

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
6. JUNI 1957

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 964 800

KLASSE 24 e GRUPPE 3 01

INTERNAT. KLASSE C 10 j; C 07 c

M 3966 IV cl 24 e

Dr.-Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt/M.,
und Dr.-Ing. Friedrich August Oetken, Bad Homburg v. d. Höhe
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

Verfahren zum Betrieb von Syntheseanlagen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. Juli 1938 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 1951)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 15. Oktober 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Mai 1957

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen zu Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen anfallenden Endgase unmittelbar für die Synthese wieder nutzbar zu machen.

Es ist bereits bekannt, solche Syntheserestgase bzw. das in ihnen enthaltene Methan zu konvertieren und alsdann in einer weiteren Synthesestufe erneut umzusetzen. Man hat ferner vorgeschlagen, die inerten Gasbestandteile des Restgases durch Tiefkühlung des gesamten Restgases abzuschneiden und die Reaktionsträger zusammen mit dem Methan für sich in die Anlage zur Erzeugung des Synthesegases zurückzuführen.

Auch hat man Methan schon durch Hindurchleiten des methanhaltigen Gases durch glühenden Koks gespalten.

Nach einem anderen bekannten Verfahren wird das im Syntheserestgas oder im Kokereigas, Erdgas, Erdölkrackgas enthaltene Methan dadurch gespalten, daß man das Restgas während der Gasungsperiode zusammen mit Wasserdampf durch einen Wassergaserzeuger schickt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Zusammensetzung des erblasenen Gases, insbesondere das Verhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gas, sich während der Gasungsperiode ständig ändert, so daß zusätzliche Einrichtungen angewendet werden müssen, die eine gleiche Zusammensetzung des Gases herstellen.

bevor dieses der Synthese zugeführt wird. Außerdem ist das Verfahren an die Verwendung von Koks als Brennstoff gebunden.

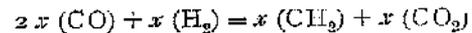
Um diese Nachteile zu vermeiden, greift die Erfindung zur Gewinnung von Synthesegasen auf die an sich bekannte und für diesen Zweck schon verwendete Druckvergasung zurück. Die Erfindung besteht darin, daß die Synthesegase teilweise durch Vergasen eines vorzugsweise festen Brennstoffes unter Anwendung von Wasserdampf und Sauerstoff unter Druck und teilweise durch ebenfalls unter Druck ausgeführtes Spalten von aus der Syntheseanlage kommenden, gegebenenfalls mit anderen kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, wie Koksofengas, Schwelgas oder Abgasen von Krack- oder Polymerisationsanlagen, gemischtem Restgas unter Anwendung von Sauerstoff und Wasserdampf erzeugt werden, wobei die Spaltung vorzugsweise unter dem gleichen Druck wie die Vergasung und in derselben Apparatur vorgenommen wird.

Bei der Druckvergasung von festen Brennstoffen mit Sauerstoff oder Luft unter Zusatz von Wasserdampf und gegebenenfalls Kohlensäure kann durch entsprechende Temperaturführung und durch Wahl des Verhältnisses der in den Gaserzeuger eingespeisten Vergasungstoffe (Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäure) das Verhältnis der Reaktions-träger im Synthesegas in beliebiger Weise, z. B. sowohl auf $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ als auch $2:1$, eingestellt werden. Bei dieser bekannten Druckvergasung entstehen im allgemeinen wesentliche Mengen an Methan, welches als Inertbestandteil wieder im Restgas der katalytischen Umwandlung der Synthesegase zusammen mit dem in der Synthese gebildeten Methan als Ballast anfällt. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß durch Rückführung der methanhaltigen Restgase in die Druckvergasung die Methanbildung bei der Druckvergasung nicht vergrößert wird, d. h. also, daß eine Konvertierung des Restgasmethans mit Wasserdampf und Kohlensäure zu CO und H_2 im gleichen Arbeitsgang der Synthesegasherstellung aus festen Brennstoffen gelingt. Damit wird eine besondere Apparatur für die Konvertierung des Restgasmethans überflüssig, und es entfällt die Notwendigkeit einer weiteren Kontaktstufe.

