



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>	
H <sub>2</sub> -Rückgas-Kracking im Cowper . . . . .	Ol. Sabel . . . . . 34 - 35
CH <sub>4</sub> -Krackversuche und verfügbare Mengen in USA . . . . .	Mr. Keith . . . . . 35 - 36
Wassergas aus CH <sub>4</sub> -Kracking . . . . .	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 Spijker

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

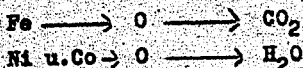
Dr. Schaller

und eine Reihe anderer Herren  
während der Besichtigung

04066

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<sub>4</sub>  
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 O<sub>2</sub> über, nachdem durch Versuche festgestellt war, daß bei den höheren Reduktionstemperaturen gut außerhalb reduziert und ungefüllt werden konnte.

Diese Co + Th O<sub>2</sub>-Kontakte hatten anfangs 18 % Th O<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>-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 O<sub>2</sub>.

Th O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> oder Mg, alle Fraktionen von C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> und Olefingehalte untersucht, aber keine Veränderungen feststellbar.

Primär-Produkt-Tabelle VII

	<u>C CO/H<sub>2</sub>-1/1</u>	<u>Druck</u>	<u>Ni CO/H<sub>2</sub>-1/2</u>	<u>Fe CO/H<sub>2</sub>-2/1</u>
Siedebeginn.....	35°	5-10 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 <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -g/Nm <sup>3</sup> CO+2H <sub>2</sub>	12	7-8	18	24
CH <sub>4</sub> " "	32	25-27	42	-
CO <sub>2</sub> " "	3	< 2	4	42
Primär-Prod. " "	120	145	95 - 100	90 - 95
flüssig	<u>167</u>	<u>180</u>	<u>161</u>	<u>158</u>
optimale Reakt.-Temp.	185 - 198°	180-200°	190° - 210°	210 - 240°

Th O<sub>2</sub> 10 - 20 % Schwankungen geben keine deutliche Änderung im Kontaktcharakter. Mg O ebenso.

Höherer Th O<sub>2</sub>-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 m<sup>3</sup>/kg Co/h

Bei Mg-Kontakten 50 - 70 % höher, d. h., 1 Ofen in Holten kann bei Th-Kontakt 1 000 m<sup>3</sup>, bei Mg-Kontakt 1500 - 1700 Nm<sup>3</sup> durchsetzen (einzelne Th-Kontakte kommen auch so hoch, aber nicht generell).

1 t Co (Th O<sub>2</sub>-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 Nm<sup>3</sup> 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  $\text{km}^3$  Synthesegas bei Th-Kontakten

825 " " " " Mg-Kontakten

Durchschnittsofeninhalt 10  $\text{m}^3$  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 Trockensis.

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.

Buhr-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 +  $\text{CH}_4$  z.B. 12 g  $\phi$  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 Olefinszahlen. 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 : 1,65 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 Dampfdrucktemperatur entspricht (Labormessungen).

Im Gesamtgasol rund 15 % ungesättigtes. In der  $\text{C}_3$ -Fraktion höher als im  $\text{C}_4$ -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 : 1,16.

Äthylen und Methan fehlen fast völlig.  $\text{C}_2$ -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.

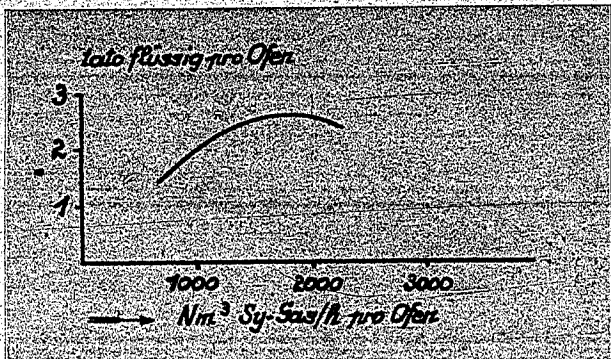
Druckverlust im Synthesofen 100 - 200 mm Wassersäule.

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  $\text{Nm}^3$  Synthesegas/Ofen. Im Labor ist man bis zur sehnfachen Belastung gegangen, aber nicht im technischen Kleinversuch.

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

Produktmenge / t Co, d.h. also / m<sup>3</sup> Kontaktraum, steigt mit der Raumgeschwindigkeit an, und zwar von 1000 auf 1700 auf 2000 Nm<sup>3</sup> Synthesegas / Ofen. Dann sinkt die Ofenleistung wieder.



**Drucksynthese :**

5 - 10 at Druck verändern die Produkte wesentlich durch Verschiebung nach den höher siedenden Anteilen, obwohl in großen und gansen 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 Kontaktauflaufzeit 27.

Die Säurezahl ist sehr viel höher in den hochsiedenden Anteilen.

0,005 in Leichtbensin

0,4 in Öl

1,- für Öl- und Paraffinwachs

bis 2,- in Paraffin

Bei Druck und Th O<sub>2</sub>-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/Nm<sup>3</sup> 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 Wasserschub 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 Kontaktoberfläche abwaschen.

Bei der Regeneration des Kontaktes hat sich ein Unterschied zwischen Extraktion mit Benzol, Bensin usw. und Wasserstoffbehandlung auf die Wirksamkeit oder auf die Lebensdauer des Kontaktes nicht bemerkbar gemacht. Ruhrchemie sieht Wasserstoffbehandlung vor, weil Paraffin dabei abgebaut wird, und zwar  $\frac{1}{2}$  zu  $CH_4$ ,  $\frac{1}{2}$  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 Bensininteressen gegebenenfalls drucklos.

Drucklos :	50 % Primär-Produkt als Bensin
	50 % zum Kracken
mit-Druck:	20 % Primär-Produkt als Bensin
	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- kraakt)	85 g (116 g ge- kraakt)
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 spes.Gewicht an, weil mehr Krackanteile darin sind.

Nach Krackung und Mischung liegt die Oktansahl auf 60 - 62. Es werden auch Oktansahlen von 66 erreicht (Research); im allgemeinen ist die Motor-Oktan-Zahl gleich der Oktansahl nach Biess. 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 Paraffinaufgabe 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, s.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, Aceton, würden besser wirken, aber der Kontakt würde acetongetränkt bleiben, das später mit dem Produkt ausgetrieben würde. Benzol ist nicht gut schwefelfrei zu bekommen. Aceton hat einen zu niedrigen Siedepunkt. Deswegen wurden Extraktionsversuche hauptsächlich mit dem eigenen Bensen 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 Synthesgase  
(Dr. Wilke)

H<sub>2</sub>S 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 Gaszusetzungen vor sich gehen, dazu alkalisierte FeO-Masse bei 200 - 300°. Diese Masse in Türme mit guter Gasverteilung und guter Entleerung der Masse.

