

Holten, den 10. Januar 1939.

Betrifft: IG - USAC - Erfahrungsaustausch.

Als Ergänzung zu dem Bericht Dr. Roelen vom 6. Januar 1939 über Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen am 4. Januar 1939 ist nachstehend weiteres Zahlenmaterial aus den Mitteilungen der IG zusammengestellt:

I. Gaskreislaufversuche 20 atü.

t = mehr als 300° C. Verwendet wird Eisen-Katalysator. Es wird ausgegangen von normalem Wassergas mit CO : H<sub>2</sub> = 4 : 5. Hierbei werden max. 92 % Umsatz erreicht, da dann das CO vollständig verbraucht ist. Das optimale Verhalten CO : H<sub>2</sub> = 4,2 : 4,8 ermöglicht einen max. Umsatz von 96 %.

Die Reaktion  $CO + H_2 = CH_2 + CO_2 = -49 \text{ kcal}$  ist um 10 kcal = 25 % mehr exotherm als die Reaktion der Fischer-Synthese  $CO + 2H_2 = CH_2 + H_2O + 39 \text{ kcal}$ . die Zur Wärmeabfuhr und Kondensation der Produkte wird in Anlage 1 dargestellte Anordnung benutzt.

Die Synthese ist zweistufig vorgesehen, da in der ersten Stufe nur etwa 75 % Umsatz erzielbar ist. Für Endgas der 1. Stufe bei 78 % Umsatz werden folgende Zusammensetzungen genannt:

CO <sub>2</sub>	25 - 30 %
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7 - 8 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2 - 3 %
CO + H <sub>2</sub>	60 %

Das Endgas II ~~geht~~ durch eine CO<sub>2</sub>-Wäsche um wird eine höhere Konzentration von CO : H<sub>2</sub> erhalten. Das Kohlen-säure-Synthesegas für die II. Stufe ergibt weiter 13,5 % Umsetzung, so dass bis 91,5 % Gesamtumsatz erzielt werden.

Für das Endgas II. Stufe wurde folgende Analyse genannt:

CO <sub>2</sub>	20 - 25 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5 - 6 %
CH <sub>4</sub>	15 %
H <sub>2</sub>	50 - 60 %

Holten, den 10. Januar 1939.

Betrifft: IG - USAC - Erfahrungsaustausch.

Als Ergänzung zu dem Bericht Sr. Roelen vom 6. Januar 1939 über Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen am 4. Januar 1939 ist nachstehend weiteres Zahlenmaterial aus den Mitteilungen der IG zusammengestellt:

I. Gaskreislaufversuche 20 atü.

t = mehr als 300° C. Verwendet wird Eisen-Katalysator. Es wird ausgegangen von normalem Wassergas mit CO : H<sub>2</sub> = 4 : 5. Hierbei werden max. 92 % Umsatz erreicht, da dann das CO vollständig verbraucht ist. Das optimale Verhalten CO : H<sub>2</sub> = 4,2 : 4,8 ermöglicht einen max. Umsatz von 96 %.

Die Reaktion  $CO + H_2 = CH_2 + CO_2 = 49 \text{ koal}$  ist um 10 koal = 25 % mehr exotherm als die Reaktion der Fischer-Synthese  $CO + 2H_2 = CH_4 + H_2O + 39 \text{ koal}$ . die zur Wärmeabfuhr und Kondensation der Produkte wird/in Anlage 1 dargestellte Anordnung benutzt.

Die Synthese ist zweistufig vorgesehen, da in der ersten Stufe nur etwa 75 % Umsatz erzielbar ist. Für Endgas der I. Stufe bei 78 % Umsatz werden folgende Zusammensetzungen genannt:

CO <sub>2</sub>	25 - 30 %
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7 - 8 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2 - 3 %
CO + H <sub>2</sub>	60 %

Das Endgas II geht durch eine CO<sub>2</sub>-Wäsche und wird eine höhere Konzentration von CO : H<sub>2</sub> erhalten. Das Kohlen-säure-Synthesegas für die II. Stufe ergibt weiter 13,5 % Umsetzung, so dass bis 91,5 % Gesamtumsatz erzielt werden.

Für das Endgas II. Stufe wurde folgende Analyse genannt:

CO <sub>2</sub>	20 - 25 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5 - 6 %
CH <sub>4</sub>	15 %
H <sub>2</sub>	60 %

Die Bildung von  $H_2O$  soll etwa  $62 \text{ g/Nm}^3$  Wassergas betragen. Die  $CO_2$ -Bildung ist wesentlich höher. Die während der Besprechungen gemachten Angaben hierüber können allerdings nicht stimmen.

Bei hundertfachem Kreislauf soll der/Teildruck in der ersten Stufe 1 - 2 atm betragen.

#### Kontaktbelastung.

0,95 kg Produkt bis einschl.  $CO_2$  /ltr. Kontaktraum und Tag.

Für die Kalkulation werden 0,8 kg/ltr. gerechnet.

Der in Betrieb befindliche Versuchsofen enthält 400 ltr. Kontakt in einem Kontaktraum mit Schichthöhe von 0,9 m. Der Durchsatz durch den Versuchsofen soll  $120 \text{ IG m}^3/\text{h}$  Synthesegas einschliesslich Inerte betragen.

Der Widerstand des Ofens soll 1 m.WS betragen. Der Versuchsofen erbringt bei 82 % Umsatz 380 kg flüssige Produkte einschliesslich  $C_2H_4$ , 70 kg gasförmige Produkte  $C_2H_4 + C_2H_6$ . Bezogen auf 100 %  $CO : H_2$  bringt der Versuchsofen an flüssigen Produkten eingeschlossen Alkohol und Athylen  $146 \text{ g/Nm}^3$ . Die IG rechnet mit einem Energieaufwand von 250 - 300 kW/t Primärprodukt. für den Kreislauf

Die Gasgeschwindigkeit im leeren Kontaktraum wird mit 1,3 m/sek angegeben. Die Effektivgeschwindigkeit im Kontakt soll ca. 2 m/sek betragen.

