

TITLE PAGE

4. **Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Gemischen.**

A synthesis of fluid hydrocarbon produced from
mixtures of carbon monoxide and hydrogen.

Frame Nos. 272 - 370

193

[Handwritten signature]
272

Synthese flüssiger
Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Gemischen.

Bericht über den ersten Erfahrungs-Austausch.

Die Besprechungen und Besichtigungen fanden statt in der Zeit vom 25. Oktober 1938 bis 7. November 1938 in Ludwigshafen, Duisburg, Oberhausen - Holten und Leuna.

Vertreten waren folgende Firmen:

- Kellogg Co., New York,
- Standard Oil Company of New Jersey,
- N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.,
Den Haag,
- International Hydrogenation Engi-
neering and Chemical Co., Haag,
- I. G. Farbenindustrie A.G.,
- Ruhrchemie A.-G., Oberhausen-Holten
- Ruhrbenzin A.-G., " " x).

x) Tagungsprogramm siehe Anlage I,
Teilnehmerverzeichnis " II.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Gegenwärtiger technischer Stand des Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahrens bei der Ruhrchemie bezw. der Ruhrbenzin A.G.	3
A. Synthese	3
B. Katalysatorherstellung	17
C. Katalysatorreduktion	25
D. Gasreinigung	25
E. Gesamt-Anlage	29
F. Ergänzende Kalkulationsunterlagen	31
II. Arbeiten der I. G. auf dem Synthesegbiet	35
A. Kontaktversuche Ammoniaklaboratorium Oppau (Wietzel, Dehnermann, Meisenheimer)	35
B. Technische Versuche in flüssiger Phase in Oppau und Leuna (Winkler, Duftschmidt)	39
C. Halbtechnische Versuche in Leuna (Ober-Ing. Sabel)	45
D. Gasumwälzverfahren (Michael, Hochdruck)	51
III. Arbeiten der Kellogg auf dem Synthesegbiet	59
IV. Synthesegasherstellung	66
A. Oppauer Versuche (Schiller, Wietzel)	66
B. Leuna-Versuche im Cowper (Sabel)	69
C. Versuche und Kalkulationen der Kellogg Co. (Keith)	72
D. Erfahrungen der N.V. de Bataafsche Petroleum Mij (van der Valk)	74
Anlage I: Tagungsprogramm	77
" II: Teilnehmerverzeichnis	79
" III: Aktennotiz Dr. Hübner (Anlage Holten)	80
" IV: Kohlenstoff- und Wärmebilanz der Normaldrucksynthese	82
" V: Kohlenstoff- und Wärmebilanz der Drucksynthese	84
" VI: Übersicht über laufende, analytische Kontrollarbeiten der Kontaktfabrik	86
" VII: Nachtrag zu Seite 39-44 Ölkreislaufverfahren	99

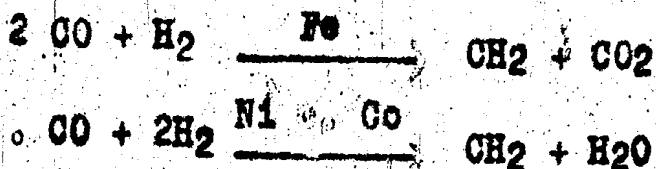
I. Gegenwärtiger technischer Stand des Fischer-Tropsch-Ruhrchemie - Verfahrens.

(Nach Berichten von Herren der Ruhrchemie A.G. und einer Besichtigung der technischen Anlage und des Forschungslaboratoriums in Oberhausen-Holten).

A. Die Synthese.

Allgemeines.

Die für die Synthese wirksamen Katalysatoren sind Eisen, Kobalt und Nickel. Eisenkatalysatoren arbeiten bei Temperaturen von 210 - 240° und die Reaktion verläuft im wesentlichen mit Kohlendioxyd als Nebenprodukt. Nickel und Kobalt arbeiten bei wesentlich tieferen Temperaturen und geben Wasser als Nebenprodukt.



Eisenkatalysatoren sind zwar in ihrer Aktivität weitgehend gesteigert worden, sie sind aber für die technische Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese verlassen worden, weil die Kobalt-Katalysatoren noch wesentlich aktiver sind und weil Eisenkatalysatoren einen größeren Kohlenstoffverbrauch haben. Nickelkatalysatoren sind wegen ihrer großen Hydrierfreundigkeit nicht so geeignet für die Synthese. Sie liefern mehr gesättigte Produkte und mehr Methan als Kobalt - Katalysatoren. In der Versuchsanlage des KWI in Mülheim und der Ruhrchemie in Oberhausen-Holten wurden anfänglich Kobalt-Katalysatoren mit Kupferzusatz benutzt, die eine niedrige Reduktionstemperatur bedingen. Die Reduktion solcher kupferhaltiger Katalysatoren kann bei 200° im Syntheseofen vorgenommen werden. Sie haben aber keine lange Lebensdauer, und man ist deshalb zu kupferfreien Kobalt-Thorium-Katalysatoren übergegangen, nachdem die Reduktion des Katalysators außerhalb

des Synthesofens und der Transport und die Einfüllung des reduzierten Katalysators in den Synthesofen technisch gelöst worden war.

Die großtechnisch benutzten Kobalt-Katalysatoren enthielten anfangs bezogen auf Kobalt-Metall, 18 % ThO_2 . Sie wurden auf Kieselgutz als Trägermaterial als Hydroxyd oder Karbonat gefällt und bei $350 - 400^\circ$ im Wasserstoffstrom reduziert. Gegenüber Nickel und Eisen zeichnen sie sich durch sehr niedrige Reaktions-temperatur und geringere Gasbildung aus.

Für die Zusammensetzung der gesamten Produkte bei der drucklosen Synthese werden bei typischen Eisen-, Kobalt- und Nickel-Katalysatoren folgende Durchschnittszahlen erhalten. In der Tabelle sind in der letzten Spalte auch Zahlen für die Synthese bei 7 Atm. mit Kobalt-Katalysatoren angeführt :

	Eisen	Nickel	K o b a l t	
atm	0	0	0	7
Reaktionstemp. $^\circ\text{C}$	210-240	190-210	185-198	180-200
CO/H_2	2 : 1	1 : 2	1 : 2	1 : 2
Siedebeginn $^\circ\text{C}$	35	35	35	35
% - 100°	38	34	28,5	17
- 200°	80	71	61,5	42
- 320°	98	95	88,5	72
<u>Produkt -200°</u>				
Spez. Gewicht	0,665	0,67	0,695	0,69
Olefine	42	15	35	18
Säure in mg KOH/ gr Produkt	0,1?	0,005	0,005	0,005
gr $\text{C}_3\text{O}_4/\text{Nm}^3$	24	18	12	7,8
" CH_4 /"	42	42	32	25-27
" flüssiges Pro- dukt/ Nm^3	90-95	95-100	120	145
" CO_2/Nm^3	viel	4	3	ca. 2

Bemerkenswert ist das fast vollständige Fehlen von Äthylen in den Reaktionsprodukten und die sehr geringe Menge Athan. Vom Synthesegas werden weit unter 0,1% in Äthylen umgewandelt. Der Äthylengehalt in der C₂-Fraktion des Endgases beträgt nur 2,5%.

Da Thorium nicht überall erhältlich und teuer ist, wurden andere Aktivatoren gesucht. Es wurde gefunden, daß Thorium-Oxyd zum Teil oder vollständig durch Magnesium-Oxyd ersetzt werden kann, wobei man Katalysatoren erhält, die mindestens gleichwertig, eher noch besser sind als thoriumhaltige Katalysatoren. Um Rückschläge zu vermeiden, ist man in den technischen Anlagen nur allmählich von Thorium auf Magnesium-Katalysatoren übergegangen, sodaß heute zum Teil noch mit thoriumhaltigen zum Teil schon mit thoriumfreien Katalysatoren gearbeitet wird. Die Fällung der Magnesium-Katalysatoren erfolgt in der gleichen Weise wie die der Thorium-Katalysatoren.

Magnesium-Katalysatoren zeigen eine etwas kleine Methanbildung und haben eine um ein bis zwei Monate längere Lebensdauer. Sie beladen sich nicht so stark mit Paraffin und müssen nicht so häufig regeneriert werden wie thoriumhaltige Katalysatoren.

Die Beladung mit Paraffin ist etwa wie folgt:

	<u>nach 500 Stunden</u>	<u>nach 1 000 Stunden</u>
Bei Co-ThO ₂ -Katalysatoren	50 Gew.-%	100 Gew.-%
bei Co-MgO -Katalysatoren	35 " "	50 " "

Man ist der Überzeugung, daß sich diese magnesiumhaltigen Katalysatoren noch wesentlich verbessern lassen werden. Ein besonderer Vorteil der Magnesium-Katalysatoren ist ihre höhere Belastbarkeit. Während früher die Thorium-Kobalt-Katalysatoren durchschnittlich nicht höher als mit 1,1 - 1,3 m³ Synthesegas je kg Kobalt je Stunde belastet wurden, können die jetzt verwendeten Magnesium-Katalysatoren im Durchschnitt mit 1,5-1,7 m³/kg Co/h belastet werden.

Der ThO_2 oder MgO -Zusatz kann zwischen 10 und 20 % betragen. Bei höheren Zusätzen werden höhersiedende Produkte erhalten und die Katalysatoren haben eine geringere Aktivität und Lebensdauer. Die Zusammensetzung der Produkte wird durch oxydische Zusätze im Bereich von 10 - 20 % Oxyd zum Katalysator wenig verändert, insbesondere sind Produkte von Mg- und Th-Katalysatoren ungefähr gleich.

Die Qualität der Produkte wird durch verschiedene Arbeitsbedingungen beeinflusst.

Temperatur:

Je niedriger die Temperatur, desto höhersiedend sind die Produkte. Man erhält beim Co-Mg-Th-Katalysator bei $180-184^\circ$ viel Paraffin und hochsiedendes Öl, bei längerem Betrieb, der eine erhöhte Temperatur erfordert, mehr niedersiedende, mehr C_3O_4 und mehr Methan. Die Eigenschaften der Produkte verändern sich etwa wie folgt:

	in den ersten 10 Tagen	in Mittel	in den letzten 10 Tagen
Temperatur $^\circ\text{C}$	182		198
% - 150°	37 - 39		57 - 59
Olefine im Produkt -200°	30	35	40
gr Gasol/ m^3	10	12	15
Säurezahl	niedrig	-	höher

Die Ofentemperatur wird bei den technischen Öfen nicht direkt gemessen, sondern durch die Dampftemperatur bzw. den Druck des Wasserdampfes, der die Reaktionswärme indirekt abführt. Die mittlere Reaktions- oder Katalysator-Temperatur liegt $5 - 10^\circ\text{C}$ höher als diese gemessene Temperatur, möglicherweise auch mehr.

Die Temperaturdifferenz in der Katalysatorschicht beträgt von innen nach außen etwa 15°C , in der Katalysatorschicht von oben nach unten etwa 5°C .

CO/H₂ - Verhältnis:

Wird das CO-H₂-Verhältnis von 1 : 2 auf 1 : 1,8 geändert, so entstehen etwa 5 % mehr Olefine im Produkt, ohne wesentliche Änderung der Siedekurve. Die Oktanzahl des Benzins ist dann 2 - 3 Punkte höher. Im Gasol sind beim CO/H₂-Verhältnis 1 : 2 im Synthesegas ca. 50 % Olefine enthalten, und zwar in der C₃-Fraktion ca. 20 % mehr und in der C₄-Fraktion ca. 20 % weniger. Im C₃C₄ steigt der Olefingehalt bis 70 %, wenn mit CO-reicherem Gas gearbeitet wird.

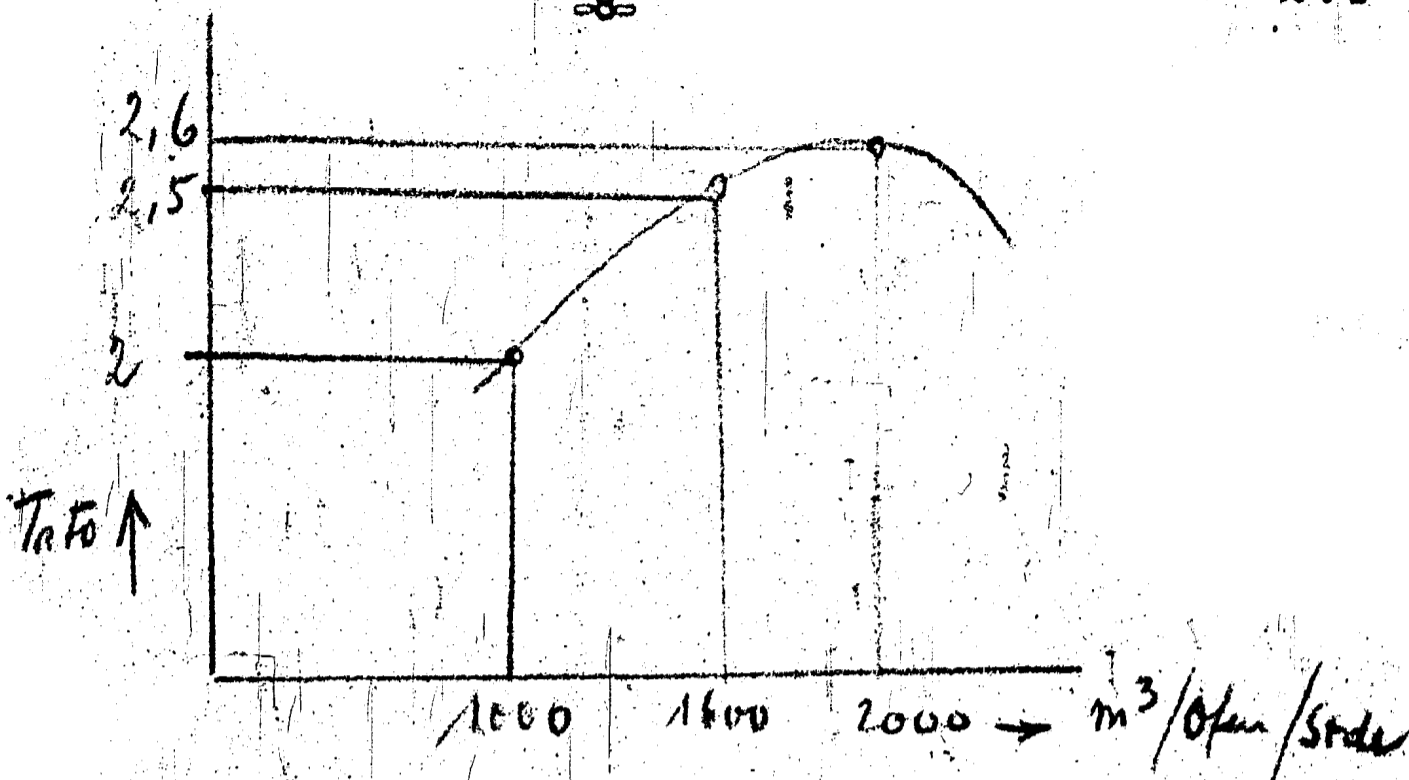
Das CO/H₂-Verhältnis im Endgas der ersten Stufe, d. h. also auch im Eingangsgas für die zweite Stufe, verschiebt sich auf etwa 1 : 1,6, wenn das Eingangsgas der ersten Stufe ein CO/H₂-Verhältnis 1 : 1,8 hat.

Wird der Wasserstoffgehalt im Synthesegas erhöht, so werden mehr niedrigsiedende Produkte erhalten. Das geht soweit, daß mit einem Synthesegas, bestehend aus 95 Teilen Wasserstoff und 5 Teilen CO, 90 % des umgesetzten CO als Methan erscheinen.

Inertgehalt im Synthesegas:

Wir der Partialdruck an CO + H₂ durch anwesendes Inertgas, wie Stickstoff, Kohlensäure, Methan, erniedrigt, so entstehen mehr niedrigsiedende Produkte. Infolgedessen sind die Syntheseprodukte der zweiten Stufe niedrigersiedend als die der ersten Stufe (das Synthesegas geht mit 30 - 40 % Inerten in die zweite Stufe).