Anheizung normal mit gasbeheizten Röhrenüberhitzern.

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

10 % des Eigengewichts werden von der Masse aufgenommen bei einer Durchschnittsreinigung auf 0,2 g/100 Nm<sup>3</sup> = 2 mg/Nm<sup>3</sup>/h Gas benötigt.

Bei 2 mg/ Nm<sup>3</sup> Sy-Gas werden 4,8 Tonne Masse/100 000 Nm<sup>3</sup>/h Sy-Gas benötigt.

Reaktion :

S im Wassergas oder Hochtemperaturgas mit COS, CS<sub>2</sub> oder merkaptanartigen S enthalten. Diese 3 S-Arten setzen sich über Alkali mit H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S um. Dieser neue H<sub>2</sub>S setzt sich weiter um zu Sulfiden und wird mit dem vorhandenen O<sub>2</sub> zum größten Teil zu SO<sub>2</sub> umgewandelt, fast alles Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder FeSO<sub>4</sub>. Läßt sich nicht genau unterscheiden, weil bei Wassereinsatz in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man setzt etwa 0,1 - 0,2 % O<sub>2</sub> aus der Grobreinigung zu.

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

Nach Grobreinigung :

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

alle 44 Tage ein Turm neu gefüllt.

Feinreinigungsmasse : 2/3 Luxmasse oder Lantamasse (trocken)  
1/3 Soda

Praktisch wird die Masse aber naß mit 30 % Wasser gemischt. Die 2/3 Luxmasse beziehen sich aber auf trockene Masse.

Die Wärmetauscher 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 Wärmerwertes der Gaszerzeugung.

Für Schwefel-Feinreinigung sind Harzbildner sehr schädlich, nicht im Wassergas, aber in Gasen aus bituminösen Kohlen oder aus Koksofengas. Daher sind hohe Temperaturen - über 1100° - in der Gaszerzeugung erwünscht. Cowper für Koksofengas 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. Asboth)

Über die Kontaktherstellung wurden von Herrn Dr. Asboth (Ruhrochemie) folgende Angaben gemacht :

Die Syntheseöfen fassen 10 (Druck) bis 12,5 (drucklos) m<sup>3</sup>. 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)
- 60 kg Magnesiumoxyd
- 50 kg Thoriumoxyd (später weniger)

Frühere Kontakte enthielten 150 kg Thoriumoxyd, reine Magnesiumkontakte werden 150 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 Stäbchen. Brauchbare Sorten haben ein Schüttgewicht zwischen 0,25 und 0,28. Das Schüttgewicht von 0,4 erscheint zu hoch.

Das Rüttelgewicht beträgt 0,54 (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 Lieferwerk gegläht und kalsiniert. Beim Sieben durch ein Sieb mit 400 Maschen/cm<sup>2</sup> 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 kalsiumhaltige 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 Schwermetallhaltiges enthalten (z.B. Ca).

Th O Th O soll möglichst rein sein und kein Eisen und Kalium 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 Fällen wird eine Lösung von 105 g Soda/Liter verwendet. Die Fällung erfolgt heiß über 90° und so, daß in weniger als 1 Minute die vorerhitete Nitratlösung zur vorerhiteten Sodälösung zugegeben wird. Anschließend wird sofort die ganze Kieselgurmenge eingebracht und unmittelbar auf eine Filterpresse abgelassen. Dort wird schnell filtriert und mit heißem Kondensat (9 m<sup>3</sup> auf 60 kg Co) rasch ausgewaschen. Die Fällung und Waschung erfolgt so rasch, um nach Möglichkeit die Kieselgur durch Sodälösung 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 Masse 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 Öffnung 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<sub>2</sub>). 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<sub>H</sub>-Wert 5,5 durch partielle Fällung mit Soda Cu, Fe, Al und etwa 1/5 des Th ausgefällt. Anschließend folgt die Entkalkung mit Natriumfluorid nach Ansauern auf p<sub>H</sub> 4. Diese Entkalkung wird als sehr wichtig bezeichnet. Im allgemeinen werden die berechneten Mengen NaF genommen, da sonst auch teilweise Mg mit anfällt. Die bis dahin abgeschiedenen Verunreinigungen stammen aus der Kieselgur. Es ist nicht möglich, mit Salpetersäure sofort alle Verunreinigungen aus der frischen Kieselgur heranzulösen, 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 Schlüme 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 - 430°. Die Reduktion mit Synthesegas ist wegen seines CO-Gehaltes nicht durchführbar, da die Reduktion von CO zu Methan den Kontakt durch Überhitzung inaktiv macht (Garbidbildung oder Sinterung). Ebenso schädlich ist ein Gehalt an CO<sub>2</sub> und Wasserdampf. Die Trocknung und Kalsinterung 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 m<sup>2</sup> Fläche werden durch die 35 cm hohe Kontaktschicht 1600 m<sup>3</sup> Wasserstoff/h mittels Gebläse umgewälzt. Das aus dem Reduktionsofen austratende 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/m<sup>3</sup>. Das Kreislaufgas <sup>60%</sup> 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 %, in 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 Helten  
(Führer Dr. Feist, Dr. Schaller)

Vormittag

Gasfabrik

11 Demag-Generatoren mit 3,5 m Ø, Wassermantel, nasser Austrag von 300 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, Abhitsekessel und Kamin mit aufgesetzten Staubfängern

Fabrik sehr sauber, weil Koks sehr gut, Ei- bis Fenstergröße gleichmäßig; direkt vor Generator Maschensieb, wo täglich pro Generator 1/2 Karre "Staub" unter 10 - 20 mm abgefahren wird.

Im Wassergas ~ 3 %  $H_2$ , etwa 8 - 10 % des  $H_2$ -haltigen Wassergases werden im Abhitsekessel mit verbrannt.

0,6 - 0,59 kg Koks/m<sup>3</sup> Wassergas      7.200 Nm<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup>, 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.