Lebensdauer des Kontaktes wird mit 9 Wochen angegeben, dann erhöht sich durch Kornzerfall der Kreislaufwiderstand. Der Kontakt wird abgebrannt, 20 % Staub abgesiebt und gründlich reduziert. C-Abscheidung im Kontakt ist bei richtig gefahrenem Ofen nicht beobachtet worden. Anspringen des Kontaktes bei ca.  $280^\circ \text{ C}$ . Die Gasteinheit sollebenso gross sein wie für die  $NH_3$ -Synthese, d. h. es sind 4 - 10 mg S (org. Schwefel) zulässig. Er wird am Eisenkontakt adsorbiert und/ausgetrieben ~~ausgetrieben~~ <sup>kann</sup> werden.

#### Aenderung der Reaktionsbedingungen.

Druckerhöhung über 20 atm bringt keine Umsatzsteigerung, jedoch mehr Sauerstoffverbindungen. Erhöhte Temperatur führt zu starker Methanbildung. Niedrige Betriebstemperatur setzt den Umsatz etwas herab und führt zu mehr Paraffinen.

Bei Aenderung des Verhältnisses  $CO : H_2$  ändert sich nicht der Charakter der Produkte, nur die Ausbeute geht zurück.

6074

Die Bildung von  $H_2O$  soll etwa  $62 \text{ g/Nm}^3$  Wassergas betragen. Die  $CO_2$ -Bildung ist wesentlich höher. Die während der Besprechungen gemachten Angaben hierüber können allerdings nicht stimmen.

Bei hundertfachem Kreislauf soll der/Teildruck in der ersten Stufe 1 - 2 atm betragen.

#### Kontaktbelastung.

0,95 kg Produkt bis einschl.  $C_2$  /tr.Kontaktraum und Tag.

Für die Kalkulation werden 0,8 kg/ltr. gerechnet.

Der in Betrieb befindliche Versuchsofen enthält 400 ltr. Kontakt in einem Kontaktraum mit Schichthöhe von 0,9 m. Der Durchsatz durch den Versuchsofen soll  $120 \text{ IG m}^3/\text{h}$  Synthesegas einschliesslich Inerte betragen. Der Widerstand des Ofens soll 1 m WS betragen. Der Versuchsofen erbringt bei 82 % Umsatz 380 kg flüssige Produkte einschliesslich  $C_2H_4$ , 70 kg gasförmige Produkte  $C_2H_4 + C_2H_6$ . Bezogen auf 100 %  $CO : H_2$  bringt der Versuchsofen an flüssigen Produkten eingeschlossen Alkohol und Athylen  $146 \text{ g/Nm}^3$ . Die IG rechnet mit einem Energieaufwand von 250 - 300 kW/t Primärprodukt. Für den Kreislauf

Die Gasgeschwindigkeit im leeren Kontaktraum wird mit 1,3 m/sek angegeben. Die Effektivgeschwindigkeit im Kontakt soll ca. 2 m/sek betragen.

Lebensdauer des Kontaktes wird mit 9 Wochen angegeben, dann erhöht sich durch Kornzerfall der Kreislaufwiderstand. Der Kontakt wird abgebrannt, 20 % Staub abgesiebt und gründlich reduziert. C-Abscheidung im Kontakt ist bei richtig gefahrenem Ofen nicht beobachtet worden. Anspringen des Kontaktes bei ca.  $280^\circ \text{C}$ . Die Gasteinheit sollte ebenso gross sein wie für die  $NH_3$ -Synthese, d. h. es sind 4 - 10 mg S (org. Schwefel) zulässig. Er wird am Eisenkontakt adsorbiert und <sup>kann</sup> ausgetrieben ~~ausgetrieben~~ werden.

#### Anderung der Reaktionsbedingungen.

Druckerhöhung über 20 atm bringt keine Umsatzsteigerung, jedoch mehr Sauerstoffverbindungen. Erhöhte Temperatur führt zu starker Methanbildung. Niedrige Betriebstemperatur setzt den Umsatz etwas herab und führt zu mehr Paraffinen.

Bei Änderung des Verhältnisses  $CO : H_2$  ändert sich nicht der Charakter der Produkte, nur die Ausbeute geht zurück.

10 - Krolelaufsynthese:

8075

Gerichtsbilanz Bilanz:  $0,4 \times 1,25 + 0,6 \times 0,09 = 0,554 \text{ kg/m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$   
 91,5 % Umsatz:  $500 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$

Produkte:  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 = 35 \text{ g}$

$\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 $\text{H} = 160 \text{ g}$   
195 g  
120 g  
 315 g

Rest für  $\text{CO}_2$  193 g, das kann überschüssig stimmen.

508 g

O<sub>2</sub>-Bilanz Im umgesetzten  $\text{CO}_2$ :  $0,4 \cdot 1,25 \cdot 0,919 \cdot \frac{16}{28} = 251 \text{ g}$

Im  $\text{H}_2\text{O}$ :  $120 \cdot \frac{16}{18} = 107 \text{ g}$

Im  $\text{CO}_2$ :  $193 \cdot \frac{32}{44} = 140 \text{ g}$

Materialbilanz:

1 kWh / t Fertigbensin

Kompression:  $\frac{1000}{115} \cdot 0,9 = 9700 \text{ MJ Wasser}$

20 kWh el.  $0,17 \text{ kWh/m}^3$  Krolelauf  
 Krolelauf

• Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holten

Umsatzbilanz:

Stromkosten allein für Verdichtung und Krolelauf: 1,5  $\text{Mg kWh}$   
 einschließlich Kapital- und Betriebskosten:

2,5  $\text{Mg kWh}$   
 3,8

Wert 050 l

Krolelauf

Produkte der Katalyse

Menge: bei 91,5 % Umsatz des vorhandenen CO + H: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> CH<sub>4</sub> 35 g / Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>+ 4 + 160 g

Einschl. O<sub>2</sub>-Verbindung 195 g

Gasförmige Reaktionsprodukte 16-18% des eingesetzten CO+H<sub>2</sub>  
ca. 120 g / Nm<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>

Aufgaben der Katalyse

1. 1. 1.