Bei steigender Strömungsgeschwindigkeit werden mehr leichtere Produkte und mehr Olefine erhalten und der Umsatz ist kleiner. Bei Steigerung des Gasdurchsatzes von 1000 m³/to Co auf 1700 m³ je to Co steigt die Ofenleistung, d. h. je to Co/h oder je m³ Ofenraum wird mehr Produkt erzeugt; wird der Durchsatz aber weiter erhöht, so nimmt die Ofenleistung wieder ab.



Sämtliche Öfen werden in den Ruhrbensinanlagen von oben nach unten gefahren. Beim Fahren von unten nach oben tritt bald Verstopfung der Rohre durch abgeschiedenes Paraffin ein. Bei Laboratoriumversuchen in Glasröhren ist diese Ansammlung von Paraffin deutlich sichtbar. Beim Fahren von oben nach unten ist die Druckdifferenz im Ofen über 4 Monate konstant 100 - 150 mm Wassersäule.

Technische Arbeitsweise:

Drucklose Synthese.

Bei den jetzigen technischen Anlagen wird grundsätzlich in 2 Stufen gearbeitet, mit Kondensation der bei Raumtemperatur flüssigen Produkte zwischen den beiden Stufen. Beim drucklosen Arbeiten wird auf diese Weise das bis etwa 150° siedende Benzol der ersten Stufe mit über die zweite Stufe geführt. Eine Veränderung dieses Benzols tritt dabei nicht ein. Wenn dieses Benzol zwischen den beiden Stufen z. B. durch A-Kohle herausgenommen wird, verändert sich in der zweiten Stufe nichts. Die Ausbeute beträgt in der ersten Stufe drucklos je m³ Idealgas 100 gr flüssiges Produkt und 12 gr Gasol. In der zweiten Stufe ist der Durchsatz an Synthesegas 10 % größer als in der ersten Stufe. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf 1 m³ in der ersten Stufe eingesetzten Idealgases, 20 gr flüssiges Produkt und 3 gr Gasol.

Die Gaszusammensetzung vor der Synthese und nach der ersten und zweiten Stufe ist folgende:

	Synthesegas	Gas nach der 1. Stufe x)	Gas nach der 2. Stufe
CO	28,0	17,0	6,0
H ₂	55,0	32,5	10,0
CH ₄	0,4	8,0	1,8
CO ₂	13,5	35,5	55,0
N ₂	3,1	6,5	10,0
Olefine	-	0,5	1,2

Im allgemeinen wird technisch mit abnehmendem Durchsatz und langsam steigender Temperatur gefahren, z. B. bei Th-Katalysatoren im Laufe von 4 - 5 Monaten von 1,2 m³/kg Co bis 0,9, und bei Mg-Katalysatoren von 1,5, abnehmend bis 1,1 m³/kg Co/h. Man erreicht dadurch während der gesamten Katalysator-Lebensdauer in der ersten Stufe einen konstanten Kohlenoxyd-Umsatz von 70-75%. In der zweiten Stufe wird das Kohlenoxyd bis auf einen Rest von 5 - 10 % verbraucht.

Beim Arbeiten in zwei Stufen werden pro Tonne Kobalt bei Th-Katalysatoren in 4 Monaten 345 to flüssiges Produkt erzeugt, bei durchschnittlich 1000 m³ Gas/to Co/h. Bei Magnesium werden jetzt technisch 380 to flüssiges Produkt/to Co erhalten. Bei weiterer Steigerung des Durchsatzes, die bei diesen Katalysatoren noch möglich ist, wird eine Leistung von 515 to flüssiges Produkt je to Kobalt erwartet.

Für drucklos arbeitende technische Anlagen wird zur Zeit mit folgenden Zahlen gerechnet:

Für Thorium-Katalysatoren: 720-750 m³ Gas je Ofen xx)

Für Magnesium- " : 790-825 m³ " " " "

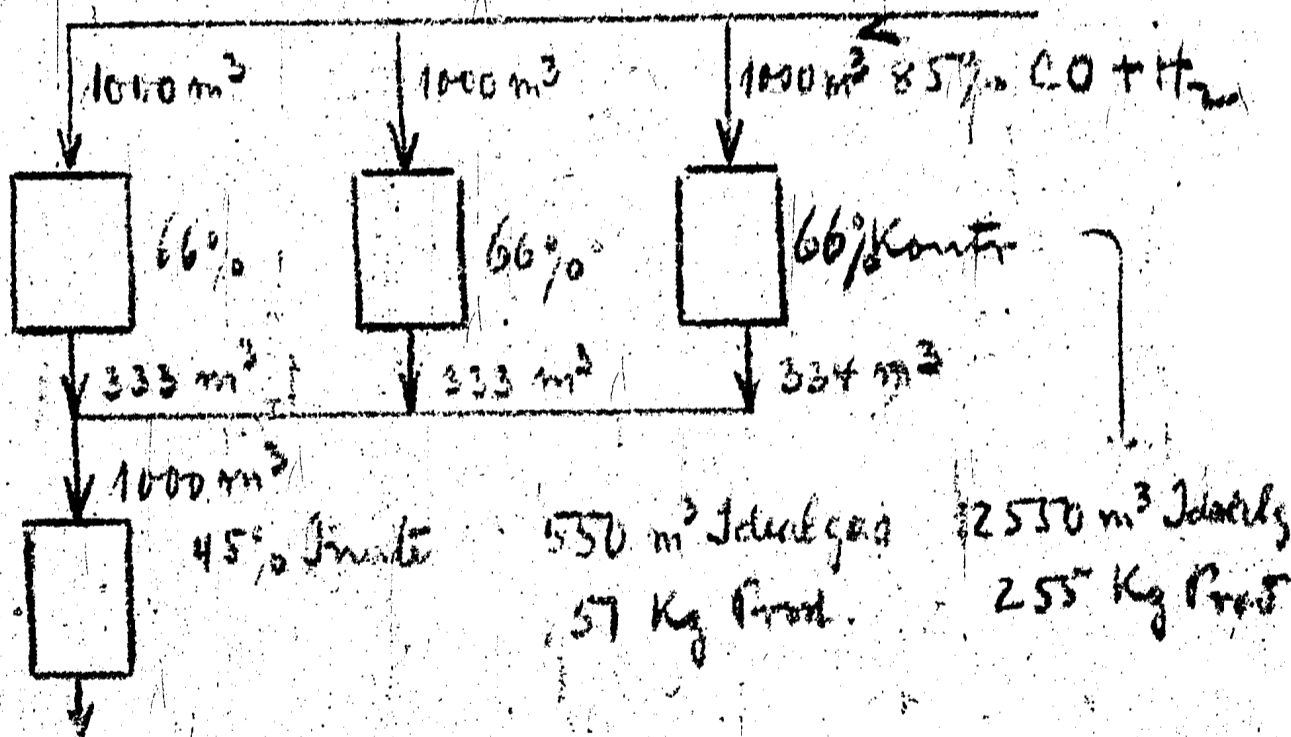
x) Bei 72-75% Co-Umsatz und drucklosem Arbeiten.

xx) Unter Gas ist hier effektives Synthesegas oder Idealgas CO + H₂, 1 : 2 ohne Inertbestandteile verstanden.

75 % der Öfen werden für die erste Stufe und 25 % der Öfen für die zweite Stufe eingesetzt. Eine Anlage kann auch so gefahren werden, daß die Öfen mit neuem Katalysator im Durchschnitt 80 - 85 % Umsatz und die mit ältestem Katalysator 60 - 65 % Umsatz ergeben, sodaß sich im Mittel in der ersten Stufe ein Umsatz von 70 - 75 % ergibt.

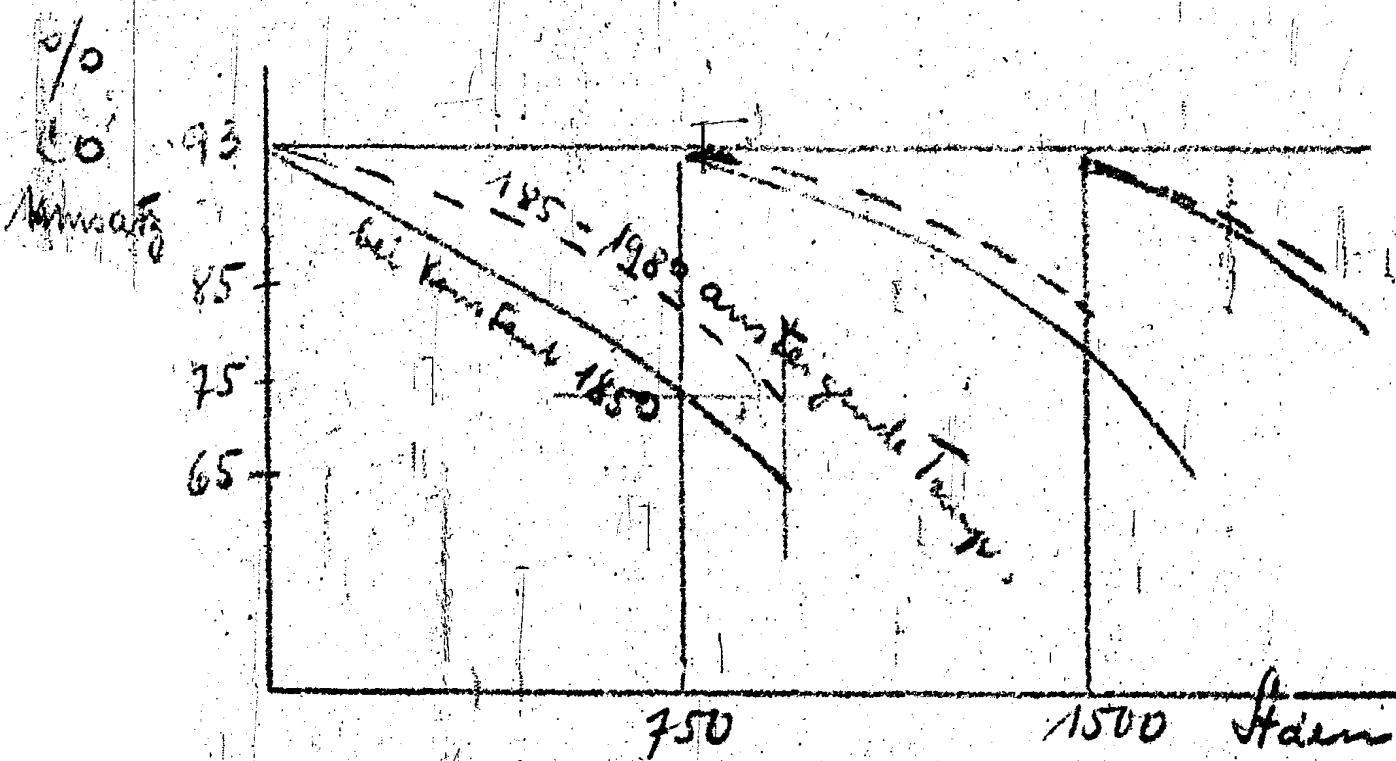
Bei 10 - 15 % Inerten im Synthesegas entspricht das 60-65% Kontraktion in der ersten Stufe. In der zweiten Stufe werden normalerweise 50 - 40 % Kontraktion erzielt.

Das Verhältnis der Ofenzahl in der ersten und zweiten Stufe kann naturgemäß variiert werden. Das folgende Schema gibt als Beispiel eine Schaltung mit 3 Öfen in der ersten und 1 Ofen in der zweiten Stufe wieder, für ein Synthesegas mit 85 % CO + H₂ (1 : 2).



Bei den drucklosen Öfen ist die Regeneration mit Wasserstoff jetzt nach je 1200 Stunden erforderlich, sie nimmt jeweils 10 - 12 Stunden in Anspruch. Die Regeneration mit Wasserstoff wird bei 210° vorgenommen. Sie führt zu dem gleichen Erfolg wie eine Extraktion des Katalysators im Ofen z. B. mit Benzol. Bei der Regeneration des Wasserstoffes wird das im Katalysator enthaltene Paraffin zu 50 % zu Ölen mit einem Siedebereich von 200 - 320°, zur Hälfte zu Methan aufgespalten. Bezogen auf den m³ angewandtes Idealgas beträgt dieser Methanverlust bei der

Regeneration etwa $1,5 \text{ gr/m}^3$. Das folgende Diagramm gibt schematisch den Effekt der Regeneration auf die Kontaktwirksamkeit wieder:



Die Regelung der Temperatur erfolgt automatisch durch Dampfdruckregler. Die Reaktion wird ständig kontrolliert durch Gas-mengenmesser und CO₂-Schreiber.

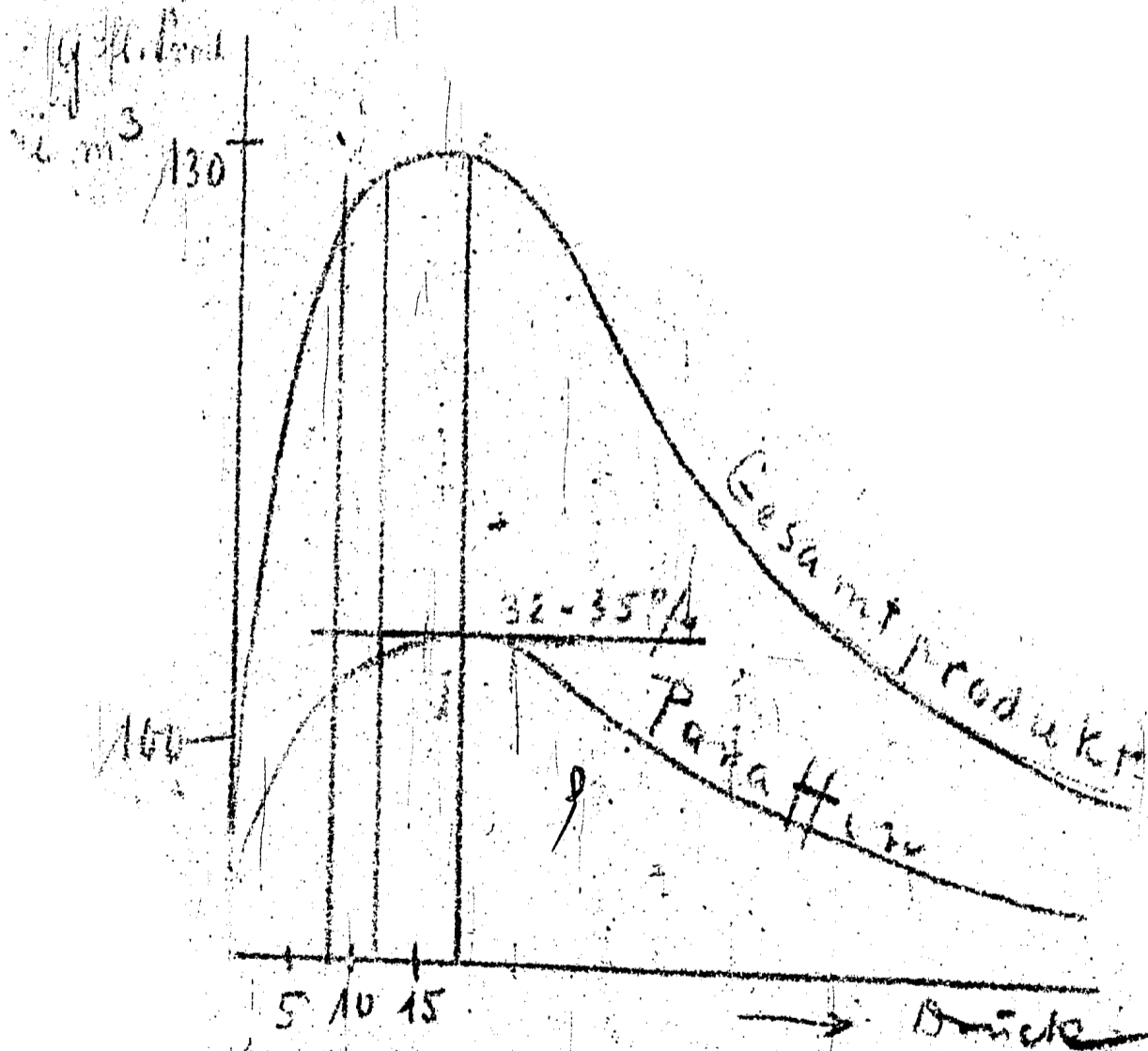
Die Füllung der Öfen erfolgt mit reduziertem Katalysator in einer Inertgas-Atmosphäre. Das geschieht in der Weise, daß auf den Ofen ein etwa 80 cm hoher Rahmen aufgesetzt wird, der bis zum Rand mit Kohlensäure gefüllt wird, und dann wird der Füllstutzen des Transportgefäßes, das den Katalysator enthält, in diese CO₂-Atmosphäre eingetaucht und geöffnet.