### Aktivkohlanlage

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

### nachmittags :

#### Kontaktfüllung

40 g  $\text{CoNO}_2$ , metallisch gerechnet pro 1 Liter  
103 g  $\text{NaCO}_3$ , als Soda gerechnet pro 1 Liter

Zwei Lösebehälter bei  $100^\circ$  zurechtgemacht mit je 750 Liter Lösung, etwas Sodälösung 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 Füllung und Waschung ist das allerwichtigste, damit Soda die Kieselgur nicht durch Bildung Natriumsilikaten schädigt.

#### Kontaktlösung des alten Kontaktes

1 Lösebehälter = 1 Ofenfüllung,  $\text{CoNO}_2$  vorgelegt, Salpetersäure und alter Kontakt zugegeben, anfangs bei  $40 - 50^\circ$ , Ende bei  $\sim 100^\circ$  unter Rühren (Rührer n =  $\sim 100$ ). Lösung einer Füllung  $1\frac{1}{2}$  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  $n^3$  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.

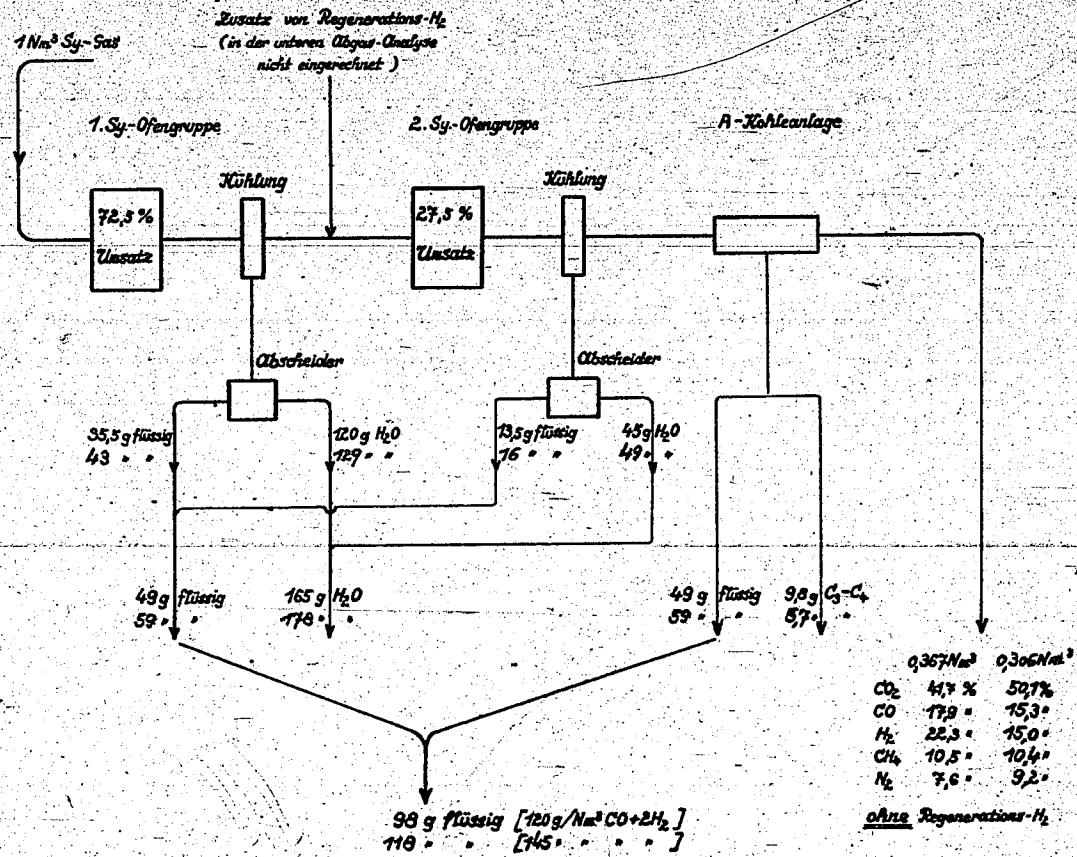
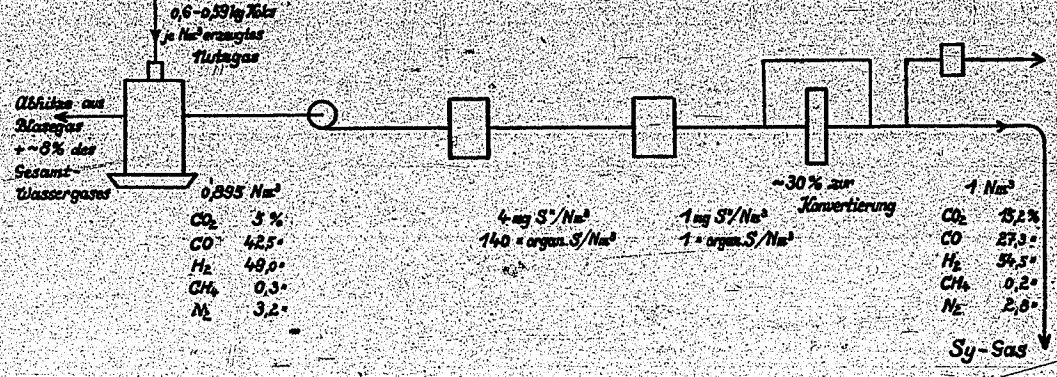
Leistungen der Anlage in Holten :

Benzinfabrik : ~ 30 000 Jato Primärprodukt drucklos  
45 000 Jato " " unter 5-10 at  
75 000 Jato Primärprodukt  
Kontaktfabrik : 6 Ofenfüllungen pro Tag  
= 60-70 m<sup>3</sup> Kontakt tägliche Produktion.

**Streng vertraulich!**

# Schema der Benzinfabrik Koltzen.

Wassergasfabrik Sebläsehaus S-grobreinigung S-feinreinigung Teilkonvertierung Komp.