62% = 99 g / m<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>  
γ = 0,75

24% Dieselöl - Cetanzahl 53 mit O<sub>2</sub>-Verbindung  
75% Benzol  
1% Paraffin

O<sub>2</sub>-Verbindungen aus BA werden mit 6% Verlust katalytisch entfernt. Es bleibt bei 70 g / m<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub> raffiniertes BA mit 0,2 Res. 84-88 w/w 70-80% Olefine, γ = 0,70 ohne Alkohol-Dieselöl hat 4% Alkohole Stickpunkt +24 O.

5 B 200/300/Ürsprung des Dieselöls: katalytisch mit 75% Ausbeute, 0,2 Res. ca. 18 g Cracköl. Paraffin-Schmelzpunkt unter 60°C, keine nähere Untersuchung gemacht. Das raffinierte Paraffin hat bei 100°C Stickpunkt 50 - 60% Endpunkt 195°C

Alkohole

8% = 14,5 g / m<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>

75% Äthylalkohol 8 g

15 - 20% Aceton

5 - 10% höhere Alkohole davon 1 g Acetaldehyd

C<sub>2</sub> = C<sub>4</sub> KW 8t  
30% 47,0 g / m<sup>3</sup> CO+H<sub>2</sub>

7-8% Olefine  
12% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 100%  
11% C<sub>3</sub> 86%  
C<sub>4</sub>

Polymerektion von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ergibt Polydi mit 93% bis 100% siedend. Polymerisation von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ergibt Polydi mit 97% Res. 20% bis 100% siedend. Inverse nach 30 g Polymerbenzol γ = 0,73. Inverse 65%

Siedepunkte an Benzol 70 + 18 + 30 = 148 g / m<sup>3</sup> 2% Olefine 77%  
γ = 0,717 = 62,89 Olefine 77%

Der Energieverbrauch der RCH-MD-Synthese für die Verdichtung ist nur 1 250 kWh/t Zertigbenzin. Auf 1 kg Benzin gerechnet braucht die JÜ-Gaskreislaufsynthese rund 1,1 Pfg. mer an Stromkosten für Kompression.

Abzuführende Reaktionswärme: Zu schätzen auf ca. 6,5 kg Dampf / kg Primärprodukt.

Kosten der Synthese: Zu jeder Einheit gehört ein billiger Syntheseeifen, 1 Kreislaufgebläse, 1 ziemlich teurer Gaskühler, als Dampfkessel ausgebildet. Die Kondensation der Produkte wird trotz 20 atü Druck teuer, da mit Rücksicht auf die Ausbeute  $C_2H_4$  kondensiert werden muss. Dazu muss auf  $-40^{\circ}C$  gekühlt werden. Ob die Ablagekosten viel niedriger als bei der RCH-Synthese werden, lässt sich nicht ohne weiteres sagen.

Die Weiterverarbeitung erfordert Crackanlage und Polymerisation in etwa gleichem Umfange wie die RCH-Synthese, die Refination ist sicher teurer. Über den Wert der Alkohole ist nichts berichtet worden.

Zweifelloos ist das höhere spez. Gewicht der Benzine und die hohe Oktanzahl ein Vorteil gegenüber der RCH-Synthese.

Die Dieselfraktion scheint keinen besonderen Wert zu haben.

Über die Senkung der Synthese ist wenig berichtet worden. Zu der Angabe, dass mit besonderen Katalysatoren der Anfall an Dieselsöl auf 5 % gesenkt werden kann, fehlen die entsprechenden Zahlen der anderen Primärprodukte.

Aussichten für Verbesserung der Ausbeute:

Da das Ausgangsgas (Igas) 45 Vol.-% CO gegen nur 33 % CO bei der Fischersynthese hat, müssen zwangswese mehr  $CO_2$  und mehr Alkohole gebildet werden. Die Zurückdrängung der  $CO_2$ -Bildung würde zu sehr viel Alkohol führen. Im besten Falle könnten 35 g/Nm<sup>3</sup> CO  $H_2$ -Verlust durch Bildung von  $CH_4$  und  $C_2H_6$  und der Verlust bei der Polymerisation von 47 g  $O_2H_4 + C_3 + C_4$  in Höhe von ca. 30 % = rd. 15 g vermieden werden.

Es würde sich dann eine Ausbeutesteigerung auf max.  $115 + 35 + 15 = 165$  g/Nm<sup>3</sup> CO +  $H_2$  ergeben können.

Der Energieverbrauch der KCH-~~HD~~-Synthese für die Verdichtung ist nur 1 250 kWh/t fertigen Benzin. Auf 1 kg Benzin gerechnet braucht die JG-Gaskreislaufsynthese rund 1,1 Pfg. mehr an Stromkosten für Kompression.

Abzuführende Reaktionswärme: Zu schätzen auf ca. 6,5 kg Dampf / kg Primärprodukt.

Bankosten der Synthese: Zu jeder Einheit gehört ein billiger Syntheseeisen, 1 Zielanlageblase, 1 ziemlich teurer Gaskühler, als Dampfkessel ausgebildet. Die Kondensation der Produkte wird trotz 20 atü Druck teuer, da mit Rücksicht auf die Ausbeute C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kondensiert werden muss. Dazu muss auf - 40° C gekühlt werden. Ob die Ablagekosten viel niedriger als bei der KCH-Synthese werden, lässt sich nicht ohne weiteres sagen.

Die Weiterverarbeitung erfordert Crackanlage und Polymerisation in etwa gleichem Umfange wie die KCH-Synthese, die Raffination ist sicher teurer. Über den Wert der Alkohole ist nicht berichtet worden.

Zweifelloos ist das höhere spez. Gewicht der Benzine und die hohe Oktanzahl ein Vorteil gegenüber der KCH-Synthese.

Die Dieselfraktion scheint keinen besonderen Wert zu haben.

Über die Senkung der Synthese ist wenig berichtet worden. Zu der Angabe, dass mit besonderen Katalysatoren der Anfall an Dieselöl auf 5 % gesenkt werden kann, fehlen die entsprechenden Zahlen der anderen Primärprodukte.