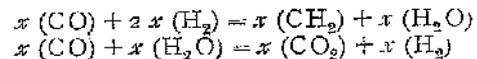
Besonders vorteilhaft arbeitet das Verfahren nach der Erfindung, wenn das Synthesegas mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff (beispielsweise $2\text{CO} : 1\text{H}_2$) enthalten soll, da alsdann erhebliche Kohlensäuremengen in den Druckgaserzeuger eingeführt werden müssen, damit die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ gegenüber der Umsetzung des Kohlenstoffs mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in den Vordergrund tritt bzw. das Gleichgewicht der CO -Konvertierung mit Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff nach der Seite des Kohlenoxyds verschoben wird. Diese größeren Kohlensäuremengen können aber nach der Erfindung in technisch und wirtschaftlich bester Weise durch Rückführung solcher Syntheserestgase erhalten werden, die auf Grund der gewählten katalytischen Umwandlung, beispielsweise infolge

Verwendung von kohlenensäurehaltigen Syntheserohgasen und/oder infolge Verwendung von Eisenkontakten, wesentlich Kohlensäure enthalten.

Wenn man nämlich bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unter Druck mit Katalysatoren arbeitet, die unter den Reaktionsbedingungen auch als gute Katalysatoren für die CO -Konvertierung mit Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff bekannt sind, so geht die Reaktion hauptsächlich nach der Gleichung



vor sich, die als Summe der beiden Gleichungen



aufzufassen ist. Diese Katalysatoren bestehen bekanntlich aus metallischem Eisen neben oxydischen und/oder anderen Eisenverbindungen zusammen mit Alkalien, seltenen Erden und ähnlichen als Aktivatoren wirkenden Stoffen, gegebenenfalls mit Zusätzen anderer Metalle der I. oder VIII. Gruppe des Periodischen Systems oder deren Verbindungen.

Während man also bisher für die Erzeugung des gekennzeichneten Synthesegases durch Druckvergasung auf den Fremdbezug von Kohlensäure, beispielsweise durch Druckwasserwäsche von kohlenensäurehaltigen Gasen, angewiesen war, wird nach der Erfindung die Synthese so geführt, daß wesentlich Kohlensäure in den Restgasen der katalytischen Umwandlung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen anfällt, was beispielsweise durch unvollständige Entfernung der Kohlensäure aus den Rohgasen bei der Druckwasserwäsche erreicht wird, und dieses Restgas alsdann zu einem Bruchteil in die Druckvergasungsanlage zur Erzeugung des Ausgangsgases der Synthese zurückgeführt, wobei für den Fall, daß die zurückgeführte Kohlensäuremenge zur Einstellung des gewünschten $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses zu groß ist, ein Teil der Kohlensäure in bekannter Weise, z. B. durch Druckwasserwäsche, abgeschieden werden kann.

Reicht die Kohlensäuremenge aus den Restgasen nicht aus, so kann zusätzlich Kohlensäure in praktisch beliebiger Menge aus Kohlensäurewäsche des rohen aus der Druckvergasung kommenden Synthesegases entnommen werden.

Nach der Erfindung wird nur ein Bruchteil des anfallenden Restgases der Synthese in die Druckvergasung zurückgeführt, weil andernfalls eine zu hohe Anreicherung des Stickstoffs im Synthesegas erfolgen würde. Es wurde nun gefunden, daß bei der Drucksynthese von Kohlenwasserstoffen mit metallischen oder metallisch-oxydischen Katalysatoren, insbesondere Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin befähigt sind (vgl. Brennstoffchemie, Bd. 13, 1932, S. 67 bis 80), etwa 50 bis 90%, zweckmäßig 80%, der Restgasmenge in die Druckvergasung zurückgeführt werden können, ohne daß die hierdurch eintretende Verdünnung des Syn-

thesegases infolge des höheren Stickstoffgehaltes nachteilig für die Katalyse ist. Im Gegenteil ist eine solche Verdünnung für die Durchführung der genannten Synthese unter Druck von Vorteil.