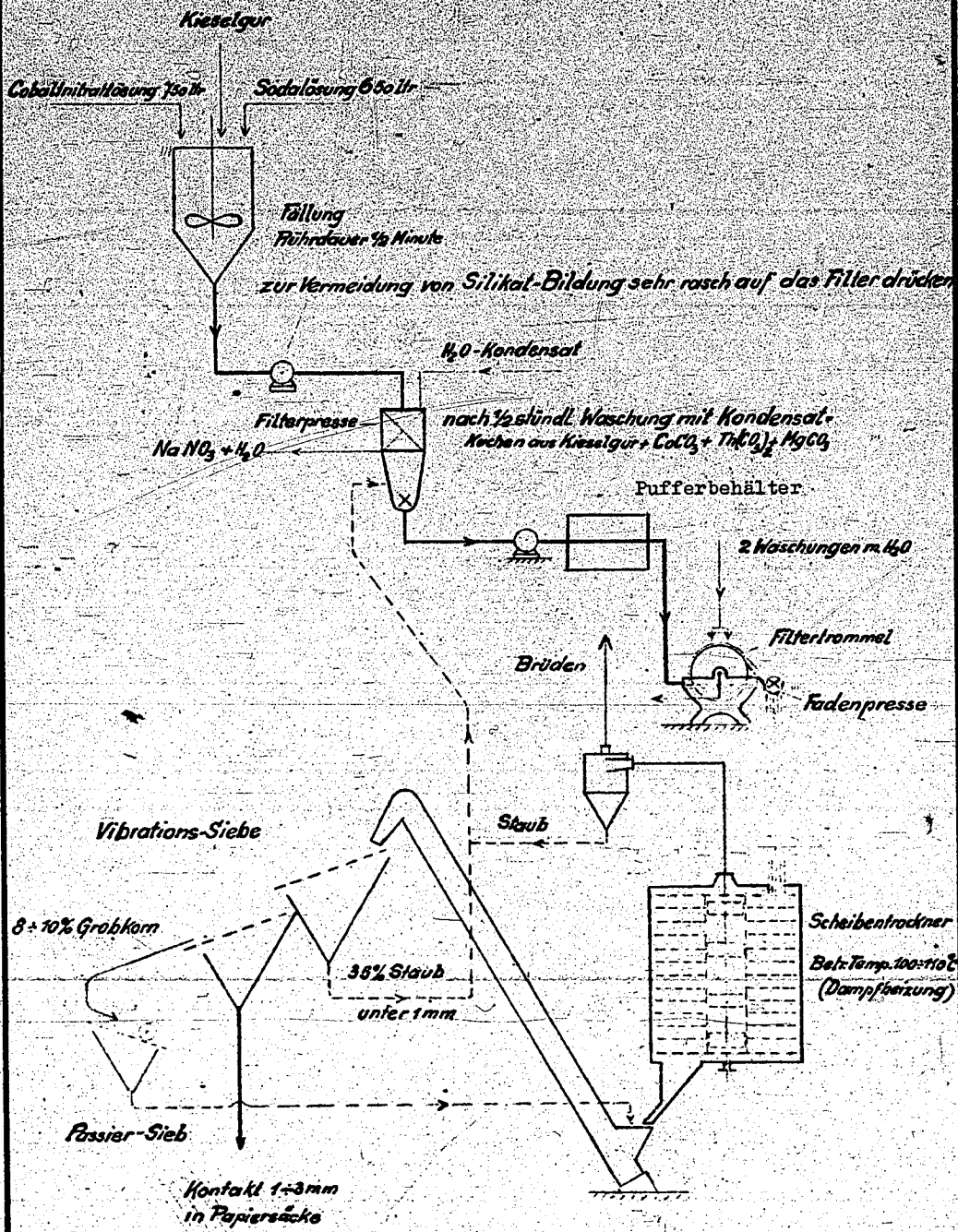


**Gesamtanlagen - capazität:**

~35000 Nm <sup>3</sup> Synthesegas drucklos	= 3,5 t/h flüssig	= 30 000 Tons Primärprodukt	+ 13 100 Nm <sup>3</sup> Restgas/h
~64200 " " " 5-70 abt	= 5,2 " " "	= 45 000 " " " "	+ 13 500 " " " "
~80000 " " " Sa	= 8,7 " " "	= 73 000 " " " "	+ 26 600 " " " "

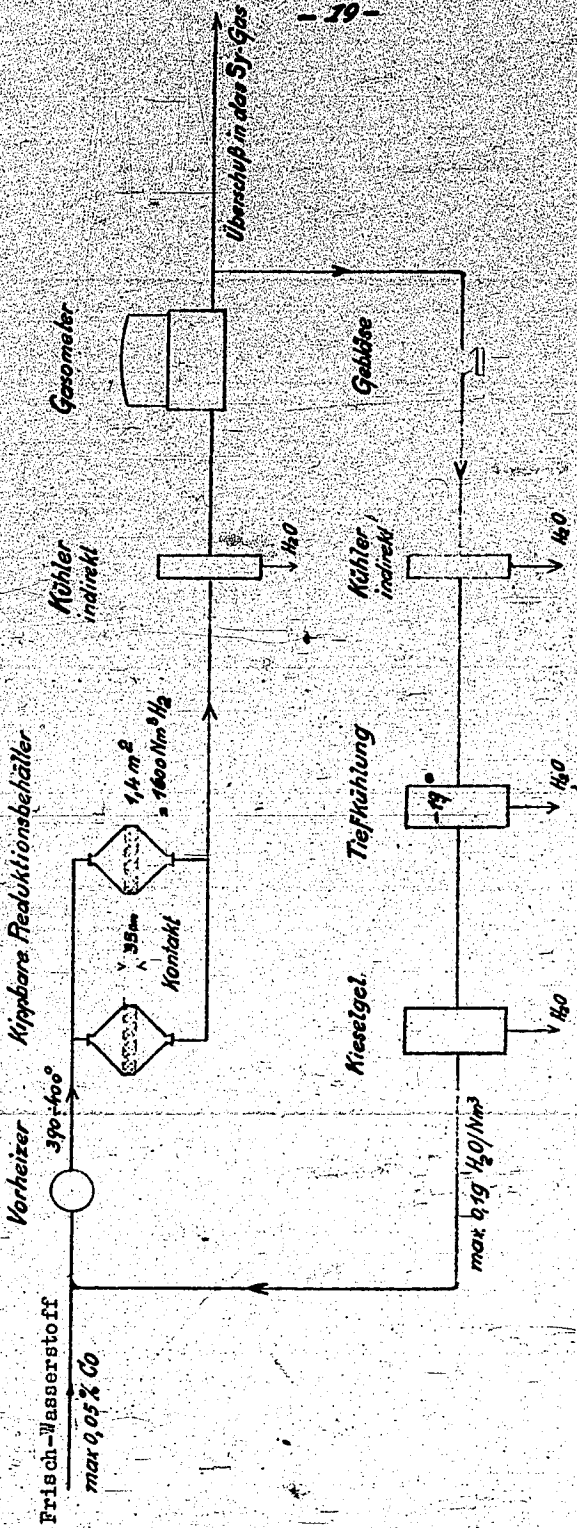
# Schema der Kontaktfabrik

04083



Kontaktreduktion.

