

THE TEXAS COMPANY

TEXACO PETROLEUM PRODUCTS



BEACON LABORATORY
C. E. CUMMINGS, SUPERINTENDENT
R. K. FIETSAM, ASST. SUPERINTENDENT
W. A. McMILLAN, ASST. DIRECTOR OF RESEARCH
B. HEGEMAN, ASST. DIRECTOR TECHNICAL SERVICE

BEACON, N. Y.

October 1, 1947

Mr. L. L. Newman, Chief
Foreign Synthetic Liquid Fuels Div.
U. S. Dept. of the Interior
Washington 25, D.C.

Dear Sir:

I am enclosing the original German text of a report written by Dr. Hans Schmalfeldt on his process for making synthesis gas from methane, together with a letter dated December 18, 1946, which he wrote to Dr. Faragher regarding the same work. This report by Dr. Schmalfeldt has been translated and will be reproduced as FIAT final report 1305, entitled "The Schmalfeldt Process For Making Synthesis Gas From Methane". I understand that you will include these German documents on TOM Reel 238 and then forward them to OTS via Lt. Col. Robinson.

Very truly yours,

H. V. ATWELL

HVA-VAB

HANS SCHMALFELDT
CASTROP - RAUXEL 5
LANGESTR. 58

d. 18. 12. 46.

Sehr geehrter Mr. Faragher !

Entschuldigen Sie bitte, wenn ich diese Zeilen in deutscher Sprache abfesse. Es ist naemlich sonst zu befuerchten, dass mein sehr mangelhaftes Englisch Missverstaendnisse herbeifuehren koennte, waehrend Ihr ausgezeichnetes Deutsch die Gewaehr gibt, von Ihnen auch richtig verstanden zu werden.

Ich knuepfe an die Unterredung in RAUXEL an, anlaesslich welcher Sie sich fuer Gaserzeugungsfragen interessiert zeigten, wobei es sich allerdings nur um die Erzeugung von Synthese- oder anderen Gasen aus braunkohlensaehnlichen festen Brennstoffen handelte. Nun erlaube ich mir, Ihre Aufmerksamkeit auf eine andere Art der Synthesegaserzeugung zu lenken, naemlich auf die aus Erdgasen. Ich hoerte von verschiedenen Seiten, dass man in den U.S.A. plant, eine Fischer-Tropsch-Synthese auf Basis Erdgase, also Methangas, zu errichten. Nun habe ich mich schon viel mit aehnlichen Planungen befasst und auch bereits vorgeschlagen, die Fischer-Synthese auf Basis Erdgas durchzufuehren, weil die Produktion dann am billigsten werden muss. Fuer die Erzeugung des Synthesegases wollte ich dabei ein von mir ausgearbeitetes Verfahren benutzen, das Methangas unter Druck bei Zugabe von Sauerstoff in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt und zwar sogleich in dem fuer die Synthese geeigneten Verhaeltnis. Die ganze Fischer-Tropsch-Anlage wuerde also folgendermassen aussehen: Entnahme des Erdgases aus den Bohrungen unter einem Druck von z. Beispiel 15' atue, Spaltung unter diesem Druck mit Sauerstoff und Wasserdampf, ev. Auswaschung zur Entfernung einiger Verunreinigungen mit Wasser, Schwefelreinigung und Synthese mit Kondensation; alles sozusagen unter dem Druck des Bohrloches, sodass keine Kompressionsarbeit zu leisten ist.

Die Spaltung des Gases unter Druck mit Sauerstoff und Wasserdampf habe ich bereits ausprobiert, auch eine Anlage dafuer gebaut, die bereits mehrere Monate gelaufen hat, aber noch einige kleine Maengel zeigte, die sich leicht beheben lassen. In letzter Zeit habe ich mich viel mit diesen Dingen beschaeftigt und bin dabei zu einigen wichtigen Verbesserungen der Arbeitsweise gelangt.

Ich wuerde es fuer empfehlenswert halten, die von mir entwickelte Arbeitsweise mit in die Ueberlegungen und Pruefungen einzubeziehen, die anlaesslich der in Amerika projektierten Fischer-Tropsch-Anlage angestellt werden und wuerde mich selber, soweit es angaengig und noetig ist, zur Verfuegung stellen, wobei ich ~~in erster Linie an eine Beratung denke, die sich mit meiner jetzigen Taetigkeit einigermassen in Einklang bringen laesst.~~

Ich habe mich ueber die von mir entwickelten Gaserzeugungsverfahren aus festen Brennstoffen bereits einmal in Hoechst, im Gebaeude der FIAT mit Mr. J.D. D o h e r t y , INDUSTRIAL BRANCH 6800 unterhalten und zwar am 12. VII. d. Jahres. ~~Eine weitere Unterhaltung ueber denselben Gegenstand mit anderen amerikanischen~~

Herren kam durch eine unglueckliche Verkettung von Zufaellen und Missverstaend-
nissen nicht zustande. Vielleicht waere es moeglich, Mr. D o h e r t y ,
der wohl die Gaserzeugungsanlagen bearbeitete und jetzt wahrscheinlich nach
den U.S.A. zurueckgekehrt ist, noch einmal einzuschalten bzw. zu interes-
sieren. Aber andererseits ueberlasse ich es natuerlich ganz Ihrem Ermessen,
wie Sie meine Anregung verwenden wollen.

Indem ich Ihnen nochmals fuer Ihren Besuch und die Muehe danke, die Sie unter
Umstaenden mit dieser Angelegenheit haben werden, verbleibe ich

mit vorzueglicher Hochachtung

gez. Hans Schmalfeldt

Das Verfahren zur Spaltung von methanhaltigen Gasen mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck.

I. Beginn der Entwicklung.

Schon während des Baues des Stickstoffwerkes wurde die Gewerkschaft Victor in den bekannten Bronn-Concordia-Prozeß verwickelt. Der Chemiker Bronn zusammen mit der Bergwerksgesellschaft Concordia griffen das von der L'Air Liquide der Gewerkschaft Victor lizenzierte Gas-trennverfahren an, indem sie behaupteten, für die Zerlegung von Koks-ofengas mittels Druck und Kälte das alleinige Ausübungsrecht zu be-sitzen. Der Prozeß wurde in der ersten Instanz von der Gewerkschaft Victor verloren und ging in die zweite Instanz. Es bestand nun die Gefahr, daß der Betrieb von den Prozeßgegnern vollständig stillge-legt werden könnte. Aus diesem Grunde wurde nach einer Möglichkeit gesucht, Wasserstoff auf andere Weise aus den Koks-ofengasen zu erzeu-gen wie mittels Druck und Kälte. Die angestellten Überlegungen führ-ten auf die Aufgabe, die Kohlenwasserstoffe im Koks-ofengas in Wasser-stoff und Kohlenoxyd zu zersetzen und dann u.U. auch das Kohlenoxyd noch zu konvertieren in Wasserstoff und Kohlensäure. Weiterhin er-schien es zweckmäßig, die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe unter dem Druck der Koksgaskompressoren, also unter einem Druck von ca. 25 atü-zu versuchen, weil sich diese Arbeitsweise am besten in den Fabrika-tionsgang einpassen ließ und hierdurch auch Kompressionskosten ge-sparrt werden würden. Da die Einbringung der Reaktionswärme rein rege-nerativ unter Druck wegen der sonst zu großen Steinmassen nicht durchführbar war, so wurde der Entschluß gefaßt, eine Kombination zu versuchen, also teils regenerativ und teils mit Sauerstoffzugabe zu arbeiten. Diese Kombination war auch deshalb interessant, weil ja ohne Wärmeaustausch zwischen ankommenden und abgehenden Gasen der Sauerstoffbedarf ein zu großer geworden wäre. Andererseits verbot sich wegen der hohen Temperaturen ein rekuperativer Wärmeaustausch. Schließlich wurde auch der Entschluß gefaßt, ohne Kontakte zu arbe-iten, also eine rein thermische Arbeitsweise zu entwickeln, weil im Gange des ausgeübten Claude-Verfahrens das Koks-ofengas ungereinigt, also nicht entschwefelt, komprimiert und in die Waschapparatur gege-ben wurde. Es sollte also die u.U. auszuführende Druckspaltung des Methans wahrscheinlich eingeschaltet werden zwischen Kompressoren und Waschapparatur.