Druck - Synthese.

Das Arbeiten unter Druck zwischen 5 und 10 Atm. verlängert die Lebensdauer der Katalysatoren und ergibt höhere Ausbeuten an flüssigen Produkten. Eine Regeneration des Katalysators, die bei der drucklosen Synthese nach je 1000 Stunden nötig ist, ist bei der Drucksynthese überflüssig. Die Verweilzeit des Gases ist bei dem Arbeiten unter Druck viel länger, trotzdem kann nicht mit wesentlich höherem Durchsatz gearbeitet werden. Die Tatsache

wird damit erklärt, daß die Adsorption und Desorption im Katalysator bei 7 Atm. nicht wesentlich anders ist als bei gewöhnlichem Druck. Die Beladung des Katalysators mit Paraffin ist beim Arbeiten unter Druck höher.

In der ersten Stufe wird unter Druck zwischen 5 und 10 Atm. mehr Paraffin erhalten. Wenn weniger erwünscht ist, muß mit höherem Durchsatz gefahren werden. Dasselbe gilt für ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gesamtanfall. Der Druck von 5 - 10 Atm. stellt ein Optimum für die Ausbeute an Paraffinen und an Gesamtprodukt dar. Einige Versuchsergebnisse aus Kleinapparatur-Versuchen sind in dem folgenden Diagramm dargestellt.



Unter Druck ist der Durchsatz bei 7 Atm. 20 % höher. Die Ausbeute in der ersten Stufe beträgt heute großtechnisch 120 - 130 gr flüssige Produkte und 7 gr Gasol je m³ Idealgas.

Auch unter Druck ist der Durchsatz in der zweiten Stufe.

Gesamtprodukt Drucksynthese1. Siedeverhalten: (ohne Gasol)

Siedebeginn			
	35-40°	-240	52,0 Gew. %
-60	7,0 Gew. %	-260	57,5 "
-80	12,0 "	-280	62,5 "
-100	17,0 "	-300	67,5 "
-120	22,0 "	-320	72,0 "
-140	26,5 "	-340	77,5 "
-160	32,0 "	-360	81,5 "
-180	37,0 "		
-200	42,0 "		
-220	47,0 "		

Gasol: ca. 5 Gew. % der gesamten Produkte
Verhältnis C₃:C₄ in Gasol 40:60 %

2. Eigenschaften einzelner Fraktionen

	Gasol	Benzin -200°	Dieselöl -320°	Paraffin > 320°
d ₁₅	--	0,690	0,765	0,9
Olefine Vol. %	30	18	8	--
Jodzahl	--	--	--	~ 2
Siedekennsiffer	--	115	255	--
Stockpunkt	--	--	9°	ca. 80°
Oktanzahl	--	26	--	--
Cetanzahl	--	--	--	--
Cetanzahl	--	--	--	--
SHuzanzahl	--	0,005	0,02	ca. 1,5

	Normaldruck	7 Atm. Druck
Temperatur °C	185-198	180-210
Siedebeginn °C	35	35
% - 100°	28,5	17
- 150°	42,0	29,2
- 200°	61,5	42
- 320°	88,5	72
Spezifisches Gewicht Im Produkt -200°	0,695	0,600
Olefine	35	18
Säure mg KOH/gr Produkt	0,005	>0,005
Säure im Paraffin		1 - 2 mg
gr CO ₂ je Nm ³ Gas	3	1 - 2
" C ₂ O ₄ " " "	12	7 - 8
" CH ₄ " " "	32	25 - 27
Produkt	120	145
Durchsatz m ³ /to Anfang Mittel	1500 (bei Thorium) 1000 (" ")	1700 (bei Th-Mg) 1200 (" ")
Benzin, einschließlich Crack- und Polymerbenzin:	10 ⁶ gr	120 gr
bestehend aus:		
Synthesebenzin gr	60 (-150°)	29 (-120°)
Crackbenzin (mit 75% Ausbeute rechnet) gr	42	85
Polymerbenzin gr	5	6
Oktanzahl Researchmethode	66	66
Motormethode x)	66	66
Kompression/m ³ Gas auf 10 atü	0	0,125-0,13 kWh
Gasdruck	3 m Wassersäule	7 Atm.
Kraftverbrauch je to Produkt	600-800 kWh	
Energie-Überschuß je to	ca. 400 kWh	zusätzliche Energie erforderlich
Lebensdauer	4 Monate	mind. 6 Monate

x) Die Research-Oktanahl ist bei einzelnen Fraktionen dieser Benzine manchmal höher als die Motor-Oktanahl.

Technische Einzelheiten.

Früher waren für eine Ofenfüllung 1200 - 1300 kg Kobalt je Ofen erforderlich, gegenüber 850 kg bei den jetzigen Katalysatoren. Es sind aber schon Katalysatoren entwickelt worden, die laboratoriumsmäßig nur 450 kg Kobalt je Ofenfüllung enthalten und die gleichen Resultate je Liter Katalysator ergeben wie die jetzt verwendeten Co-reicheren. Man hofft, noch weiter heruntersukommen. Nach theoretischen Überlegungen sind 80 - 100 kg Kobalt je Ofenfüllung für die Synthese nötig.

Die Katalysatorschicht ist bei den drucklosen Öfen 2500 mm lang und 7,4 mm dick. Bei den Drucköfen 5000 mm lang und 10 mm dick, dabei ist der Katalysator in einem Ringraum untergebracht, der außen von einem Rohr von 44 mm lichter Weite und innen von einem Rohr von 14 mm Außendurchmesser begrenzt wird.

Die Größe der Öfen und insbesondere die Länge von 2,50 m für die Katalysatorschicht ist durch die Transportmöglichkeiten auf der Deutschen Reichsbahn gegeben. Man ist überzeugt, daß auch wesentlich höhere Öfen gut arbeiten würden. Die Versuchsergebnisse mit den halbtechnischen Öfen, die eine Katalysatorschicht von 1/2 m hatten, und mit gr. Öfen, die nur zur Hälfte oder 1/4 mit Katalysator gefüllt waren, zeigten nur geringe Abweichungen von den technischen Ergebnissen.

Verschieden lange Katalysatorschichten ergeben etwa gleiche Produkte. Dagegen sind die Produkte etwas verschieden, wenn der Inertgehalt des Synthesegases schwankt, und zwar sind die Produkte leichter, wenn mehr Inerte vorhanden sind. Versuche, die bei gewöhnlichem Druck in Drucköfen vorgenommen worden sind, haben keine Unterschiede gegenüber den Ergebnissen in den Normaldrucköfen ergeben.

Wenn mehr Inertgas vorhanden ist, können dickere Rohre in den Katalysatoröfen verwendet werden.

Wichtig für die Synthese ist der Korndurchmesser des Katalysators. Unter gleichen Bedingungen werden mit 0,5 - 1 mm

Korndurchmesser 90 - 92 % Kohlenoxydumsatz und bei 2 - 3 mm Korndurchmesser 75 % Kohlenoxydumsatz erzielt. Bei kleinerem Korn ist auch die Methanbildung etwas kleiner.

Für einen Idealofen wäre anzustreben, Rohre von höchstens 10 mm Durchmesser von sehr gut wärmeleitendem Material, z. B. Aluminium, mit möglichst geringer Wandstärke, z. B. 0,75 bis 4 - 5 mm zu verwenden und den Katalysator in Form möglichst fester Kugeln und möglichst kleinem Durchmesser, etwa 0,4 - 0,5 mm, anzuwenden. Die Belastung des Ofens ist 100 Nm³/m³ Kontakt-
raum je Stunde. Der gesamte Inhalt der drucklosen Öfen ist ca. 20 m³, davon werden 7 - 9 m³ von Rohren und Lamellen erfüllt. Sie haben demnach ca. 12,50 m³ Inhalt, die Drucköfen 10 m³. Beide Ofenarten enthalten aber gefüllt gleich viel, nämlich bei den jetzt angewandten Katalysatoren 10 m³, das sind ca. 850 - 880 kg Kobalt. Infolge des horizontalen Einbaues bei den drucklosen Öfen ist das Schüttgewicht des Katalysators kleiner als bei den Öfen mit vertikalen Rohren für die Drucksynthese.

1 m³ Katalysator wiegt 280 - 300 kg.

Der ungeschmolzene Katalysator (Grünkorn) enthält 24-28% Co. Zur Untersuchung der Kontaktfestigkeit wird lediglich der Abrieb in Form von Staub beim Schütteln bestimmt.

In Oberhausen-Holtien sind zur Zeit von 52 drucklosen Öfen jeweils 48 - 50 in Betrieb, davon 36 in der ersten Stufe und 13 - 14 in der zweiten Stufe.

36 Drucköfen sind zum Anfahren fertig.

Bei den Öfen der zweiten Stufe ist keine Regeneration erforderlich.

Bei den technischen Anlagen sind 4 - 6 Öfen an einen Boiler angeschlossen.

Beim Anfahren werden jeweils alle Öfen eines gemeinsamen Blockes gleichzeitig angefahren. Die Kühlfläche ist bei den drucklosen Öfen 4000 m², davon 10 % Rohre und 90 % Bleche. Bei den Drucköfen ist die wassergekühlte Rohrfläche 2100 m² groß.

B. Katalysator-Herstellung

Das beiliegende Schema gibt den Gang der Kontaktherstellung wieder, und zwar ist von 1 - 7 die Aufarbeitung des verbrauchten Katalysators und von 9 - 22 die Herstellung des neuen Kontaktes dargestellt. Eine Co-Nitrat-Lösung, die 40 gr Co im Liter und die erforderlichen Zusätze an Thorium oder Magnesium-Nitrat enthält, wird in dem Fällungsgefäß (9) durch gleichzeitiges Einfließenlassen einer Soda-Lösung mit 103 gr Na_2CO_3 im Liter gefällt. Die Fällung wird bei fast 100°C unter lebhaftem Rühren und möglichst schnell ausgeführt und zu der neutralen Suspension der Carbonate wird die Kieselgur trocken hinzugefügt und verrührt. Es ist wichtig, die Kieselgur nach der Fällung hinzuzufügen, weil sie in alkalischer Lösung angegriffen wird und an Aktivität verliert. Die Lösungen werden mit Leitungswasser angesetzt, die über Permutitfiltern gemischt sind. Der Niederschlag wird dann sofort durch Pumpen (10) in große Filterpressen (11) mit einer Leistung von 5 to/Tag gedrückt und filtriert. Dann wird mit 9 m^3 heißem Kondenswasser ($70-80^\circ\text{C}$) je 60 kg Co bis auf einen Alkaligehalt von 0,02 - 0,04 % Na_2CO_3 ausgewaschen. Es werden sogenannte Kammerfilterpressen verwendet, aus denen der Filterkuchen, der nur aus Carbonaten und Kieselgur besteht, sich sehr leicht entfernen läßt. Sehr schnelles Waschen ist nötig, weil eine längere Einwirkung des Natrium-Nitrats auf die Kieselgur von schädlichem Einfluß auf die Kontaktwirkung ist. Natrium-Nitrat bildet mit der Kieselgur Silicate, die schädlich sind. Der rohe Grünkornkontakt wird in (12) mit 35 % Staub unter 1 mm des fertigen Kontaktes vermischt, in (13) mit wenig Wasser angemaischt und auf dem Trommelfilter (14) (Vakuum-Zellenfilter) mit wenig Wasser nachgewaschen. Von dort fällt der Kontakt in eine sogenannte Strangpresse (15), in der der teigige Kontakt durch ein Lochsieb gedrückt wird. Der so geformte Katalysator geht nun durch einen Turbintrockner (16) (Teller-trockner), wo er bei $100-120^\circ\text{C}$ getrocknet wird. Durch ein Becherwerk (17) wird der Katalysator nun auf Vibrationssiebe (18 und 19) gebracht; unter (18) wird Staub unter 1 mm abgezogen, in (20) mit Wasser angemaischt und nach (12) zurückgeführt. Zufügen dieses

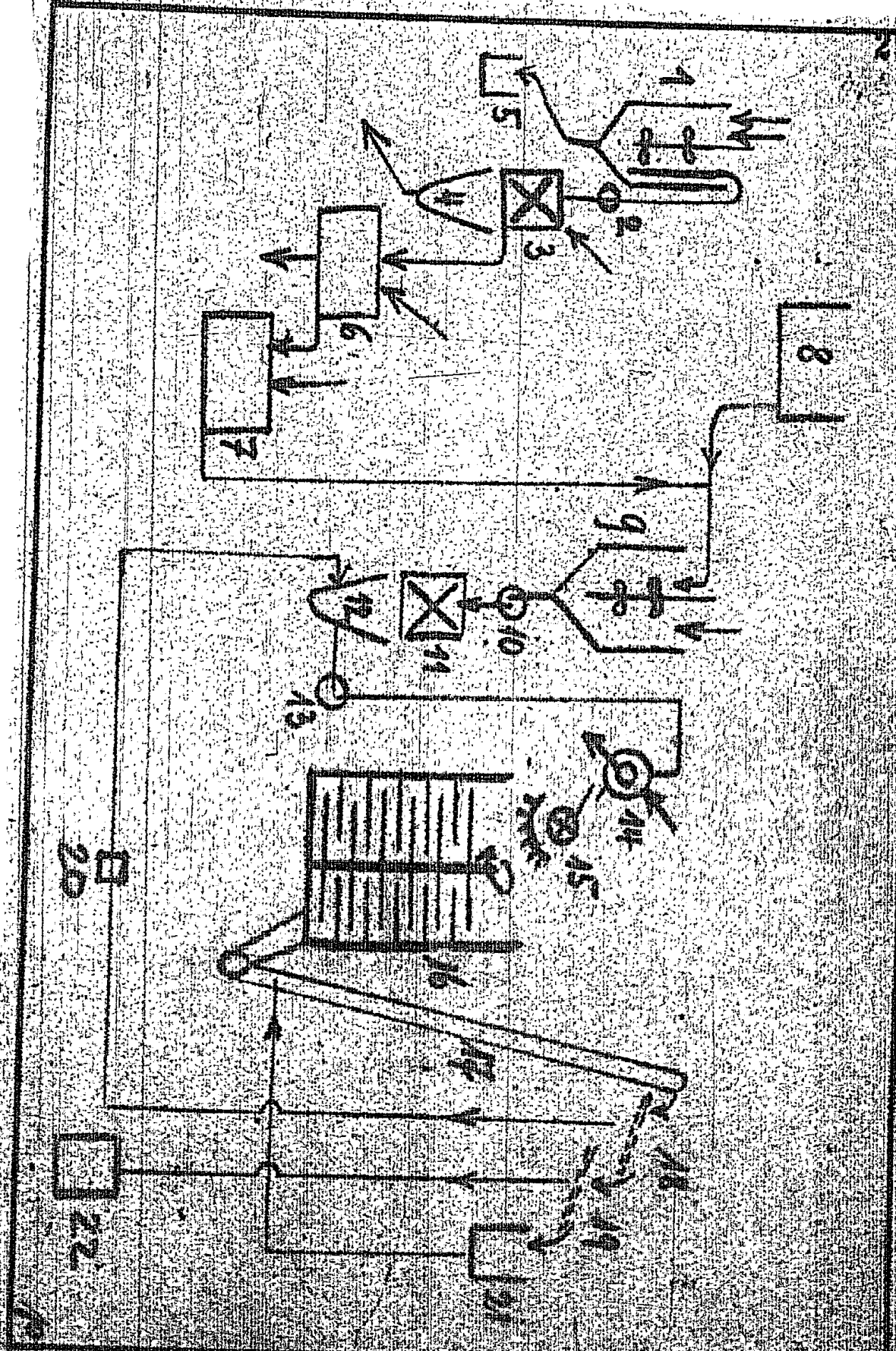
Feinkorne zum frisch gefällten Niederschlag ist besonders günstig zur Einstellung der Katalysator-Dichte. Unter (19) wird der fertige Katalysator mit einer Korngröße von 1 - 2 bzw. 2 - 3 mm entnommen, dessen Menge jeweils 20 % der Menge ausmacht, die den Turbinentrockner verläßt. Vom Sieb (19) fällt das Grobkorn in einen Behälter (21). Es wird zerkleinert, indem es durch ein sogenanntes Passiersieb gedrückt wird und zum Becherwerk (17) zurückkehrt. Strangpresse und Passiersieb zeigen einen gewissen Verschleiß durch Kieselgur.

