

Obernhausen-Holten, den 23. Mai 1939.
RB Amt. BVA Loh/Op.

3434 30/5.01-20

25/1

Herrn Direktor Dr. H u g e m a n n .

Betr.: Syntheseprodukte aus Gaskreislauf der I.-G.-Farben-
industrie.

Vorgang: Schreiben der I.-G.-Farbenindustrie Ludwigshafen vom 8.2. und 20.3.1939; Berichte Dr. Velde vom 13.3. und 5.4.1939..

Vereinbarungsgemäss wurden uns durch Herrn Dr. Velde drei Fraktionen zugeleitet, welche im Betriebslaboratorium aus den Syntheseprodukten der I.G. gewonnen worden sind:

1. Benzin-Fraktion - 200°, stabilisiert.
2. Dieselöl-Fraktion 200-320°
3. Rückstand über 320°.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden durch Behandlung mit Bisulfit und Lauge soweit wie möglich von sauerstoffhaltigen Bestandteilen befreit. In beiden Fällen gelang jedoch die Entfernung des Sauerstoffs nur unvollkommen, wie aus den beigefügten Untersuchungsergebnissen hervorgeht. In den unbehandelten und behandelten Produkten wurden durch Gruppenanalysen die ungefähren Gehalte an Säuren, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Estern ermittelt; hieraus liess sich in fast allen Fällen ein bei der Elementaranalyse nicht nachgewiesener Rest von 0,8 - 1,0% errechnen

Von dem Rückstand über 320° wurde ^{nur} eine Elementaranalyse ausgeführt.

Das behandelte Benzin wurde inzwischen an Herrn Dr. Velde zur weiteren Untersuchung zurückgesandt.

Ddr.: W,
V.

10/1

Durchschrift

1. J. S. - Benzin.

23

Nr. 679

Bezeichnung: J.S. 24 A 667; Destillat - 200° v. 23. 2. 39
Vorgang: Bericht Dr. Velde vom 13. 3. 39

	Ausgangsmaterial		nach Behandlung mit Disulfid und Lauge
	Velde (23. 2. 39)	B. V. A.	
Farbe	grün	grün	gelbgrün
Dichte bei 15°C	0,728	0,730	0,724
20°C	-	0,727	0,721
S. Beginn (ASTM) °C	32		42
- 50°C Vol. %	7,5		2
- 100 " "	50		45,5
- 150 " "	81,5		78,5
- 200 " "	96		96,5
SKZ	106		
Olefine (H ₂ SO ₄ - PO ₅ -lösliches) Vol. %	77,0	78	77
Wasserlösliches	4,9	2,2	0
NZ	1,65	1,45	0
VZ	4,56		2,97
Jodzahl	172		192
Peroxyde g O ₂ /1000 l	7,0		
Dampfdruck Kg/cm ²	0,75		
Anilinpunkt °C	10,8		
C %		81,95	84,55
H %		13,48	14,06
O (Rest) %		4,57	1,39
Säuren (als C ₈ gerechnet) %		0,31	0
Aldehyd + Ketone " "		10,00	2,84
Alkohole (" " ") " "		12,00	4,57
Ester (" - C ₁₂ ") " "		1,06	1,00
		<u>23,37</u>	<u>8,44</u>
Sauerstoffgehalt der Säuren %		0,08	0,00
• Aldehyd + Ketone " "		1,60	0,45
• Alkohole " "		1,89	0,73
• Ester " "		0,17	0,17
		<u>3,74</u>	<u>1,35</u>
Rest bei C-Bestimmung %		4,57	1,39
Nicht nachgewiesener Rest %		0,83	0,04

22. 5. 39

2. J.S. - Dieseldöl.

Fraktion: 200 - 360° aus Versuchen Dr. Velde.

Vorgang: Bericht Dr. Velde vom 5. 4. 39

	Fraktion 200-360° aus Versuch Dr. Velde		nach Behandlung mit Zinkpulver und Luftp
	Velde 5. 4. 39	B.V.A.	
Farbe	bräunlich		
Dichte bei 15° C	0,851	0,849	0,852
20°	-	0,846	0,849
S. Beginn (Engler)	282		
- 250° C	28,5		
- 300 -	72,5		
- 320 -	81,0		
- 350 -	94,5		
- 360 -	94,5		
S.K.Z.	279,1		
Olefine (H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅ -lösliches) Vol. %	90,0	81	85
Wasserlösliches		0	0
NZ	3,44	3,3	0
VZ	17,765		16,5
Jodzahl	97,2		110
Siedepunkt °C	- 34		- 25
Cetanzahl	44,5		43,5
C %		84,30	85,00
H %		12,56	12,30
O (Rest) %		3,14	2,70
Säuren (als C ₁₇ gerechnet)		1,23	0
Aldehyde + Ketone (als C ₁₇ " ")		6,70	5,56
Alkohole (" " ")		7,30	4,10
Ester (" " ")		6,20	6,24
		<u>21,93</u>	<u>15,90</u>
Sauerstoffgehalte der Säuren		0,19	0
- Aldehyde + Ketone		0,51	0,42
- Alkohole		0,63	0,36
- Ester		<u>0,22</u>	<u>0,24</u>
Rest bei C-Bestimmung		2,30	1,69
nicht nachgewiesener Rest		<u>3,10</u>	<u>2,7</u>
		0,80	1,14

3. Rückstand über 360°

C	75,95 %
H	10,44 "
O	9,35 "
Rest	4,26 "
	<u>100,00 %</u>

22. 5. 39

288

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Verwaltung: Hauptverwaltung, Berlin, Unter den Eichen, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

DIREKTOR
Aufsichtsrat, Ludwigshafen

FABRIKLEITENDER
Nr. 648

BAUSATRON
Ludwigshafen (Rhein) Aufschicht

GESCHÄFTSZEIT
9-17 Uhr,
Samstage 9-12 Uhr

KONTEN
Rheinisch-Ober-Rhein
Postkontokonto Nr. 2224
Ludwigshafen a. Rh.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft

Oberhausen - Holten.

Ruhrbenzin
1933 23. MRZ 1939 V.
Beantwortet am

Ihre Zeichen: RB BL II V/Gr.-21.2.39

Unsere Zeichen (mit Antwort zusammen):
Büro Sparte I
Dr. Sche/M.

LUDWIGSHAFEN A. RH.
den 20. März 1939.

Betr.: Syntheseprodukte aus Gaskreislauf- und Ölkreislaufverfahren.

In Beantwortung Ihres Schreibens vom 21.2.39 teilen wir Ihnen mit, dass die Ihnen zur Verfügung gestellten Proben des Ölkreislaufverfahrens aus einem Versuch mit einem Betriebsdruck von 20 Atm. stammen. Hierbei fielen auf 1 COO kg "Gatsch" 865 kg "Benzin" an. Die ebenfalls von Ihnen gewünschten Analysen der Ausgangs- und Endgase beim Gaskreislaufverfahren sind folgende:

Ausgangsgas der ersten Stufe:

CO	44	Vol.-%
H ₂	53	"
N ₂	2	"
CH ₄	1	"

Endgas der ersten Stufe:

CO	14 - 20	Vol.-%
H ₂	35 - 40	"
CO ₂	25 - 30	"
C _n H _{2n}	3 - 4	"
C _n H _{2n+2}	8 - 9	"
N ₂	4	"

Dieses Gas, von CO₂ befreit, bildet das Ausgangsgas der zweiten Stufe.

Handwritten notes and stamps:

- Vi
- H/H
- A. A.
- Ks
- Roi
- RA 13 4.39



289

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Bere Sparte I

Unser Kalkül Von Blatt
Dr. Sche/M. 20.3.39 -2-

Endgas der zweiten Stufe:

		Vol. %
CO	3 - 5	
H ₂	35 - 40	"
CO ₂	15 - 20	"
C _n H _{2n}	5 - 6	"
C _n H _{2n+2}	25 - 30	"
N ₂	6	"

Heil Hitler !