II. Erste Versuchsapparatur.

Aus den obigen Erfordernissen und Überlegungen heraus wurde schon in den Jahren 1930 und 1931 eine Versuchsapparatur entsprechend Blatt I projektiert, ausgebaut und allmählich ergänzt. Die ursprüngliche Apparatur bestand aus einem druckfesten Kessel a von 1300 mm \varnothing und ca. 12 $\frac{1}{2}$ m Länge. Dieser Kessel erhielt eine Ausmauerung aus feuerfesten Steinen von insgesamt 450 mm Stärke, bestehend aus einer Sterchamol-Isolierschicht am Außenmantel und zwei feuerfesten Schichten aus Schamotte und Mullital. Der lichte Durchmesser des verbleibenden Schachtes betrug 400 mm. Das obere und untere Drittel des Hohlraumes waren ausgefüllt mit 2 Schüttungen b_1 und b_2 von Mullitalsteinbrocken in der Größe von 40 - 60 mm. Dabei lagen beide Steinschüttungen auf feuerfesten Rosten c_1 und c_2 auf. Etwa in der Mitte des verbleibenden freien Drittels befand sich die Einleitung für die sauerstoffhaltigen Gase. Zwei kleine Ringkanäle d im Mauerwerk waren mit der Zuleitung e der sauerstoffhaltigen Gase verbunden und durch einzelne Löcher f traten die sauerstoffhaltigen Gase in den Reaktionsraum ein. Die Apparatur wurde so angefahren, daß der Konverter mit Hilfsbrennern hochgeheizt wurde, und zwar bis zur Rotglut im mittleren Teil, sodaß die Zündung der Gase beim Zusammentreffen von Koksgas und Sauerstoff erfolgen konnte. Die konstruktive Durchführung der Vorheizung vor Beginn des Betriebes war nicht gerade sehr glücklich gelöst. Kurz unterhalb der Sauerstoffeinführung waren nämlich an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen g Durchbrechungen im Mauerwerk angeordnet in der Größe von 200 mm und in diese Durchbrechungen wurde, wenn die Apparatur angeheizt werden sollte, von jeder Seite ein Gasbrenner eingeführt. Die Rauchgase wurden an den beiden Enden der Apparatur mit einem kleinen Hilfsventilator, der nur während der Anheizperiode in Betrieb war, abgesaugt und ins Freie gedrückt. Sowie der mittlere Teil der Apparatur rotglühend war, wurden die Hilfsbrenner herausgezogen und, um die Wandungen an dieser Stelle vor den hohen Temperaturen zu schützen, jeweils 2 Steinstopfen h von außen eingeführt und danach die Deckel zugeschraubt.

Als es sich herausstellte, daß der Wärmeaustausch nicht ganz befriedigte, wurden an das Ende der Apparatur, in der Art wie das Blatt I es andeutet, noch 2 druckfeste Kessel k_1 und k_2 von je 700 mm \varnothing hinzugefügt, die schwächer ausgemauert wurden und ebenfalls einen lichten Durchmesser von 400 mm erhielten. Eingesetzte Lochsteine von knapp 400 mm \varnothing vermittelten dann den Wärmeaustausch. An den Enden der Apparatur, also bei l_1 und l_2 wurden die Gase zu den Steuerventilen

geführt. An jedem Ende saß je ein Ventil m_1 und n_1 bzw. m_2 und n_2 für die eintretenden und austretenden Gase. Diese Ventile wurden, da eine automatische Umschaltvorrichtung sich in der Kürze der Zeit nicht beschaffen ließ, von Hand gesteuert durch 2 Leute, die in Intervallen von 5 Minuten, abgemessen durch eine Sanduhr, die Umschaltung betätigten.

In die Eintrittsleitung o für die umzusetzenden Gase wurden ca. 525 - 550 cbm/Std. Koksöfengas eingegeben, zusammen mit einer solchen Dampfmenge, die etwa dem dreifachen Dampfbedarf bei vollständiger Umsetzung des Methans entsprach. Die Mengen wurden mit Gas- und Dampfmeßern dauernd kontrolliert und mit genügender Genauigkeit konstant gehalten. Die Austrittsleitung p aus der Apparatur führte das umgesetzte Koksöfengas zusammen mit dem überschüssigen Wasserdampf durch einen Wärmeaustauscher zwecks Anwärmung des eintretenden Gases auf ca. 250 - 300° C. Die Austrittstemperatur aus der Spaltapparatur lag zwischen 300 und 350° C, während die Eintrittstemperatur des Gas-Dampf-Gemisches größenordnungsmäßig etwa 200 - 250° C betrug. Da auf dem Werk Dampf von 25 atü Spannung nicht zur Verfügung stand, so wurde für die Versuche ein kleiner Behelfskessel für diesen Druck aufgestellt. Das Luft-Sauerstoff-Gemisch wurde zweitweilig durch einen kleinen Überhitzer auf ca. 300° C vorgewärmt.

Nach einer Reihe von Versuchen mit der eigentlichen Spaltapparatur wurde versuchsmäßig ein Schritt weitergegangen und hinter die Spalteinrichtung eine Apparatur zum Konvertieren des Kohlenoxyds geschaltet, um auf diese Weise in einem Zuge ein fertiges Synthesegas für die Ammoniaksynthese zu erzielen. Es stellte sich heraus, daß die Austrittstemperatur aus der Spaltung etwas zu tief lag, um den Kohlenoxydkontakt zum Anspringen zu bekommen. Aus diesem Grunde wurde behelfsmäßig eine kleine Zwischenüberhitzung eingeschaltet, die das Gas um etwa 50 - 60° C auf knapp 400° C wieder anwärmte, sodaß die Konvertierung arbeiten konnte. Die Zwischenüberhitzung wurde erreicht durch ~~Beheizung eines kurzen V2A-Rohres. Man war sich darüber klar, daß~~ praktisch durch entsprechende Auslegung oder evtl. Anzapfung der kälteren Apparateenden und Abziehung eines wärmeren Teilstromes die Temperatur ohne Zwischenüberhitzung so hätte eingestellt werden können, daß sie den Anforderungen der nachfolgenden Konvertierung entsprechen würde.

III. Betriebsergebnisse.

Es sind leider die sehr eingehenden Unterlagen über die Versuchsanlage durch Kriegseinwirkung in allen vorhanden gewesenen Exemplaren

zerstört worden oder abhanden gekommen. Daher muß das Notwendigste aus dem Gedächtnis rekonstruiert werden, was sich aber mit genügender Genauigkeit ermöglichen läßt. Es wurden aufgegeben, wie schon erwähnt 525 - 550 obm Koks ofeng as stündlich mit der dreifachen Wasserdampfmenge, also mit stündlich rd. 700 kg Wasserdampf. Im Konverter herrschte ein Druck von 23 - 24 atü, die Austrittstemperatur lag zwischen 300 - 350° C. Eingeleitet wurde als sauerstoffhaltiges Gas eine Mischung von Luft und Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt in der für die Umsetzung benutzten Luft betrug im Anfang etwa 31 % und erhöhte sich langsam bis 33 %, weil der Konverter an den Durchdringungen durch die Anheizstützen schlecht konstruiert war und in steigendem Maße Wärmeverluste und schließlich Glühstellen auftraten. Bei einem für die Versuche benutzten vorgewärmten Koksgas von etwa folgender Zusammensetzung

57 % H₂
26 % CH₄
4 % C_nH_m, meistens C₂H₄ und C₂H₆
6 % CO
7 % Stickstoff

und Luft mit 31 % Sauerstoff wurde erreicht, daß ein Synthesegasgemisch von ca. 1100 - 1200 m³/Std. hergestellt wurde, in welchem Wasserstoff und Stickstoff sich wie 3 : 1 verhielten. Dabei war der Methangehalt im fertigen Gas in der Größenordnung von 0,5 - 1 % und der Kohlenoxydgehalt in der Größenordnung von 0,5 %.

Es muß erwähnt werden, daß die Konvertierung bei der letzten Fahrperiode, in welcher das erzeugte Synthesegas versuchsweise mit in den Synthesebetrieb gegeben wurde, doppelt geschah, also nach der ersten Konvertierung wurde die gebildete Kohlensäure ausgewaschen und dann nach einer Zwischenüberhitzung noch einmal konvertiert. Diese letztere Maßnahme wurde getroffen, um zu beweisen, daß man tatsächlich durch Spaltung der Kohlenwasserstoffe und Konvertierung des Kohlenoxyds soweit kommen könnte, daß das erzeugte Gas direkt für die Synthese brauchbar würde. Für die praktische Durchführung hätte man anstelle der zweiten Konvertierung eine Kohlenoxydwäsche vorgesehen, aber während des Versuches war es einfacher, das Gas noch einmal zu konvertieren.

Die Temperaturen in dem hoch erhitzten Teil wurden gemessen mit Platin-Platin-Rhodium-Thermoelementen. Es waren an einer großen Zahl von Stellen Thermoelemente angebracht worden. Auch die Manteltemperaturen

des drucktragenden Konverters wurden kontrolliert, und zwar mittels Eisenkonstantan-Elementen. Es machte eine erhebliche Mühe, die Thermoelemente während des Betriebes instandzuhalten. Da von vornherein Schwierigkeiten erwartet wurden, so waren die Einrichtungen so getroffen, daß die Thermometer an den heißen Stellen leicht ausgewechselt werden konnten. Die Thermomessungen ergaben Temperaturen an den heißesten Stellen, die meistens um 1400°C lagen und teilweise bis 1450°C anstiegen.