In Holten wird nur mit salpetersaurer Lösungen gearbeitet, es soll aber auch möglich sein, aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung gute Katalysatoren herzustellen. Diese Art der Kontaktherstellung wird laboratoriumsartig durchgeführt. Großbetriebs-Erfahrungen liegen aber nur mit Katalysatoren vor, die aus salpetersaurer Lösung gefällt sind.

Der verbrauchte Katalysator wird durch Lösen in Salpetersäure regeneriert. Man kann die mit 30 - 50 % Paraffin aus dem Ofen kommende Katalysatormasse direkt mit Salpetersäure behandeln, wobei sich das Paraffin abscheidet und nachher auf der Lösung schwimmt. Für gewöhnlich wird der Katalysator aber nach Wasserstoffbehandlung oder Extraktion der Regeneration zugeführt. 20 - 25 % Paraffin im Katalysator stören beim Lösen nicht. Thorium-Katalysatoren haben stets einen höheren Paraffingehalt und müssen extrahiert werden.

Vor dem Auflösen werden die ausgebrauchten Katalysatoren sehr vorsichtig oxydiert, weil durch zu hohe Oxydations-Temperaturen das Thorium-Oxyd unlöslich wird. Wenn sie aus dem Ofen kommen, sind die Katalysatoren pyrophor. Die Oxydation wird in einer Wasserdampf- oder Luft-Atmosphäre bei möglichst niedriger Temperatur (150°) vorgenommen, wobei dieses Gas unter Hinzufügen von wenig Luft über ein Staubfilter im Kreislauf geführt wird. Die Auflösung wird in Lösebehältern (1), die entweder aus säurefestem Stahl bestehen oder säurefest ausgemauert sind, mit Salpetersäure vorgenommen, die 620 gr HNO₃ im Ltr. enthält, und zwar wird der oxydierte Katalysator und die Säure gleichzeitig einfließen gelassen, sodaß der Gehalt an freier Säure im Behälter nicht über 5 % steigt. Die Lösung erfolgt bei 90°.

Zur Entfernung der Nitrosedämpfe sind die Lösebehälter mit Absauge-Vorrichtungen versehen. Das etwa im Katalysator vorhandene Paraffin wird nur in sehr geringem Umfang zu Fettsäure oxydiert. Der Inhalt der Lösebehälter (1) wird durch Pumpen (2) in Filterpressen (3) gedrückt, das Filtrat in den Vorfällbehälter (6) abgelassen. Der Filterkuchen wird in der Presse mit Wasser nachgewaschen und dieses Filtrat gesondert verarbeitet. Die Filterkuchen enthalten die gesamte Kieselgur und sind frei von Kobalt. Sie ist unter Umständen zur Herstellung von neuem Katalysator brauchbar. Sie wird aber in Holten getrocknet, gemahlen und calciniert und ist für Isolationszwecke verkäuflich. Wenn die Lösung des verbrauchten Katalysators in Gegenwart von viel Paraffin erfolgt, so wird dieses nach Abhebern der Lösung und der Kieselgur nach (5) abgesogen und gereinigt. Die Co-Lösung in (6) enthält auch das gesamte Thorium bzw. Magnesium sowie eine Reihe von Verunreinigungen aus der Kieselgur, die bei der Behandlung mit der Salpetersäure im Lösegefäß (1) zum erstenmal mit Säure in Berührung gekommen ist. Diese Lösung im Behälter (6) wird durch Hinzufügen von Soda bis zum p_H -Wert 5,5 einer Vorfällung unterworfen, wobei Eisen, Aluminium, Kupfer, das gesamte Thorium und ein Teil des Magnesiums ausgefällt werden. Der Niederschlag kommt, wenn Katalysatoren mit hohem Thoriumgehalt verarbeitet werden, zur Thorium-Wiedergewinnung in die eigene Thorium-Fabrik. Die Wiedergewinnung des Thoriums beruht auf der Löslichkeit des Thorium-Natrium-Karbonats und Ausfällen als Thorium-Hydro-Karbonat. Bei der Verarbeitung von Katalysatoren mit geringem Thorium-Gehalt wird dieser Schlamm an Thorium-Fabriken verkauft. Die klare Lösung aus dem Vorfällbehälter (6) wird im Behälter (7) auf p_H 4,0 angesäuert und dann mit Natrium-Fluorid bei p_H 5,8 versetzt. Dabei fällt das gesamte Calcium als Calcium-Fluorid aus. Die entkalkte Lösung enthält 40 gr Co im Liter, 95 Teile von ihr werden mit 5 Teilen neuer Co-Nitrat-Lösung aus Behälter (8) versetzt, die durch Auflösen von Kobaltmetall in Salpetersäure hergestellt ist. Diese Lösung kann wieder zur Herstellung von neuem Katalysator, wie oben beschrieben, benutzt werden.



Die Co-Verluste einer Anlage sind bei 2 $\frac{1}{2}$ -facher Regeneration im Jahr nicht höher als 3-5 %.

Die Verarbeitungskosten sollen einschließlich Salpetersäure aber ohne Kobalt, Magnesium und Thorium \$ 2.-- bis \$ 3.-- je kg betragen.

Zur Herstellung des Katalysators werden 2 000 kg Kieselgur, 2 000 kg Kobalt, 50 kg Thorium-Oxyd und 80 kg Magnesium-Oxyd oder bei thoriumfreien Katalysatoren 130 kg Magnesiumoxyd verwendet.

Als Kobaltquelle werden benutzt: a) ausländische Konzentrate, b) metallisches Kobalt aus Katanga und c) Kobalt aus deutschen Erzen. Wichtig ist, daß das angewandte Kobalt einen Kupfergehalt von unter 0,5 hat; beim Kobalt mit höherem Kupfergehalt ist es möglich, das Kupfer schon beim Auflösen des Metalls in Säure abzuscheiden. Ca- und Fe-Verunreinigungen des Co sind schädlich. Ein gewisser Nickelgehalt von ca. 0,2 % in Kobalt ist aber für die Herstellung aktiver Katalysatoren wichtig.

Die Kieselgur zur Herstellung der Katalysatoren stammt aus deutschen Fundstellen, bestimmte Diatomeen-Formen geben besonders aktive Katalysatoren. Wichtig ist ein möglichst niedriger Ca und Fe-Gehalt der Gur. Gewöhnlich wird die Kieselgur als Rohprodukt aus den Kieselgurwerken ohne weitere Vorbehandlung verwendet. An den Fundstellen wird die Kieselgur getrocknet, durch Abtrennen der organischen Substanz verglüht und calciniert und kommt mit 0,2 - 0,3 % Wasser in den Handel. Zur Herstellung von Katalysatoren wird sie so fein vermahlen, daß auf dem 400er Maschensieb kein Rückstand verbleibt.

Durch neuere Untersuchungen hat sich gezeigt, daß durch Vermeidung hoher Temperaturen beim Glühen der Kieselgur Präparate hergestellt werden können, die für die Herstellung von Katalysatoren noch wesentlich aktiver sind als die handelsüblichen Präparate. Auch mit Kieselgur japanischer und amerikanischer Herkunft lassen sich gute Katalysatoren herstellen. Die Kieselgur wird analytisch und mikroskopisch untersucht. Auch das Schütt-

oder Rüttelgewicht, das zwischen 0,25 und 0,28 liegt, gibt gewisse Anhaltspunkte. Die einzige brauchbare Prüfung der Kieselgur ist aber die katalytische Prüfung.

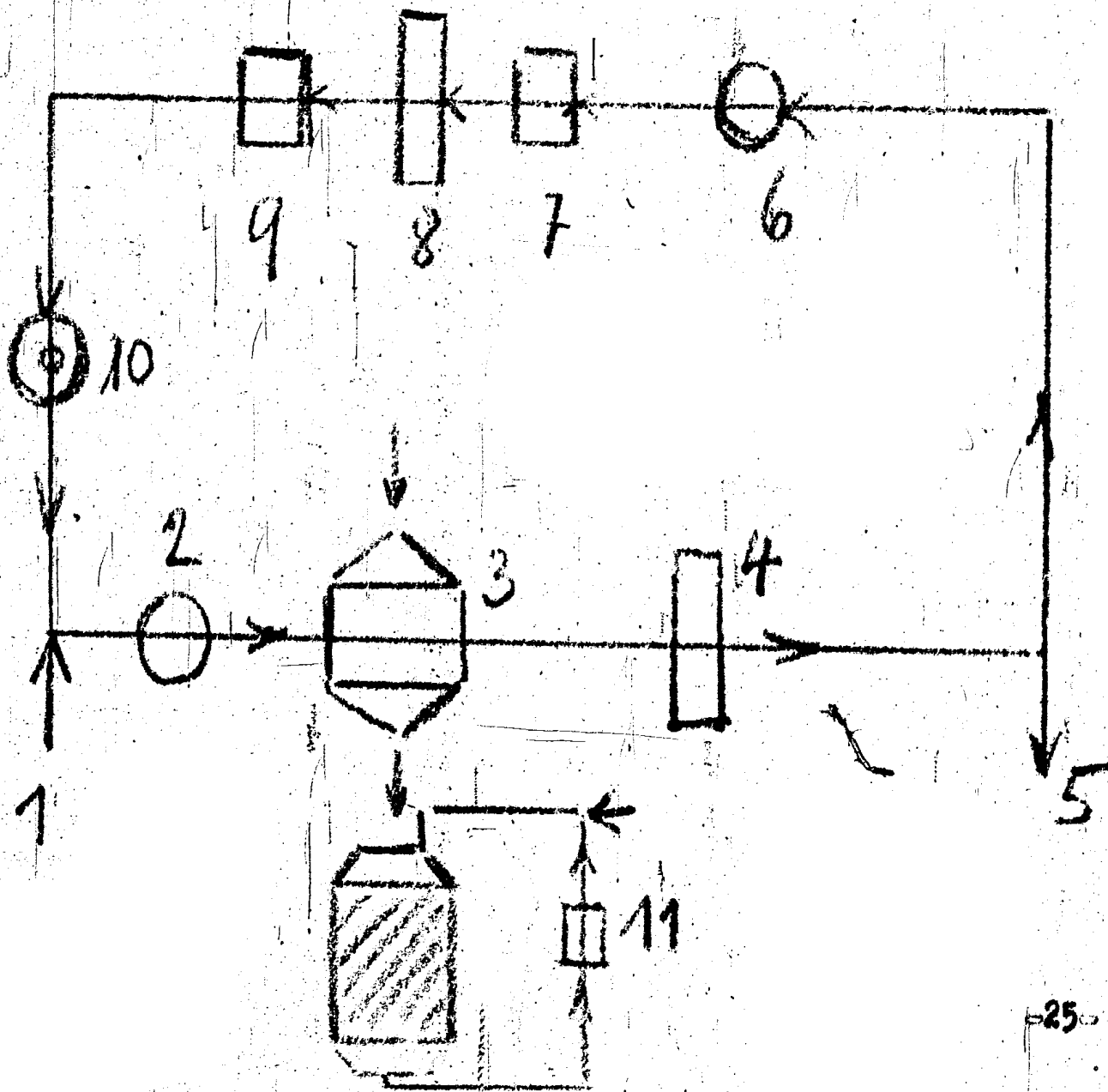
C. Katalysator-Reduktion.

Der Rohkontakt mit der Korngröße 1 - 2 bzw. 2 - 3 mm (Grünkorn) enthält 10 % Wasser. Er wird in einer besonderen Reduktions-Anlage in Chargen von je 200 - 300 kg mit Wasserstoff bei 390 - 450°C reduziert. Statt Wasserstoff kann auch ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch 25 : 75 verwendet werden, wie es für die Ammoniaksynthese gebraucht wird. Die Reduktion muß möglichst schnell erfolgen, weil der Wärmeeinfluß auf die Kontaktaktivität schädlich wirkt. Es wird mit großem Wasserstoffüberschuß gearbeitet, der Wasserstoff im Kreislauf geführt, um Überhitzungen zu vermeiden. Kohlenoxyd wird bei diesem Reduktions-Prozeß ebenso wie Kohlensäure, die von der Karbonat-Zersetzung stammt, quantitativ zu $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Aus dem Kreislauf wird ständig ein Gas mit 1 - 3 % Methan abgezogen und methanfreies Gas in entsprechender Menge zugefügt. Um aktive Katalysatoren zu erzielen, muß der Katalysator naß und als Karbonat reduziert werden. Die Reduktionsdauer beträgt nur 35 bis 50 Minuten.

Die Schichthöhe des Katalysators in den Reduktionsgefäßen soll nicht über 35 cm betragen. Der Querschnitt der Behälter ist $1,4 \text{ m}^2$; die Geschwindigkeit des Kreislauf-Wasserstoffes beträgt über 1000 m^3 je m^2/h .

Die folgende Skizze zeigt schematisch die Anlage für die Kontaktreduktion:

Bei (1) wird dem Kreislauf Frischgas zugefügt. In dem Erhitzer (2) wird das Kreislaufgas auf die erforderliche Temperatur gebracht, mit der es in den Reduktions-Apparat (3) eintritt. Dann geht das Gas durch einen Einspritzkühler (4), hinter dem Kreislaufgas abgezogen wird. Nach Passieren eines Staubfängers (6) geht das Kreislaufgas hintereinander durch einen wassergekühlten Flächenkühler (7), einen Linde-Tiefkühler (8), indem bei -19° die Feuchtigkeit des Gases bis auf $0,4$ gr Wasser je m^3 entfernt wird, und dann durch einen Silikagelturm (9), hinter dem das Kreislaufgas nur $0,1$ gr Wasser je m^3 enthält. Durch ein Kreislaufgebläse (10) wird das Gas umgepumpt. Nach erfolgter Reduktion wird der Katalysator durch kalten Stickstoff, der im Kreislauf über den Kontakt gepumpt wird (11), gekühlt und mit Kohlensäure getränkt. Durch Kippen des Reduktionsbehälters (3) wird der Katalysator in Transportgefäße umgefüllt. Um die Kohlensäure-Atmosphäre in diesen Gefäßen während des Transportes aufrechtzuhalten, werden auf den Katalysator Trocken-eisstücke gelegt, sodaß sich die Kohlensäure-Atmosphäre auf dem Katalysator ständig erneuert.



