und Th-O₂-Kontakten in kleinen Röhren ergaben:

Temp. 900°	CH ₄	1,8 %	CO	0,7 %	H ₂ : CO	= 2/1
" 850°	"	2,6 %	"	1,3 %	"	= 2/1
" 765°	"	5,6 %	"	2,- %	"	= 2/1

Diese Fahrweise ergab keine Schwierigkeit und keinerlei Ruß.

Gleichzeitige Versuche mit einem Gas, das etwa Leuchtgasanalyse hatte, ergaben:

Temp. 900°	CH ₄	1,2 - 1,4 %	CO	16 %	H ₂ : CO	2,83 - 3,0 : 1
" 840°	"	2,5 - 3,0 %	"	14-16%	"	2,24 : 1

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden bei niederen Temperaturen bei weitem nicht erreicht. Bei 980° geht der Kohlensäuregehalt auf 4 % zurück.

Kellogg hat eine Erhebung gemacht, wieviel CH₄ in USA zur Verfügung steht : mindestens 5 000 000 000 Kubikfuß CH₄ täglich = rund 6 000 000 m³ stündlich stehen z.Zt. in Amerika zur Verfügung für neue wirtschaftliche Verwendung.

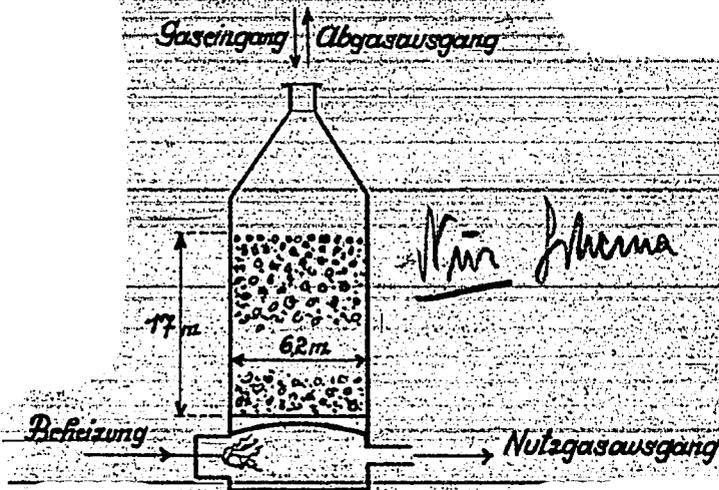
Das meiste wird z.Zt. nutzlos in die Luft gebrannt. Wahrscheinlich sind diese Mengen aber noch größer als die von Kellogg bisher erfaßten.

Der Preis hängt von der Örtlichkeit ab. Als Brennstoff werden z.Zt. verkauft : 1 000 Kubikfuß für 5 Cent (0,06 Pfg./1000 WE). Zu Heizzwecken ist es z.Zt. nicht billiger zu haben, weil die Besitzer es vorziehen, das Gas abzufackeln statt es billiger zu verkaufen. Für Ölsynthese bei großen Abschlüssen wäre ein billigerer Preis zu erzielen, z.B. 2 Cent/1000 Kubikfuß (0,025 Pfg./1000 WE). So wie die Quellen wahrscheinlich noch größer sind als bisher bekannt ist, wird auch mit einer weiteren Verbilligung bei Großabschlüssen gerechnet.

Wassergas aus CH_4 -Krackung

(Dr. Langen-v.d. Valk - Shell)

Seit 1929/30 wird Naturgas in Californien in periodisch beheizten Einzelcow-
pern zu H_2 und Ruß gekrackt; Krackung erfolgt von Erdgas auf etwa Koksofengas-
zusammensetzung, dann Zerlegung des gekrackten Gases mittels Lindeapparaten
für die NH_3 -Erzeugung; Naturgas mit 12 atü von Feld mit 1,2 atü an den Regene-
ratoren; bei der Gaserzeugung wird mit einem Druck von 1 m WS gefahren.



3 solche Apparate kosteten 1929

277 000 \$

Gebälse etc. dazu 30 000 "

Sa. 307 000 \$

Querschnitt 30 m^2 , 2 in Betrieb,
1 in Reserve.

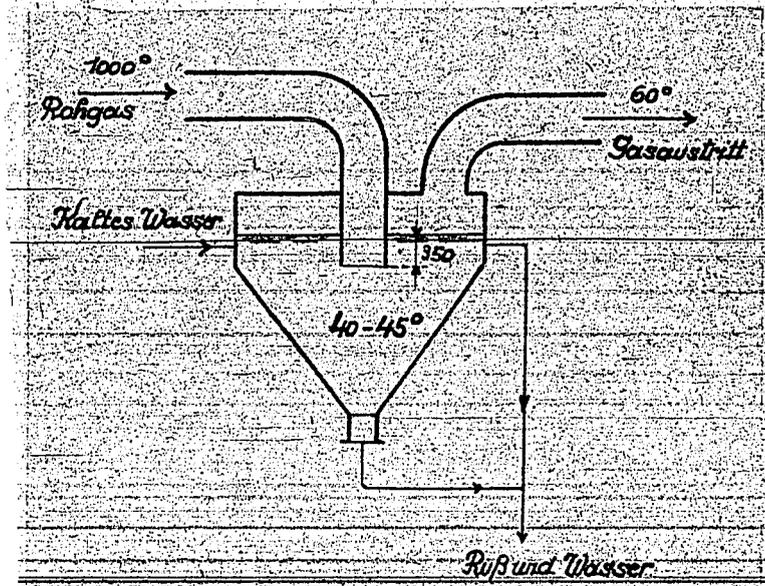
	Naturgas :	gecracktes Gas :	Überschußgas : (aus Linde ?)
CO ₂ %	-	-	-
cm. Hn "	-	1,3	4,9
O ₂ "	-	0,1	0,1
CO "	-	1,7	3,2
H ₂ "	-	71,5	2,2
CH ₄ "	76	23,2	83,1
C ₂ H ₆ "	22,7	0,8	2,0
N ₂ "	1,3	1,6	4,5
oberer Heizwert	10 900	4 750	9 130
unterer "	9 840	4 170	8 250