Aussichten für Verbesserung der Ausbeute:

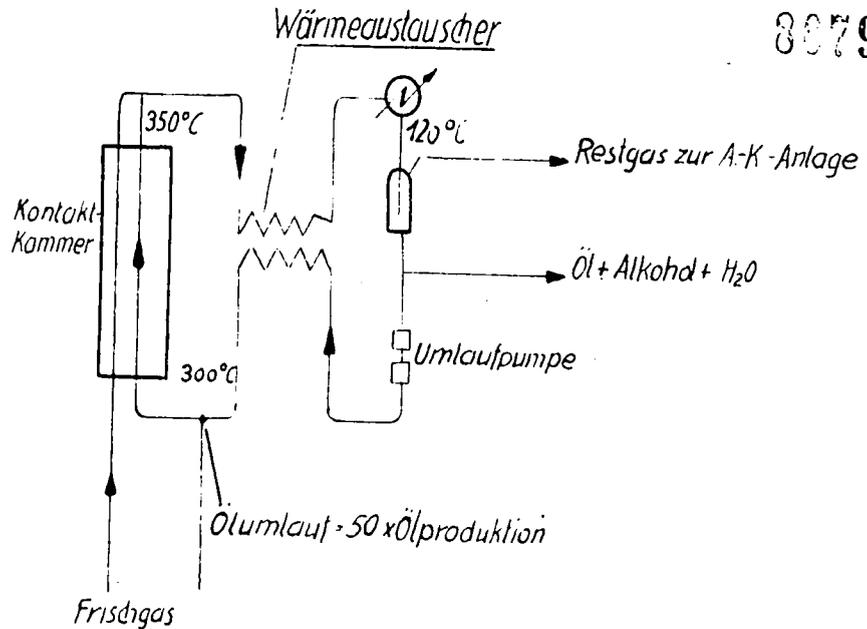
Da das Ausgangsgas (Igas) 45 Vol.-% CO gegen nur 33 % CO bei der Fischer-Synthese hat, müssen zwangsweise mehr CO<sub>2</sub> und mehr Alkohole gebildet werden. Die Zurückdrängung der CO<sub>2</sub>-Bildung würde zu sehr viel Alkohol führen. Im besten Falle könnten 35 g/Nm<sup>3</sup> CO H<sub>2</sub>-Verlust durch Bildung von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und der Verlust bei der Polymerisation von 47 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in Höhe von ca. 30 % = rd. 15 g vermieden werden.

Es würde sich dann eine Ausbeutesteigerung auf max. 115 + 35 + 15 = 165 g/Nm<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub> ergeben können.

Ölkreislaufversuche. (Dr. Winkler - Dr. Dufschmidt.)

Diese Versuche sind noch nicht soweit geführt wie die Gaskreislaufversuche.

Die Versuchsanlage arbeitet nach folgendem Schema:



Ausgangsgas: Wassergas im Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 5,5 : 4,5$  (optimal).

Kontakt: Fe Mn Kontakt etwas Titan und Silisium werden mit  $\text{O}_2$  geschmolzen und bei nicht zu hoher Temperatur gut reduziert.

Korn: Sinterkorn ca. 10 - 12 mm.

Arbeitsdruck: 100 atm und 20 atm.

Man geht jetzt herunter auf 20 atm mit Rücksicht auf die hohen Kompressionskosten.

Ölkreislaufversuche. (Dr. Winkler -- Dr. Buftschmidt.)

Diese Versuche sind noch nicht soweit geführt wie die Gaskreislaufversuche.

Die Versuchsanlage arbeitet nach folgendem Schema:

3199

Anfangsgas: Wassergas im Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 5,5$   
: 4,5 (optimal).

Kontakt: Fe Mn Kontakt etwas Titan und Silisium werden mit  $\text{O}_2$  geschmolzen und bei nicht zu hoher Temperatur gut reduziert.

Korn: Sinterkorn ca. 10 - 12 mm.

Arbeitsdruck: 100 atm und 20 atm.

Man geht jetzt herunter auf 20 atm mit Rücksicht auf die hohen Kompressionskosten.

331

Ölumlaufl:

Ca. 50-facher Ölkreislauf bezogen auf die Produktion an Kohlenwasserstoffen. Ca. 50 % der Reaktionswärme werden durch Verdampfungswärme der leichter siedenden Anteile des Kreislauföles abgeführt. Darum wird bei der Kühlung dafür gesorgt, dass das Kreislauföl einen erheblichen Anteil von unter  $150^{\circ}$  siedenden *Benzinen* enthält. (10%)

Temperaturbereich:  $300 - 350^{\circ}$  C.

Während der Besichtigung lagen diese Temperaturgrenzen in der Versuchsanlage bei  $290^{\circ}$  und  $340^{\circ}$  C.

Anderung der Reaktionsbedingungen:

Bei Erhöhung der Temperatur bis in die Gegend von  $400^{\circ}$  beginnt Cröckung des Umlauföles.

Erniedrigung der Kontaktbelastung ergibt geringere Gasolbildung.

Anderung des CO : H<sub>2</sub> Verhältnisses:

Die Reaktion geht stark zu den Radikalen noch über Sytol hinaus, ist also praktisch nicht möglich.

Umsetzung:

In einer Stufe können 50 % des eingesetzten CO : H<sub>2</sub> umgesetzt werden. Der CO : H<sub>2</sub>-Verbrauch erfolgt im Verhältnis 5,5 : 4,5 . Das Endgas der I. Stufe hat 16 % CO<sub>2</sub>, 3 % C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> und 81 % CO : H<sub>2</sub> im Verhältnis 5,5 : 4,5. Das nicht umgesetzte CO : H<sub>2</sub> kann in einer II. Stufe aufgearbeitet werden, oder als Gaskreislauf dem Frischgas wieder zugegeben werden. Nähere Versuche hierüber liegen noch nicht vor.

Kontaktleistung:

Der in Betrieb befindliche 20 atm Kontaktoven hat 60 ltr Kontaktraum = 120 kg Kontakt. Er erzeugt je Tag 240 kg Gasol + KWSt und Alkohole = 165 g/Stunde und Liter Kontakt . Über die günstigste Schichthöhe kann noch nichts angegeben werden. Der Widerstand des Ölkreislaufes der Versuchsanlage ist etwa 3 atm.