D. Gasreinigung

Das in Holten verwendete Gas wird in üblicher Weise von Schwefelwasserstoff befreit. Es kann mit eisenoxydischen Massen oder durch Waschprozesse erfolgen. Bei Wassergas ist diese Reinigung einfacher als bei Koksogas, da weniger Ammoniak und weniger Harz vorhanden sind. Wenn das Gas bei der Herstellung sehr hohen Temperaturen ausgesetzt worden ist, ist es besser geeignet. Bei 1100°C werden in Gaserzeugern alle Harzbildner zerstört. So können z. B. bei Gas, das aus Braunkohle bei nicht sehr hohen Temperaturen hergestellt worden ist, unter Umständen Schwierigkeiten auftreten. Nach der H_2S -Entfernung enthält das Gas in Holten 12 - 20 gr organischen Schwefel je 100 m^3 und zwar etwa 60 % CS_2 und 40 % COS . Aus Koks hergestelltes Gas enthält 12 - 15 gr, bei Gas aus englischen Kohlen wurden bis zu 120 - 150 gr gefunden. Die Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen muß so geschehen, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen des Wassergases stattfinden. Als Katalysator werden alkalisierte Eisenoxydmassen benutzt. Bei $200 - 300^{\circ}$ erfolgt katalytisch die Umsetzung des CS_2 und COS mit Wasserstoff zu H_2S und anschließend mit Sauerstoff die Oxydation zu Sulfatschwefel. Die Reinigungsmasse kann 10 Gewichts - % Schwefel aufnehmen. Die ausgebrauchte Masse enthält den Schwefel in Form von Natriumsulfat. Schwefelwasserstoffreste werden in der Feinreinigung ebenfalls vollständig entfernt. Wenn im Synthesegas kein freier Sauerstoff vorhanden ist, so muß Sauerstoff zugesetzt werden. 0,2 % O_2 im Gas genügt für die Feinreinigung, 0,4 % O_2 werden im allgemeinen zugesetzt. Cyklisch gebundener Schwefel wird bei den niedrigen Temperaturen nicht angegriffen. Thiophen ist aber nur in Schwelgasen oder Koksogasen vorhanden, wenn die Gase keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Merkaptane werden in der Feinreinigung absorbiert. Der Schwefelgehalt des Gases nach der Feinreinigung liegt unter 0,2 gr je 100 m^3 Gas.

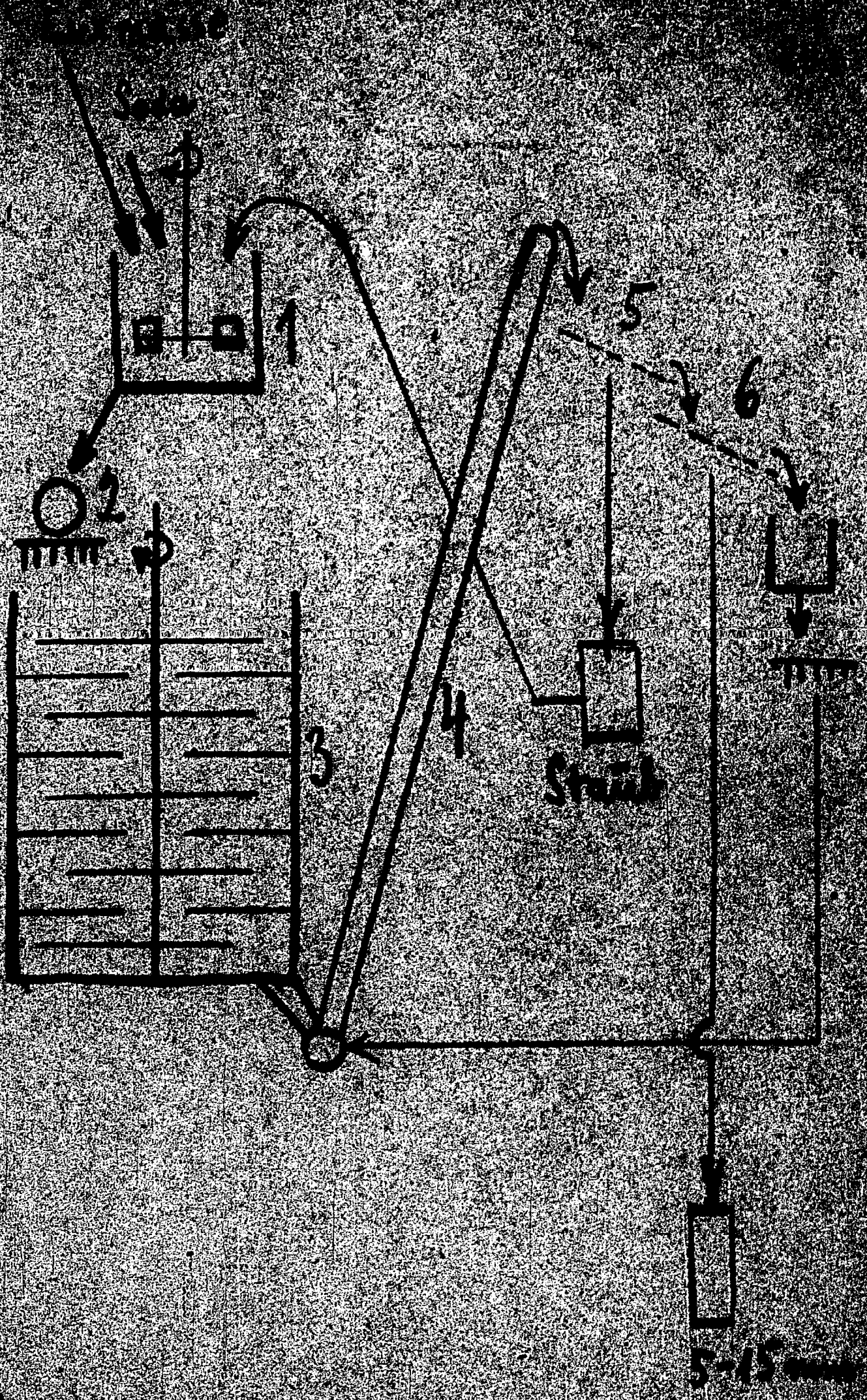
Für die Konstruktion der Reinigungs-Türme ist erstens eine gute Gasverteilung und zweitens die Möglichkeit einer einfachen

und raschen Entleerung der verbrauchten Masse wichtig. In Holten werden für 20 000 m³ Gas je Stunde zwei Türme mit je 65 to Reinigungsmasse benutzt. Es sind 5 Aggregate à 2 Türme vorhanden. 2 Türme stehen jeweils in Reserve und alle 44 Tage wurde bisher von jedem Aggregat ein Turm ausgewechselt. Man ist jetzt dazu übergegangen, das Auswechseln erst nach 83 Tagen vorzunehmen, nachdem die Notwendigkeit des Sauerstoffzusatzes im vollen Umfang erkannt worden ist. Die früher zwischen je 2 Türmen vorgesehenen Wärmeaustauscher sind überflüssig. Für die Drucksynthese kann die Feinreinigung auch unter Druck vorgenommen werden. Wenn der jeweils erste Turm jeweils eine Sättigung von 10-11% mit Schwefel erreicht hat, wird der jeweils 2. Turm als erster geschaltet und der neugefüllte Reserveofen als zweiter. Nach den Laboratoriums-Ergebnissen müßte der vierfache des jetzt verwendeten Durchsatzes möglich sein.

Beim Abstellen eines Turmes ist ein Kühlsystem nötig, weil die Masse sonst beim Entleeren brennt.

Die Herstellung der Feinreinigungsmasse ist in der anliegenden Skizze dargestellt. Es wird Luxmasse oder Raseneisenerz oder irgendein lockeres Eisenhydroxyd von möglichst hoher Porosität mit 50 % Wassergehalt mit calcinierter Soda versetzt, und zwar in einer Menge von 33 - 34 Gewichts-%, bezogen auf Trockenmasse. Dies erfolgt in einem Mischer (1) bei erhöhter Temperatur, wobei die Masse zunächst flüssig wird und bei allmählichem Abkühlen wieder fest. Im Augenblick der Verfestigung wird die Masse durch eine Strangpresse (2) in einen Turbinentrockner (3) gedrückt, den sie mit 12 % Wasser verläßt. Durch das Becherwerk (4) wird die Masse auf Vibrationssieben (5 und 6) nach Korngrößen getrennt, der unter (5) abgezogene Staub wird zum Mischer (1) zurückgeführt, die unter (6) abgezogene Korngröße 5 - 15 mm ist fertig zum Gebrauch und das hinter (6) anfallende Grobkorn wird nach Zerkleinerung wieder zum Becherwerk (4) zurückgeführt. Die ausgebrauchte Masse wird nicht regeneriert.

Die Kosten des fertigen Katalysators betragen 90.-- bis 100.-- je to.



In Tabletten gepresster Katalysator ist für die Reinigung ungeeignet.

Analytisch wird in der Regel nur der Gesamtschwefel des Gases bestimmt, es wird dazu die in KFI Mülheim ausgearbeitete Methode benutzt, bei der eine größere Menge Gas verbrannt, das gebildete SO_2 mit H_2O_2 zu SO_3 oxydiert wird. Neuerdings wird der organische Schwefel bei 1000° (ohne Katalysator?) in Schwefelwasserstoff übergeführt, der als CdS gefällt wird.

Es ist vorgesehen, auch das Linde-Fränk.-Verfahren für die Gasreinigung heranzuziehen. Es soll damit möglich sein, CS_2 , H_2S , CO_2 , Harzbildner und alle sonstigen Verunreinigungen besser und billiger zu entfernen, als es bei der jetzigen zweistufigen Schwefelreinigung der Fall ist. Das Verfahren wird zur Zeit an Linde-Fränk.-Anlagen erprobt. Zum Ausblauen der Linde-Fränk.-Türme wird Stickstoff genommen, zwischen gereinigtem Synthesegas und Spülgas ist ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen.

Die Anlage in Holten wurde von Prof. Martin als großtechnische Versuchsanlage bezeichnet. Vieles ist daher noch nicht als endgültige Lösung anzusehen.

Das Synthesegas wird aus Koks hergestellt. In Humphrey-Generatoren wird Wassergas erzeugt und mit einem Turbogebläse mit 100 000 m³ Leistung auf 3 m Wassersäule gedrückt. Da sich elementarer Schwefel und Staub aus dem Wassergas an den Läufnern des Gebläses absetzt, wird bei künftigen Anlagen das Gebläse zwischen Grob- und Feinreinigung gesetzt. Dann geht das Gas durch die H₂S-Reinigertürme und anschließend durch die Feinreinigung. Anschließend wird 1/3 des Gases zur Konvertierung abgezweigt, um das CO/H₂-Verhältnis 1 : 2 im Gesamtgas herzustellen. Die Druckdifferenz in den Konvertern wird mit einem Injektor überwunden, der mit dem für die Konvertierung erforderlichen Dampf betrieben wird. Dieses Gas hat 17 % H₂ + CO₂ und wird ohne vorherige CO₂-Entfernung für die drucklose Synthese benutzt.

Für die Drucksynthese wird das Gas in 12stufigen Turbo-kompressoren in 2 Stufen auf 5 und 10 atü komprimiert, und es sind alle Leitungen vorgesehen, um in der Apparatur gleichzeitig oder wahlweise mit verschiedenen Drucken arbeiten zu können.

Aus dem komprimierten Gas wird durch Druckwasserwäsche CO₂ entfernt.

In der Kontaktofenanlage sind 52 Öfen in 2 Reihen aufgestellt. Die Ofentemperaturen werden durch automatische Dampfdruckregler konstant gehalten und von einem für alle Öfen gemeinsamen Bedienungsstand durch Kontaktmanometer eingestellt. (Für die Kontaktkessel wird permutiertes Kesselspeisewasser benutzt. Der alkalische Schlamm der Permutierungsanlage wird zum Neutralisieren des Synthesewassers verwendet. Der Dampf wird einer automatisch arbeitenden Dampfregelstation zugeführt, die den Dampf je nach Bedarf auf 3 Leitungen mit 18, 10 und 2 1/2 atü verteilt.

Bei der drucklosen Synthese erfolgt die Abscheidung der Syntheseprodukte mit einem Siedebeginn von ca. 150° durch direkte Berieselung mit Wasser. Das Benzin unter 150° und das Gasöl werden durch Aktivkohle oder Ölwäsche mit Synthesemittelöl über 200° abgeschieden.

Bei den Drucksynthesen werden 35 % des Produktes schon im Ofen kondensiert, der Rest des Öls wird in indirekten Röhrenkühlern abgeschieden.

An die Anlage in Holten ist ein Forschungslaboratorium (Dr. Roelen) angegliedert, in dem 10 Chemiker und 90 Mann beschäftigt sind. Im Betriebslaboratorium (Dr. Feisst) sind weitere etwa 50 Mann beschäftigt. Außerdem ist eine halbtechnische Versuchsanlage für die Drucksynthese vorhanden, in der 20 Mann beschäftigt sind. Es sind dort ein 100 m^3 Ofen, ein 80 m^3 Ofen und zwei 40 m^3 Öfen vorhanden.

Weitere Einzelheiten apparativer Art : Vergl. Aktennotiz Dr. Huebner Anlage III.

F. Ergänzende Kalkulationsunterlagen.

Für Neuanlagen rechnet man in der zweistufigen Gaareinigung für 80 000 m³ Gas mit 3 Mann je Schicht. Für die Synthese sind für 100 Öfen 6 Mann je Schicht, für Reparaturen usw. 5 Mann je Schicht und außerdem eine Füllkolonne von 10 Mann erforderlich.

In Holten werden zur Zeit für 50 Öfen 4 Mann Bedienung gebraucht.

Kondensation mit Pumpenüberwachung erfordert 1 Mann je Schicht, A-Kohle-Anlage 1-2 Mann je Schicht. In Holten sind für die Gesamtanlage 15-20 Reparaturschlosser vorhanden. Die Labor-Kontrollen für die Synthese erfordern 11 Mann, die auf 3 Schichten verteilt sind.

An Reparaturkosten werden 1 - 1 1/2% von den Gesamtkosten angenommen.

Für die Apparaturen wird kein Edelstahl verwendet, mit Ausnahme der Ventile, die aus einem Metall aus 1 % Nickel und 2 % Chrom hergestellt sind.

Bei der Drucksynthese besteht der Kühler für die Kondensation der Produkte aus einem Stahl mit 3 % Nickel und 5 % Chrom. Die Lasttemperatur am Syntheseeofeneingang beträgt 150-200°C. Je kg flüssiges Produkt einschließlich A-Kohlebenzin werden 5-6 kg Dampf im technischen Betrieb erhalten.

Bei der Synthese werden 50 m³ Frischwasser je Tonne flüssiges Produkt benötigt, davon 7 - 8 Speisewasser für Syntheseöfen, Rest Kühlwasser. Je kg Produkt werden bei der Synthese 5 kg Dampf erzeugt.

Das Gewicht eines drucklosen Ofens ist 40 to, dasjenige eines Druckofens beträgt 49 to.

Das Auswechseln des Katalysators einschließlich Säubern des Ofens und aller erforderlichen Reparaturen erfordert jeweils

2 Tage. Das sind also bei drucklosen Öfen 2 Tage von 4 Monaten, bei den Drucköfen jeweils 2 Tage von 6 Monaten.

Es sind für Regeneration, Reparaturen usw 3 % Reserven in der Anlage nötig. In Deutschland werden jetzt im allgemeinen 7 % eingebaut.

Die Lebensdauer des Katalysators bei der drucklosen Synthese in einer Stufe ist 4 Monate. Bei 17 % Inerten im Synthesegas ergibt sich daraus eine Produktion von 322 to flüssiges Produkt je to Kobalt. Bei der Drucksynthese werden z. Zt. 720 to flüssiges Produkt je to Kobalt erzeugt. Jeder einzelne Ofen ist während seiner ganzen Lebensdauer entweder als erste Stufe oder als zweite Stufe eingebaut. Die Lebensdauer der Öfen, die in der zweiten Stufe arbeiten, ist dieselbe wie in der ersten Stufe, nämlich drucklos 4 Monate, unter Druck 6 Monate.

Der Durchsatz an Idealgas je to Kobalt/h ist abhängig vom Inertgasgehalt des Synthesegases. Der mittlere Durchsatz ist 1200 m³ Synthesegas/h und 850 kg Kobalt. Das entspricht einem Inertgasgehalt von 17 % in Holten und Durchsatz von 1300 m³ Idealgas/to Kobalt und Stunde.

Die Normaldruck-Synthese selbst hat keinen Wärmebedarf. Nur in der Feinreinigung wird Wärme verbraucht, und zwar 4 % vom Wärmehalt des Synthesegases. Bei der Drucksynthese werden 1 - 1,5 % des Heizwertes des kondensierten leichten Produkts zum Austreiben des Benzins nach der Ölwäsche benötigt.