Bemerkenswert war, daß in der Anlage kein Ruß auftrat. Während bei der rein regenerativen Spaltung ohne Druck damit gerechnet werden kann, daß je cbm Spaltgas größenordnungsmäßig 4 - 8 g Ruß entstehen, konnte an der Druckapparatur eine Rußbildung nicht beobachtet werden. Da die austretenden Gase ungefähr 8 Tage lang hinter der Spaltapparatur bezüglich des Kohlenoxyds konvertiert wurden, so mußte ja eine evtl. Rußbildung sich zum mindesten im Kontakt der Kohlenoxydkonvertierung nachweisen lassen. Dieser Kontakt lag sehr dicht und war sehr kleinstückig und scharfklächtig, sodaß jede Rußbildung beim Untersuchen der Kontaktmasse nach Beendigung der Versuche sich hätte nachweisen lassen müssen. Die Untersuchung des Kontaktes ergab aber keinen Ruß.

IV. Apparative Erfahrungen mit der eigentlichen Spaltapparatur.

Bei Auslegung der Apparatur war man sich darüber im klaren gewesen, daß die Konstruktion und Auswahl der feuerfesten Auskleidung eine besondere Sorgfalt erfahren müßte. Aus diesem Grunde wurde eine Zusammenarbeit mit der Firma Didier eingeleitet. Da auch Didier keine Erfahrungen mit ähnlichen Apparaturen besaß, so wurde von dieser Firma leider eine zu schwache Ausmauerung für die heißesten Teile empfohlen. Dazu kam noch, daß an denjenigen Stellen, an welchen die Anheizbrenner angebracht waren, das Mauerwerk durch die Durchbrechungen viel zu stark geschwächt worden war. Auch die Einführung der Stopfen nach dem Anheizen gewährte keine richtige Isolierung für den Flanschenhals. Auf diese Weise kam es, daß schon sehr bald die Sterchamolschichten in der Nähe der Durchbrechungen den Temperaturen nicht mehr standhielten, schmolzen und sich dann Glühstellen an oder in der Nähe der Durchbrechungen bildeten. Solange die Glühstellen nicht größer waren als handflächengroß, wurden sie mit Wasser berieselt und die Apparatur nach dem letzten Dauerversuch dann abgestellt, als die Wärmeverluste zu groß wurden.

Die Erfahrungen mit der Versuchsanlage hatten gezeigt, daß ein Konverter bei den gefahrenen Betriebstemperaturen stärker ausgemauert werden

mußte, daß aber vor allem die Sterohamolschicht keine zu hohen Temperaturen erhalten durfte und daß schließlich die Einrichtungen für die Anheizung des Konverters einer Abänderung bedurften. Vor allen Dingen mußte unbedingt vermieden werden, daß in den heißen Zonen so große Durchbrechungen im Mauerwerk vorgesehen wurden.

V. Wiederaufnahme des Verfahrens.

Nachdem die Versuchsanlage grundsätzlich befriedigende Ergebnisse gezeigt hatte und man sich auch über die bei der apparativen Durchbildung des Mauerwerks gemachten Fehler klar geworden war, wurde die Versuchsanlage abgebrochen und die Einzelteile, vor allem die druckfesten Behälter anderweitig verwertet. Die Arbeiten wurden vor allem deshalb nicht weitergeführt, weil der Bronn-Concordia-Prozeß schließlich in der 2. und 3. Instanz gewonnen wurde, also die Gefahr einer Stilllegung der Koksgaszerlegung abgewendet worden war. Die Beschäftigung mit dem Problem, methanhaltige Gase unter Druck umzusetzen, wurde im Jahre 1938 wieder aufgegriffen, als es sich darum handelte, die Restgase der Fischer-Tropsch-Anlage besser auszunutzen. Es wurde damals in einer Notiz vom 25.4.1938 der Vorschlag gemacht, rd. 4500 cbm Restgas stündlich mit etwa 25 - 30 % Kohlenwasserstoffen, wobei auch die schweren Kohlenwasserstoffe in Methan umgerechnet worden sind, mit Sauerstoff und Wasserdampf umzusetzen, hieraus ungefähr 6000 cbm/Std. neues Synthesegas zu erzeugen und dieses neue Synthesegas dann in 5 - 6 Fischer-Drucköfen nochmals umzusetzen. In der damaligen Zeit kam gerade die Fischer-Mitteldruck-Synthese auf und wurde überall gut beurteilt. Es lag daher auch für die Gewerkschaft Victor nahe, in kleinerem Maßstabe zwecks weiterer Verbesserung des Betriebes einen Versuch mit dieser Abwandlung des Fischer-Tropsch-Verfahrens durchzuführen.

VI. Konstruktion einer Betriebsanlage.

Die Betriebsanlage wurde geplant in der Anordnung von zwei miteinander verbundenen Konvertern. Da die Konverter wieder senkrecht stehen sollten, so mußte bei den großen Dimensionen auf die Ausdehnung des Mauerwerks Rücksicht genommen werden. Um eine Auskragung der Kuppel, wie bei den großen Regeneratoren für die drucklose Erhitzung großer Gas-mengen, zu vermeiden und dennoch eine feste Auflage des oberen Kuppel-mauerwerks bei gleichzeitiger Ausdehnungsmöglichkeit des Mantelmauerwerks zu gewährleisten, wurde eine neue Ausbildung der Kuppelaufgabe durchgeführt. (siehe Blatt II). Die Kuppel wurde nämlich aufgesetzt auf

einen schweren Gußring a, der durch Hochziehen des inneren Mauerwerks vor den höchsten Temperaturen geschützt wurde. Dabei war es nicht zu vermeiden, daß der lichte Raum an dieser Stelle etwas eingezogen wurde. Auf diese Weise konnte man jedenfalls die Kuppel gut verankern und konnte trotzdem die glatte zylindrische Form des drucktragenden Außenmantels beibehalten. Die Einführung des Sauerstoffs wurde oben in die beiden Kuppeln vorgenommen und zwar durch in jedem Konverter befindliche 6 Einleitungsdüsen.

Durch die Sauerstoffeinleitung in die Kuppeln der Konverter wurde diese immer am heißesten. An diesen heißesten Stellen mußte auch die Verbindung zwischen den beiden Convertern angebracht werden, was aber keine Schwierigkeiten bereitete. Die Ausmauerung selbst wurde mit ca. 750 mm erheblich stärker genommen als bei der Versuchsanlage und in der Kuppel, dort wo der Sauerstoff zuströmte, waren die feuerfesteren Wandungen noch etwas stärker ausgebildet worden. Als Besatz wurden normale sechseckige Schiffer-Strack-Steine gewählt, und zwar die oberen 5 Lagen Einlochsteine und die unteren Lagen Mehrlochsteine. Als Auflage für den Besatz wurde ein gußeiserner Rost vorgesehen.

Es war gleichzeitig die Aufgabe gestellt worden, aus dem Restgas der Fischer-Tropsch-Synthese einen Teil der Kohlensäure auszuwaschen. Da hierfür kein Wascher von genügender Größe zur Verfügung stand, wohl aber zwei kleinere Wascher, die zusammen genügen konnten, so wurde der Gasstrom parallel durch die beiden vorhandenen Kohlensäurewascher geleitet.

Zwecks ökonomischer Dampfausnutzung wurde auch eine Be- und Entfeuchtungsanlage vorgesehen. Auf diese Weise war der gesamte Gasstrom folgender (siehe Blatt III, Fig. 1): Komprimierung des Restgases durch einen Kompressor A von 5000 cbm Stundenleistung auf einen Druck von 9 - 10 atü, Auswaschung der Kohlensäure in 2 parallel geschalteten Kohlensäurewaschtürmen B_1 und B_2 von 2200 mm l.Ø, sodann Befeuchtung mit umgewälztem Heißwasser, danach Zuleitung des restlichen Dampfes und Eintritt in die Steuerapparatur, und zwar in die beiden abwechselnd durchströmten Einlaßventile E_1 und E_2 . Tritt das umzusetzende Gas beispielsweise durch E_1 in den Konverter K_1 ein, so strömt es durch die obere Verbindung in den Konverter K_2 und tritt über das Auslaßventil F_1 in die Austrittsleitung und von dort aus in den Entfeuchter G und den Schlußkühler H. Von H aus sollte das Gas dann in die Mitteldrucköfen gelangen. Die Be- und Entfeuchter C und G sowie der Schlußkühler H waren in einem einzigen längeren zylindrischen

Gefäß zusammengefaßt. Der ganze Grundriß stellte sich dar entsprechend Blatt 3, Fig. 2. Im übrigen wurden sämtliche Ventile luftautomatisch gesteuert, wobei eine Schaltperiode gewöhnlich etwa 7 Min. dauerte.

Der Sauerstoff wurde von einem kleinen Kompressor, der ca. 450 - 500 cbm leistete, in die Anlage gedrückt und durch 6 Düsen in die Kuppel jedes Konverters eingeleitet. Es war die Möglichkeit vorgesehen, auch die Sauerstoffzuleitung zu steuern. Man konnte also entweder den Sauerstoff dauernd unverändert in beide Kuppeln einleiten, oder man konnte ihn in die Schaltung einbeziehen, wobei vor allen Dingen daran gedacht war, denjenigen Konverter mit Sauerstoff zu versehen, in den das Gas oben durch die Verbindungsleitung einströmte. Die Sauerstoffdüsen bestanden aus einem Doppelrohr aus hitzebeständigem Stahl, durch die Mitte floß der Sauerstoff und durch den Ringraum eine gewisse kleinere Kühldampfmenge. Diese Kühldampfmenge war bemessen für beide Konverterhälften zusammen mit etwa 300 - 400 kg/Std. Auch der Sauerstoff konnte mit einer kleinen Dampfmenge leicht verdünnt werden.