$H_2$ -Überschuß >  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^2$  Kontaktquerschnitt.



Reduktion schnell in 35-40 Minuten, in dünner Schicht max 35 cm hoch, mit großem  $H_2$ -Überschuß zwecks Abführung der erhöhten Reaktionswärme, und um auch das restliche  $CO$  u  $CO_2$  (letztere vom  $CoO$ , stammend) nicht zur  $CH_4$ -Bildung an den Kontakt gelangen zu lassen. Wassertraktierung 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 g/Nm<sup>3</sup> CO + 2H<sub>2</sub>, wurde festgestellt, daß die Art des Co maßgebend ist; bei vorsichtiger Fällung ohne Träger und ohne Aktivator wurden Ausbeuten bis zu 110 g/Nm<sup>3</sup> Co + 2H<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> geben Mischkristalle. Zusatz von 2 - 15% Mg O gab keine wesentliche Änderung. Ausbeuten konnten auf 80 g je Nm<sup>3</sup> 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 O<sub>2</sub>, Mg O + Kaolin und reine Kieselgur als Träger wurden untersucht :

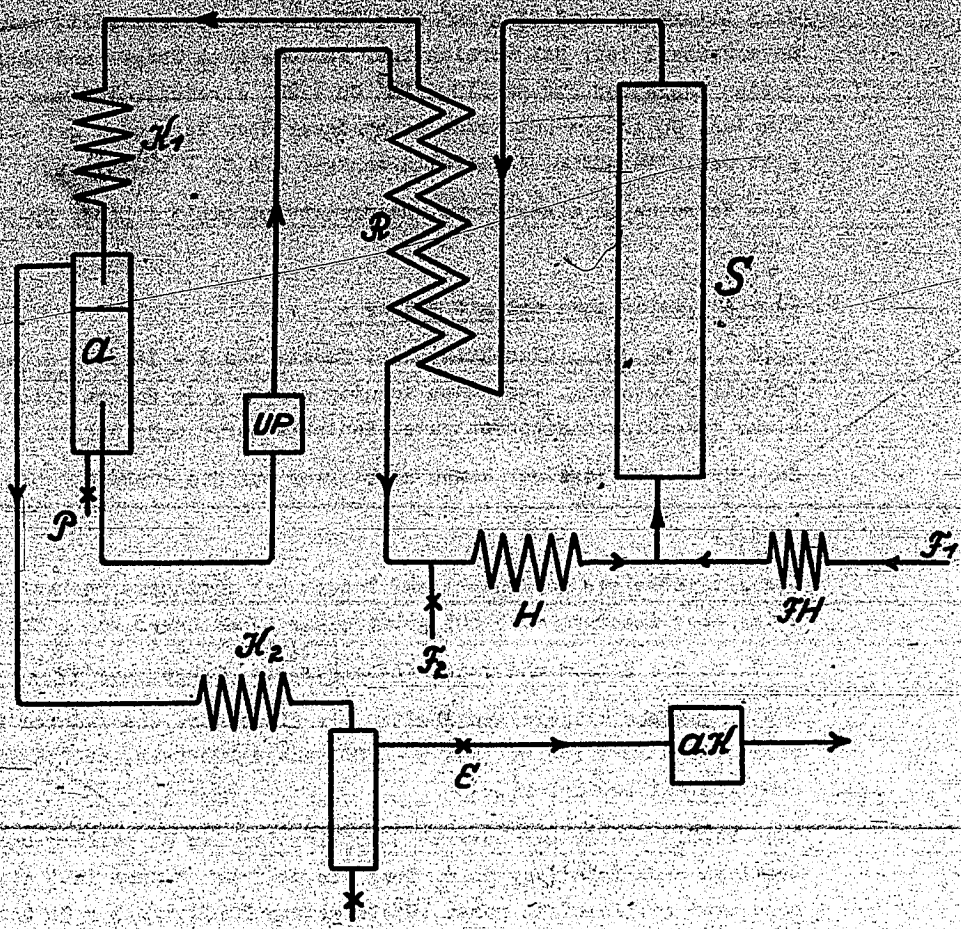
Kaolin gleiche Trägereigenschaften wie Kieselgur; die anderen Träger waren schlechter. Da Kieselgur bei 5 - 700° ausgeglüht war, wurden die Trägerversuche darauf beschränkt.

Co + Th O<sub>2</sub> ohne Träger bewirkt Stabilisation der Co-Fällung und drückt die Reaktion nach Paraffin. Th O<sub>2</sub> über die üblichen Mengen läßt die Reaktion noch mehr auf Paraffin gehen (Gasbelastung 1 Liter/h/1 g Co Metall).

Co + Th O<sub>2</sub> auf Kieselgur gab weniger Paraffin als Co und Th O<sub>2</sub> allein.

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

Bei höherer Belastung gehen die Paraffinanteile zurück.



Kreislaufverfahren: Winkler-Dustschmid.

## Das Ölkreislaufverfahren

(Dr. Duftschaid/Dr. Winkler)

### Arbeitsweise und Apparatur

Nachdem sich das Arbeiten mit stückigen, in Reaktionsofen fest angeordneten 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 Bohr 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 (K<sub>2</sub>) 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 (F<sub>2</sub>) 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 Sohmelskuchen 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 Zeraprongung 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 : H<sub>2</sub>-Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit wasserstoffreicheren Gasen durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird z.T. so geführt, daß in einem Ofendurchgang 50 % des im Frischgas enthaltenen CO + H<sub>2</sub> 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 m<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub> (0°, 760 mm)

- 74 g H<sub>2</sub>O
- 409 g CO<sub>2</sub>
- 28 g C<sub>1</sub> (C<sub>2</sub>)
- 25 g Gasöl (C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>)
- 61 g Benzin bis 200° siedend
- 52 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend
- 9 g Alkohole

Aus 2 m<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub> werden nach der 1. Stufe 1,25 m<sup>3</sup> Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung :

- 16 % CO<sub>2</sub>
- 3 % CH<sub>4</sub>
- 81 % CO + H<sub>2</sub>

Wenn mit einem Frischgas CO : H<sub>2</sub> = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H<sub>2</sub> 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 ungespült.