Die Grobreinigung des Synthesegases hat nur einen minimalen Dampfverbrauch, der zum Anfeuchten im ersten Kasten dient.

Für 100 Syntheseöfen wird 1 to 20-Atm.-Dampf pro Stunde zum Anheizen und zum Warmhalten bei der Wasserstoffregeneration gebraucht. Die Kühlanlage bei der Normaldrucksynthese hat keinen Dampfverbrauch.

Bei der Aktiv-Kohle-Anlage werden für Kondensation des Benzins von 30 - 160° 2 - 25 kg Dampf je kg Benzin gebraucht. Wenn C₂H₄ auch durch Adsorption in der Kohle gewonnen wird, 4 - 4,5 kg Dampf. Im Durchschnitt 3 kg Dampf je kg Benzin und Gasol.

Bei der Drucksynthese erfordert die Ölwäsche ebensoviel Energie wie bei der drucklosen, und zwar $1/2$ % des Heizwertes vom ausgewaschenen Benzin.

Elektrische Energie wird bei der H_2S -Reinigung sehr wenig verbraucht, bei der Feinreinigung für $20\ 000\ m^3$ Gas je Stunde 20 kWh. (2 Gebläse)

Bei der Synthese werden für Speisewasser, Pumpen, Gebläse, für den Wasserstoff bei der Regeneration, Kran usw. im Durchschnitt 0,75 kWh je Ofen gebraucht (30 kWh je to flüssiges Gesamtprodukt).

Die Aktivkohle-Anlage bei der Niederdruck-Synthese erfordert für das Kreislaufgebläse 25 - 30 KW pro to flüssiges Gesamtprodukt, wenn 80 - 85 % C_3C_4 mitgewonnen wird.

Beim Austreiben der A-Kohle mit Dampf entweicht zuerst Methan und Kohlensäure und C_2 , die in das Restgas gehen, dann wird C_3C_4 ausgetrieben, das 350 gr Benzin je m^3 enthält, dann C_5 und höhere. Das rohe A-Kohle-Benzin hat einen Dampfdruck von 1,4.

Für die Gewinnung von 60 % des gesamten C_3C_4 als Flüssiggas durch Adsorption in der A-Kohleanlage werden je 1000 kg Flüssiggas 150 kWh für Verdichtung benötigt.

Für die Kompression des Synthesegases auf 3 m Wassersäule bei der Niederdrucksynthese werden 15 kWh je $1000\ m^3$ und für die Kompression auf 10 atm. bei der Drucksynthese 128 kWh je $1000\ m^3$ benötigt.

Über Materialgewichte (Eisen oder Stahl) wurden folgende Angaben gemacht:

für $40\ 000\ m^3$ Gas in der Grobreinigung	1 000 to
" 40 000 " " " " Feinreinigung	475 to
In der Synthese je drucklose Kontaktkammer	45 to
" " " " Druckkammer	45 to
Boilergewicht je Ofen	1-2 to
Rohrleitung je Ofen	8 to
Dach des Ofenhauses je Ofen	3-4 to

Ferner für je 40 000 m³ Synthesegas:

Normaldruck Kondensation	250 to
Aktivkohleanlage einschl. Rohrleitung und Ventile	800 to
Indirekte Kühler bei Drucksynthese	130-140 to
Ölwäsche einschl. Destillation und Abtreiber sowie einschl. Rohrleitung und Ventile	300 to

Für Anlagekosten einschließlich vollständige Installation (Fundamente usw) bei 40 000 m³ Synthesegas wurden folgende Zahlen gegeben:

H ₂ S-Reinigung	500 000.-
Organische Schwefelreinigung	" 350 000.-
Normaldrucksynthese, je Ofen	" 63 000.- bis
	" 65 000.-
Drucksynthese, je Ofen	" 72 000.-
Kondensation in 2 Stufen, Normaldrucksynthese, 1. Stufe	" 300 000.-
Aktivkohleanlage 2. Stufe (einschl. 100 to A-Kohle)	" 800 000.-
Drucksynthese 1. Stufe indirekter Kühler	" 250 000.-
2. Stufe Ölwäscher, (einschl. Destillation, Kompression usw)	" 600 000.-
Gebläse für 80 000 m ³ auf 3 m Wassersäule	" 37 000.-
Gebläse für 43 000 m ³	" 30 000.-
Kompressor 0 auf 10 atü für 10 000 m ³ (betriebsfertig einschl. Rohrleitungen, Gebäude usw)	" 200 000.-

geg. Peters

II. Arbeiten der I.G. auf dem Synthesegbiet.

A. Kontaktversuche Ammoniaklaboratorium Op.

Abschrift einer Aktēnotiz Scheuermann-
Meisenheimer v. 30.10.38.

Die ersten Orientierungsversuche über die Kohlenoxydhydrierung zu Benzol nach dem Verfahren von Franz Fischer wurden im Ammoniaklaboratorium Oppau im Februar 1935 aufgenommen. Die Laboratoriumsuntersuchungen wurden nur in sehr beschränktem Umfang durch einen Bearbeiter durchgeführt. Als dieser im Herbst 1936 die Arbeiten abgab, hatten sich daraus einige Ansatzpunkte für die Weiterarbeit in Richtung auf Paraffin zwar ergeben, doch waren viele Ergebnisse noch schlecht reproduzierbar, sodaß man den Eindruck gewann, daß auf diesem rein empirischen Wege, solange nicht mehr Bearbeiter an das Problem gesetzt werden sollten, nicht recht vorwärts zu kommen war.

Wir entschlossen uns deshalb, die Untersuchungen zunächst mehr wissenschaftlich voranzutreiben. Um es aber nochmals zu betonen, die Ergebnisse, über die wir Ihnen berichten werden, beziehen sich lediglich auf Laboratoriumsversuche, wobei immer das Verfahren nur in einer Stufe ausgeführt wurde. Letztes Ziel unserer Versuche sollte die Gewinnung von Paraffin sein, das für uns im Zusammenhang mit unserer Paraffinoxidation von großem Interesse war und ist. Unabhängig von diesem Endziel schien es uns aber notwendig, einmal über die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten des $\text{Co} \cdot \text{ThO}_2$ - Kieselgur (1 : 0,18 : 1) - Standardkatalysators Näheres in Erfahrung zu bringen.

Über die Aktivität des reinen Kobalts als Hydrierkatalysator von Kohlenoxyd war aus der einschlägigen Literatur wenig zu entnehmen. Soweit Angaben von Fischer darüber vorlagen, war mit

Kobalt allein eine ganz geringe Ausbeute zu erhalten in Höhe von etwa 25 g/Nm^3 Gas. Bei unseren Untersuchungen konnten wir nun einwandfrei feststellen, daß Kobalt allein die wirksame Komponente des Kontaktsystems ist. Durch besonders vorsichtige Fällung (tropfenweise innerhalb 48 Stunden in der Kälte) erhielten wir Kobalt-Katalysatoren, die Ausbeuten von ca. 110 g/Nm^3 Gas gaben und damit nur wenige Prozent unter den Werten lagen, die mit Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur im Laboratorium von uns erhalten wurden. Dieser reine Kobalt-Katalysator zeigte aber nun, wie das anders auch kaum zu erwarten war, keine Lebensdauer, sodaß jetzt die nächste Frage die nach seiner Stabilisierung war.

Als geeignetes Material dazu erschien uns zunächst MgO , da es imstande ist, mit Kobaltoxyd Mischkristalle zu bilden, eine nach unseren Anschauungen günstige Vorbedingung für die katalytische Wirksamkeit nach der Reduktion. Als Ergebnis ließ sich feststellen, daß Zusätze von 2 - 15 % MgO ohne Zusatz von Kieselgur untereinander etwa gleichwertig waren, aber nur etwa 80 g Gesamtausbeute gaben. Diese Art Katalysatoren sind recht dicht und nehmen, da sie an sich schon einen höheren Metallgehalt haben, ein wesentlich kleineres Volumen für die gleiche Metallmenge als der Kieselgurkatalysator ein, z. B. sind 4 g met. Kobalt in 10 ccm enthalten, während es sonst 40 ccm sind. Daraus ergibt sich eine viermal so hohe Volumenelastung als sonst. Will man aber den Katalysator bei der üblichen Volumenbelastung fahren, so braucht man viermal soviel Katalysatormetall und erhält dann eine Ausbeute von 100 g/Nm^3 über 2 Monate ohne Regeneration, das ist etwa dieselbe Lebensdauer wie sie sonst mit dem Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysator erhalten wird.

Der Versuch, die Katalysator-Kombination Kobalt-Magnesiumoxyd auf Kieselgur aufzubringen, ergab einen um etwa 10 % schlechteren Katalysator als den Standardkatalysator. Auf Lebensdauer wurde nicht geprüft.

Wenn auch unsere damaligen und späteren Versuche zeigten, daß der Co-ThO₂-Kieselgur-Katalysator ein sehr guter Katalysator ist, so soll doch nicht verschwiegen werden, daß wir den Eindruck haben, daß die Kieselgur leicht zu Anstünden Anlaß geben kann. Schuld daran trägt der undefinierte Charakter des Materials, wobei man im Augenblick noch nicht so weit ist, genaue Vorschriften über seine Beschaffenheit geben zu können; neben seiner chemischen Zusammensetzung spielt zweifellos auch die physikalische Struktur eine große Rolle, sodaß letzten Endes über seine Brauchbarkeit nur der katalytische Versuch entscheidet. Wir waren deshalb bemüht, anstelle der Kieselgur ein definiertes Material einzuführen, wie Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Kieselgel und Kaolin. Davon gab Kaolin einen dem Kieselgur-Katalysator praktisch gleichwertigen Katalysator (Lebensdauer ca. 4 Monate), während die anderen Träger sich ungünstiger verhielten und zwar Al₂O₃ um 10 %, MgO um 30 % und Kieselgel um 20 %. Wir machten dann damals an einem nicht gerade besonders guten, nicht geglühten Kieselgurmateriale die Erfahrung, daß seine Wirksamkeit beträchtlich gesteigert wurde, wenn es bei nicht zu hohen Temperaturen (etwa zwischen 500 und 700°C) ausgeglüht wurde.

Die Erfahrungen mit dem reinen Kobalt als Katalysator legten es nahe, die Kombination Kobalt-Kieselgur ohne Zusatz zu versuchen. Dabei ergab sich nun ein Katalysator, der in seiner Aktivität zwar nicht ganz an den normalen Katalysator herankommt (105 g gegen 115 g/Nm³), der aber ausgezeichnete Lebensdauer zeigt: ohne Regeneration ca. 4 Monate, was darauf zurückgeführt wird, daß er nur anfänglich etwas, später, nach ca. 14 Tagen, praktisch kein Paraffin mehr bildet.

Aus all diesen Untersuchungen schien uns die Rolle der dritten Komponente, des Thoriumoxyds, einigermaßen klar hervorzugehen. ThO₂ übt unserer Ansicht nach in Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysatoren zwei Funktionen aus, einmal stabilisiert es den sonst nur durch ganz besonders vorsichtige Fällung erzielbaren hochaktiven Zustand des Kobalts, andererseits übt es bei der Umsetzung eine gewisse Reaktionslenkung zu höhersiedenden Produkten aus. Diese Erkenntnis führte uns, deren Ziel es

B. Technische Versuche in flüssiger Phase in Opan und Lopen.

Das "Ölkreislaufverfahren"

B e r i c h t

des Herrn Dr. Fritz W i n k l e r vorgetragen
in Ludwigsruh am 3. November 1933.

Nachdem in langjähriger Arbeit bei der I. G. Farben-
industrie A.G. geeignete Katalysatoren auf der Grundlage des
Eisens entwickelt worden waren, wurde 1934 das Problem der
Synthese in flüssigem Medium mit dem Ziel, eine brauchbare
technische Lösung zu finden, in Angriff genommen. Diese Ar-
beiten haben einen raschen und erfolgreichen Fortgang genommen.
Für Drücke von 100 at und mehr sind die wesentlichen techni-
schen Einzelheiten in halbtechnischem Versuchsbetrieb (Tages-
erzeugung 0,25 t) in den Jahren 1935 bis 1937 ausgearbeitet
worden.

Das Verfahren ist auch bei mittleren Drücken von
15 - 20 at ohne wesentliche Änderung durchführbar.

1.) Arbeitsweise und Apparat. (Siehe Abb. 1.)

Nachdem sich das Arbeiten mit stückigem, im Reaktions-
ofen fest angeordnetem Kontakt als durchführbar erwiesen hat,
wurde das Verfahren auf dieser Grundlage entwickelt, da sich
hiermit gegenüber den Arbeiten mit in Öl suspendiertem Kontakt
eine wesentliche Vereinfachung ergibt. Als Synthesofen für
die Hochdruckversuche wurde ein stehender Hochdruckofen von
120 mm \varnothing lichter Weite und 6 m Höhe verwendet. Der Ofen
hatte keinerlei Einbauten, außer einem zentralen Rohr mit den
Thermoelementen.

Der freie Ofenraum wird mit Kontakt vollgefüllt. Das
Synthesegas durchläuft im Gleichstrom mit dem Kreislauföl den
Reaktionsofen (S) von unten nach oben. Das den Ofen verlassen-
de heiße Öl und Gas gibt in einem Wärmeaustauscher (R) seine

Wärme wieder an das kalte Kreislauföl ab. Nach dem Wärmeaustauscher wird das Öl in einem Kühler (K_1) auf 60-120° weitergekühlt. Bei dieser Temperatur wird in einem Abscheider das Endgas vom Öl getrennt. Der erzeugte Ölüberschuß und das gebildete Wasser wird aus dem Abscheider bei (P) abgezogen, während unter Aufrechterhaltung eines bestimmten Ölstandes im Abscheider das Öl von einer Kreislaufpumpe (UP) über den Wärmeaustauscher (R) und einen zusätzlichen Spitzenvorwärmer (H) wieder dem Ofen (S) zugeführt wird. Das Endgas wurde in einem weiteren Kühler (K_2) auf annähernd Außentemperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil Benzin abscheidet, bei (E) entspannt und der Aktivkohleanlage (AK) zugeführt.

Das Frischgas wurde entweder für sich in einem Vorwärmer (F₁) vorgeheizt und dem Ofen unten zugeführt, oder bei (F₂) zusammen mit dem Öl durch den Spitzenvorwärmer (H) in den Ofen eingeleitet.

2.) Kontakte.

Da beim Fahren mit Kreislauföl gearbeitet wird, muß an den Kontakt die Anforderung gestellt werden, daß er hinsichtlich Festigkeit und Abrieb gewissen Mindestforderungen entspricht.

Diesen Anforderungen haben die von Dr. Linckh ^{x)} entwickelten Eisenkontakte, die wie der Ammoniakkontakt durch Einschmelzen von Eisen mit aktivierenden Zusätzen im Sauerstoffstrom in oxydischer Form erhalten werden, erfüllt.

Es stehen eine ganze Reihe brauchbarer Kontakte mit verschiedenen aktivierenden Zusätzen zur Verfügung.

^{x)} O.Z. 9099 - J. 53650 vom 13.11.1935. (Erf. E. Linckh, Fr. Winkler).

-41-

Die Schmelzkuchen wurden auf Stücke von 6 - 12 mm zerkleinert, und der Kontakt wird mit Wasserstoff bei 450 - 700° (bei den 100 at Großversuchen zumist bei 650°) reduziert.

3.) Die Umsetzung.

Da die Reduktion des Kohlenoxydes vorwiegend unter Kohlensäurebildung verläuft, wird für die Umsetzung zweckmäßig mit einem Frischgas gearbeitet, welches ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis 45 : 55 bis 55 : 45 aufweist. Die Umsetzung kann aber auch mit wasserstoffreicherem Gas durchgeführt werden.

Die Umsetzung wird amzeit so geführt, daß in einem 0"murchgang 50% des in Frischgas enthaltenen $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt werden.

Das die 1. Stufe verlassende Endgas muß daher entweder in einer 2. Stufe völlig umgesetzt werden oder, gegebenenfalls nach einer Zwischenreinigung von Kohlensäure, im Kreislauf zurückgeführt werden.