Die Anheizung wurde so vorgenommen, daß durch die Schaulöcher in den oberen Kuppelmitten je ein Gasbrenner eingeführt wurde, wobei beide Konverter zusammen hochgeheizt wurden. Ein Hilfsventilator konnte wieder die Abgase absaugen.

Als Steinmaterial wurde für die heiße Zone ein gutes Silikamaterial genommen. Auch der obere Teil des Besatzes bestand aus Silika-Qualität. In den kalten Zonen wurden mindere Qualitäten verwendet. Die unteren Steinlagen des Besatzes und der Ausmauerung bestanden aus normalen Schamotte.

Der lichte Durchmesser der Steinausmauerung betrug 1650 mm. An der Auflage der Kuppel (siehe Blatt II) schnürte sich der Durchmesser bis auf 900 mm zusammen. Diese Einschnürung, die zum Zweck den Schutz der Kuppelaufgabe hatte, war gleichzeitig günstig für die Durchmischung und Durchwirbelung der Gase. Der Durchmesser des Eisenmantels betrug 3150 mm und die Länge des Eisenmantels über alles 18 400 mm. Die Besatzhöhe betrug 10700 mm.

Es war anfangs beabsichtigt worden, einen Besatz von verhältnismäßig großer Oberfläche zu nehmen. Die Oberfläche der normalen Schiffer-Strack-Steine ist im Grunde genommen nicht ausreichend. Es wurden daher den Steinzeugfirmen, vor allem der Firma Dr. Otto in Bochum verschiedentlich Vorschläge für die Konstruktion eines Besatzes mit

größerer Oberfläche gemacht. Aber die damalige starke Beschäftigung der Steinzeugindustrie ließ bei der verhältnismäßig nicht sehr großen Besatzmenge kein Interesse bei den Steinzeugfirmen aufkommen, sodaß schließlich nichts anderes übrigblieb, als die normalen Schiffer-Strack-Steine zu nehmen. Es stellte sich auch beim Betrieb heraus, daß die Austrittstemperaturen zu hoch waren und sie zweckmäßigerweise gesenkt werden mußten. Da sich gleichzeitig ergab, daß die Kohlensäurewaschung nicht nötig war, zumal man später daran dachte, in erster Linie Koksofengas zu verarbeiten, so wurden die beiden Kohlensäurewascher ebenfalls ausgemauert und mit Besatz versehen, sodaß sie nunmehr als Verlängerungen der Konverter dienten. Der Gasweg war also danach folgender: Eintritt in einen ausgemauerten Kohlensäurewascher, Übertritt in den betreffenden Konverter von unten, Überströmung oben in den 2. Konverter, Austritt unten in den 2. Kohlensäurewascher und Austritt wieder in die Steuerapparatur. Auch die Kohlensäurewaschtürme erhielten als Besatz die normalen Schiffer-Strack-Steine, da, wie schon erwähnt, sich Möglichkeiten, den Besatz großflächiger zu gestalten, in der damaligen Zeit nicht erreichen ließen.

VII. Apparative Betriebserfahrungen.

Die Methandruckspaltanlage stand leider schon vom Baubeginn ab und auch während des Betriebes unter einem recht ungünstigen Stern. Die Errichtung der Anlage wurde vorgeschlagen im Frühjahr 1938. Zunächst ergab sich die Schwierigkeit, daß wegen der starken Beschäftigung der Industrie fast sämtliche Aufträge sehr lange Lieferzeiten bekamen. Es konnten z.B. nur unter sehr großen Mühen die druckfesten Kessel in Auftrag gegeben werden. Ähnlich verhielt es sich bei den Kompressoren für Restgas und Sauerstoff. Zunächst konnte nur ein Sauerstoff-Kompressor von 400 - 500 cbm Stundenleistung untergebracht werden, und der zweite etwas größere für 600 cbm wurde so spät angeliefert, daß er nicht mehr in Betrieb kam. Die Schwierigkeiten, die geeigneten Besatzsteine zu erhalten, wurden schon erwähnt, sodaß bezüglich dieses wichtigen Teiles der Anlage von vornherein etwas Unzweckmäßiges genommen werden mußte. Weiterhin gelang es wegen der Überlastung der Firmen nicht, die Meß- und Betriebsüberwachungsapparatur so einzurichten, wie es für eine Erstanlage nötig gewesen wäre. Vor allem fehlte ein geeignetes Instrument, um rasch die Methangehalte im umgesetzten Gas zu ermitteln. Erfolgversprechende Ansätze zur Ausbildung einer solchen Anzeigevorrichtung waren vorhanden, konnten aber leider nicht mehr zu Ende gebracht werden.

Besonders ungünstig wirkte es sich auch aus, daß wegen des beginnenden Krieges die ursprünglichen Pläne, das erzeugte Gas in 5 - 6 Fischer-Miteldrucköfen nochmals umzusetzen, nicht verwirklicht werden konnten. Auf diese Weise entfiel der Hauptgrund, der ursprünglich bestimmt hatte, die Spaltung des Restgases unter Druck stattfinden zu lassen, eben weil man ursprünglich unter dem Spaltdruck auch gleichzeitig die nachgeschalteten Drucköfen der dritten Stufe betreiben wollte. Mit dem Fortfall der Drucköfen hatte die Druckspaltung also mehr oder weniger ihre wirtschaftliche Berechtigung verloren, jedenfalls für die nächste Zeit. Die umzusetzenden Gase mußten also ganz unnützerweise komprimiert werden, da sie ja schließlich ^{drucklos} ausgenutzt werden sollten.

Durch die bereits oben erwähnten Beschaffungsschwierigkeiten wurde die Inbetriebsetzung der Anlage bis auf Mitte 1941 herausgeschoben. Die bereits damals beginnende Verknappung an Leuten und Material wirkte sich in erster Linie auf die Druckspaltanlage aus, die ja für den Betrieb wegen Fortfall der Drucköfen nicht mehr so nötig war und die daher mehr oder weniger als Versuchsanlage betrachtet wurde, und zwar als Versuchsanlage, deren Ergebnisse für die gerade ablaufende Zeit nicht unbedingt wichtig waren. Diese allgemeine Einstellung hinderte, daß die Druckspaltanlage mit derjenigen Sorgfalt bedacht und betrieben wurde, die für eine derartige Neuanlage unbedingt nötig gewesen wäre. Auch die auftretenden Störungen, nötige Verbesserungen oder Reparaturen konnten wegen Mangel an Personal und oft auch Material nicht immer so rasch bearbeitet werden, wie es erforderlich gewesen wäre, sodaß die ganze Angelegenheit äußerst schleppend und ärgerlich wurde.

Bei den ersten Betriebsperioden zeigte es sich schon, daß die Füllung mit normalen Schiffer-Strack-Steinen von verhältnismäßig kleiner Oberfläche nicht ausreichte, um eine genügend tiefe Austrittstemperatur und einen nicht zu großen Sauerstoffverbrauch zu erreichen. Aus diesem Grunde wurden, wie bereits oben erwähnt, die beiden Kohlensäurewaschtürme von je 2200 mm \varnothing ebenfalls ausgemauert und mit normalen Schiffer-Strack-Steinen versehen, um auf diese Weise die Austauschfläche zu vergrößern. Nach einer Betriebsperiode in den Monaten Mai, Juni und Juli 1941 mußte die Anlage stillgesetzt werden wegen eines Schadens in der feuerfesten Ausmauerung der Kuppel eines der beiden Konverter. Die Reparaturarbeiten zogen sich sehr lange hin, sodaß erst im Mai 1942 der Betrieb wieder aufgenommen werden konnte. Aber

bereits Ende Juni trat der gleiche Schaden an dem gleichen Konverter nochmals wieder auf. Die Kuppel wurde erneut repariert und die Sauerstoffeinleitung (siehe weiter unten) etwas verändert. Aber wegen der mit dem Kriege verbundenen Schwierigkeiten und der nicht unbedingten Notwendigkeit, diese Anlage in Betrieb zu bringen, kam es nicht mehr dazu, das Anfahren nochmals durchzusetzen, sodaß die Anlage schließlich anfahrbereit von den Bombenangriffen im November 1944 überrascht und stark mitgenommen wurde.