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Handwritten signature

Handwritten signature

Stahlwerke...
Betriebslabor II
V/Gr.

den 13. März 1939.

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n !

Betr.: Syntheseprodukte aus Gaskreislauf der I.G.-
Farbenindustrie.

Die erste Untersuchung des Benzins aus dem Gaskreislauf ist jetzt beendet. Die Ergebnisse sind in Anlage 1 zusammengestellt. Laut Analyse des Original-Produktes gehen 79% -200° über; bei der Fraktionieranalyse wurden an flüssigen Produkten bis 200° 77 Vol.% = 74,5 Gew.% gefunden, bei einem Gasverlust in Höhe von 2,8 Gew.%. Die Untersuchung des Gasols ergab 87 % ungesättigte, 10 % gesättigte Kohlenwasserstoffe, Rest Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff und etwa 1 % in Kalilauge absorbierbare Anteile. Die C-Zahl der Gesättigten war annähernd 4, sie stellen also vorwiegend Butan dar. Geruchsmässig war Acetaldehyd in geringen Mengen erkennbar. Auffällig ist die hohe Oktanzahl des Benzins, die mit annähernd 75, ca. 15 Punkte höher liegt als die Oktanzahl des Lurgi-Benzins. Das I.G.-Kreislaufbenzin enthält auch zum Unterschied von dem Lurgi-Benzin nicht soviel verseifbare Anteile und sein spez. Gewicht liegt wesentlich niedriger. Die Dichte ist mit 0,728/15° sogar ¹⁰⁰⁰ca. 0,02 höher, als es beispielsweise einem normalen Spaltbenzin gleicher Kennziffer entspricht.

Der Rest der Benzinfraction (ca. 3,5 Ltr.) geht heute zur weiteren Untersuchung Herrn Dr. Roelen zu. Die Untersuchungen der Dieselöl-Fraktion sind im Gange.

Ddr. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Alberts
H. Dr. Roelen
H. Dr. Tramm
H. Dipl. Ing. Wilke

Orig.-probe von I.G.
 Gaskreislauf

Destillat -200°

Siedebeginn:

30
 40
 50
 60
 70
 80
 90
 100
 110
 120
 130
 140
 150
 160
 170
 180
 190
 200
 210
 220
 230
 240
 250
 260
 270
 280
 290
 300
 310
 320

Siedsende:
 Nachlauf:
 Rückstand:
 Verlust:

n.Z.:
 Farbe:

Spez. Gew.:

Olefine:

Anilinpunkt:

Säurezahl:

Dampfdruck:

Oktanzahl:

Wasserlösliche Bestandteile:

Verseifungszahl:

Jodzahl:

Peroxyde:

26°

0,5 %
 7,5 %
 14,0 %
 21,5 %
 27,5 %
 33,0 %
 39,0 %
 44,5 %
 49,0 %
 53,5 %
 58,0 %
 62,0 %
 65,0 %
 69,0 %
 72,0 %
 74,0 %
 76,5 %
 79,0 %
 81,0 %
 82,0 %
 83,0 %
 84,0 %
 85,0 %
 86,0 %
 87,0 %
 88,0 %
 89,0 %
 90,0 %
 91,0 %
 92,0 %
 327°/ 93,5 %
 2,0 %
 1,0 %
 3,5 %

327°/

bräunlich

0,752/15°

84%

10°

6,024 mg KOH/g₂

0,94 kg/cm²

5,0 Vol.-%

3,25 mg KOH/g

37°

0,5 %
 7,5 %
 18,0 %
 28,5 %
 39,0 %
 43,5 %
 50,0 %
 57,0 %
 64,0 %
 70,0 %
 75,0 %
 81,5 %
 85,0 %
 88,0 %
 91,5 %
 94,0 %
 96,0 %

-200°/96%

0,5 %
 1,0 %
 2,5 %
 106

gelblich-grün

0,728/15°

77%

10,8°

1,68 mg KOH/g

0,75 kg/cm²

75,4

4,0 Vol.-%

4,56 mg KOH/g

172

7,0 g/1000/1.

Nach Entfernung von
 wasserlöslichen Bestandteilen

Spez. Gew.: 0,724/15°

Olefine: 71%

A.P.: 14,6°

J. A. Roelen
Molten, den 10. Januar 1939.

Betrifft: IG - USAC - Erfahrungsaustausch.

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

I. Gaskreislaufversuche 20 atü.

t = mehr als 300° C. Verwendet wird Eisen-Katalysator. Es wird ausgegangen von normalem Wassergas mit CO : H₂ = 4 : 5. Hierbei werden max. 92 % Umsatz erreicht, da dann das CO vollständig verbraucht ist.

Das optimale Verhalten CO : H₂ = 4,2 : 4,8 ermöglicht einen max. Umsatz von 96 %.

Die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2 = 49 \text{ kcal}$ ist um 10 kcal = 25 % mehr exotherm als die Reaktion der Fischer-Synthese $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 39 \text{ kcal}$. die Zur Wärmeabfuhr und Kondensation der Produkte wird/in Anlage 1 dargestellte Anordnung benutzt.

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

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

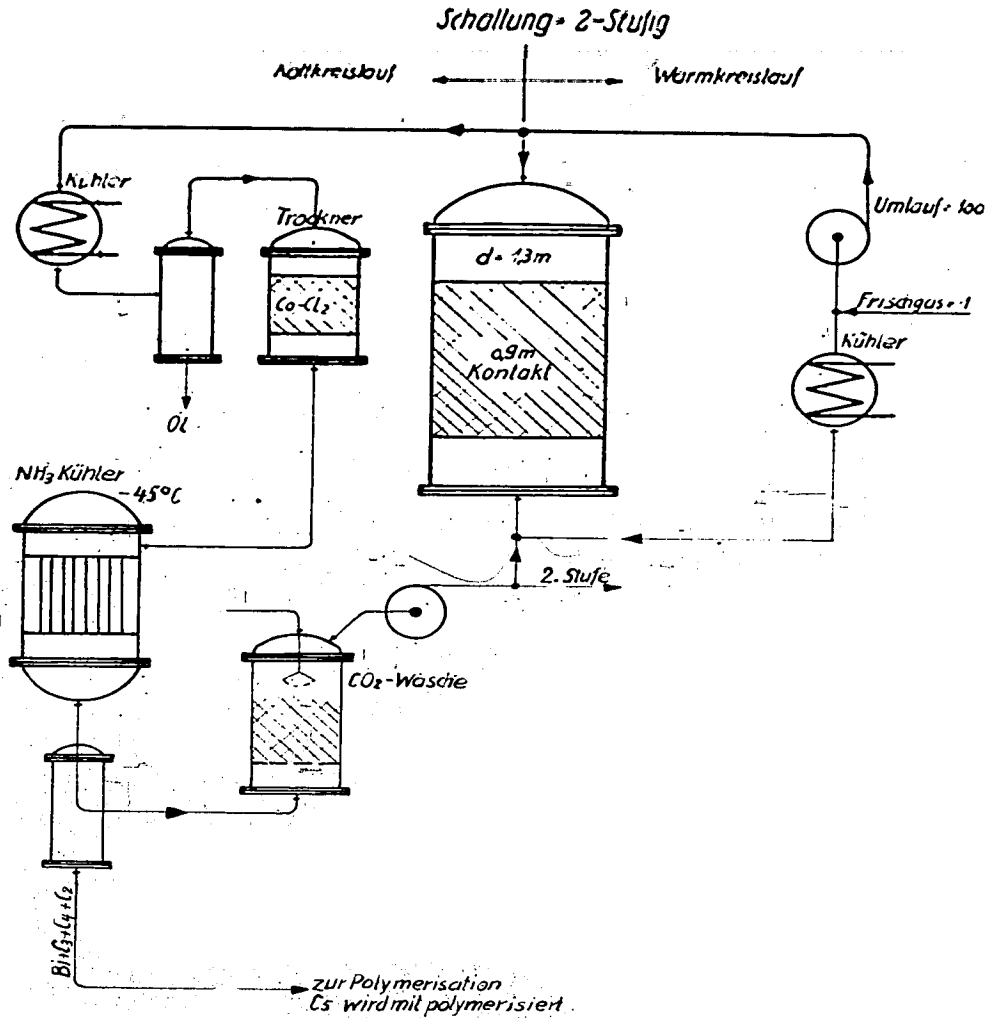
Das Endgas II ~~gibt~~ durch eine CO₂-Wäsche un~~z~~ wird eine höhere Konzentration von CO : H₂ erhalten. Das Kohlen-säure-Synthesegas für die II. Stufe ergibt weiter 13,5 % Umsetzung, so dass bis 91,5% Gesamtumsatz erzielt werden.