Ø November 1937 :

Naturgas :	4 223 000 Nm ³	=	5 900 Nm ³ /h
erzeugtes Gas :	6 710 000 "	=	9 300 " "
Überschußgas :	487 000 "	=	680 " "
Heizgasbedarf :	600 kcal/Nm ³	erzeugtes Gas	
Dampf :	0,24 kg/ "	"	"
Wasser :	7,0 m ³ / "	"	"
Strom :	14 kWh/1000 Nm ³	"	"

~~Die Kapazität der 5 Regeneratoren ist damit nicht ausgenutzt; für die Haltbarkeit der Steins waren 5 Jahre garantiert, seit 1929/30 aber noch nicht erneuert. Temperatur oben 1100°. Mitte 1130°.~~

Heizen :	5,5 Minuten	→	15 m ³ /Min. Abgas (CH ₄ + N ₂)
		→	380 " " Luft
Spülen :	2,0 "	→	50 kg/ " Dampf
Gaserzeugung:	11,5 "	→	68 m ³ / " Naturgas
Spülen :	0,5 "	→	50 kg/ " Dampf
Ausbrennen:	0,5 "	→	300 m ³ / " Luft



Der bei dem Prozeß gebildete Ruß wird durch eine äußerst einfache Wassertauchung zu über 99 % abgeschieden, schwimmt oben auf und wird von der Oberfläche abgezogen. Danach 2 Kühltürme, in denen die Temperatur auf 45° bzw. $12-20^{\circ}$ gesenkt wird. Der Rest des Rußes wird mit Cottrell abgeschieden.

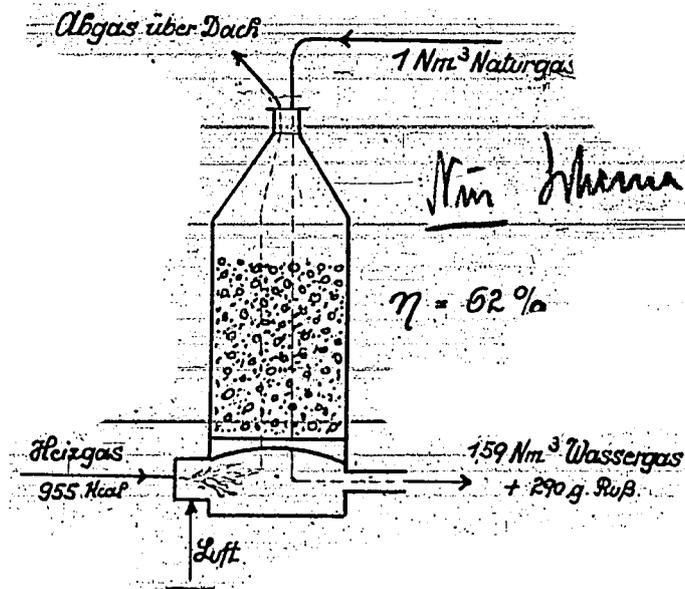
Der Acetylengehalt im erzeugten Gas wird durch Einführen von Methan am unteren Ende des Regenerators niedrig gehalten.

Der Acetylengehalt im erzeugten Gas wird durch Einführen von Methan am unteren Ende des Regenerators niedrig gehalten.

Die Lindeanlage ist jeweils 2500 Stunden in Betrieb, bevor eine Reinigungsforderlich ist.

Als Verunreinigung des Gases ist noch etwas Benzol, Naphthalin und Stickoxyd vorhanden.

Bedienung der Anlage 3 Mann + 1 Mann für Reinigungsarbeiten usw.



Programm für Weiterarbeit

Herr Dr. Pier und Mr. Keith fassen den Erfahrungsaustausch und die Weiterarbeit folgendermaßen zusammen :

Der Erfahrungsaustausch hat in vielen Dingen für alle Bearbeiter ein wesentlich erweitertes oder gar völlig neues Bild gegeben. Die neuen Unterlagen müssen erst verarbeitet werden, wobei es für die Fortsetzung der Versuche wünschenswert ist, eine gewisse Menge Original-Fischer-Kontakt von Holten unter alle Gruppen, die das Fischer-Verfahren versuchen, zu verteilen. Dann sind die Ergebnisse besser vergleichsfähig.

Das Michael und das Winkler-Duftschnid-Verfahren sollen rechnerisch und kalkulatorisch überprüft werden. Es wird ferner notwendig sein, die Konstruktionen für das Fischer-Verfahren und für die Synthesegaserzeugung zu untersuchen und zu prüfen.

Vor Festlegung der endgültigen Versuchsprogramme müssen für die Fischer-Synthese nochmals die Investierungskosten und die Arbeitskosten eingehend geprüft werden, damit keine unnötigen Umwege gemacht werden. Die Prüfung wird von der Kellogg übernommen auf Grund der Angaben der Ruhrchemie, ebenso wie die Prüfung des Winkler-Duftschnid- und Michael-Verfahrens. Ein Bericht über diese Prüfung soll Ende Januar der USAC vorgelegt werden. Eine neue Zusammenkunft zum weiteren Erfahrungsaustausch zwecks Aufstellung eines größeren Programms kann nicht vor Ende Februar erwartet werden.