Die Rückführung der Restgase nach der Erfindung erlaubt ferner eine Erhöhung der Gasdurchsätze.

Während man nämlich bisher bei der letztgenannten Synthese mit verhältnismäßig geringen Gasdurchsätzen bzw. prozentual geringem Gasumsatz in den Kontakttöfen rechnen mußte, weil andernfalls die Bildung von Methan und Gasol zu Ungunsten der flüssigen Kohlenwasserstoffe (Benzin, Öl, Paraffin) erhöht wird, kann bei dem Verfahren nach der Erfindung mit höheren Gasdurchsätzen als 1 Normalliter je Gramm aktives Metall in der Kontaktmasse und Stunde (entsprechend 100 Normalkubikmeter Gas je Kubikmeter Kontaktraum und Stunde) ohne Ausbeutungsverminderung gearbeitet werden, weil die im Restgas enthaltenen gasförmigen Reaktionsprodukte, soweit sie nicht gewonnen werden sollen, durch die Rückführung in die Druckvergasung stets erneut in Synthesogas übergeführt und damit der Synthese nicht verlorengehen. Die Wahl eines größeren Gasdurchsatzes als bisher üblich gestattet ferner, die Reaktionstemperatur ohne Schaden für die Kontaktmasse höher zu halten, wodurch ein größerer Anteil an leicht siedenden, erwünschten Kohlenwasserstoffen erhalten wird. Beispielsweise kann bei Verwendung eines fest angeordneten Kobaltkontaktes, besonders in Verdünnung, in der Zusammensetzung von etwa 10% Kobalt, 1,5% Thoriumoxyd und 88,5% Kieselgur bei Drücken von 20 Atmosphären mit Gasdurchsätzen von etwa 10 bis 15 Normalliter je Gramm Kobalt in der Kontaktmasse und Stunde bei 90%igem Kohlenmonoxydumsatz gearbeitet werden (entsprechend einem Gasdurchsatz von 300 bis 500 Nm³ je Kubikmeter Kontaktraum und Stunde), wobei die sonst übliche Temperaturlage von 180 bis 220° C um 20 bis 50° erhöht wird. Dadurch wird praktisch kein Paraffin, sondern neben etwa 30 bis 40% gasförmigen Kohlenwasserstoffen nur Öl und Benzin erhalten.

Durch die Rückführung der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe in die Druckvergasung zur Erzeugung des Ausgangsgases der Synthese ist also nicht nur eine Verbilligung der Kontaktofen-Gruppe durch Kontaktraumersparnis infolge der höheren Gasdurchsätze und -umsätze möglich, sondern auch eine Veränderung der Reaktionsprodukte in dem angedeuteten Sinne. Das Verfahren nach der Erfindung erlaubt ferner die Verwendung von Gaszusammensetzungen, welche hinsichtlich des CO- und H₂-Gehaltes nicht genau dem Verbrauchsverhältnis CO:H₂ entsprechen. Durch Anwendung eines Gases mit einem Kohlenoxydüberschuß über das Verbrauchsverhältnis CO:H₂ bei der betreffenden Synthese hinaus erhält man höheroleinhaltige Produkte, insbesondere dann, wenn sich der Kohlenoxydüberschuß mit Hilfe eines Gaskreislaufs durch unmittelbare

Rückführung eines Teiles des Restgases in den Kontakttöfen — nach Abscheidung eines Teiles der Reaktionsprodukte — im Synthesogas anreichert.