Für das Endgas II. Stufe wurde folgende Analyse genannt:

CO ₂	20 - 25 %
C ₂ H ₄	5 - 6 %
CH ₄	15 %
H ₂	50 - 60 %

Bemerkung:

247



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

Bei hundertfachem Kreislauf soll der ^{CO-}Teildruck in der ersten Stufe 1 - 2 atm betragen.

Kontaktbelastung.

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

Für die Kalkulation werden 0,8 kg/ltr. gerechnet. Der in Betrieb befindliche Versuchsofen enthält 400 ltr. Kontakt in einem Kontaktraum mit Schächthöhe von 0,9 m. Der Durchsatz durch den Versuchsofen soll $120 \text{ IG m}^3/\text{h}$ Synthesegas einschliesslich Inerte betragen. Der Widerstand des Ofens soll 1 m WS betragen. Der Versuchsofen erbringt bei 82 % Umsatz 380 kg flüssige Produkte einschliesslich C_2H_4 , 70 kg gasförmige Produkte $C_2H_4 + C_2H_6$. Bezogen auf 100 % $CO : H_2$ bringt der Versuchsofen an flüssigen Produkten eingeschlossen Alkohol und Äthylen 146 g/Hm^3 . Die IG rechnet mit einem Energieaufwand von 250 - 300 kW/t Primärprodukt. Für den Kreislauf

Die Gasgeschwindigkeit im leeren Kontaktraum wird mit 1,3 m/sek angegeben. Die Effektivgeschwindigkeit im Kontakt soll ca. 2 m/sek betragen. Lebensdauer des Kontaktes wird mit 9 Wochen angegeben, dann erhöht sich durch Kornzerfall der Kreislaufwiderstand. Der Kontakt wird abgebrannt, 20 % Staub abgesiebt und gründlich reduziert. C-Abscheidung im Kontakt ist bei richtig gefahrenem Ofen nicht beobachtet worden. Anspringen des Kontaktes bei ca. 280° C . Die Gasteinheit sollebenso gross sein wie für die NH_3 -Synthese, d. h. es sind 4 - 10 mg S (org. Schwefel) zulässig. Er wird am Eisenkontakt adsorbiert und ^{kann} ausgetrieben ~~ausgetrieben~~ werden.

Änderung der Reaktionsbedingungen.

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

Bei Änderung des Verhältnisses $CO : H_2$ ändert sich nicht der Charakter der Produkte, ~~sondern~~ ~~abwärts~~ geht zurück.

295

JO - Kreislaufsynthese:

Gewichtsbilanz Einsatz: $0,4 \times 1,25 + 0,6 \times 0,09 = 0,554 \text{ kg/Km}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$
91,5 % Umsatz: $508 \text{ g/Km}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$

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

$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_8 = 160 \text{ g} \quad \underline{195 \text{ g}}$

$\text{H}_2\text{O} \quad \underline{120 \text{ g}}$

315 g

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

508 g

O₂-Bilanz:

In umgesetzten CO: $0,4 \cdot 1,25 \cdot 0,915 \cdot \frac{16}{28} = 261 \text{ g}$

In H_2O : $120 \cdot \frac{16}{18} = 107 \text{ g}$

In CO_2 : $193 \cdot \frac{32}{44} = 140 \text{ g}$

Energieeinsatz:

kWh / t Fertiggas

Kompression: $\frac{1.000}{115 \cdot 0,9} = 9.700 \text{ Nm}^3 \text{ Wassergas} \cdot 20 \text{ kWh/Nm}^3 \cdot 0,17 \text{ kWh/m}^3 = 1.650 \text{ kWh}$
Kreislaufgebläse 300 "

1.950 kWh

Umwälzgebläse:

Strokkosten allein für Verdichtung und Kreislauf: $1,5 \text{ Pf/kWh} \cdot 2,9 = 4,35 \text{ Pf/kWh}$
einschliesslich Kapital- und Betriebskosten: $3,8 \text{ Pf/kWh}$

296

Produkte der Kreislaufgas - Synthese.

Menge: bei 91,5 % Umsatz des vorhandenen CO + H₂: C₂H₆ 35 g / m³ CO+H₂

C₂H₄ + C₃H₈ + 4 " 160 g

Einschl. O₂-Verbindg. 195 g

Gasförmige Reaktionsprodukte: 16-18% des eingesetzten CO+H₂
Wasserbildung ca. 170 g/m³ CO+H₂

Aufteilung der Produkte:

Bi.

62% = 99 g/m³ CO+H₂

24% Dieselöl - Cetanzahl 53 mit O₂-Verbindg.
75% Benzin
1% Paraffin

O₂-Verbindungen aus Bi werden mit 6% Verlust katalytisch entfernt. Es bleiben 70 g/m³ CO+H₂ raffiniertes Bi mit 82 Res. 84-88 und 70-80% Olefine.
8% o,70 ohne Alkohol. Dieselöl hat 4% Alkohole Siedepunkt +24° C.

SB 200/300 Crackung des Dieselöls: katalytisch mit 79% Ausbeute, 85% Res. ca. 18 g Crackbi.

Kraffin Schmelzpunkt unter 60° C, keine nähere Untersuchung gemacht, Das raffinierte Krimürbi hat bis 100° C standende 50 = 60% Endpunkt 195° C

Alkohole

8% = 14,0 g/m³ CO+H₂
75% Methylalkohol 8 g
15 = 20% Aceton
5 = 10% höhere Alkohole davon 1 g Acetaldehyd

C₂ = C₄ KM Bl.
30% = 47,0 g/m³ CO+H₂

Olefine

7-8% C₂H₄ 100
12% C₃H₆ 81%
11% C₄ 86% viel JSO Verbindungen

Polymerisation von C₂H₄ ergibt Polybi mit 93% 30-40° bis 100° siedend. Polymerisation von C₃H₆ ergibt Polybi mit 97% Res. 20% bis 100° siedend. Ingesamt 30 g Polymerbenzin γ = 0,73, Ungesättigte 65%.

Gesamtausbeute an Benzin: 70 + 18 + 30 = 118 g./l. 2% Raffinationsverluste = 115 g/m³ CO+H₂

γ = 0,717 = 89 Olefine 77%

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

1/11. 1924. 1. 11. 11.

Der Energieverbrauch der RCH-MD-Synthese für die Verdichtung ist nur 1 250 kWh/t Fertigbenzin. Auf 1 kg Benzin gerechnet braucht die JG-Gaskreislaufsynthese rund 1,1 Mfg. mehr an Stromkosten für Kompression.

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

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

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

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

Die Dieselfraktion scheint keinen besonderen Wert zu haben.