Produkte:

$138 \text{ g/m}^3$  umgesetztes CO : H<sub>2</sub> in Form von KWSt.

### Umlauf:

Ca. 50-facher Umlauf bezogen auf die Produktion an Kohlenwasserstoffen. Ca. 50 % der Reaktionswärme werden durch Verdampfungswärme durch leichter siedende Anteile des Umlauföles abgeführt. Darum wird bei der Kühlung dafür gesorgt, dass das Umlauföl einen erheblichen Anteil von unter 150° siedenden ~~Anteilen~~ enthält. (20%)

Temperaturbereich: 300 - 350° C.

Während der Besichtigung lagen diese Temperaturgrenzen in der Versuchsanlage bei 290° und 340° C.

### Änderung der Reaktionsbedingungen:

Bei Erhöhung der Temperatur bis in die Gegend von 400° beginnt ~~Grückung~~ *Grückung* des Umlauföles.

Erniedrigung der Kontaktbelastung ergibt geringere Gasolbildung.

### Änderung des CO : H<sub>2</sub> Verhältnisses:

Die Reaktion geht stark zu den Radikalen noch über Sytol hinaus, ist also praktisch nicht möglich.

### Umsetzung:

In einer Stufe können 50 % des eingesetzten CO : H<sub>2</sub> umgesetzt werden. Der CO : H<sub>2</sub>-Verbrauch erfolgt im Verhältnis 5,5 : 4,5. Das Endgas der I. Stufe hat 16 % CO<sub>2</sub>, 3 % C<sub>1</sub> + O<sub>2</sub> und 81 % CO : H<sub>2</sub> im Verhältnis 5,5 : 4,5. Das nicht umgesetzte CO : H<sub>2</sub> kann in einer II. Stufe aufgearbeitet werden, oder als Gaskreislauf dem Frischgas wieder zugegeben werden. Nähere Versuche hierüber liegen noch nicht vor.

### Kontaktleistung:

Der in Betrieb befindliche 20 atm Kontaktofen hat 60 ltr Kontaktraum = 120 kg Kontakt. Er erzeugt je Tag 240 kg Gasol + KWSt und Alkohole = 165 g/Stunde und Liter Kontakt. Über die günstigste Schichthöhe kann noch nichts angegeben werden. Der Widerstand des Umlaufes der Versuchsanlage ist etwa 3 atm.

### Produkte:

138 g/m<sup>3</sup> umgesetztes CO : H<sub>2</sub> in Form von KWSt.

Ausbeuten: Je 1 Nm<sup>3</sup> ungesetztes CO : H<sub>2</sub> :

Wasser: 74 g

CO<sub>2</sub> : 409 g

C<sub>1</sub>+O<sub>2</sub> : 28 g

		%	O <sub>2</sub>	Olefine	OZ (Res)
Gasol C <sub>3</sub> - 5:	25 g =	17	frei	55 - 70 %	-
Benzin:	61 g =	41	1-2 %	35 - 40 %	primär:68 hydriert:40
Dieselöl + Paraffin	52 g =	36	0,4-0,6	45 - 50 %	Cetanzahl 78 (240° - 400°) feste Kwe: 6 - 8 %
Alkohole:	9 g =	6	(Methanol, Äthanol usw., Ähnlich dem Produkt aus Gaskreislauf).		
Nutzprodukt:	147 g				

Ausbeuten: Je 1 Nm<sup>3</sup> ungesetztes CO : H<sub>2</sub> :

Wasser: 74 g  
CO<sub>2</sub> : 409 g  
C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> : 28 g

	g	%	O <sub>2</sub>	Olefine	OZ (Res)
Gasol C <sub>3</sub> - 5:	25 g = 17		frei	55 - 70 %	-
Benzin:	61 g = 41		1-2 %	35 - 40 %	primär:68 hydriert:40
Dieselöl + Paraffin	52 g = 36		0,4-0,6	45 - 50 %	Cetanzahl 78 (240° - 400°) feste Kwe: 6 - 8 %
Alkohole:	9 g = 6		(Methanol, Äthanol usw., Ähnlich dem Produkt aus Gaskreislauf).		
<b>Nutzprodukt:</b>	<b>147 g</b>				

Oberhausen-Holten, den 16. Jan. 39

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Wlk/Gf.

8 65

J G - Ölkreislauf - 100 atü.

Stoffbilanz: 1 Nm<sup>3</sup> umgesetztes (CO+H<sub>2</sub>) = 0,55 x 1,25 + 0,45 x 0,09 = 0,730 kg

<u>Ausbringen:</u>	g	%	g	%	
Wasser	74	16,1			
CO <sub>2</sub>	409	56,0	493	67,1	Absolutverbr
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	28	3,8	28	3,8	Heizwert
Alkohole	9	1,3	9	1,3	Wertstoff
Gasole	25	3,4			
Benzin	61	8,4			18,9 Treibstoff
Dieselöl+Paraffin	52	7,1	138		
<b>Summe</b>	<b>658</b>				
Fehler	72	9,9	72	9,9	Fehler
	730	100,0	730		

Die gegebene Bilanz ist nicht fehlerfrei, sie zeigt aber, dass das Ölkreislaufverfahren im Augenblick noch weit hinter der RCH - Synthese und auch hinter dem JG-Gaskreislaufverfahren zurückliegt. Selbst bei 90 % Umsatz, der noch keineswegs erreicht ist, können nur 123 g primäre Treibstoffe einschl. Gasol heraus. Da in der überschläglichen O<sub>2</sub> - Bilanz ca. 25 g O<sub>2</sub> fehlen, dürften in dem Fehlerglied von 72 g noch erhebliche Mengen O<sub>2</sub> - Verbindungen stecken. Rechnet man die gefundenen 123 g primäre Treibstoffe mit 60% Umsetzungswirkungsgrad, so ergeben sich 98 g Fertigbi/Nm<sup>3</sup> eingesetztes (CO+H<sub>2</sub>). Es sind dann je t Bi  $\frac{1000}{0,73} = 11400$  Nm<sup>3</sup> CO+H ca. 12700 Nm<sup>3</sup> Wassergas auf 100 atü zu verdichten mit einem Stromaufwand von rd. 3 300 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 5,0 Pfg/to Bi. Auch bei 20 atü beträgt bei dieser schlechten Ausbeute allein der Kompressionsaufwand noch 12700 x 1,7 rd. 2 150 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 33, --RM/to Bi. Dazu kommt der allerdings nicht sehr hohe Bedarf für das Umpumpen des Kreislauföles. Entsprechend der hohen CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O - Bildung ist die Reaktionswärme sehr hoch.