Das Verfahren der Erfindung, insbesondere seine Vorteile und Kombinationsmöglichkeiten seien an Hand der Zeichnung näher erläutert:

Mit 1 ist ein Trennapparat zur Zerlegung von Luft, die durch die Leitung 2 in demselben eintritt, in Sauerstoff und Stickstoff, die durch die Leitungen 3 und 4 die Anlage verlassen, bezeichnet. Mit Hilfe des Kompressors 5 wird der Sauerstoff (oder auch lediglich Luft) aus der Leitung 3 über die Leitung 6 in den Druckgaserzeuger 7, der in bekannter Weise mit festem Brennstoff (Kohle) beschickt wird, gedrückt. Das im Gaserzeuger 7 unter Zusatz entsprechender Dampfmen- gen und gegebenenfalls auch Kohlensäure erzeugte Syntheserohgas gelangt über die Leitung 8 in den Kühler 9, in dem es gekühlt und von Teer und Öl befreit wird, worauf es über die Leitung 10 in dem Wäscher 11 einer Druckwasserwäsche zur Entfernung der Kohlensäure unterworfen wird. Über die Leitungen 12 und 14 gelangt das Gas durch den Erhitzer 13 schließlich in den Feinreiniger 15, den es als feingereinigtes schwefelfreies Synthesegas durch die Leitung 16 verläßt, um in den Kontakttöfen 17 beispielsweise mit der Zusammensetzung 28% CO, 56% H₂, 12% CH₄, 2% CO₂ und 2% N₂ einzutreten.

Nach der katalytischen Umwandlung der Reaktionsträger im Kontakttöfen 17, der zweckmäßig etwa unter dem Druck der Druckvergasung im Gaserzeuger 7 steht (20 bis 30 at), werden die Gase über die Leitung 18 einem Kühler 19 zugeführt, in dem die flüssigen Reaktionsprodukte (Wasser, Benzin, Öl und Paraffin) kondensiert werden. Die dampfförmig verbleibenden Kohlenwasserstoffe (Benzin, Gasole) werden über die Leitung 20 einer Ab- oder Adsorptionsanlage (Aktivkohleanlage) 21 zugeführt und durch die Leitung 22 als Restgas der Synthese abgeleitet.

Dieses Restgas kann in bekannter Weise vor oder nach Abscheidung der leichter siedenden Kohlenwasserstoffe in der Anlage 21 durch die Leitungen 23 mit dem Absperrventil 24 oder durch die Leitung 25 mit dem Absperrventil 26 über den Gassauger 27 im Kreislauf in den Kontakttöfen 17 zurückgeführt werden. In diesem Falle wird der ständig aus dem Kreislauf herausgenommene Restgasanteil ebenfalls über die Leitung 22 abgeführt.

Nach der Erfindung wird nunmehr ein Teil des durch die Leitung 22 abströmenden Restgases über die Leitung 28 mit Hilfe des Kompressors 29 in die Druckvergasung bzw. den Gaserzeuger 7 zurückgeführt. Durch Schließen des Ventils 30 in der Leitung 28 und Öffnen des Ventils 31 in der Leitung 32 kann das Restgas vorher einer Druckwasserwäsche im Wäscher 33 unterworfen werden, um die etwa zuviel darin enthaltene Kohlensäure abzuscheiden. Das Druckwasser wird aus dem Wäscher 33 durch die Leitung 34 zweckmäßig zusammen mit dem Druckwasser des Wäschers 11 in den Kohlensäureabscheider 35 geleitet, von dem

gegebenenfalls die Kohlensäure in regelbarer Menge alsdann über die Leitung 36 und den Kompressor 37 in den Gaserzeuger 7 eingeleitet werden kann.

5 Das im Abscheider 35 entspannte Druckwasser wird in bekannter Weise durch die Leitung 42 dem Entlüfter 43 zugeführt und das entlüftete Druckwasser durch die Pumpe 44 und die Leitungen 45 bzw. 46 den beiden Kohlensäurwäschern 11 bzw. 10 33 zugepumpt.