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

Aussichten für Verbesserung der Ausbeute:

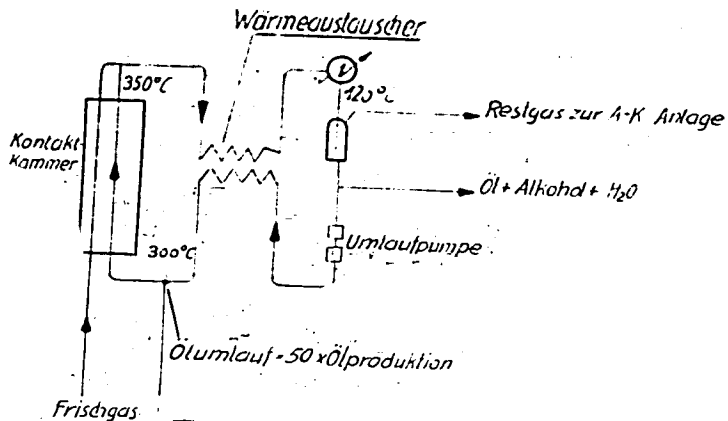
Da das Ausgangsgas (Igas) 45 Vol.-% CO gegen nur 33 % CO bei der Fischersynthese hat, müssen zwangweise mehr CO_2 und mehr Alkohole gebildet werden. Die Zurückdrängung der CO_2 -Bildung würde zu sehr viel Alkohol führen. Im besten Falle könnten 35 g/ m^3 CO H_2 -Verlust durch Bildung von CH_4 und C_2H_6 und der Verlust bei der Polymerisation von 47 g $C_2H_4 + C_3H_6 + C_4H_8$ in Höhe von ca. 30 % = rd. 15 g vermieden werden.

Es würde sich dann eine Ausbeutesteigerung auf max. $115 + 35 + 15 = 165$ g/ m^3 $CO + H_2$ ergeben können.

Ölkreislaufversuche. (Dr. Winkler - Dr. Duftschmidt.)

Diese Versuche sind noch nicht soweit geführt wie die Gaskreislaufversuche.

Die Versuchsanlage arbeitet nach folgendem Schema:



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

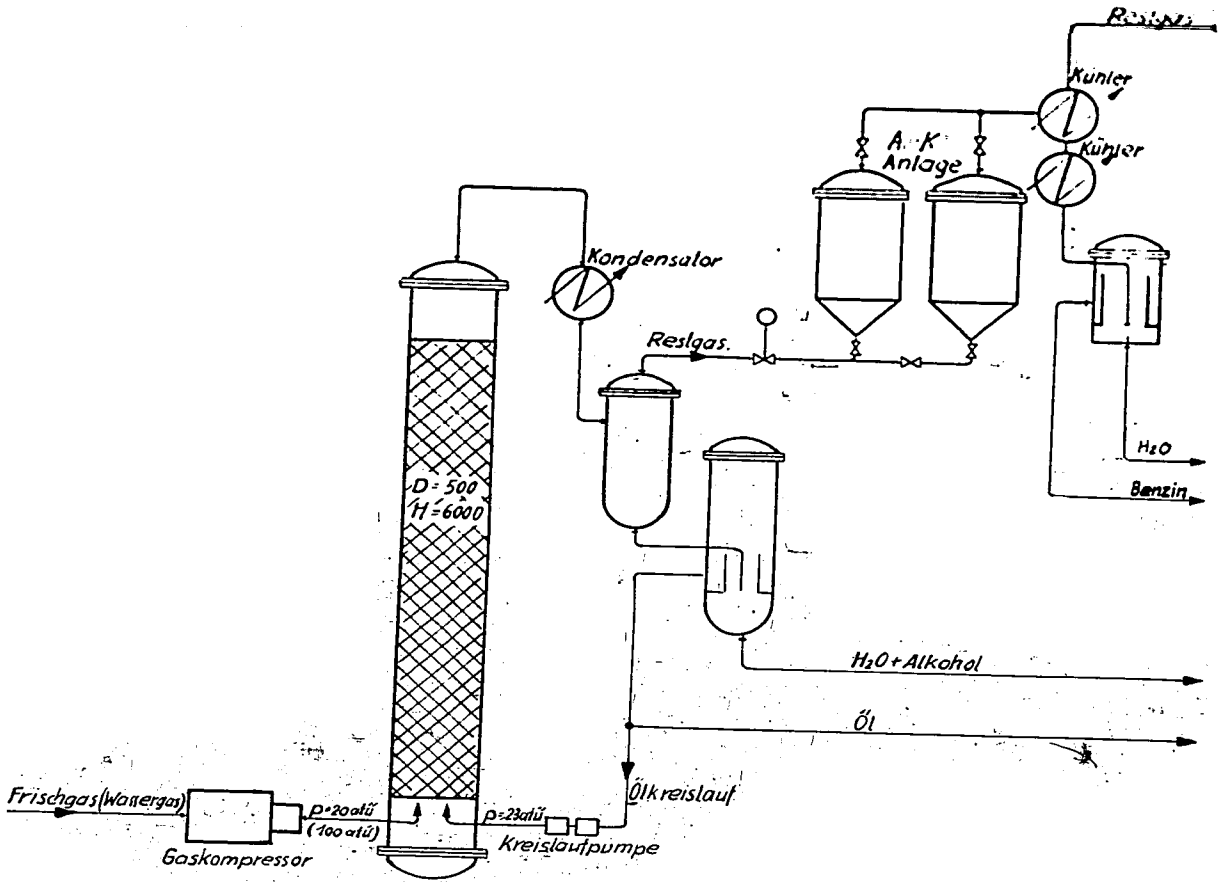
Kontakt: Fe Mn Kontakt etwas Titan und Silizium werden mit O_2 geschmolzen und bei nicht zu hoher Temperatur gut reduziert.

Korn: Sinterkorn ca. 10 - 12 mm.

Arbeitsdruck: 100 atm und 20 atm.

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

Bemerkung:



Umlauf:

Ca. 50-facher Ölkreislauf bezogen auf die Produktion an Kohlenwasserstoffen. Ca. 50 % der Reaktionswärme werden durch Verdampfungswärme der leichter siedenden Anteile des Kreislauföles abgeführt. Darum wird bei der Kühlung dafür gesorgt, dass das Kreislauföl einen erheblichen Anteil von unter 150° siedenden Komponenten enthält.

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

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

Änderung der Reaktionsbedingungen:

Bei Erhöhung der Temperatur bis in die Gegend von 400 beginnt Crackung des Umlauföles.

Erniedrigung der Kontaktbelastung ergibt geringere Gasolbildung.

Änderung des $\text{CO} : \text{H}_2$ Verhältnisses:

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

Umsetzung:

In einer Stufe können 50 % des eingesetzten $\text{CO} : \text{H}_2$ umgesetzt werden. Der $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verbrauch erfolgt im Verhältnis $5,5 : 4,5$. Das Endgas der I. Stufe hat 16 % CO_2 , 3 % $\text{C}_1 + \text{C}_2$ und 81 % $\text{CO} : \text{H}_2$ im Verhältnis $5,5 : 4,5$. Das nicht umgesetzte $\text{CO} : \text{H}_2$ kann in einer II. Stufe aufgearbeitet werden, oder als Gaskreislauf dem Frischgas wieder zugegeben werden. Nähere Versuche hierüber liegen noch nicht vor.

Kontaktleistung:

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

Produkte:

138 g/m^3 umgesetztes $\text{CO} : \text{H}_2$ in Form von KWSt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Moien

Ausbeuten: Je 1 Nm³ ungesetztes CO : H₂ :

Wasser: 74 g

CO₂ : 409 g

C₁+C₂ : 28 g

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

Wlk/Gf.

J.G. - Ölkreislauf - 100 atü.