Wlk/Gf.

677

J G - Ölkreislauf - 100 atü.

Stoffbilanz: 1 Nm<sup>3</sup> umgesetztes (CO+H<sub>2</sub>) = 0,55 x 1,25 + 0,45 x 0,09 = 0,730 kg

Ausbringen:

	g	%	g	%	
Wasser	74	10,1			
CO <sub>2</sub>	409	56,0	493	67,1	Absolutverbr
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	28	3,8	28	3,8	Heizwert
Alkohole	9	1,3	9	1,3	Wertstoff
Gasole	25	3,4			
Benzin	61	8,4			18,9 Treibstoff
Dieselöl+Paraffin	52	7,1	138		
<b>Summe</b>	<b>658</b>				
Fehler	72	9,9	72	9,9	Fehler
	730	100,0	730		

Die gegebene Bilanz ist nicht fehlerfrei, sie zeigt aber, dass das Ölkreislaufverfahren im Augenblick noch weit hinter der RCH - Synthese und auch hinter dem JG-Gaskreislaufverfahren zurückliegt. Selbst bei 90 % Umsatz, der noch keineswegs erreicht ist, kämen nur 123 g primäre Treibstoffe einschl. Gasol heraus. Da in der überschläglichen O<sub>2</sub> - Bilanz ca. 25 g O<sub>2</sub> fehlen, dürften in dem Fehlerglied von 72 g noch erhebliche Mengen O<sub>2</sub> - Verbindungen stecken. Rechnet man die gefundenen 123 g primäre Treibstoffe mit 80% Umsetzungswirkungsgrad, so ergeben sich 98 g Fertigbi/Nm<sup>3</sup> eingesetztes (CO+H<sub>2</sub>). Es sind dann je t Bi 1000 = 11400 Nm<sup>3</sup> CO+H ca. 12700 Nm<sup>3</sup> Wassergas auf 100 atü zu verdichten mit einem Stromaufwand von rd. 3 300 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 5,0 Pfg/to Bi. Auch bei 20 atü beträgt bei dieser schlechten Ausbeute allein der Kompressionsaufwand noch 12700 x 1,7 rd. 2 150 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 33, --RM/to Bi. Dazu kommt der allerdings nicht sehr hohe Bedarf für das Umpumpen des Kreislauföles. Entsprechend der hohen CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O - Bildung ist die Reaktionswärme sehr hoch.

### Gaserzeugung.

Herr Dr. Winkler gibt an, dass er im Winkler-Generator  $0,33 \text{ m}^3 \text{ O}_2$  auf  $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$  verbraucht, eine Zahl die wesentlich unter dem von der Baufirma Bamag-Mequin angegebenen Sauerstoffverbrauch liegt. Den Methangehalt im Winkler-Generator gibt Herr Dr. Winkler mit 0,4 bis 0,8 %, den Stickstoffgehalt mit 1,0 bis 1,5 % an.

Bezüglich des Schmalfeld-Verfahrens gibt Herr Dr. Bütefisch an, dass das Schmalfeld-Verfahren in Ruhland an der Asche gescheitert ist, die sich in der Kuppel und an den Gasausgängen ansetzt. Auch die häufigen Zerstörungen der Cowper-Kuppeln bei der Zoppers-Vergasung schiebt Herr Dr. Bütefisch der Asche zu.

Der Winkler-Generator ist auch in Japan bereits für schwachbackende Kohle in Betrieb, verbraucht aber hierbei viel Sauerstoff. Zur Beseitigung des Backens wird vorgeschlagen, Lehm oder Kleinkoks backender Kohle zuzusetzen, um sie vergasungsfähig zu machen.

Bei niedrigem Ascheschmelzpunkt der Kohle schlägt Herr Dr. Winkler einen Gaskreislauf im Generator vor, der ermöglicht Kohle mit Ascheschmelzpunkt bis herunter zu  $850^\circ \text{C}$  zu verarbeiten. In der Kuppel des Generators kann die Temperatur trotzdem  $1000^\circ$  betragen, da die Asche im Generator separiert. Bei diesem Wälgasverfahren gibt der Generator mehr  $\text{CO}$ . Die Steuerung des  $\text{CO} : \text{H}_2$  - Verhältnisses muss durch Wassergaszugabe erfolgen.

Dr. Winkler hält die Sauerstoff-Vergasung für nicht wirtschaftlich für die Synthesegaserzeugung und möchte auch im Winkler-Generator für diesen Zweck diskontinuierlichen Betrieb einführen. Diese Ansicht dürfte nur für bestimmte Fälle richtig sein. Insbesondere ist zweifellos der Winkler-Generator durch seinen hohen Sauerstoffverbrauch im Nachteil gegenüber dem Lurgi-Druckvergasungsverfahren.

Da bei den hohen augenblicklichen Kokspreisen und der Knappheit an Koksofengas die Synthesegaserzeugung auf der Basis dieser beiden Rohstoffe kaum wirtschaftlich sein

### Gaserzeugung.

Herr Dr. Winkler gibt an, dass er im Winkler-Generator  $0,33 \text{ m}^3 \text{ O}_2$  auf  $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$  verbraucht, eine Zahl die wesentlich unter dem von der Baufirma Demag-Meguin angegebenen Sauerstoffverbrauch liegt. Den Methangehalt im Winkler-Generator gibt Herr Dr. Winkler mit 0,4 bis 0,8 %, den Stickstoffgehalt mit 1,0 bis 1,5 % an.