### Synthesetemperaturen

Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch die Temperatur von rund 400°, bei der merkliche Vergasungsverluste durch Ölkrackung 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 (Gasol + Benzol + Öl + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Ofenraum = Kontaktraum und Stunde erzielt.

### K.W.Sy-Versuche Leuna

(O.I.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 Kontaktszusammensetzung, -ausbeuten und -vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit dem Th O<sub>2</sub>- und Mg O-Kontakten der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukt/Nm<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub> 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/m<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub>. 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 Xylolextraktion bei 125°. Nach der Xylolextraktion scheint der Kontakt wieder schneller anzuspriegen 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 l.φ 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 Umsatzbilansen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m<sup>3</sup> 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 Raumgeschwindigkeit, d.h. also gleicher Kontaktraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeuten/m<sup>3</sup> CO + H<sub>2</sub> 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/m<sup>3</sup> 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 Raumgeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H<sub>2</sub> bezogen, muß sinken. Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutenzahl bei den in Frage kommenden Raumgeschwindigkeiten ein Optimum zustrebt, das wir bei unseren heutigen Kontaktraumgeschwindigkeiten bis 250 Nm<sup>3</sup> Gas/m<sup>3</sup> Kontaktraum bei den von uns angewandten 15mm-Kontaktrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Kontaktraum für eine bestimmte Benzinsynthese und damit die Anlagekosten der Synthesanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt aus Raumgeschwindigkeit 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 Wälsgas, 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 Wälsgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichseitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrigsiedenden Seite hin. Z.B. wurden bei einem Versuch mit Umwälsgas 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 % Äthylalkohol 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 CH<sub>4</sub>-Bildung ein, ohne daß vorher Ruß zu entstehen braucht. Bei Eisen ist CH<sub>4</sub>-Bildung fast immer mit Rußbildung verknüpft.

Bis zur beginnenden CH<sub>4</sub>-Bildung findet nur Reduktionsreaktion des CO statt, aber bei beginnender CH<sub>4</sub>-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 C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> + Äthylen, aber ohne CH<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> H<sub>6</sub>) pro Liter Kontaktraum pro Tag.

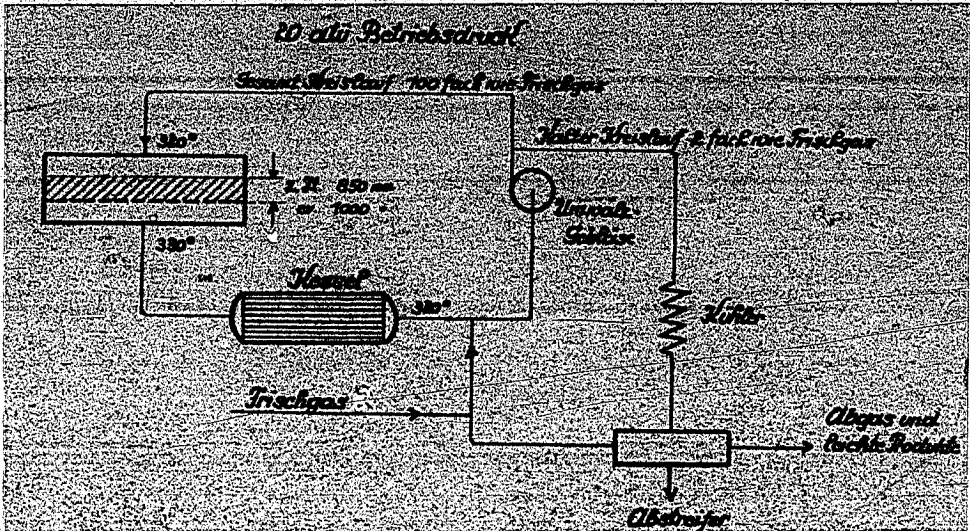
Als Katalysator ist jedes Eisen brauchbar, am besten aber Eisen aus Carbonyl-eisen. Das Eisenpulver wird mit etwas Alkali bei 850° mehrere Stunden erhitzt. Diese Kontakte waren in gekühlten Röhrenöfen mit 60 mm  $\phi$  nicht befriedigend. Deshalb wurde grundsätzlich dazu übergegangen, die Reaktionswärme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

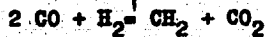
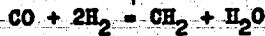
Das Wälzgasverfahren ist sehr unempfindlich gegen Temperaturschwankungen oder Bedienungsfehler. 10° Temperaturdifferenz sind erwünscht, es können aber auch 20° sein; 30° wären auch noch möglich, aber dann würden die kälteren Teile des Kontaktes schlecht arbeiten und die heißen bereits auf CH<sub>4</sub>.

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  $\frac{70}{80} - \frac{80}{90}$  % 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  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{1}{2} \text{CO}_2$  :



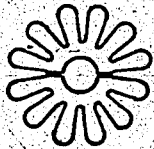
Umwälzgas arbeitet infolge der niederen Schicht höher, 0,5 kWh/kg Produkt (einschließlich  $\text{C}_3$   $\text{C}_4$  +  $\text{C}_2$   $\text{H}_4$  ohne Methan und Äthan).

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,  $\phi$  80 % für alle Produkte, etwa gleich in allen Produkten.

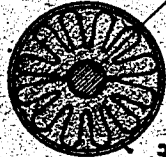
- |                                       |         |  |
|---------------------------------------|---------|--|
| Paraffin                              | 2 %     |  |
| Dieselsl                              | 13 %    |  |
| x) Gasolin (Benzin)                   | 45 %    | Getenzahl 53, Stockpunkt -24<br>Oktanzahl 80 (Research), 77 (Motor), raffiniert 84-88<br>(darin 1/2 % $\text{O}_2$ ) |
| Alkohole                              | 8-10 %  |  |
| $\text{C}_4$                          | 9 %     | 90 % Olefin  |
| $\text{C}_3$                          | 9 %     | 75 - 80 % Olefin   |
| $\text{C}_2 \text{H}_4$               | 12 %    | reines Äthylen   |
| $\text{CH}_4 + \text{C}_2 \text{H}_6$ | 20 - 30 | Teile zu obigen 100 %  |
- x) Benzin bis 200°, 45 % davon bis 100° siedend.