Stoffbilanz: 1 Nm³ ungesetztes (CO+H₂) = 0,55 x 1,25 + 0,45 x 0,09 = 0,730 kg

Ausbringen:

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

Die gegebene Bilanz ist nicht fehlerfrei, sie zeigt aber, dass das Ölkreislaufverfahren im Augenblick noch weit hinter der RCH - Synthese und auch hinter dem JG-Gaskreislaufverfahren zurückliegt. Selbst bei 90% Umsatz, der noch keineswegs erreicht ist, kämen nur 123 g primäre Treibstoffe einschl. Gasol heraus. Da in der überschläglichen O₂ - Bilanz ca. 25 g O₂ fehlen, dürften in dem Fehlerglied von 72 g noch erhebliche Mengen O₂ - Verbindungen stecken. Rechnet man die gefundenen 123 g primäre Treibstoffe mit 80% Umsetzungswirkungsgrad, so ergeben sich 98 g Fertigbi/Nm³ eingesetztes (CO+H₂). Es sind dann je t Bi 1000 = 11400 Nm³ CO+H ca. 12700 Nm³ Wasergas auf 100 atü zu verdichten mit einem Stromaufwand von rd. 3 300 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 5,0 Pfg/to Bi. Auch bei 20. atü beträgt bei dieser schlechten Ausbeute allein der Kompressionsaufwand noch 12700 x 1,7 rd. 2 150 KWh/to Bi x 1,5 Pfg. = 33,--RM/to Bi. Dazu kommt der allerdings nicht sehr hohe Bedarf für das Umpumpen des Kreislauföles. Entsprechend der hohen CO₂+H₂O - Bildung ist die Reaktionswärme sehr hoch.

Gaserzeugung.

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

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

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

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

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

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

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

Methanspaltung.

Herr Dr. Schiller berichtet über die Versuche der IG, CH_4 mit Sauerstoff und Wasserdampf zu spalten. Diese Spaltung wird so durchgeführt, dass in der ersten Stufe unter Zugabe von Sauerstoff und H_2O ohne Kontakt bei 1200° gearbeitet wird, während der nachgeschaltete Kontakt bei 800° arbeitet. Die Versuche sind zur vollen Zufriedenheit verlaufen.

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

Soll Synthesegas für die Ruhrchemie-Fischer-Synthese aus Methan hergestellt werden, so kann das Verhältnis $\text{CO} : \text{H}_2$ durch Zugabe von theoretisch $1 \text{ CO}_2 : 3 \text{ CH}_4$ erreicht werden. Mit Rücksicht auf das Wassergasgleichgewicht müssen praktisch zu 3 Teilen CH_4 2 Teile CO_2 zugefügt werden, man erhält dann ein Erdgas mit etwa 10 % CO_2 .

Versuche, die Methanspaltung nur mit CO_2 -Zusatz anstelle von Wasserdampf durchzuführen sind noch nicht gemacht worden, sollen aber in Kürze durchgeführt werden.

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

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

Schwefelreinigung.

Dr. Winkler berichtet über die Entfernung von H_2S

Durchschrift

mit Aktiv-Kohle unter Zusatz von NH_3 nach dem Verfahren von Dr. Engelhard. Dieses Verfahren ist nur für Wassergas geeignet. Die Schwefelaufnahme erreicht das Eigen-gewicht der Aktiv-Kohle. Es ergibt sich bei einfachem Durchgang und der Belastung der Adsorberfläche von $400 \text{ m}^3 \text{ Gas} / \text{m}^2 \text{ Adsorberfläche}$ bei 1,2 m Schichthöhe der Aktiv-Kohle quantitative Reinigung. Die Regenerierung der Kohle erfolgt durch Extrahieren mit Ammonsulfat und anschliessende Ausdämpfung. Die Lebensdauer der Aktiv-Kohle wird mit 4 - 6 Jahre angegeben.

Org. Schwefel kann ebenfalls unter Zugabe von Sauerstoff und NH_3 mit Aktiv-Kohle entfernt werden. Mit der gleichen Belastung die oben für H_2S angegeben gelang die Herabsetzung des Gehaltes an org. Schwefel von 150 auf $1 \text{ mg} / \text{m}^3 \text{ Gas}$. Das in der Aktiv-Kohle gebildete Ammonsulfat wird durch Erhitzung auf 300° ausgetrieben. Diese Methode wird im Grossbetrieb mit Adsorbern von 4,5 m ϕ angewandt. Die Aufsättigung erfolgt in etwa 14 Tagen.

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

Herr Alberts berichtet kurz, dass die quantitative Entfernung des anorganischen und organischen Schwefels nach dem Linde-Verfahren durch Tiefkühlung bis auf unter $1 \text{ mg S} / \text{m}^3$ gelingt. Dabei wird gleichzeitig CO_2 entfernt. Alle Harzbildner fallen aus. Zum Spülen werden erhebliche Gasmengen gebraucht. Steht Stickstoff, etwa aus der Sauerstoff-Erzeugungsanlage für Sauerstoff-Ver-gasung zur Verfügung, so dürfte diese Art der Schwefel-reinigung wirtschaftliche Aussichten haben. Es können jedoch nicht Gase mit abnorm hohem CO_2 -Gehalt durchge-setzt werden, da sonst die Apparatur zu schnell ein-friert.

Zur Schwefelreinigung mit Aktivkohle wird das fest-stoffige Gas in einem vertikalen Adsorber mit Aktiv-Kohle nicht verarbeitet werden können.

*Rückfragen im Abt. BVA
Ludwigshafen*

Oberh.-Holten, den 10. Januar 1939
RB Abt. BVA Roe/Hdm.-

Herrn Dir. A l b e r t s .

Beiliegend übersende ich Ihnen ein weiteres Exemplar meiner Notizen aus Ludwigshafen, mit der Bitte um Rückgabe sowie zwei Abdrücke der beigehefteten Zahlentafel zum Verbleib bei Ihnen.

Anlagen.

I. G. Farbenindustrie A.-G.,
z.Hd. von Herrn Dr. R i n g e r ,

L u d w i g s h a f e n .

RB Abt. BVA Rog/Kdm.--

10. Januar 1939

Mit gleicher Post übersenden wir Ihnen 6 Proben verschiedener Körnung unseres Kobalt-Katalysators:

- 1.) Kugeln, 2 - 3 mm,
- 2.) " 3 - 4 mm,
- 3.) " 5 - 7 mm,
- 4.) Fadenn, 2,5 mm,
- 5.) " 4 mm,
- 6.) " 5 mm.

Die beiden Kornarten unterscheiden sich durch ihr Dichten und ihr Gefüge.

Wir bitten um Mitteilung, von welcher Kornart wir Ihnen die zugesagte grössere Probe von 5 Liter in reduzier-tem Zustande schicken sollen.

Wir bemerken noch, dass wir auf Wunsch die gleichen Kornarten auch noch gröber und noch feiner liefern können.

Heil Hitler !

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ddr.: Wlk.

*Publikation in Mitteilungsblatt
Ludwigshafen*

Oberhausen-Molten, den 6. J nuar 1939.
RB Abt. BVA Koe/Op.

Herrn Professor M a r t i n ,
Herrn Direktor A l b o r t s ,
Herrn Dr. T r a m m ,
Herrn W i l k e ,

ic besonders.

-Beiliegend uberreichte ich meine Notizen aus
Ludwigshafen mit der Bitte um Berichtigung und Ergän-
zung.

Ritt

Besuch in Ludwigshafen am 4. Januar 1939.

A. Synthese mit Gaskreislauf: Dr. Michael.

Die Überlegungen, von denen bei der Entwicklung des Gaskreislaufes ausgegangen wurde, berücksichtigten vor allem die Vermeidung der Bildung von Kohlenstoff und Methan. Diese Gefahr ist bei der Anwendung von Katalysatoren, welche nicht wie die höchstaktiven Kobalt-Katalysatoren bei so niedrigen Temperaturen arbeiten, um so grösser, als die Wärmetönung bei höheren Temperaturen grösser ist als bei der eigentlichen Tieftemperatur-Synthese nach Fischer:

- a) weil die Bildung von CH_2 und Wasser nur 39 cal. liefert, CH_2 und Kohlendioxyd dagegen 49 cal. liefert.
- b) weil der Umsatz grösser wird.