Es war sehr merkwürdig, daß die Beschädigungen des Kuppelmauerwerks (siehe Schraffur in Blatt II) beide Male in demselben Konverter stattfand und an derselben Stelle in derselben Weise, während der andere Konverter vollständig unbeschädigt blieb. Dabei muß bedacht werden, daß beide Konverter unter vollständig gleichen Betriebsbedingungen arbeiten und während der eine Konverter zweimal im oberen Teil starke Zerstörungen aufwies, der andere Konverter nicht das geringste zeigte. Die Ursache dieses seltsamen Vorfalles ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß der Kihldampf, der in der Größenordnung von 300 - 400 kg/Std. in den Ringraum um die Sauerstoffdüsen herum in den Reaktionsraum eingeblasen wird und der dazu dient, die Überhitzung des hitzebeständigen Einleitungsrohres zu vermeiden, offenbar auf einem Konverter gefehlt hatte. Die Kihldampfmenge wurde nämlich mit einem Dampfmesser gemessen und danach durch 2 Ventile auf die beiden Konverter verteilt. Die Ventile waren nun für die sehr kleine Dampfmenge unverhältnismäßig groß, sodaß nie genau festgestellt werden konnte, ob die Ventile bereits geöffnet waren oder ob die Umdrehung des Handrades noch toter Gang war. Die nachträglichen Untersuchungen haben mit großer Wahrscheinlichkeit ergeben, daß bei dem zweimal beschädigten Konverter das Dampfventil geschlossen und nur der tote Gang herausgedreht worden war, sodaß überhaupt kein Kihldampf um die Sauerstoffdüsen herum eingeführt worden war, der gesamte Dampf somit dem anderen Konverter dauernd zur Verfügung gestanden hatte. Durch die mangelnde Kühlung brannte offenbar das hitzebeständige Rohr vorne ab, und die Flamme kam zu dicht an das Mauerwerk. Dabei fing das Mauerwerk an abzuschmelzen, begünstigt durch den Eisenfluß. Erneut brannte danach die Einleitungsdüse wieder etwas kürzer und auf diese Weise wurde das Kuppelmauerwerk nach ^{und} nach abgeschmolzen.

Trotz der eigentlich klaren Erkenntnis, daß ja nur ein böser Zufall die zweifache Beschädigung des einen Converters hervorgerufen haben konnte, wurde dennoch beschlossen, die Sauerstoffeinleitung mehr auseinander zu ziehen. Während bis dahin auch die Sauerstoffzufuhr

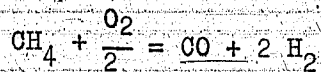
automatisch gesteuert wurde und die Einleitung immer nur in denjenigen Konverter geschah, in welchen aus dem anderen Konverter die Gase oben zuströmten, wurde nunmehr beschlossen, die Sauerstoffeinleitung in beiden Kuppeln vorzunehmen und gleichzeitig noch die Belastung in den Kuppeln weiter dadurch zu vermindern, daß zusätzlich Sauerstoffdüsen radial im Mantelmauerwerk vorgesehen wurden. Auf diese Weise hätte erreicht werden können, daß die thermische Belastung in den oberen Konverterräumen, also unterhalb der Kuppeln auf 1/4 bis 1/3 der ursprünglichen Belastung heruntergegangen wäre. Leider sind die Abänderungen, die fertiggestellt waren, nicht mehr zur Auswirkung gekommen, da die Anlage, wie gesagt, nicht mehr in Betrieb kam.

Während also die praktischen Erfahrungen zeigten, daß es nicht nötig ist, auch den Sauerstoff zu steuern, wobei erinnert werden muß, daß eine Steuerung des Sauerstoffs in der ersten Versuchsanlage ebenfalls nicht geschah, stellte es sich andererseits heraus, daß für einen befriedigenden Betrieb unbedingt eine Dampfpülung eingeschaltet werden muß derart, daß vor der Umschaltung des Gasstromes durch einen kurzen Dampfstoß das noch unzersetzte oder noch nicht vollständig zersetzte Gasgemisch aus den kälteren Apparate teilen hinübergedrückt wird in die heißen Zonen, um hier umgesetzt zu werden. Bei der kurz danach folgenden Umschaltung könnten dann keine größeren Mengen unzersetzter Gase mehr ^{mit} in die Abgasleitung gelangen. Auch diese Einrichtungen waren im Begriff zu entstehen und wurden durch die weiteren Kriegseinwirkungen unterbrochen. Im übrigen wird auf diesen wichtigen Punkt weiter unten nochmals eingegangen werden.

Sehr ungünstig wirkte es sich auch aus, daß die Sauerstoffkomprimierung viel zu knapp vorgesehen war. Es war nur ein Kompressor für 400 - 500 cbm Stundenleistung vorhanden, der aber bei der Empfindlichkeit dieser Kompressoren sehr oft nicht seine volle Leistung brachte. Für die gedachten Zwecke hätte unbedingt eine Menge von 800 - 1000 cbm Sauerstoff zur Verfügung stehen müssen (siehe weiter unten).

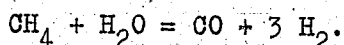
VIII. Verfahrensmäßige und chemische Betriebserfahrungen.

Die Umsetzung des Methans mit Sauerstoff oder Sauerstoff und Wasserdampf wird oft in der Form wiedergegeben:

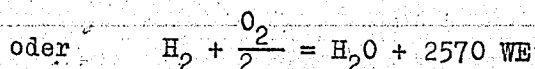
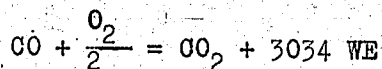


Diese Darstellung ist nicht ganz richtig. Der wirkliche Verlauf der

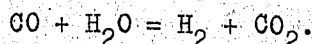
Spaltung des Methans mit Sauerstoff hängt noch von vielen Nebenumständen ab, so vor allem von der Zusammensetzung der feuchten Gase, der Temperatur und den Wärmeverlusten während der Reaktion. Die Verhältnisse sind einer einigermaßen exakten Nachrechnung unter bestimmten Voraussetzungen noch zugänglich, wie Vergleiche zwischen Betriebsergebnis und Rechnung ergeben haben. Für eine überschlägige Betrachtung ist die Rechnung jedoch zu kompliziert und man kann sich die Vorgänge vereinfacht folgendermaßen vorstellen. Das Methan wird mit Wasserdampf gespalten entsprechend



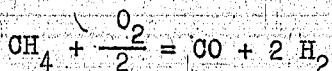
Diese Reaktion ist endotherm mit 2350 Cal./cbm Methan bei den maßgebenden Betriebsverhältnissen. Der eingeblasene Sauerstoff muß nun die Reaktionswärme aufbringen. Dabei kann der Sauerstoff entweder das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oder den Wasserstoff zu Wasserdampf verbrennen entsprechend



Die freiwerdenden Wärmemengen beziehen sich wieder auf 1 cbm eingesetztes brennbares Gas. Wenn von allen Wärmeverlusten abgesehen wird, so würden also bei ausschließlicher Oxydation des Kohlenoxyds 0,78 cbm Kohlenoxyd zu Kohlensäure sich umsetzen müssen, damit die Reaktionswärme für die Spaltung von 1 cbm Methan mit Wasserdampf gedeckt wird. Bei Verbrennung ^{nur} von Wasserstoff würden 0,92 cbm Wasserstoff zur Aufrechterhaltung des Wärmegleichgewichtes benötigt werden. Nimmt man an, daß gleiche Raumteile Wasserstoff und Kohlenoxyd sich oxydieren, so müßten von diesem Gasgemisch 0,85 cbm zur Verfügung stehen. Wie nun die Verhältnisse wirklich sich einstellen, hängt ganz davon ab, wie das in Reaktion zu bringende mit Wasserdampf vermischte Ausgangsgas zusammengesetzt ist. Es ist klar, daß die Wassergasreaktion dabei ~~eine hervorragende Rolle spielt, also die Reaktion~~



Wie schon gesagt, ergibt die genaue Rechnung bei Einstellung der maßgebenden Gleichgewichte, vor allem des Wassergasgleichgewichtes, die ~~wirklich aufzuwendende Sauerstoffmenge mit genügender Genauigkeit.~~ Aus Obigem ist aber ersichtlich, daß die Reaktion nicht genau nach der Formel



verläuft. Aber andererseits ist klar, daß für die Umsetzung von 1 cbm Methan 0,39 bis 0,46, im Mittel 0,425 cbm Sauerstoff nötig sind je nach den gerade vorliegenden Bedingungen.

Eine wichtige Rolle spielen nun die Wärmeverluste des Prozesses, wie durch eine kleine Rechnung gezeigt werden kann. Angenommen, es wird ein Gas verarbeitet mit 25 % CH_4 bei 95-% Umsatz. Die reine Zersetzung mit Wasserdampf würde dann erfordern $0,25 \cdot 0,95 \cdot 2350 = 560$ WE. Wird ferner eine, auf Methan gerechnet, dreifache Wasserdampfmenge vorausgesetzt, so ergibt sich das aus 1 cbm Trockengas entstandene Volumen an umgesetztem Gas zu $1 + 0,75 + 0,71 = 2,46$ cbm. Tritt nun das umgesetzte Gas mit 100°C höherer Temperatur aus, wie der Eintritt der Gase in den Reaktionsraum geschieht, so erhält man für 1 cbm methanhaltiges Gas einen Wärmeverlust von $2,46 \cdot 100 \cdot 0,33 = 81$ WE. Bei der Größe der vorliegenden Apparatur kann man ferner ungefähr errechnen, daß je 1 cbm eingesetztes Trockengas nochmals 60 WE aufgewendet werden müssen für Strahlungs- und Leitungsverluste der Apparatur. Auf diese Weise ergeben sich die Zahlen der nachstehenden Tabelle 1, wobei die 1. Spalte die Differenz zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur ist, die 2. Spalte den gesamten durch die Sauerstoffzugabe zu deckenden Wärmeaufwand bedeutet und die 3. Spalte derjenige Faktor ist, mit dem der theoretische Wärme- bzw. Sauerstoffaufwand multipliziert werden muß, um den praktischen Wärme- bzw. Sauerstoffaufwand, bezogen auf die theoretischen Zahlen, zu erreichen.