04095

2. halbe Rohre



Stange zum  
Aufpressen.



rot - Kontakt

3c



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

Aufteilung der Alkohole :

C <sub>3</sub> CHO	0,5 Teile
C <sub>3</sub> CO CH <sub>3</sub>	1,1 "
C <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	5,7 "
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	2,5 "
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	0,2 "
	<u>10,- Teile</u>

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

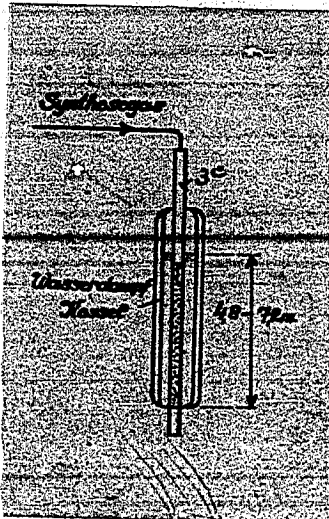
Bericht der Kellogg über Kontakt-  
und Synthese-Versuche  
(Mr. Keith)

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  $\frac{\text{cm}}{\text{Nm}^3}$  CO + 2H<sub>2</sub>  
 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 Dampfessel. 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  $\frac{\text{cm}}{\text{Nm}^3}$  CO+2H<sub>2</sub> bei 5 Liter Gas/g Ni und  
 70 " " " " " " " " " " " " " "

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 Hydrolyse 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 zugemischtem 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 Röhren von 16 mm  $\phi$  im Laboratorium Ausbeuten erreicht von 130 - 140 ccm/Nm<sup>3</sup> Idealgas.

Co Th O<sub>2</sub>-Kontakte :

Co	1 Gewichtsteil
Th O <sub>2</sub>	0,17 "
Kieselgur	1,9 "

Mit 1 Liter Sy-Gas/ 1 Liter Co 150-160 ccm/Nm<sup>3</sup> CO+ 2H<sub>2</sub>.

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/Nm<sup>3</sup>. Die Katalysatoren mit 50 % Kieselgur hatten dabei die flachsten Kurven.

33 % Co erzielten maximal  $145 \text{ cm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ . Es ergab keinen Unterschied, ob Kieselgur mit gefällt wurde oder nach der Fällung zugegeben worden ist.

Verschiedene Stahlrohrmaterialien ergaben keine Unterschiede in der Ausbeute. Jedoch hatten Glasrohre bei  $400^\circ \text{ F}$  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  $80 \text{ cm}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$ ; am besten dabei 45 % Mn bezogen auf Co (Metall), wobei Co + Mn 30 % des Gesamtkatalysators waren:  $150 - 160 \text{ cm}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$ .

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  $150 \text{ cm}$  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  $\text{CO}_2$  bei der Reduktion in den Wasserstoff, wodurch mit Wassergas statt mit reinem Wasserstoff reduziert wird. Der Kontakt wurde schlechter.

#### Co + $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen auf Co gaben  $115 \text{ cm}^3 \text{ CO} + 2\text{H}_2$  und kein Paraffin. Das Siedende der ganzen Produkte war  $200^\circ$ . Dieser Kontakt ist sehr empfindlich gegen Veränderungen der Al-Menge. Optimal wurden 2-4 % gefunden. Bei 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiel die Ausbeute bereits auf  $60 \text{ cm}^3$ . 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.

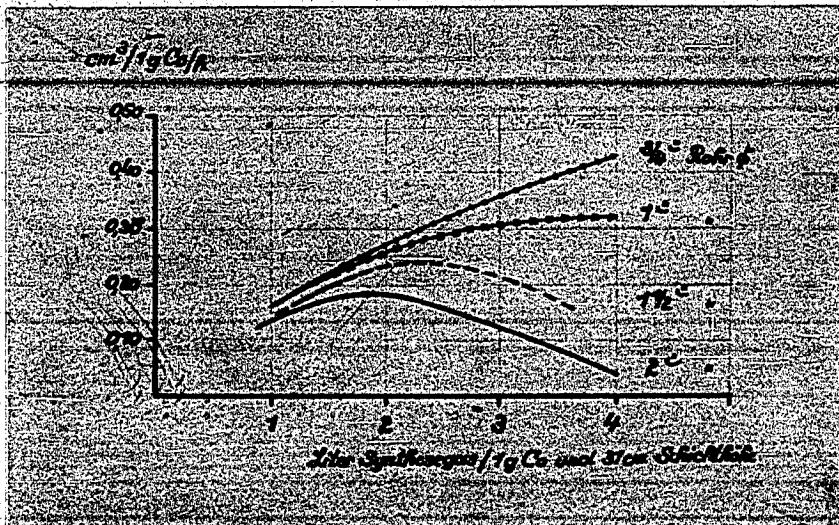
Bemerkungen :

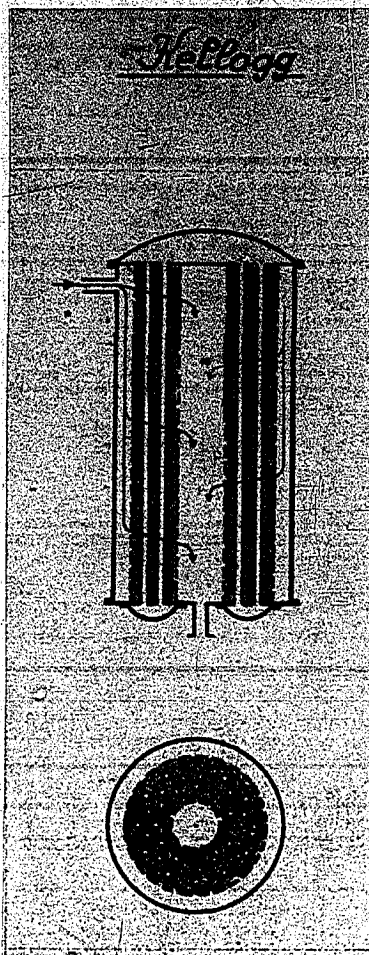
Sämtliche Versuche sind in Laboratorium ausgeführt; alle Versuche drucklos. Grundsätzlich in 16 mm-Rohren (stehend) mit 4 g Co - rund 40 ccm Kontakt. Schütthöhe etwa 30 cm. Keine Dauerversuche. Längste Versuchsdauer 1 Woche.