Das Restgas kann auch über die Leitung 38 durch Öffnen des Ventils 39 in eine höhere Schicht des vergasenden Brennstoffs eingeleitet werden, die für die Konvertierung des Methans die günstigsten Reaktionsbedingungen bietet.

15 Je Normalkubikmeter eines Gases, welches, wie oben angegeben, etwa 28% CO und 56% H₂, 12% CH₄, 2% CO₂ und 2% N₂ enthält, fallen nach der katalytischen Umwandlung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, von denen etwa 150 g je 20 Normalkubikmeter gewonnen werden, etwa 0,25 m³ eines Restgases an, das z. B. 10% CO, 14% H₂, 58% CH₄, 10% CO₂ und 8% N₂ enthält. Werden vier Fünftel dieses Endgases, also 0,2 m³, durch 25 Rückführung in die Druckvergasung konvertiert, so erhält man im Gaserzeuger zusätzlich 0,54 m³ eines Gases von etwa der Zusammensetzung 25% CO, 70% H₂, 2% CO₂ und 3% N₂. Das CO:H₂-Verhältnis kann durch entsprechende Führung der 30 Vergasung in der eingangs erwähnten Weise verändert werden. Der erhöhte Stickstoffgehalt dieses Gases führt nach wiederholter Rückführung eines Teiles des Restgases zu einem Gleichgewichtszustand, bei dem die aus der Synthese abgeführte 35 Restmenge nach Gewicht ebensoviel Stickstoff enthält wie ohne Rückführung der Restgase in die Druckvergasung.

Beträgt also der Stickstoffgehalt des normalen Syntheserestgases 8%, so steigt er nach Rückführung von vier Fünfteln dieses Restgases auf 40% an, wobei sich diese Zahl durch den zusätzlichen Verbrauch von stickstoffhaltigem Sauerstoff und Brennstoff im Druckgaserzeuger noch um ein 40 Geringes erhöhen kann.

45 Arbeitet man mit eisenhaltigen Katalysatoren, die als wesentliches Nebenerzeugnis Kohlensäure statt Wasser liefern, so stellen sich die Verhältnisse folgendermaßen dar:

Beispielsweise erhält man bei der Druckvergasung von Braunkohle bei 30 at Druck unter 50 Einleiten von 95%igem Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäure nach der Auswaschung der gebildeten Kohlensäure aus dem Rohgas und nach dessen Reinigung ein Gas, welches 60% CO, 30% H₂, 6% CH₄, 2% CO₂ und 2% N₂ enthält. 55 Wird dieses feingereinigte Gas bei 30 at über die erwähnten Eisenkatalysatoren, mit beispielsweise 29% Fe, 7% Cu, 5% ThO₂, 51% Kieselgur und 8% K₂CO₃ geleitet, so erhält man eine Ausbeute von 150 g Paraffin, Öl und Benzin je Normalkubikmeter Kohlenmonoxyd und Wasserstoff im 60 Ausgangsgas neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Aus 1 Normalkubikmeter

Ausgangsgas entstehen hierbei 0,45 Normalkubikmeter Restgas mit einem Gehalt von 18% CO, 65 7% H₂, 15,5% CH₄, 55% CO₂ und 4,5% N₂. Nach der Erfindung werden 0,35 m³ von den genannten 0,45 m³ in die Druckvergasung zurückgeführt, woraus, einschließlich der Umwandlung 70 des Methans, 0,30 m³ Kohlenmonoxyd und Wasserstoff entstehen, die sich mit dem primär erzeugten Rohgas vermischen. Durch geeignete Führung der Vergasung (Zugabe von Sauerstoff und Kohlensäure) kann die Zusammensetzung des Gemisches 75 so eingestellt werden, daß nach der Kohlensäurwäsche und Reinigung des Rohgases ein Gas von der Zusammensetzung 60% CO, 30% H₂, 5% CH₄, 2% CO₂ und 3% N₂ vorliegt, wobei durch dauernde Rückführung des Restgases sich die Zusammensetzung dieses Gases nach Erreichung 80 des Gleichgewichtszustandes auf 58% CO, 29% H₂, 4% CH₄, 2% CO₂ und 7% N₂ einstellt.