Bezüglich des Schmalfeld-Verfahrens gibt Herr Dr. Bütelisch an, dass das Schmalfeld-Verfahren in Ruhland an der Asche gescheitert ist, die sich in der Kuppel und an den Gasaugängen ansetzt. Auch die häufigen Zerstörungen der Cowper-Kuppeln bei der Zoppers-Vergasung schiebt Herr Dr. Bütelisch der Asche zu.

Der Winkler-Generator ist auch in Japan bereits für schwachbackende Kohle in Betrieb, verbraucht aber hierbei viel Sauerstoff. Zur Beseitigung des Backens wird vorgeschlagen, Lehm oder Kleinkoks backender Kohle zuzusetzen, um sie vergasungsfähig zu machen.

Bei niedrigem Ascheschmelzpunkt der Kohle schlägt Herr Dr. Winkler einen Gaskreislauf im Generator vor, der ermöglicht Kohle mit Ascheschmelzpunkt bis herunter zu  $850^\circ \text{C}$  zu verarbeiten. In der Kuppel des Generators kann die Temperatur trotzdem  $1000^\circ$  betragen, da die Asche im Generator separiert. Bei diesem Wälzgasverfahren gibt der Generator mehr CO. Die Steuerung des  $\text{CO} : \text{H}_2$  - Verhältnisses muss durch Wasserdampfzugabe erfolgen.

Dr. Winkler hält die Sauerstoff-Vergasung für nicht wirtschaftlich für die Synthesegaserzeugung und möchte auch im Winkler-Generator für diesen Zweck diskontinuierlichen Betrieb einführen. Diese Ansicht dürfte nur für bestimmte Fälle richtig sein. Insbesondere ist zweifellos der Winkler-Generator durch seinen hohen Sauerstoffverbrauch im Nachteil gegenüber dem Lurgi-Druckvergasungsverfahren.

Da bei den hohen augenblicklichen Kokspreisen und der Knappheit an Koksofengas die Synthesegaserzeugung auf der Basis dieser beiden Rohstoffe kaum wirtschaftlich sein

kann, muss man sich im Ruhrgebiet nach einer anderen Basis umsehen. Die Concordia-Magerkohle des neuen Schachtes scheint für Sauerstoffvergasung gut brauchbar zu sein. Es wird besprochen, der IG 200 kg von dieser Kohle in der Körnung von über 3 bis ca. 20 mm zur Vornahme von Kleinversuchen zuzuschicken. Für einen grösseren Versuch im Versuchsgenerator wären 50 t erforderlich.

#### Methanspaltung.

Herr Dr. Schiller berichtet über die Versuche der IG,  $\text{CH}_4$  mit Sauerstoff und Wasserdampf zu spalten. Diese Spaltung wird so durchgeführt, dass in der ersten Stufe unter Zugabe von Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Kontakt bei  $1200^\circ$  gearbeitet wird, während der nachgeschaltete Kontakt bei  $800^\circ$  arbeitet. Die Versuche sind zur vollen Zufriedenheit verlaufen.

Die Methanspaltung unter Druck soll jetzt versucht werden und zwar unter Zufügung von Sauerstoff. Diese Versuche würden interessant sein für die Syntheseherstellung aus Erdgas.

Soll Synthesegas für die Ruhrchemie-Fischer-Synthese aus Methan hergestellt werden, so kann das Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2$  durch Zugabe von theoretisch  $1 \text{ CO}_2 : 3 \text{ CH}_4$  erreicht werden. Mit Rücksicht auf das Wassergasgleichgewicht müssen praktisch zu 3 Teilen  $\text{CH}_4$  2 Teile  $\text{CO}_2$  zugefügt werden, man erhält dann ein Endgas mit etwa 10 %  $\text{CO}_2$ .

Versuche, die Methanspaltung nur mit  $\text{CO}_2$ -Zusatz anstelle von Wasserdampf durchzuführen sind noch nicht gemacht worden, sollen aber in Kürze durchgeführt werden.

Die Raumgeschwindigkeit im Kontakt gibt Herr Dr. Schiller mit  $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{Tag}$  auf 1 ltr. Kontakt an.

Bei der Aufspaltung von Olefine ist man bis zu einem Gehalt von 15 % gekommen und verwendet dabei Kontakte, die Zement enthalten.

#### Schwefelreinigung.

Dr. Linkler berichtet über die Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$

kann, muss man sich im Ruhrgebiet nach einer anderen Basis umsehen. Die Concordia-Magerkohle des neuen Schachtes scheint für Sauerstoffvergasung gut brauchbar zu sein. Es wird besprochen, der IG 200 kg von dieser Kohle in der Körnung von über 3 bis ca. 20 mm zur Vor- nahme von Kleinversuchen zuzuschicken. Für einen grösseren Versuch im Versuchsgenerator wären 50 t erforderlich.

#### Methanspaltung.

Herr Dr. Schiller berichtet über die Versuche der IG,  $\text{CH}_4$  mit Sauerstoff und Wasserdampf zu spalten. Diese Spaltung wird so durchgeführt, dass in der ersten Stufe unter Zugabe von Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Kontakt bei  $1200^\circ$  gearbeitet wird, während der nachgeschaltete Kontakt bei  $800^\circ$  arbeitet. Die Versuche sind zur vollen Zufriedenheit verlaufen.

Die Methanspaltung unter Druck soll jetzt versucht werden und zwar unter Zufügung von Sauerstoff. Diese Versuche würden interessant sein für die Syntheseherstellung aus Erdgas.

Soll Synthesegas für die Ruhrchemie-Fischer-Synthese aus Methan hergestellt werden, so kann das Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2$  durch Zugabe von theoretisch  $1 \text{ CO}_2 : 3 \text{ CH}_4$  erreicht werden. Mit Rücksicht auf das Wassergasgleichgewicht müssen praktisch zu 3 Teilen  $\text{CH}_4$  2 Teile  $\text{CO}_2$  zugefügt werden, man erhält dann ein Endgas mit etwa 10 %  $\text{CO}_2$ .

Versuche, die Methanspaltung nur mit  $\text{CO}_2$ -Zusatz anstelle von Wasserdampf durchzuführen sind noch nicht gemacht worden, sollen aber in Kürze durchgeführt werden.

Die Raumgeschwindigkeit im Kontakt gibt Herr Dr. Schiller mit  $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{Tag}$  auf 1 ltr. Kontakt an.