Daher wurde die Wärmeabfuhr durch die Wand als zu schwierig erachtet.

Alle folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Verwendung von Eisen-Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 300° . Hierbei ist die brauchbare Temperaturspanne etwa 50° breit. Die optimale Temperatur-Differenz in der Schicht wird zur Zeit mit 10° angegeben.

Wenn die Temperatursteigerung bei einfachem Durchgang und ohne Wärmeabfuhr etwa 1000° beträgt, so ergibt sich für eine Temperatur-Differenz von 10° ein hundertfacher Kreislauf. Dieser wird dort auch praktisch angewendet.

Man arbeitet mit zwei Kreisläufen:

- a) einem Heiss-Kreislauf zur Wärmeabfuhr,
- b) einem Kalt-Kreislauf zur Herausnahme der Hauptmenge des Hochsiedenden sowie des Wassers. Ferner erreicht man durch den Kalt-Kreislauf eine Schonung des Katalysators.

Ohne Kalt-Kreislauf sinkt die Leistung bald ab infolge von Ablagerungen auf den Katalysator z.B. auf 70 % der Normalleistung. Mit Kalt-Kreislauf arbeitet dagegen der Katalysator jetzt bereits neun Wochen unverändert. Ebenso beeinflusst der Kalt-Kreislauf die Kohlendioxydbildung.

Im Kreislauf selbst verbleibt weitgehend ausreagiertes Gas dem z.B. immer nur 1 % Frischgas zugesetzt wird. Als Frischgas verwendet man normales Wassergas. Der COH_2 -Verbrauch wird konstant bei einem Verhältnis von 4,2 : 4,8, und zwar bis zu einem Umsatz von 96 %.

Im Ubrigen ist der COH_2 -Verbrauch wie üblich abhängig von der Reaktionstemperatur ausserdem aber auch vom Kalt-Kreislauf.

Die Reaktionstemperatur beeinflusst in der üblichen Weise die Siedelage der gebildeten Produkte. Bei tiefer Temperatur entsteht mehr Paraffin. Eine Temperatursenkung von 10° vermehrt die Paraffinausbeute um 20 %.

Auch der Druck beeinflusst die Reaktion in bekannter Weise. Man arbeitet bei 20 atü. Bei geringerem Druck tritt ein Leistungsabfall ein. Bei höheren Drücken dagegen werden die Produkte sauerstoffhaltiger, ohne das gleichzeitig eine Leistungssteigerung erzielt wird. Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen kommt lediglich durch Einbau von Wasser in die Olefine zustande.

Von grossem Einfluss ist die Natur des Katalysators. Man verwendet jetzt einen sehr einfachen Eisen-Katalysator, welcher durch Reduktion aus vermutlich gesintertem Oxyd erhalten wird. Dieser Katalysator beginnt bei etwa 250° zu arbeiten, gibt bei 280° bereits guten Umsatz und arbeitet innerhalb einer optimalen Temperaturspanne von 20° , innerhalb welcher im Gas-Kreislauf keinerlei Abscheidung von Kohlenstoff als Nebenprodukt erfolgt. Bei höheren Temperaturen treten Methan und Kohlenstoff als Nebenprodukte auf. Der Kohlenstoff kann das Korn so durchdringen, dass es zerfällt. Ein solcher Katalysator kann jedoch leicht durch Oxydation bis zur Sinterung mit anschliessender Reduktion wieder regeneriert werden.

Für diesen Katalysator gelten die nachfolgenden Angaben über Zusammensetzung des Gases und der Produkte. Mit anderen Katalysatoren konnte bereits so gefahren werden, dass nur Benzol aber kein Dieselöl erhalten wurde. Im Labor-Versuch wurde mit einem selbst hergestellten Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysator ein Benzol erhalten, welches nur die Oktanzahl 10 hatte.

Charakteristisch für die mit Eisen oberhalb von 300° erhaltenen Produkte ist

- 1.) ein höherer Gehalt an Olefinen,
- 2.) ein höherer Gehalt an Sauerstoff. Dieser ist im Benzol höher und bei den höhersiedenden Bestandteilen niedriger. Der Sauerstoffgehalt lässt sich jedoch aus dem Öl leicht katalytisch entfernen, wobei bei dem Benzol ein Verlust von 6% entsteht.

Die Leistung des Katalysators beträgt 950 g nutzbare Produkte je Liter Katalysator und Tag (Angabe aus dem dritten Betriebsmonat). Enthält das Gas mehr Inerte, so sinkt natürlich die Leistung z.B. bis auf 800 g.

Der zur Zeit in Betrieb befindliche Ofen enthält 400 Liter Katalysator und liefert 380 kg nutzbare Produkte im Tag bei einem Umsatz von 82%. 70 kg gasförmige Produkte werden gleichzeitig gebildet.

Der Durchsatz des Ofens beträgt 120 cbm pro Stunde (technisch gemessen). Die im Kreislauf laufende Menge beträgt beim Normaldruck 12000 cbm pro Stunde. Bei einer Schichthöhe von 1 m beträgt der Druckabfall in der Schicht 1 m Wassersäule. Für das Umwälzen des Gases beträgt der Energiebedarf 250 bis 300 Kwh/t fertig raffiniertes Produkt.

Man fährt mit einem Gas, welches 7 - 10 mg Schwefel je cbm enthält. Eine Vergiftung des Katalysators durch Schwefel findet nicht statt, da er sich unter den

Bedingungen des Betriebes selbst wieder regeneriert.

Infolge des hohen Kreislauf-Durchsatzes kann man nur gut gefornte Katalysatoren verwenden. Katalysatoren, welche Staub abgeben, werden durch den umgewirbelten Staub zermahlen bis sie zerfallen. Man arbeitet mit einer wirklichen Gasgeschwindigkeit von 1,3 m / Sekunde.

B. Synthese mit Ölkreislauf, Dr. Ludwig.

Bei diesen Verfahren wird die Wärme dadurch aus dem Reaktionsraum ausgetragen, dass man hochsiedende Anteile der Reaktionsprodukte durch die Katorschicht umlaufen lässt, während man das Öl ausserhalb entsprechend abkühlt. Die Wärmeaufnahme erfolgt teils durch Temperaturerhöhung, teils durch Verdampfung des Oles. Im Gegensatz zur Synthese mit Gaskreislauf kann hier eine grössere Temperaturspanne ausgenutzt werden, beispielsweise eine Temperaturerhöhung des Oles von 50°.

Das im Kreislauf geführte Öl durchläuft einen Kühler sowie einen Wärmeaustauscher zur Wiedererhitzung. Mittels der Höhe der Abkühltemperatur wird die Herausnahme der gebildeten Kohlenwasserstoffe sowie die Zähflüssigkeit des Umlauföles geregelt. Zur Zeit fährt man beispielsweise mit einer Abkühlung bis auf 120°, wobei dann noch viel Benzin im Kreislauf verbleibt. Dieses Benzin dürfte innerhalb der Katorschicht verdampfen und dort eine kräftige Durchwirbelung bewirken. Zunächst wurden diese Versuche bei einem Druck von 100 atü ausgeführt. Jetzt ist man im Begriff, den Druck bis auf 20 atü herabzusetzen.

Man verwendet einen schweren metallartigen Sinterungs-Katalysator, welcher seinem Aussehen nach vermutlich ausser Eisen noch andere Bestandteile enthält. Die Korngrösse beträgt 12 - 15 mm. Der Katalysator muss gut

durchreduziert werden, weil sonst im Innern Kohlenstoff-Abscheidung erfolgt. Da es unwirtschaftlich ist, dickere Stücke zu reduzieren, geht man mit der Korngrösse nicht über 15 mm. Andererseits verwendet man auch nicht ein viel kleineres Korn, um den Durchgang der Reaktionsteilnehmer nicht zu sehr zu hemmen.