Sämtliche Kontaktfüllungen 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.





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 :

Raugeschwindigkeit 4 Liter stündlich/g Co, Ausbeute 100 ccm/Nm<sup>3</sup> CO+2H<sub>2</sub> 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 Schamottestecken 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 Verbindungskammer 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 ( $\text{CH}_4$  -  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) 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 Sauerstoffansatz 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/ $\text{Nm}^3$  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 Zwischenschneureinigung des Rußes notwendig, um den Kontakt der CO-Konvertierung vor dem Ruß zu schützen.

1  $\text{Nm}^3$  Hy-Gas + 0,1 - 0,15  $\text{Nm}^3$  Sauerstoff + 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 WE Heizgas ergaben 3,3 - 3,5  $\text{m}^3$  Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war 700 - 1000  $\text{Nm}^3$  Wassergas/ $\text{m}^2$  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/m<sup>3</sup> erzeugtes Synthesegas.

Die Cowper-Versuche 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 Heißperiode 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.

CH<sub>4</sub>-Krackversuche und verfügbare CH<sub>4</sub>-Mengen in USA

(Mr. Keith - Kellogg)

CH<sub>4</sub> + O über Ni- und Th O<sub>2</sub>-Kontakten in kleinen Röhren ergaben :

Temp. 900°	CH <sub>4</sub>	1,8 %	CO	0,7 %	H <sub>2</sub> : 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 <sub>4</sub>	1,2 - 1,4 %	CO	16 %	H <sub>2</sub> 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 Kohlenäuregehalt auf 4 % zurück.

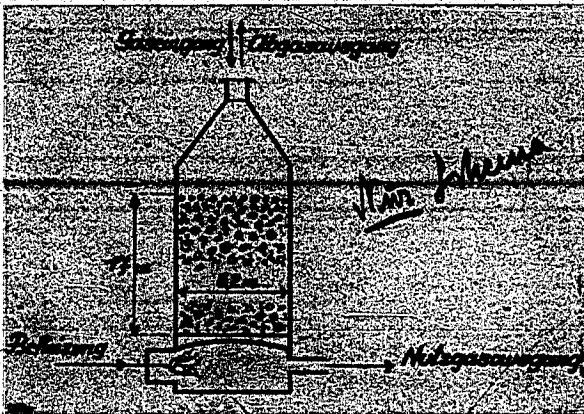
Kellogg hat eine Erhebung gemacht, wieviel CH<sub>4</sub> in USA zur Verfügung steht : mindestens 5 000 000 000 Kubikfuß CH<sub>4</sub> täglich = rund 6 000 000 m<sup>3</sup> stündlich stehen z.Zt. in Amerika zur Verfügung für neue wirtschaftliche Verwendung.

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<sub>4</sub>-Krackung  
(Dr.Langens v.d.Valk -Shell)

Seit 1929/30 wird Naturgas in Californien in periodisch beheizten Einzelcowpern zu H<sub>2</sub> und Ruß gekrackt; Krackung erfolgt von Erdgas auf etwa Koksogas-zusammensetzung, dann Zerlegung des gekrackten Gases mittels Lindeapparaten für die NH<sub>3</sub>-Erzeugung; Naturgas mit 12 atü von Feld mit 1,2 atü an den Regeneratoren; 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.	<u>307 000 #</u>

Querschnitt 30 m<sup>2</sup>, 2 in Betrieb,  
1 in Reserve.



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

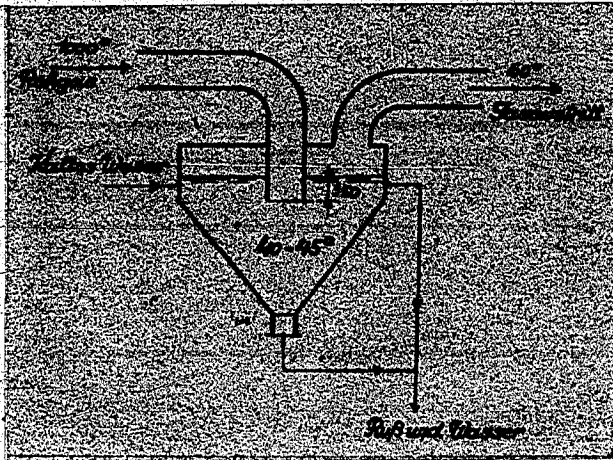
8. November 1937 :

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

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 <sup>3</sup> /Min. Abgas (CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> )
		→	380 " " Luft
Spülen :	2,0 "	→	50 kg/ " Dampf
Gaserzeugung:	11,5 "	→	68 m <sup>3</sup> / " Naturgas
Spülen :	0,5 "	→	50 kg/ " Dampf
Ausbrennen:	0,5 "	→	300 m <sup>3</sup> / " Luft

04105



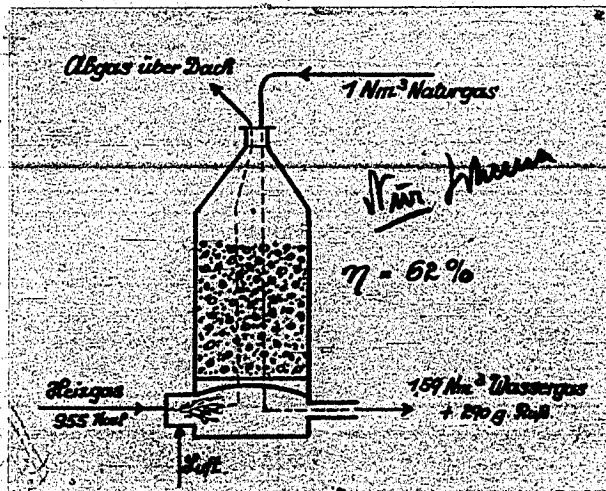
Der bei dem Prozeß gebildete Ruß wird durch eine äußerst einfache Wassertauchung zu über 99 % abgetrennt, schwimmt oben auf und wird von der Oberfläche abgezogen. Danach 2 Kühltürme, in denen die Temperatur auf 45° bzw. 12-20° gesenkt wird. Der Rest des Rußes wird mit Cottrell abgetrennt.

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-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.

22. Nov. 58 J. Abel