Je 1 m³ umgesetztes $\text{CO} + \text{H}_2$ werden erhalten:

a) bezogen auf 1 m³ $\text{CO} + \text{H}_2$ (15°, 735 mm)

68 g H_2O

375 g CO_2

25 g C_1 (C_2)

23 g Gasol C_3C_4

54 g Benzin bis 200° siedend

48 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe
über 200° siedend.

8 g Alkohole.

} 133 g

-42-

b) bezogen auf 1 m³ CO + H₂ (0°, 760 mm)

- 74 g H₂O
 - 409 g CO₂
 - 28 g C₁ (C₂)
 - 25 g Gasöl (C₃C₄)
 - 61 g Benzin bis 200° siedend
 - 52 g Öl und feste Kohlenwasserstoffe über 200° siedend
 - 9 g Alkohole
- } 147 g

Aus 2 m³ CO + H₂ werden nach der 1. Stufe 1,25 m³ Endgas erhalten etwa von der Zusammensetzung:

- 16% CO₂
- 3% CH₄
- 81% CO + H₂

Wenn mit einem Frischgas CO : H₂ = 50 : 50 bis 55 : 45 gearbeitet wird, enthält das Endgas das nicht umgesetzte CO + H₂ wieder im selben Verhältnis wie das Frischgas.

4.) Kreislauföl.

Als Kreislauföl wird das bei der Synthese selbst erzeugte Öl verwendet.

Der Siedebereich des Kreislauföles wird durch die Kondensationstemperatur in Abscheider (A) in gewünschtem Sinne reguliert. Als typisches Beispiel für den Siedebereich des Kreislauföles sei folgendes angeführt:

Es siedet bis 100°	5 Vol. %
von 100 " 150°	15 "
" 150 " 200°	18 "
" 200 " 250°	14 "
" 250 " 300°	13 "
ü b e r 300°	35 "

- 43 -

Durch die Regulierung der umgepumpten Kreislaufölmenge kann die Reaktion mit Sicherheit auf den gewünschten Umsatzgrad und auf die gewünschte Temperatur gehalten werden.

Die Ölumlaufmenge wird mit der Belastung des Ofens gesteigert.

Zu einer Belastung von 240 kg Gesamtprodukt pro Tag im 60-Liter-Ofen werden 550 - 650 Liter Öl je Stunde umgepumpt.

5.) Synthesetemperaturen:

Die Synthesetemperaturen sind von der Belastung des Ofens, dem Umsatzgrad und der Aktivität des Kontaktes abhängig. Die Synthese kann in einem weiten Temperaturbereich ohne Schädigung der Reaktionsleistung durchgeführt werden. Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch die Temperatur von rund 400° , bei der merkliche Vergasungsverluste durch Ölcrackung eintreten, sodaß die Ausbeute, insbesondere an flüssigen Produkten, sinkt.

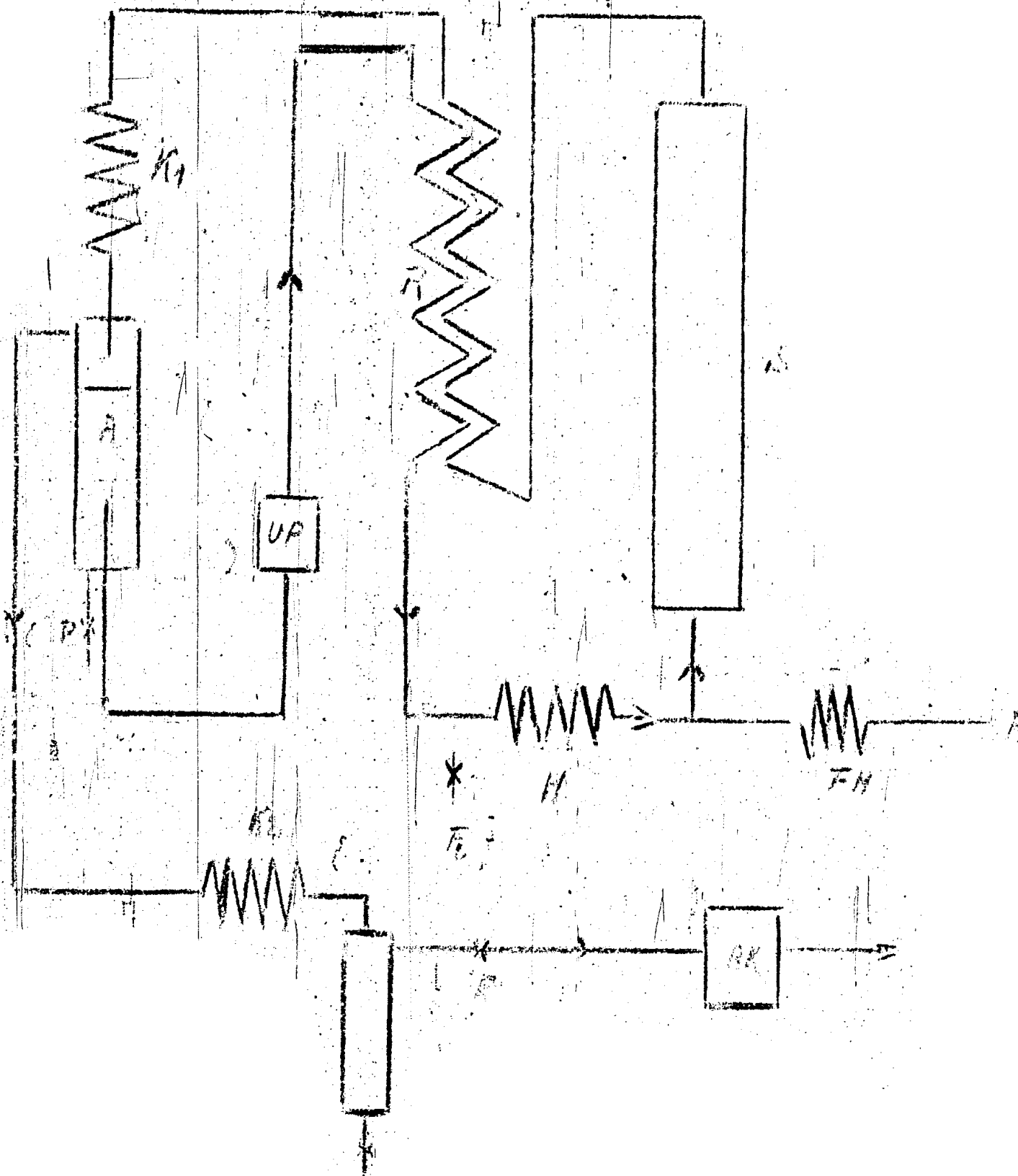
Gearbeitet wurde je nach den Arbeitsbedingungen bei $270 - 360^{\circ}$.

6.) Leistung:

Im 60-Liter-Hochdruckofen wurden bei einem Arbeitsdruck von 100 at je Tag 240 kg Gesamtprodukt (Gasol + Benzin + Öl + Paraffin + Alkohol) erzeugt. Damit wurde eine Leistung von 160 g je Liter Ofenraum \times Kontaktstrom und Stunde erzielt.

- 44 -

730.1



0. Halbtechnische Versuche in Leuna.

Abschrift einer Aktennotiz Obering. Sabel vom 10. 11. 1938.

Bericht über unsere K.W.Sy.-Versuche in Ludwigshafen am 3. 11. 38.

Wir sind uns darüber im klaren, daß das Problem der Fischer-Synthese, drucklos oder unter Druck, in der Auffindung und Anwendung des richtigen Katalysators liegt. Eine derart schwierige und theoretisch nicht zu erfassende Synthese, bei der die geringsten Abweichungen in der Katalysatorherstellung, -anwendung oder -aufarbeitung die Synthese ermöglichen oder unmöglich machen, kann mit technischen Mitteln des Ofenbaus, der Gasherstellung usw nur gestützt oder vervollkommen, nicht aber gelöst werden. Der Katalysator bestimmt nicht nur das Verfahren, sondern auch die Wirtschaftlichkeit und vor allem auch die Produkte.

Deswegen haben wir unser Augenmerk auch hauptsächlich auf die Katalysator-Herstellung und -erprobung geworfen, wobei nicht zu erwarten ist, daß in der Kürze der Zeit wesentliche Fortschritte gegen das Bekannte gefunden werden. Was wir von der Ruhrohemie an Katalysator-Zusammensetzung, -Ausbeuten und -Vergiftung gehört haben, können wir im wesentlichen bestätigen.

Mit den ThO_2 - und MgO -Katalysatoren der angegebenen Zusammensetzung kann man drucklos 120 g, unter Druck 140 g und mehr Primärprodukt pro $\text{Nm}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ erzeugen.

Anwendung der Katalysatoren in gepreßter Form mit einem Schüttgewicht von 1 ergab keine Besserung gegenüber dem einfach getrockneten Katalysator mit einem Schüttgewicht um 0,5.

Magnesiumkatalysatoren scheinen robuster zu sein als Thoriumkatalysatoren. Im übrigen ergeben sie etwa dieselbe Ausbeute.

Magnesiumkatalysatoren haben die Neigung, zu Beginn ihrer Anwendung durchzugehen, d. h. man muß die Anfangstemperaturen sorgfältig kontrollieren. Daß die Art der Katalysatorfällung einen wesentlichen Einfluß auf die Produkte hat, haben wir erfahren, insofern, als es nicht ganz leicht ist, die angegebenen Katalysatoren so zu erzeugen, daß sie ein Maximum von Flüssigprodukt und ein Minimum von Paraffin ergaben. Magnesiumkatalysatoren sind verhältnismäßig einfacher und leichter reproduzierbar herzustellen.

Aus diesen Erfahrungen heraus haben wir eine Reihe von weiteren Katalysatorsubstanzen in Arbeit, die zum Teil vielversprechend sind, über die aber wegen der Kürze der Erprobung heute noch nicht berichtet werden kann. Es ist aber ziemlich sicher, daß man es bei der Katalysatorfällung in der Hand hat, die Primärprodukte in ihrer Zusammensetzung stark zu beeinflussen.

Wir haben eine Katalysator-Zusammensetzung in Arbeit, bei der es vielleicht gelingen wird, unter Druck von 10 atü in der Hauptsache auf Paraffin zu arbeiten und überhaupt nur wenig Flüssigprodukte anfallen zu lassen bei sehr hohen Ausbeuten pro m^3 $CO + H_2$. Die so erzeugten Paraffine, die voraussichtlich durch periodische Extraktion des Synthesofens gewonnen werden müssen, haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 120° und darüber.

Bei der Katalysator-Reduktion mit Wasserstoff konnten wir einen nennenswerten Unterschied zwischen kurzfristiger Reduktion in dünner Schicht mit Überschwemmung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen von $350 - 400^\circ$ und einer lang andauernden Reduktion in hoher Schicht bei niedrigen Temperaturen von $200 - 300^\circ$ bisher nicht feststellen.

Bei dem Regenerieren des Katalysators im Ofen wurde bisher kein Unterschied gefunden zwischen der Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen von $200 - 400^\circ$ und einer Xyloextraktion bei 125° . Nach der Xyloextraktion scheint der Katalysator wieder schneller anzuspringen als bei der Wasserstoffbehandlung.

Die technischen Kleinversuche wurden zunächst in Plattenöfen der üblichen Konstruktion drucklos (rund 500 Ltr. Katalysator) und unter Druck (rund 150 Ltr. Katalysator) durchgeführt. Während

der drucklose Ofen die Erwartungen erfüllte, ist die Temperaturableitung des Druckofens durchaus unbefriedigend, sodaß bei Drücken von 4 - 5 at die Temperaturen in einzelnen Höhen der Katalysatorschichten bei normaler Belastung bereits durchgehen. In der Hauptsache wurden die Versuche daher mit Röhrenöfen weitergeführt. Es wurden glatte Röhren von 6 - 15 mm \varnothing verwendet und Ofen von 1,50 m Katalysatorhöhe, 4,5 m Katalysatorhöhe, ferner ist zur Zeit ein Röhrenofen von 10 m Katalysatorhöhe in Montage. Sämtliche Öfen sind mit Kondensation und A-Kohle-Anlagen ausgerüstet und können bis zu Drücken von 25 Atm. gefahren werden. Die Versuche erstrecken sich zur Zeit bis 10 Atm. und sind bereits auf höhere Drücke ausgedehnt. Insgesamt sind 12 solcher Öfen in Betrieb und 4 in Montage, Katalysator-Inhalt 3 - 12 - 40 - 150 Ltr. Diese Größen genügen vollständig zur Aufstellung genauer Umsatzbilanzen, die an den wichtigeren Versuchen täglich nachkontrolliert werden. Ein größerer Ofen mit 12 m³ Katalysator wäre einfach die Vervielfältigung der heutigen Versuchsofen durch größere Anzahl der gleichen Katalysatorrohre.

Wir sind auf die Öfen mit höherer Katalysatorschicht übergegangen, nachdem festgestellt wurde, daß bei gleicher Raumeschwindigkeit, d. h. also gleicher Katalysatorraumbelastung, keine wesentliche Änderung der spezifischen Ausbeute pro m³ CO + H₂ stattfindet wie in kurzen Öfen. Eher ist in den Grenzen bis 4,5 m Katalysatorhöhe noch eine geringe Steigerung der spezifischen Ausbeuten zu beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist demnach, Öfen mit der technisch günstigsten Katalysatorhöhe, z. B. 8 - 10 m, zu bauen, weil für diese der Katalysatorraum pro m³ naturgemäß am billigsten werden muß. Ob über 10 m gegangen werden kann, ist noch fraglich, da dann wegen der verschiedenen Drücke auf der Kühlwasserseite oben und unten bereits erhebliche Temperaturunterschiede an der Kühlfläche der Katalysatorrohre auftreten (etwa 3,5° Unterschied).

Die Versuche sind dann in der Richtung fortgesetzt worden, daß die Raumeschwindigkeit systematisch gesteigert worden ist. Die Ofenleistung nimmt zuerst zu, bei weiterer Steigerung ab. Die spezifische Ausbeute, auf CO + H₂ bezogen, muß sinken.

Es wurde aber festgestellt, daß das Produkt aus Ofenleistung und Ausbeutezahl bei den in Frage kommenden Raumgeschwindigkeiten einem Optimum zuschreibt, das wir bei unseren heutigen Katalysatorraumgeschwindigkeiten bis $250 \text{ Nm}^3 \text{ Gas pro m}^3 \text{ Katalysatorraum}$ bei den von uns angewandten 15 mm - Katalysatorrohren noch nicht erreicht haben. Der gesamte Katalysatorraum für eine bestimmte Benzinproduktion und damit die Anlagekosten der Syntheseanlage werden umso kleiner und billiger, je größer das Produkt als Raumgeschwindigkeit und Ausbeute ist, d. h. also je höher die Katalysatorschicht ist und je größer die Geschwindigkeiten über dem Katalysator sind. Wir sind zu der Auffassung gekommen, daß es billiger sein wird, bei gleicher Synthesegas-Ausnutzung eine wesentlich größere Anzahl von Stufen vorzusehen und mit wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten durch den Katalysatorraum zu gehen. Die optimale Stufenzahl mit Zwischenkühlung für die höher siedenden Anteile dürfte voraussichtlich bei 4 - 6 Stufen liegen je nach Katalysator.

Mit diesen Versuchen sind wir zur Zeit beschäftigt. Wieweit die Katalysatorschädigung durch diese Betriebsweise verbessert oder verschlechtert wird, können erst die Versuche ergeben.

Es scheint, daß die höhere Gasgeschwindigkeit das Produkt in der Richtung auf niedriger siedende Anteile verschiebt.

Die Versuche mit höherer Gasgeschwindigkeit über dem Katalysator führten auch zur Anwendung von Wälzgas, d. h. es wurde bei sonst gleicher Eingangsmenge für den Ofen ein Mehrfaches an Gas umgepumpt. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange. Es scheint, als ob die Anwendung von Wälzgas eine bessere Ausbeute und bessere Ofenausnutzung ergibt, und zwar gleichzeitig mit der Verschiebung der Produktmenge nach der niedrig siedenden Seite hin. Z. B. wurden bei einem Versuch mit Umwälzgas 65 - 70% unter 180° siedend gefunden gegen sonst 48 - 50% bei gleichem Katalysator.