Man hat Versuche gemacht mit staubförmigen, aufgeschlämmten Katalysatoren. Dabei wurde jedoch keine Leistung erzielt, weshalb diese Versuche aufgegeben worden sind.

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Temperatur ist auch bei Anwendung des Kreislaufes charakteristisch: eine Temperatursteigerung um 20° , beispielsweise von 300 bis 350° auf 320 bis 370° , bewirkt eine deutliche Vermehrung von Gasol und Benzin und eine Verminderung des Dieselöl-Anteiles.

Die obere Temperaturgrenze liegt bei ca. 400° wegen der eintretenden Änderungen des Umlauföles durch Spaltungsreaktionen.

Die oberhalb 320° siedenden Bestandteile haben zum Teil Schmieröl-Charakter.

Der zur Zeit in Betrieb befindliche Ofen enthält 60 Liter = 120 kg Katalysator. Damit werden an nutzbaren Produkten täglich 240 kg = 160 g pro Stunde und Liter Katalysator erzeugt.

Der Umlauf beträgt 400 kg pro Stunde. Der Ofen ist jetzt mit einem Katalysator für das Arbeiten bei ca. 300° gefüllt und seit $1\frac{1}{2}$ Monaten in Betrieb. Es wurden jedoch auch bereits andere Katalysatoren geprüft z.B. für 240 bis 290° . Die längste Betriebsdauer betrug bisher $2\frac{1}{2}$ Monate. Dabei wurde die Reaktionstemperatur um 15° erhöht, was eine geringe Verschiebung der Zusammensetzung des Kreislauföles zur Folge hatte.

Die Apparatur besteht aus einfachem Eisen. Irgendwelche Korrosionen z.B. durch Kohlenoxyd konnten bisher nicht festgestellt werden.

Schichthöhen des Katalysators bis zu sechs Meter wurden angewendet. In jedem Falle werden Gas und Umlauföl unten in den Reaktionsraum hinein und im Gleichstrom nach oben geführt.

C. Paraffin-Synthese.

In Ludwigshafen wurden Laborversuche über die Gewinnung von vorwiegend Paraffin ausgeführt (Witzel, Meisenheimer). Der angewandte Katalysator hatte die doppelte Kobaltdichte im Vergleich zu unserem Normal-Reaktor. Die Reaktionstemperatur betrug 190° , im Reaktor gemessen. Angewendet wurden einige hundert cbm Reaktor bei Schichtmächtigkeiten von 30 cm bis 1,4 m. Die längste Betriebsdauer betrug zwei-einhalb Monate.

Man erhielt 135 g je cbm, wovon 70% über 320° siedet, sowie 1 bis 2% Gasol.

Ähnliche Versuche wurden ~~von~~ Leuna ausgeführt, ebenfalls mit einem Kobalt-Katalysator bei 10 bis 14 atü und ca. 180° .

Man erhielt bei einer Ausbeute von 70 bis 80 g je cbm 70 bis 75% des Gesamtprodukts als Paraffin.

Es konnte eine Betriebsdauer von acht Wochen ohne Leistungsabfall durchgeführt werden.

Die Versuche wurden in einem Drei-Liter-Ofen ausgeführt, welcher bei liegendem Rohr mehr Paraffin als bei stehendem Rohr ergab.

D. Methan-Spaltung.

Mit der Bearbeitung der Methan-Spaltung wurde in Oppau vor etwa zehn Jahren zum Zwecke der Wasserstoff-Gewinnung begonnen. Erst neuerdings hat man Versuche zur Gewinnung von kohlenoxydhaltigen Synthesegasen aufgenommen.

Am einfachsten ist technisch die Spaltung mit Sauerstoff. Bei dieser exothermen Reaktion wird zunächst ein Teil des Methans weiter als bis zum Kohlenoxyd und Wasserstoff verbrannt, während ein anderer Teil nicht reagiert. Deshalb arbeitet man in zwei Stufen, wobei auf die erste Verbrennungsstufe, nach Zwischenabkühlung bis auf et-

800°, eine zweite katalytische Stufe folgt, welche die Umsetzung nach $\text{CO} + \text{H}_2$ vollständig macht.

Zwei andere Möglichkeiten bestehen in der endothermen Spaltung mit Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd. Die Spaltung mit Wasserdampf wird vorzugsweise kontinuierlich in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, z.B. in U.S.A., Italien, England, Deutschland usw. In U.S.A. ist eine solche Anlage seit acht Jahren mit den gleichen Röhren und dem gleichen Katalysator in Betrieb.

Will man ein Synthesegas mit $\text{CO} : \text{H}_2$ wie 1 : 2 erhalten, so müsste Kohlendioxyd zugesetzt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich das Wassergas-Gleichgewicht genau einstellt. Im Labor ist die Synthesegas-Herstellung bereits gemacht worden, praktisch jedoch noch nicht ausgeführt. Man arbeitet mit Nickel-Katalysatoren, welche bei schwefelfreien Gasen erhebliche Mehrleistungen gegenüber schwefelhaltigen Gasen bringen. Beispielsweise liefert ein Volumen Katalysator bis zu zweitausend Volumen H_2 in der Stunde.

Die Durchführung bereitet keine Schwierigkeiten. Im Labor wurde ein Versuch mit Wasserdampf und Kohlendioxyd bereits drei Viertel Jahr lang betrieben.

Man braucht einen Wasserdampfüberschuss, um die Kohlenstoffabscheidung zu unterdrücken. Mittels der Menge des Wasserdampfzusatzes wird die Temperatur gesteuert.

Ein Synthesegas mit $\text{CO} : \text{H}_2$ wie 1 : 2 wurde bisher nur ohne Katalysator erhalten.

Die Spaltung des Methans mit Wasserdampf unter Druck ist mit genügendem Überschuss an Wasserdampf der Lage des Gleichgewichts nach wohl zu machen. Die technische Durchführung stößt jedoch auf Materialschwierigkeiten. Man rechnet mit Temperaturen von aussen 800° und innen 700°. Die Aufgabe wird bearbeitet.

Wird die Spaltung mit Kohlendioxyd allein durchgeführt, so braucht man eine um 100° höhere Temperatur ge-



gegenüber Wasserdampf. Die Beschaffung von Kohlendioxyd ist möglich einmal durch Auswaschung aus Kohlenwasserhaltigen Gasen, oder aber dadurch, dass man Methan über Metalloxyde, wie Kupferoxyd, verbrennt.

Die Spaltung von Gasen, welche brennstoffe oder ausser Methan höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, wird mit anderen Katalysatoren ebenfalls ausgeführt (z.B. in England, Italien, U.S.A. ^{ausgeführt} ebenfalls mit Hydrirgasen). 2 bis 3% Äthan sind neben Methan ganz belanglos. Die Spaltung wurde bereits ausgeführt bis zum Butan.

Ferner wurden Gase mit bis zu 15% Olefinen gespalten und zwar mit sogenannten Zement-Katalysatoren.

E. Feinreinigung: Dr. Winkler.

I. Schwefelwasserstoff-Entfernung.

Die H_2S -Reinigung wird von der I.G. in bekannter Weise mittels A-Kohle durchgeführt. Man setzt dem Gas Sauerstoff und Ammoniak zu und bildet Ammonsulfid. Die A-Kohle ist etwa vier bis sechs Jahre lang brauchbar, dann wird sie abgeseibt, regeneriert und kann wieder benutzt werden.