Tabelle 1.

Differenz der Austritts- und Eintrittstemperatur	Gesamter Wärmeaufwand WE	Faktor
100	701	1,25
200	782	1,40
300	863	1,54

Es ist also ersichtlich, daß mit zunehmender Abgastemperatur der Sauerstoffverbrauch sich stark vergrößert. Bei einer Temperaturdifferenz von 100° zwischen austretenden und eintretenden Gasen wird bereits 25 % mehr Wärme verbraucht als der Theorie entspricht. Bei 200° sind es etwa 40 % und bei 300° 54 %, immer natürlich bei den Verhältnissen des angenommenen Beispiels. Man kann überschlägig gerechnet weiter erkennen, daß bei den obigen 3 Fällen der Sauerstoffverbrauch für

die Umsetzung von 1 cbm Methan in der Größenordnung liegt von 0,53, 0,6 und 0,67 cbm Sauerstoff.

Es ist leider fast das gesamte Zahlen- und Unterlagenmaterial über den Betrieb der Druckspaltanlage durch Kriegseinwirkung vernichtet worden bzw. verlorengegangen. Aus zufällig erhalten gebliebenen kargen Unterlagen und Rekonstruktion der Verhältnisse aus dem Gedächtnis läßt sich jedoch folgendes mit genügender Genauigkeit noch angeben:

Die Spaltung von Restgas aus der Benzinsynthese wurde zunächst probiert. Dabei machte sich allerdings die zu knappe Sauerstoffleistung, wie bei allen anderen Versuchen, sehr störend bemerkbar. Vor allem hatte die zu kleine Leistung des Sauerstoffkompressors zusammen mit der fehlenden Spülung bei der Umschaltung der Konverter zur Folge, daß der Umsatz oft bis auf 50 % herabsank und nur selten anstieg bis über 70 %, entsprechend einem Restmethangehalt im Spaltgas von 8 % bis herunter zu etwa 4 %. Eine Anzahl typischer Umsatzanalysen aus dem Jahre 1941 mit Fischer-Restgas sind nachstehend aufgeführt:

Tabelle 2

Datum Date	Gasart Kind of gas	H ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	N ₂	CO ₂
17.6.	<i>Decomp. gas</i> Spaltgas	35,1	18,8	4,9	0	19,5	21,5
1941	<i>Residual gas</i> Restgas	19,8	13,0	19,7	1,8	19,9	25,8
<i>Cracked gas</i> 18.6.	Spaltgas	35,4	17,4	5,7	0,1	19,0	22,2
<i>Residual gas</i> 18.6.	Restgas	19,8	11,0	20,2	1,7	19,4	27,8
19.6.	Spaltgas	34,2	18,0	4,9	0,2	19,3	23,2
	Restgas	19,7	11,6	19,6	1,5	19,3	28,2
20.6.	Spaltgas	33,9	19,7	4,2	0,1	18,8	23,2
	Restgas	18,1	12,1	20,5	1,9	18,9	28,5

Die durchgesetzte Gasmenge ist wegen Fehlens der Unterlagen nicht mehr genau bekannt. Es wurden aber größenordnungsmäßig etwa 3500 - 4500 cbm Restgas verarbeitet. Im übrigen ist ersichtlich, daß die Kohlensäurewäsche doch notwendig gewesen wäre, denn ein Teil der Kohlensäure setzt sich unter Wasserstoffverbrauch wieder um in Kohlenoxyd. Die Umsätze liegen bei den aufgeführten Analysen um etwa 70 %. Weiterhin wurde versucht, Koksofengas zu verarbeiten. Die Tagesanalysen des eingesetzten Koksgases konnten aber nicht mehr festgestellt

werden, daher wurde die Monatsmittelanalyse zum Vergleich angeführt. Da sich das Koksogas in seiner Zusammensetzung an den einzelnen Tagen sehr wenig veränderte, so erhält man doch ein einigermaßen genaues Bild. Diese Versuche fanden ebenfalls im Jahre 1941 statt, wobei die eingesetzte Gasmenge in der Größenordnung von 2000 - 3000 cbm Std. lag.

Tabelle 3

Datum Date	Gasart Kind gas	H ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	N ₂	CO ₂	Umsatz yield
5.7. 1941	Spaltgas Spaltgas Koksgas	66	13,2	7,8	0,2	7,5	5,1	66 %
	Koksgas	54,9	5,6	23,9	2,2	9,7	2,4	
6.7.	Spaltgas Spaltgas Koksgas	66,5	13,1	7,2	0,2	7,8	4,8	65 %
	Koksgas	54,9	5,6	23,9	2,2	9,7	2,4	
7.7.	Spaltgas Koksgas	67,9	13,5	6,2	0,3	6,4	5,5	66 %
	Koksgas	54,9	5,6	23,9	2,2	9,7	2,4	
8.7.	Spaltgas Koksgas	65,0	12,9	7,9	0,4	7,7	5,7	65 %
	Koksgas	54,9	5,6	23,9	2,2	9,7	2,4	

Auch das Reichgas aus der Koksogaszerlegung des Stickstoffapparates wurde in die Druckspaltung eingesetzt. Aus den Mittelwerten einer Betriebsperiode vom 22. - 30.5.1942 ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle 4

Gasart Kind gas	H ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	N ₂	CO ₂
Spaltgas Spaltgas	51,5	15,9	9,4	0,4	12,6	10,1
Reich gas Reich gas	14,4	12,9	47,6	3,1	21,4	0,2

Aus den Stickstoffgehalten läßt sich bei dieser Versuchsreihe gut der Umsatz errechnen, wobei C_nH_m dem Methan mit dem doppelten Betrag gezählt wurde. Es ergibt sich ein Umsatz von 68 %. Das erzielte Gas wurde dem Stickstoffwerk wieder für die Zerlegung in Wasserstoff und Reichgas zur Verfügung gestellt, wobei ca. 2000 cbm Restgas stündlich durchgesetzt wurden.

Überschlägige Rechnungen ergaben seinerzeit, daß der Sauerstoffverbrauch der Betriebsanlage, umgerechnet auf 1 cbm umgesetztes Methan,

in der Größenordnung von etwa 30 - 40 % über dem theoretischen Bedarf lag. Eine entsprechende Nachrechnung für die bedeutend kleinere Versuchsanlage, die im Jahre 1931 unter 25 atü Druck arbeitet, ergab einen Sauerstoffverbrauch für 1 cbm Methan von rd. 0,76 cbm und demnach etwa 80 % mehr als der ideale verlustlose Umsatz es erfordern müßte.

Es wurde angestrebt, ohne Dampfzusatz zum eingesetzten Gas auszukommen und den ganzen Dampf nur durch die Befeuchtungsanlage hereinzubringen. Ganz gelang dies jedoch nicht, sodaß immer kleinere Dampfmen gen noch im Spaltgas zugegeben wurden in der Größenordnung von einigen hundert Kilogramm stündlich. Der gesamte Dampfverbrauch der Anlage lag stündlich bei etwa 1 - 1,5 to. Hiermit wurde also gedeckt, der Zusatzdampf zum Eintrittsgas und ferner der Kühltampf für die Sauerstoffdüsen und der Zusatzdampf in die Sauerstoffeinführung. Diese Zahlen sind natürlich ganz und gar nicht maßgebend für eine gut betriebene Großanlage. Es ist kein Grund einzusehen, warum der Dampfverbrauch einer unter Druck arbeitenden Spaltanlage größer sein sollte als derjenige einer drucklosen Anlage, im Gegenteil, durch das Entstehen von Wasserdampf beim Umsatz eines Teiles des erzeugten Wasserstoffs müßte ja Fremddampf eingespart werden können, sodaß also das obige Verfahren eigentlich weniger Dampf benötigen müßte als eine normale drucklose Spaltanlage für Kohlenwasserstoffe.

Die sehr wichtige Austrittstemperatur der Gase aus der Apparatur lag bei rd. 230°C, wogegen die Eintrittstemperatur des befeuchteten Gases sich bewegte zwischen 130 - 145°C. Die Temperaturdifferenz war also nicht mehr als etwa 100°C. Daraus ist ersichtlich, daß die Anlage, wenn genügend Sauerstoff vorhanden gewesen wäre, noch erheblich höher hätte belastet werden können. Würden ferner die nicht sehr zweckmäßigen Schiffer-Strack-Gittersteine ersetzt werden durch einen besser angepaßten Besatz, der bei größerer Oberfläche auch noch einen kleineren freien Raum besäße, so könnte die Leistung der Anlage nochmals erheblich gesteigert werden. Während die tatsächlich umgesetzte Methanmenge in allen Fällen in der Größenordnung von 650 - 800 cbm Methan lag, läßt die Apparategröße bei entsprechender Ausgitterung und genügender Sauerstoffzugabe zu, das mehrfache dieser Methanmenge tatsächlich zu verarbeiten, also eine Methanmenge in der Größenordnung von 2000 - 3000 cbm stündlich.