Bei der Aufspaltung von Olefine ist man bis zu einem Gehalt von 15 % gekommen und verwendet dabei Kontakte, die Zement enthalten.

#### Schwefelreinigung.

Herr Dr. Schiller berichtet über die Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$

mit Aktiv-Kohle unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  nach dem Verfahren von Dr. Engelhard. Dieses Verfahren ist nur für Wassergas geeignet. Die Schwefelaufnahme erreicht das Eigen-gewicht der Aktiv-Kohle. Es ergibt sich bei einfachem Durchgang und der Belastung der Adsorberfläche von  $400 \text{ m}^3 \text{ Gas} / \text{m}^2 \text{ Adsorberfläche}$  bei 1,2 m Schichthöhe der Aktiv-Kohle quantitative Reinigung. Die Regenerierung der Kohle erfolgt durch Extrahieren mit Ammonsulfat und anschliessende Ausdampfung. Die Lebensdauer der Aktiv-Kohle wird mit 4 - 6 Jahre angegeben.

Org. Schwefel kann ebenfalls unter Zugabe von Sauerstoff und  $\text{NH}_3$  mit Aktiv-Kohle entfernt werden. Mit der gleichen Belastung die oben für  $\text{H}_2\text{S}$  angegeben gelang die Herabsetzung des Gehaltes an org. Schwefel von 150 auf  $1 \text{ mg} / \text{m}^3 \text{ Gas}$ . Das in der Aktiv-Kohle gebildete Ammonsulfat wird durch Erhitzung auf  $300^\circ$  ausgetrieben. Diese Methode wird im Grossbetrieb mit Adsorbern von 4,5 m  $\varnothing$  angewandt. Die Auf sättigung erfolgt in etwa 14 Tagen.

Einschliesslich der Kapitalkosten werden die Kosten für die Entfernung des org. Schwefels mit 60 bis 70 Pfg/  $100 \text{ m}^3 \text{ Gas}$  angegeben. Sie entsprechen also den Kosten der Feinreinigung RB.

Herr Alberte berichtet kurz, dass die quantitative Entfernung des anorganischen und organischen Schwefels nach dem Linde-Verfahren durch Tiefkühlung bis auf unter  $1 \text{ mg S} / \text{m}^3$  gelingt. Dabei wird gleichzeitig  $\text{CO}_2$  entfernt. Alle Harzbildner fallen aus. Zum Spülen werden erhebliche Gasmengen gebraucht. Steht Stickstoff, etwa aus der Sauerstoff-Erzeugungsanlage für Sauerstoff-Ver-gasung zur Verfügung, so dürfte diese Art der Schwefel-reinigung wirtschaftliche Aussichten haben. Es können jedoch nicht Gase mit abnorm hohem  $\text{CO}_2$ -Gehalt durch-gesetzt werden, da sonst die Apparatur zu schnell ein-friert.

fest ~~zu~~ ~~schwer~~ ~~Gas~~ ~~Erzeugung~~ ~~mit~~ ~~Aktivkohle~~ ~~und~~ ~~das~~ ~~nach~~  
Aktiv-Kohle nicht verarbeitet werden können.

mit Aktiv-Kohle unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  nach dem Verfahren von Dr. Engelhard. Dieses Verfahren ist nur für Wassergas geeignet. Die Schwefelaufnahme erreicht das Eigengewicht der Aktiv-Kohle. Es ergibt sich bei einfachem Durchgang und der Belastung der Adsorberfläche von  $400 \text{ m}^3 \text{ Gas} / \text{m}^2 \text{ Adsorberfläche}$  bei 1,2 m Schichthöhe der Aktiv-Kohle quantitative Reinigung. Die Regenerierung der Kohle erfolgt durch Extrahieren mit Ammonsulfat und anschließende Ausdämpfung. Die Lebensdauer der Aktiv-Kohle wird mit 4 - 6 Jahren angegeben.

Org. Schwefel kann ebenfalls unter Zugabe von Sauerstoff und  $\text{NH}_3$  mit Aktiv-Kohle entfernt werden. Mit der gleichen Belastung die oben für  $\text{H}_2\text{S}$  angegeben gelang die Herabsetzung des Gehaltes an org. Schwefel von 150 auf  $1 \text{ mg} / \text{m}^3 \text{ Gas}$ . Das in der Aktiv-Kohle gebildete Ammonsulfat wird durch Erhitzung auf  $300^\circ$  ausgetrieben. Diese Methode wird im Grossbetrieb mit Adsorbern von 4,5 m  $\varnothing$  angewandt. Die Auf sättigung erfolgt in etwa 14 Tagen.

Einschliesslich der Kapitalkosten werden die Kosten für die Entfernung des org. Schwefels mit 60 bis 70 Pfg/  $100 \text{ m}^3 \text{ Gas}$  angegeben. Sie entsprechen also den Kosten der Feinreinigung RB.

Herr Alberts berichtet kurz, dass die quantitative Entfernung des anorganischen und organischen Schwefels nach dem Linde-Verfahren durch Tiefkühlung bis auf unter  $1 \text{ mg S} / \text{m}^3$  gelingt. Dabei wird gleichzeitig  $\text{CO}_2$  entfernt. Alle Harabildner fallen aus. Zum Spülen werden erhebliche Gasmengen gebraucht. Steht Stickstoff, etwa aus der Sauerstoff-Erzeugungsanlage für Sauerstoff-Vergasung zur Verfügung, so dürfte diese Art der Schwefelreinigung wirtschaftliche Aussichten haben. Es können jedoch nicht Gase mit abnorm hohem  $\text{CO}_2$ -Gehalt durchgesetzt werden, da sonst die Apparatur zu schnell einfriert.

~~fest~~ ~~Zustand~~ ~~des~~ ~~Gas~~ ~~ein~~ ~~zu~~ ~~schon~~ ~~mit~~ ~~aktiv~~ ~~Verfahren~~ ~~das~~ ~~an~~ ~~den~~ ~~aktiv~~ ~~Kohle~~ ~~nicht~~ ~~verarbeitet~~ ~~werden~~ ~~können~~.