Das Verfahren ist aber nur anwendbar bei Wassergas. Gase, welche Teer und andere Verunreinigungen enthalten, können nicht gereinigt werden. Bei Grossanlagen sind die Kosten niedriger als bei der üblichen Trockeneinigung. Der Durchsatz beträgt 400 cbm je qm und Stunde bei einer Schichthöhe von 1,2 m. Die Kohle belädt sich mit mehr als ihr eigenes Gewicht an Schwefel. Die Reinigung gelingt bis zur völligen Freiheit von Schwefelwasserstoff.

II. Entfernung von organisch gebundenem Schwefel.

Auch diese Reinigung erfolgt nach Zugabe von Sauerstoff und Ammoniak zum Gas mittels A-Kohle, jedoch mit einer anderen Kohleart als für die H_2S -Reinigung. Es werden Ammonsulfat und Ammoniosulfat gebildet, welche



durch Erhitzen bis auf 400° beim Regenerieren wieder ausgetrieben werden.

Der Durchsatz ist der gleiche wie bei der H_2S -Reinigung, jedoch ist die Sättigung der Kohle geringer. Die Laufzeit beträgt zehn bis vierzehn Tage.

Man reinigt bis herab auf 0,1 g Schwefel je 100 cbm in einem Durchgang.

Eine Anlage enthält drei Absorber, welche in der üblichen Weise geschaltet und regeneriert werden. Die Kosten sind noch nicht endgültig bekannt und werden etwa RM 0,60 bis 0,70 je tausend cbm betragen einschließlich Amortisation.

Auch dieses Verfahren ist nur bei reinem Wassergas anwendbar, nicht aber bei Koks- oder Kupfergas usw.

Rae

Gaskreislauf.

Dr. Uebach, Ludw. 4. I. 57

§ 19

Fe-Kator; 20 stü; $> 300^\circ$;

120 stü / St. über 400 Liter Kator bei 1 m Schichthöhe
Inhalt: bei 82% Umsatz 380 kg nutzbar. Prod. / Tag
70% Vergasung!

Kreislauf 12000. stü / St.

Druckverlust z. D. Schicht: 1 m W.S.

Gasgeschwindigkeit z. D. " : 1,2 m/sec.

Raum-Verbrauch: 950 g / Tag u. 1 Liter Kator.

Energie-Bedarf: 250-300 kWh / Tonne fertig raff. Prod.

II.

Gaszusatz: Wasser gas mit $\text{CO}:\text{H}_2 = 4:5$.

zusatz: nach dem 1. Ofen bei 78% Umsatz:
(Nitrogen auf Umsatz $(\text{CO} + \text{H}_2)$)

25-30% CO_2

7-8% CH_4

2-3% $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$

Rest: $\text{CO} + \text{H}_2$

hinter dem 2. Ofen bei 13,5% "

Umsatz: 71,5% Umsatz

mit bündelweise Aufnahme des CO_2 (als Drucklösung)

20-25% CO_2

5-6% H_2

15% CH_4

bis 60% H_2 (bei $\text{CO}:\text{H}_2 = 4:5$).

CO, H_2 -Verbrauch: 4,2 : 7,8.

Zustromlauf.

(320)

III.

Zusammen:

1 norm Ringes liefert: $C_4H_4 + C_2H_6 \cdot 35g$
 nutzbares Polyprod: 160
 195g

Zusammensetzung der Neute-Polyprodukte:

<u>Alkohole usw.:</u> (im Wasser)	<u>Öle:</u>	<u>Gase:</u>
8% 14 g/obm	62% 105 g/obm:	30% 41 g/obm
C_2H_5OH 55% 8g	Polyparaffin Par. > 600 2g	C_2H_4 10g
C_3H_7OH 25% 3	Bieselöl 25% 21g	C_3 17g (81% Olefin)
Isoton 2	Benzon 75% 82g	C_4 14g (86% ")
Isotankard 1	105-	-47g
C_4 -Alkohole 2-3 "	ohne O_2 -6%	
14g		
	Raffinates Benzon 77g Polymer - " 30g ← 107 Primar-Bieselöl 21 Polymer - " 1 ← Flüssige Produkte 129g	

Testlauf.

(32)

Zusammenfassung der Produkte

Viskosität des Rohöls: 0,75 - 0,76

Ölfine im " : 90 - 95 %

Primar-Benzin:

O₂-Gehalt: 4 %

Refinat-Benzin:

O₂-Gehalt: frei

Visk. : 0,71

Siedepunkt: 31°

Fadzahl 140

Ölfinegehalt: 70 - 80 %

Spektrale : 60 % bis 100°

O₂ : 88 Res.

77 Motor

mit Blei 83 "

nach Hydrierung 45

Polymer-Benzin:

a) aus C₃, C₄, C₅ : OZ = 77 Res.

Spektrale : 20 % bis 100°

b) aus C₂ : OZ = 73 Res.

Krack-Benzin aus Brauöl:

Viskosität: 60 %

OZ : 83

Ölfine 40 %

Brauöl:

O₂-Gehalt: 2 %

Visk. : 0,836

Siedepunkt: 36

Ölfine : 80 %

Spektrale : 200 - 340°

Siedepunkt: -25°

Fadzahl: 53

Gasöl:

C₂ 86 % Ölfine

C₃ 81 "

C₄ 100 " "

C₄ 23 " Industriean

(52)

Altkreislauf Dr. Ludwig; 4.5.39 Ludwig

I.

Fe-Kator; 12-15 mm Korn; $>300^\circ$; 300-350°
 60 Liter Kator; = 120kg.
 Zwischenkühlung: bis 120° -
 Leistung: 240 kg $\text{Katz-Prod.}/\text{Tag}$ = 160 g / St. u. 1 Liter Kator
 Ölumlaufl: 400 kg / St.
 Temp.-Steigerung: in 2 1/2 Monaten + 150

II.

Ausgangsgas: Wassergas Druck: 100 atü.
 CO-H_2 -Verbrauch: 5,5 : 4,5
 Endgas: 10% CO_2
 3% C_1, C_2
 81% $\text{CO} + \text{H}_2$
 Umsatz die einen Durchlauf: 50%

III.

Auswertung: Fe 1 neben ungenutztes $\text{CO} + \text{H}_2$:

Wasser: 74g

CO_2 : 404g

$\text{C}_1 + \text{C}_2$: 28g

Gesamt Gs: 25g = 17%

Berlin: 61g = 4.1%

Gasöl: } 52g = 36%
 + Paraffin: }

Alkohole: 7g = 6%

Nutzprod.: 147g

O_2 %	Oberteil	Öl (Roh)
7-11	55-70%	-
1-2%	35-40%	primär: 68 hydrat: 40
0,4-0,6	45-50%	Steinöl: 78 (240° - 400°) feste Körn: 6-8%

(Methanol, Äthanol usw., ähnlich dem Prod. aus neubrennlauf.)

Vergleich der älteren Katalysatoren (323)

		Gas-Kr.	Öl-Kr.		
Druck	atm	20	100		
Temp.-Spanne	°C	10	50		
Frischgas-Dehydrat:	L Gas/St. u. L Katal	300	1100		
Raum-dest.-Ausbeute:	g Nutz-Pr./Tag u. "				
	zugegeben:	950	160		
	verbrauch:	1150	-		
Umsatz, in % vom Gesamt (CO+H ₂)		82	50		
Ausbeuten, je 1 moln umg. (CO+H ₂):					
	C ₁ + C ₂	35g	18%	28g	16%
	C ₃ - C ₅	41g	21	25g	14,3
	Benzin	82	42	61	35
	Dieselöl	21	11	49	28
	Paraffin	2	1	3	4
	Alkohole	14	7	7	5
		195g	100%	175g	100
Eigenschaften der primären Nutzprodukte:					
Benzin		%	O ₂	4	1-2
		"	Olefine	(70-80) (mitt)	35-40
		"	OZ (Res)	-	68
raffiniert		"	"	88	-
hydriert		"	"	45	40
Dieselöl		%	O ₂	2	94-96
		"	Olefine	80	75-80
		"	Athenzahl	53	78