Rechnet man ein Drittel des Heizwertes der zurückzuführenden Restgasmengen für die Verbrennung zur Lieferung der Reaktionswärme, so 85 verbleiben als praktisch auszunutzen 0,2 m³ Kohlenmonoxyd und Wasserstoff übrig, die zu einer Ausbeuteerhöhung bei der katalytischen Umwandlung führen. Es gelingt auf diese Weise, die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen auf etwa 170 bis 90 190 g je Normalkubikmeter der ursprünglichen Ausgangsgasmenge, berechnet auf ein 100% (CO+H₂)-haltiges Gas, zu steigern. Wegen der Erhöhung des Stickstoffgehaltes infolge der Rückführung des Restgases müssen im allgemeinen die 95 Temperaturen bei der Synthese etwas erhöht werden. Wird jedoch ein Teil des Syntheserestgases selbst im Kreislauf über den Kontaktofen geführt, so kann auf diese Temperaturerhöhung verzichtet und eine Kompensation lediglich durch 100 Verringerung der Kreislaufgasmenge innerhalb der Synthese erreicht werden, so daß innerhalb der Synthese der gleiche Gehalt an Inerten vorhanden ist. Es vereinfacht sich dadurch die eigentliche 105 Synthese, weil ein Teil der in manchen Fällen erwünschten Gasverdünnung schon durch die Rückführung des Restgases im Druckvergaser erreicht wird.

Gegebenenfalls können neben der Rückführung von Restgasen auch andere Gase in die Sauerstoffdruckvergasung fester Brennstoffe gegeben werden, 110 sofern eine Verwertung der in diesen Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe erwünscht ist. Beispielsweise kann man Koksofengas, Schmelgas, Abgase von Crack- und Polymerisationsanlagen in den Gaserzeuger für die Sauerstoffdruckvergasung 115 blasen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Betrieb von Syntheseanlagen, in denen Kohlenoxyd und Wasserstoff 120 enthaltende Gase katalytisch, insbesondere zu wertvollen Kohlenwasserstoffen, umgesetzt werden, die teilweise durch Vergasen eines Brennstoffs und teilweise durch gegebenenfalls 125 in der zur Vergasung dienenden Apparatur

vorgenommene Spaltung von aus der Syntheseanlage kommendem Restgas erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Vergasung des vorzugsweise festen Brennstoffs als auch das Spalten des Restgases unter Anwendung von Sauerstoff und unter Druck, vorzugsweise dem gleichen Druck, erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Restgas vor seiner Spaltung andere kohlenwasserstoffhaltige Gase, wie Koksofengas, Schwelgas oder Abgas von Krack- oder Polymerisationsanlagen, zuge-mischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Auswaschung des aus der Sauerstoffdruckvergasungsanlage kommenden Rohgases anfallende Kohlensäure mit einem Teil des Restgases in die Druckvergasungsanlage zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Druckvergasung Restgase geführt werden, die bei einer mit Gasdurchsätzen von mehr als 1 Normalliter je Gramm aktives Metall in der Kontaktmasse und Stunde und bei erhöhter Temperatur von 300 bis 270° durchgeführten Synthese entstehen.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 628 482;

»Brennstoffchemie«, Bd. 16, 1935, S. 331 bis 333;

H. Brückner, »Handbuch der Gasindustrie«, Bd. 2 »Generatoren«, München und Berlin, 1940, Teil 2, S. 21;

Dr. F. Danulat, »Die Druckvergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff«, Sonderdruck aus Heft 13 der »Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft, Frankfurt/M.«, 1938, S. 10.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