Der ungünstige Einfluß der fehlenden Spülung kurz vor der Umschaltung wird sichtbar durch eine Untersuchung, die so durchgeführt wurde, daß nach jeder Minute, gerechnet von der Umschaltung aus, eine Probe des umgesetzten Gases gezogen wurde.

Tabelle 4

Datum Date	Probe- nahme- zeit	CO	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	C _n H _{2n}	CH ₄	C-Zahl number	H ₂ OO
16.6. 1941	1.Min.	13,0	20,2	26,4	0,4	21,0	0,4	18,6	1,16	1,55
	2. "	13,4	28,6	31,0	0,2	19,0	0,4	7,4	1,00	2,14
	3. "	16,9	33,0	28,0	0,1	17,6	0,0	4,4	1,14	1,95
	4. "	17,7	34,7	25,0	0,1	17,2	0,0	5,3	1,00	1,96
	5. "	18,1	34,0	24,6	0,1	17,2	0,2	5,8	1,07	1,88
	6. "	18,6	34,0	23,7	0,1	17,3	0,0	6,3	1,14	1,83
	7. "	18,4	33,6	24,4	0,2	17,8	0,0	5,6	1,07	1,83
	8. "	18,5	33,9	24,0	0,2	17,7	0,0	5,7	1,02	1,83
16.6.	1.Min.	12,2	21,3	25,6	0,1	22,0	0,4	18,4	1,10	1,75
	2. "	14,5	31,0	30,2	0,1	19,2	0,2	4,8	1,08	2,14
	3. "	18,5	36,6	23,6	0,0	17,5	0,1	3,7	1,03	1,98
	4. "	19,6	37,2	22,2	0,2	17,4	0,2	3,4	1,12	1,90
	5. "	19,3	37,4	22,2	0,1	17,0	0,0	4,0	1,08	1,94
	6. "	19,4	36,8	22,4	0,1	17,3	0,1	3,9	1,0	1,90
	7. "	20,3	37,6	20,0	0,1	18,0	0,0	4,0	1,15	1,85
18.6.	1.Min.	13,5	23,5	26,2	0,4	19,8	0,0	16,6	1,10	1,74
	2. "	12,2	27,0	33,2	0,1	19,0	0,1	8,4	1,07	2,21
	3. "	16,1	33,6	30,2	0,2	17,4	0,1	2,4	1,16	2,09
	4. "	18,4	38,6	24,3	0,2	16,6	0,1	1,8	1,22	2,10
	5. "	19,3	39,1	23,6	0,3	16,5	0,0	1,2	1,25	2,03
	6. "	20,5	38,2	23,6	0,2	16,1	0,0	1,4	1,07	1,86
	7. "	20,6	38,3	23,6	0,0	16,1	0,0	1,4	1,00	1,86
	8. "	19,8	38,6	23,2	0,4	16,0	0,0	2,0	1,10	1,95

Man sieht z.B. aus der letzten Versuchsreihe, daß die Spaltung herunter-
ging bis auf 1,2 - 2 % Methan. Die unzersetzten Gasmengen aus den kalten
Teilen der Apparatur bringen jedoch den Durchschnitt der Analysen bezüg-
lich des Methangehaltes sehr stark herauf. Aus diesen Gesichtspunkten
heraus sind auch sämtliche Analysen, die weiter oben angegeben wurden,
und die alle Daueranalysen über wenigstens 8 Stunden sind, zu werten.
Bei Einführung der Spülung kurz vor der Umschaltung wären die erreichten
Methangehalte nur ein Bruchteil derjenigen gewesen, die tatsächlich als
Mittelwerte gefunden wurden und die Spaltumsätze hätten nicht gelegen in
der Größenordnung von 50 - 70 %, sondern in der Größenordnung von 75-95%

Es ist also klar ersichtlich, daß die Spülung beim Umschalten auch bei der Druckanlage genau so wie bei einer drucklosen Anlage nicht entbehrt werden konnte. Während ^{aber} bei der drucklosen Apparatur sowohl das unzersetzte Gas als auch das Rauchgas ausgespült werden muß, genügt bei der Druckanlage nur eine einzige Spülung während der Umschaltperiode, nämlich das Hinüberdrücken der noch nicht zersetzten Gase in die heißen Zonen der Apparatur. Apparativ läßt sich diese Einrichtung verhältnismäßig leicht herstellen. Es braucht ja nur ein von der automatischen Steuerung betätigtes Spülventil vorgesehen zu werden.

Im übrigen hatte sich bei der ersten Versuchsanlage im Jahre 1931, die auch ohne Spülung betrieben wurde, diese Erscheinung noch nicht ungünstig ausgewirkt. Die erreichten Methangehalte lagen damals zwischen 0,5 und 1 %, teilweise noch darunter. Andererseits waren aber die freien Räume der Apparatur ganz erheblich kleiner, vor allem galt dies bezüglich der nachgeschalteten beiden Zusatzregeneratoren, in welche das Gas ja zuerst eintritt. Die Besetzung dieser Regeneratoren war ja vorgenommen worden mit genau passenden zylindrischen Steinen von 400 mm ϕ , die eine Anzahl vom Gas durchflossener verhältnismäßig enger Löcher besaßen. Die schlecht geeigneten Schiffer-Strack-Steine der Betriebsanlage und vor allem das Nachschalten der zusätzlich ausgemauerten ehemaligen Kohlensäurewascher mit ihren großen freien Räumen wirkte sich so stark ungünstig auf die Durchschnittsanalyse des Spaltgases aus. Es kam durch die nachgeschalteten zusätzlichen Regeneratoren zuviel unzersetztes Spaltgas beim Umschalten mit herein in die Mittelanalyse.

Sehr interessant war wiederum die Rußbildung bei dem Betrieb der Anlage mit 8 - 9 atü Betriebsdruck. Es stellte sich heraus, daß die Rußbildung zwar nicht ganz unterdrückt worden war, wie bei der Versuchsanlage im Jahre 1931, daß aber doch ein erheblicher Rückgang der Rußbildung gegenüber einer drucklosen Anlage zu verzeichnen war. Während eine drucklose Spaltanlage je cbm Spaltgas eine Rußmenge von 4 - 8 g und darüber aufweist, wie auf den hier vorhandenen drucklosen Anlagen immerwieder gemessen wurde, ~~hatte die Anlage mit 9 atü Betriebsdruck im Mittel nur~~ 0,344 g Ruß je cbm Spaltgas erzeugt. Größenordnungsmäßig war also nur etwa der zwanzigste Teil des Rußes gebildet worden wie bei den drucklosen Anlagen.

~~Um eine Rußbildung ganz oder fast ganz zu vermeiden, mußte man also mit höherem Druck fahren wie mit 9 atü, also mit einem ähnlichen Druck wie die Versuchsanlage des Jahres 1931 sie besaß, also ca. 20 atü und etwas darüber.~~

IX. Zusammenfassung, Entwicklungsrichtung und Anwendungsmöglichkeiten.

Durch die Versuchsanlage des Jahres 1931 sowie den Betrieb mit der größeren Anlage in den Jahren 1941/42 hat sich folgendes ergeben:

- 1.) Das Verfahren kann für die großtechnische Durchführung empfohlen werden.
- 2.) Der Sauerstoffverbrauch je cbm umgesetztes Methan wird sich je nach Betriebsbedingungen und Güte der Anlage ergeben zwischen etwa 0,55 und 0,65 cbm Sauerstoff.
- 3.) Der Rußanfall wird sich bei Drucken von 20 atü und mehr praktisch ganz oder fast ganz vermeiden lassen und bei niedrigeren Drucken auf einen kleinen Bruchteil derjenigen Menge zurückgehen, die bei drucklosem Betrieb sich einstellt.
- 4.) Bei geeigneter Ausbildung der Apparatur können Umsätze erzielt werden von 90 - 95 %.
- 5.) Der Sauerstoffeinführung ist besondere Sorgfalt zuzuwenden und zweckmäßigerweise die Sauerstoffeinführung in Richtung des Gasstromes auseinanderzuziehen, sodaß örtliche Überhitzungen vermieden werden.
- 6.) Es sind Maßnahmen zu treffen, um den Einfluß der nicht oder nicht vollständig umgesetzten Gase beim Umschalten unwirksam zu machen, und zwar entweder durch Kleinhaltung der Räume in den kälteren Zonen der Apparatur oder aber durch kurze Spülung vor dem Umschalten bzw. durch eine Kombination beider Maßnahmen.
- 7.) Es ist ein Besatz vorzusehen mit verhältnismäßig großer Oberfläche. Bei Errichtung neuer Anlagen könnte man entweder die stehende Bauweise beibehalten, wobei allerdings entsprechend den Betriebserfahrungen und nach neueren Überlegungen noch manche Verbesserungen zu treffen wären, man könnte aber auch eine liegende Bauweise entwickeln, die mancherlei Vorteile mit sich brächte. Auch hierüber sind bereits Überlegungen angestellt worden.

Es wäre ferner möglich, das Verfahren umzuwandeln für das Arbeiten mit Kontakten, vor allem dann, wenn es sich um die Umsetzung schwefelreiner Gase handelte. Auch hierüber liegen schon bestimmte Gedanken vor.

Weiterhin ist es möglich, hinter die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe noch eine Druckkonvertierung zu schalten, wobei der Umstand günstig

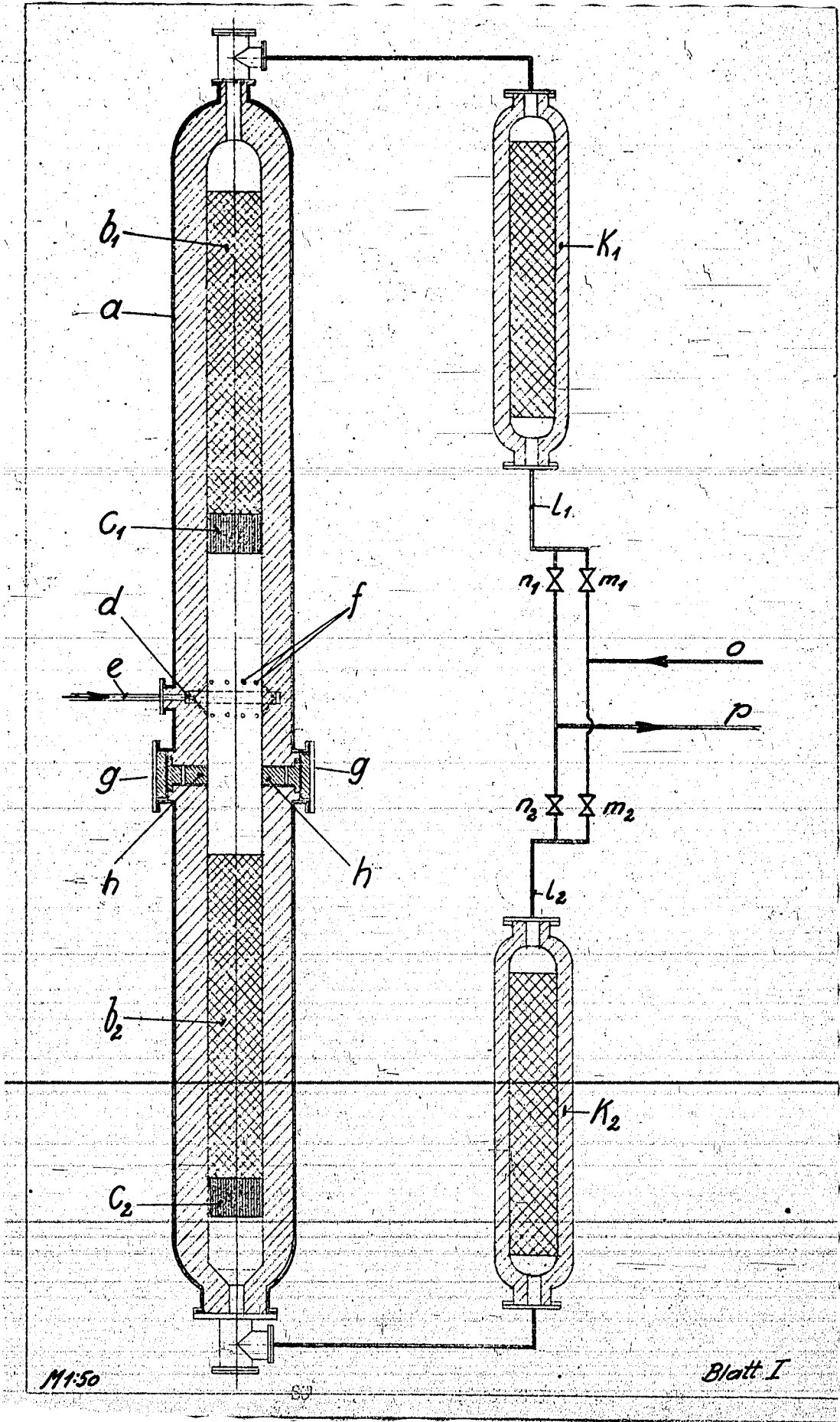
ins Gewicht fällt, daß die Rußbildung sich entweder weitgehend oder fast ganz unterdrücken läßt. Es muß geradezu diese Forderung erhoben werden, wenn eine Kohlenoxydkonvertierung nachgeschaltet werden soll, weil ja sonst der Konvertierungskontakt entweder stark verrußt und dann bald unwirksam werden bzw. die Apparatur verstopfen würden, oder aber die Abziehung größerer Rußmengen würde sehr große Schwierigkeiten mit sich bringen.

Eine Anwendung des Verfahrens wird überall dort gegeben sein, wo entweder die methanhaltigen Gase von vornherein unter Druck zur Verfügung

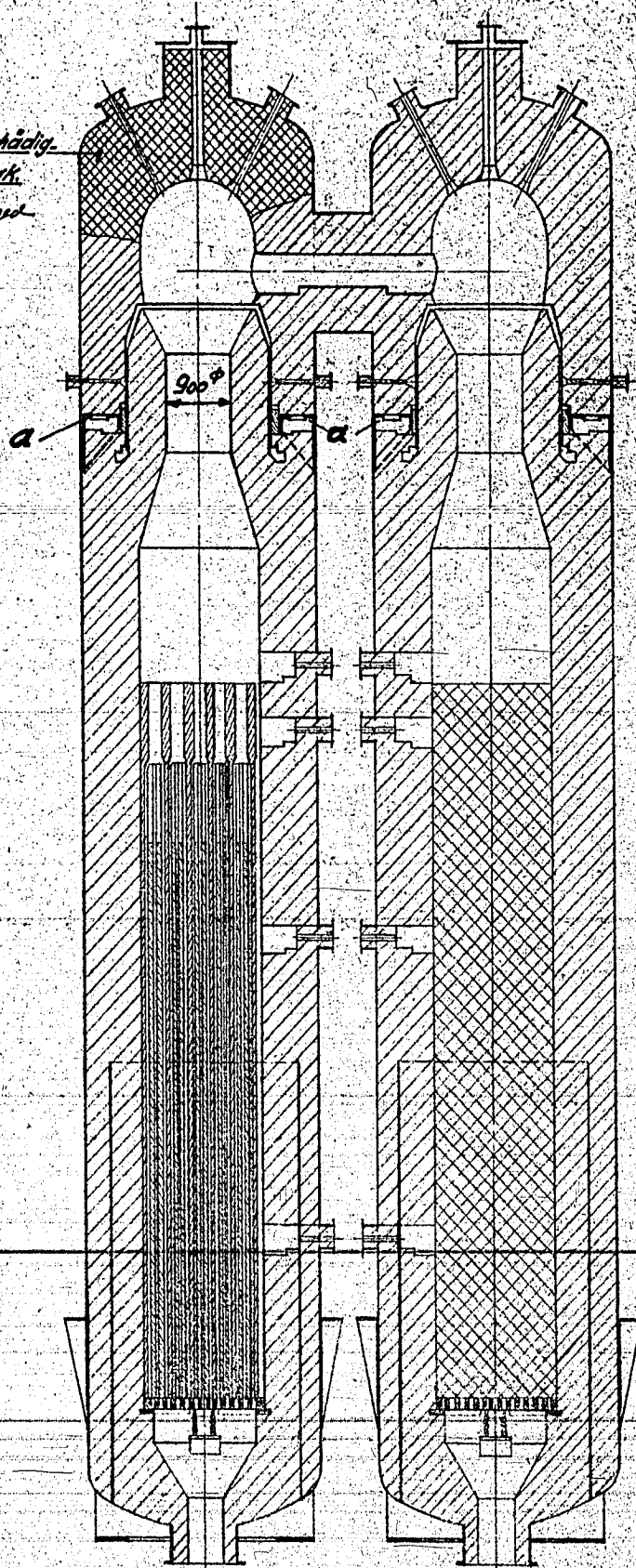
stehen und unter Druck weiter verarbeitet werden müssen oder dort, wo die Ausgangsgase zwar drucklos anfallen, aber das Spaltgas danach unter Druck benötigt wird. Als Ausgangsgase können benutzt werden Erdgase, Hydrierrestgase, Fischer-Tropsch-Restgase, Destillationsgase usw., vor allem im Hinblick auf die Verarbeitung zu Synthesegas für die Mitteldruck-Fischer-Tropsch-Synthese, für Hydrierwasserstoff, Methanolsynthese usw.

Rauxel, den 29. März 1947

J. Rauxel



*Zweimal beschädig-
tes Mauerwerk
twice damaged
wall*



M 1:75

Blatt I