Die Primärprodukt-Durchschnittszahlen erreichen Werte von etwa:

Siedebeginn	35°
bis 100° siedend	30%
" 180° "	50%
" 300° "	85%
spezifisches Gewicht bis 300°	0,72
" " " 135°	0,674
" " " 190°	0,692

Bei 20 atü wurden etwa 1 % Methyl- und 8 % Äthylalkohol festgestellt.

gez. Sabel.

Bei der Besichtigung in Leuna wurden noch folgende Einzelheiten mitgeteilt:

Die Eingangsgasmessung bei den Druckversuchen geschieht mit gewöhnlichen Trockengasuhren, die in Druckbehälter eingebaut sind und durch ein Fenster abgelesen werden. Sie sind auf Drücke bis 25 atü eingerichtet.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Öfen nicht nach der Menge des Abgases zu fahren, sondern nach der Dichte des Abgases (Methangehalt), die mit Dichteschreibern aufgezeichnet wird. Auf Temperaturänderungen hin ändert sich die Dichte des Abgases in wenigen Minuten.

Um schon eine gewisse Fraktionierung des anfallenden Öles zu erreichen, wird dieses in drei Stufen kondensiert, die mit Dampf, bzw. heißem, bzw. kaltem Wasser gekühlt werden.

Bezüglich der Schwefelempfindlichkeit der Katalysatoren wurde folgende Beobachtung erwähnt:

Mit einem nicht näher beschriebenen, auf besondere Art hergestellten Co - ThO₂ - Kieselgur - Katalysator wurde ein Versuch

gefahren mit einem Gas, das bis zu 200 mg l/Nm^3 enthält; die Ausbeute war 5 - 6 Wochen lang 90 g/Nm^3 ; die Qualität der Produkte war besser als mit schwefelfreiem Gas, die Ketanzahl des Benzins war höher; der angewandte Katalysator enthielt 1,5% S.

Die beste Wärmeabfuhr wurde bisher bei einem Ofen erzielt, der aus Röhren mit 6 mm Lichterweite bestand, die mit zylindrischen Katalysatorpillen von 5 mm Durchmesser gefüllt waren. Es wurde bei einem Druck von 25 atü $130 - 140 \text{ g/Nm}^3$ Ausbeute erzielt; das Produkt enthielt 4% Alkohole und viel Paraffin.

In einem Röhrenbündelofen bei dem die Katalysatorschicht in 5 Abschnitte unterteilt war, wurde durch Gasanalysen nach jedem Abschnitt festgestellt, daß der Gesamtumsatz sich auf die 5 Abschnitte gleichmäßig verteilt.

D. Gasumwälsverfahren.

Abschrift einer Aktennotiz Michael vom 11. November 1938:

Ölsynthese aus CO/H₂-Gemisch mit Eisenkatalysator nach dem Umwäls-Verfahren bei mittleren Drucken.

Eine der größten apparativen Schwierigkeiten bei dem Fischer-Verfahren ist die Abfuhr der Reaktionswärme. Die letztere würde genügen, um das Gas im thermisch isolierten Raum um mehr als 1000° zu erhitzen. Man hat bisher die Reaktionswärme hauptsächlich durch die Wand abgeführt. Die Wärmeverteilung und Wärmeentwicklung im Querschnitt eines Reaktionsrohres zeigen die Skissen I und II. Die Gefahr einer zu großen Temperaturerhöhung im Kontakt tritt leicht ein durch die mit steigender Temperatur sehr schnell anwachsende Geschwindigkeit der Methanbildung.

Die Gefahr ist bei Eisen am größten, da für Eisenkatalysatoren die günstigste Reaktionstemperatur etwa bei 300° und darüber liegt. Da die Gefahr der Verrußung mit gleichzeitiger starker Methanbildung bei Eisen oberhalb 350° sehr groß wird und man gezwungen ist, in der Nähe dieser Temperatur zu arbeiten, bietet die Verwendung von Eisen besonders große Schwierigkeiten, namentlich, wenn man größere Gasgeschwindigkeiten anwenden will.

Die Gründe, die dazu geführt haben, trotzdem mit Eisenkatalysatoren zu arbeiten und eine Lösung der Schwierigkeiten zu suchen, sind folgende:

- 1) Eisen ist billig.
- 2) Es ist viel aktiver als Kobalt und Nickel und liefert mehr Produkt pro Ltr. Kontaktraum.
- 3) Mit Eisen erhält man grundsätzlich andere Produkte.
- 4) Mit Eisen ist man völlig unabhängig von bestehenden Patenten, insbesondere von den Fischer- und Ruhrchemie-Patenten. Man kann auf älteren, vor 20 Jahren ausgeführten I.G.-Arbeiten aufbauen.

Die Lösung der Schwierigkeiten wurde auf kontaktohemischer und apparativer Seite in Angriff genommen und dabei neue Wege

beschritten:

Es wurde versucht, Katalysatoren herzustellen, die gegen die Rußbildung und die wilde Methanbildung möglichst immun sind. Es zeigte sich, daß hochaktive Katalysatoren mit feinsten Verteilung schon nach kurzer Zeit zu Störungen Anlaß geben. Meist geht an einzelnen hochaktiven Stellen im Kontaktraum eine lebhafte Reaktion vorstatten, wobei es zu Wärmestauungen kommt, die zu starker Methan- und Rußbildung Anlaß geben. Das verhindert aber erst recht den Wärmeabfluß, sodaß lokal sehr starke Überhitzungen eintreten.

Solche örtlichen Wärmestauungen wurden mit Erfolg dadurch vermieden, daß gut wärmeleitende Metalle in die Kontaktschicht eingelegt wurden. Am einfachsten geschieht dies durch Ausbildung des Katalysators selbst zu einem guten Wärmeleiter, indem man fein verteiltes Eisen in dichte Form bringt. Zum Beispiel wurde Eisenoxyd bei 850° reduziert und gesintert. Das Kontaktkorn hat ein spezifisches Gewicht von etwa 7,5. Das Schüttgewicht beträgt 2,5. Die Aktivität eines solchen Katalysators ist zunächst klein, erreicht aber nach 1 bis 2 Tagen ihren vollen Wert. Alkali-Zusatz ist vorteilhaft. Mit Katalysatoren, die aus Karbonyl-Eisenvulver und wenig Soda bei 850° hergestellt worden sind, wurde zuerst in Röhrenöfen bis 60 mm Rohrdurchmesser auch mit Einbauten gearbeitet, wobei sich zeigte, daß diese Arbeitsweise grundsätzlich möglich ist.

Wegen der immerwieder möglichen Störungen wurde aber der Weg, die Wärme durch die Wand abzuführen, grundsätzlich verlassen und dazu übergegangen, die gesamte Reaktionswärme durch das Reaktionsgas abzuführen. Um eine unzulässige Erwärmung des Gases zu vermeiden, ist es notwendig, den Reaktionsablauf weitgehend zu unterteilen und zwischendurch jeweils dem Gas die aufgenommene Wärme wieder zu entziehen. Dies könnte z. B. so geschehen, daß man die Kontaktschicht in der Strömungsrichtung des Gases weitgehend in Einzelschichten von zunehmender Dicke unterteilt und zwischen je 2 dieser Schichten zur Wärmeabfuhr einen Kühler einbaut. Einfacher ist es jedoch, nur einen großen Kontaktraum zu nehmen, dahinter einen Kühler (Dampfessel) zu

bis auf die am Eingang des Kontaktraums herrschende Temperatur abgekühlt. Das Gas wieder zurückzuführen (Skizze III). Bei dieser Arbeitsweise hat sich ein Druck von 20 Atm. als optimal herausgestellt. Bei kleineren Drücken ist der Umsatz zu klein, bei höheren Drücken erhält man Produkte mit zu hohem Sauerstoffgehalt.

Um die Reaktionswärme aus 1 m³ Frischgas bei etwa 75 % Umsatz abzuführen, müssen etwa 100 m³ Gas (drucklos gemessen) umgewälzt werden, wenn man eine Temperaturerhöhung von 10° zulässt. Obwohl die CO-H₂-Konzentration im Umwälzgas nur etwa 50 beträgt, wird das Gas weitgehend umgesetzt und die Leistung ist kaum schlechter als im geraden Durchgang. Die Gasumwälzung hält die Temperatur vollkommen stabil und selbst ein Ausfallen des Gebläses führt nicht zu einem gefährlichen Temperaturanstieg im Reaktionsraum, sofern die Frischgaszufuhr sofort abgestellt wird. Die Bedienung des Syntheseteiles beschränkt sich auf die Überwachung der Kühlung und ist außerordentlich einfach.

In Kleinversuchen wurde bisher 1 kg flüssiges Produkt pro Liter Kontaktraum und Tag erhalten. In einem technischen Versuch mit 400 Liter Katalysator erhielt man 0,7 kg pro Liter Katalysator und Tag.

Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist für verschiedene Drücke und natürlich für alle Katalysatoren, z. B. auch den Fischerkatalysator, anwendbar.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, außer dem Heißkreislauf noch einen Kaltkreislauf in die Apparatur einzubauen, der ständig flüssiges Produkt aus dem Kreislaufgas entfernt. In den Kreislauf ist ein Wärmeaustauscher eingebaut.

Es ist möglich, mit Eisenkatalysatoren mit 75-85% Umsatz und höher zu fahren. Es ist jedoch günstig, mit dem Umsatz in der ersten Stufe nicht über 70-75% zu gehen und den Rest des Synthesegases nach Adsorption der Kohlensäure in einer zweiten Stufe zu verarbeiten, in der die Umsetzung auf 90 % und mehr gebracht wird. Als Synthesegas kann Wassergas ohne Konvertierung verwendet werden, da Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 4 : 5 verbraucht werden. Vom Sauerstoff des Kohlenoxyds

wird etwa die Hälfte als Wasser, die Hälfte als Kohlensäure erhalten.

Beim zweistufigen Verfahren wird man zweckmäßig nach Herausnahme der Produkte durch einen Wasser- und Tiefkühler die Kohlensäure entfernen, z. B. durch eine Druckwasserwäsche. Die Dimensionierung der zweiten Stufe entspricht dem hier noch zu erwartenden Produktanfall. Es empfiehlt sich jedoch, die Katalysatormenge hierin etwas reichlicher zu bemessen.

Die Umwälzarbeit für das Gas beträgt etwa $1/2$ kWh je kg erzeugtes Produkt. 4 000 kg Kal. werden je kg Produkt als Hochdruckdampf erhalten. Es ist geplant, Versuche mit der in Skizze V dargestellten Anordnung mit Parallelschaltung mehrerer Kontaktschichten auszuführen, weil man so die im Interesse eines kleinen Energiebedarfes erforderlichen niedrigen Kontaktschichten leicht unterbringen kann. Die Umwälzarbeit nimmt mit der dritten Potenz der Kontaktschichthöhe zu. Es läßt sich deshalb nicht viel gewinnen, wenn man versucht, den Gaswiderstand durch besondere Katalysatorformen herunterzudrücken. Stückiger Katalysator mit ca. 12 mm Korngröße hat sich gut bewährt.

Als Lebensdauer des Katalysators wurden bisher $2\frac{1}{2}$ Monate erzielt. Es ist jedoch zu erwarten, daß sie wesentlich länger sein wird, wenn dauernd unter konstanten Bedingungen gefahren wird, was bei den bisherigen Kleinversuchen nicht der Fall war. Der Katalysator zerfällt am Ende seiner Lebensdauer in kleine Stücke. Er kann aber durch Abrösten und erneute Reduktion leicht regeneriert werden und ist dann neuem Katalysator durchaus gleichwertig.

Das C_3 , C_4 kann evtl. durch einen Ammoniakkühler flüssig abgestreift werden und man erhält dann ein Endgas, das aus Methan, Äthan, Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff besteht und in einer Linde-Anlage auf Äthylen, Synthese- und Spaltgas aufgearbeitet werden kann.

Es sind in der apparativen Ausgestaltung verschiedene Modifikationen möglich. z. B. kann man an Umwälzarbeit dadurch sparen,

daß man Kaltgas an verschiedenen Stellen des Kontaktraumes zu-
führt.

Die Eisenkatalysatoren sind weniger giftempfindlich als
die Ruhrchemie-Kontakte. Mit Schwefel vergiftete Katalysatoren
regenerieren sich von selbst, wenn sie mit Frischgas gefahren
werden. Man könnte z. B. daran denken, das Umwälverfahren mit
Eisenkatalysatoren als erste Stufe und als zweite Stufe das
Fischerverfahren anzuwenden, um so die Feinreinigung der Gase
zu sparen.

Eigenschaften der Produkte:

Das Produkt enthält im Benzin 3 - 3,5 % O, im Dieselöl
1,5 - 2 % O. Der Olefingehalt im Produkt ist etwa 80 %. Der
verwertbare Produkteinfall (alles außer Methan und Athan) besteht
aus:

- 2 Gewichts-% Paraffin,
- 13 " " Dieselöl mit Cetanzahl 53,
Stockpunkt -24°
- 45 " " Benzin mit Oktanzahl 80 (Researchmethode),
- 8-10 " " Alkohol,
- 9 " " C₄ mit 90 Olefinen,
- 9 " " C₃ " 75-80 "
- 12 " " C₂H₄.

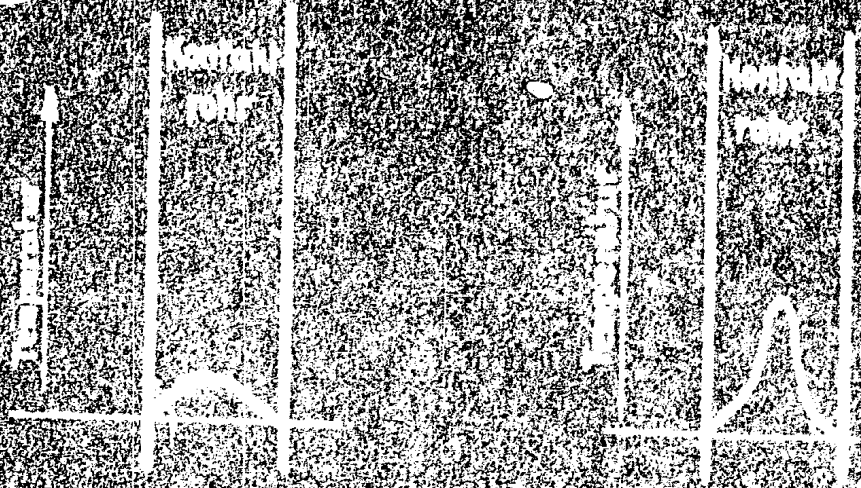
Außerdem werden auf je 100 Teile der oben genannten Produkte
15 - 20 Gewichtsteile Methan und Athan gebildet. Zur Raffination
des Benzins sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Das
raffinierte Benzin -200° hat eine Oktanzahl 84 - 88 (Research-
methode), mit 45 - 65 % -100°. Es enthält 0,5% O. Die Mischok-
tanzahl bei 10 % Zusatz zu Benzin mit Oktanzahl 60 ist 107
(Researchmethode), bei 50 % Zusatz 95 (Researchmethode).

Die erwähnten 8 - 10 Teile Alkohol bestehen zu 0,5 Teilen
aus Acetaldehyd, 1 Teil Aceton, 5,7 Teilen Äthylalkohol, 2,5 Teil-
len Propanol, Rest höhere Alkohole.

Das Rohbenzin enthält Aldehyde, die nach verschiedenen Raffina-
tionsmethoden entfernt bzw. umgewandelt werden können. Das Mit-
telöl gibt beim katalytischen Cracken ein Benzin mit Oktanzahl 85
(Researchmethode) und Oktanzahl 76,5 (Motormethode).

gez. Michael.





Normale Temperaturverteilung in der Verteilung

Fig. 1

Normale Umsatzverteilung in der Verteilung

Fig. 2

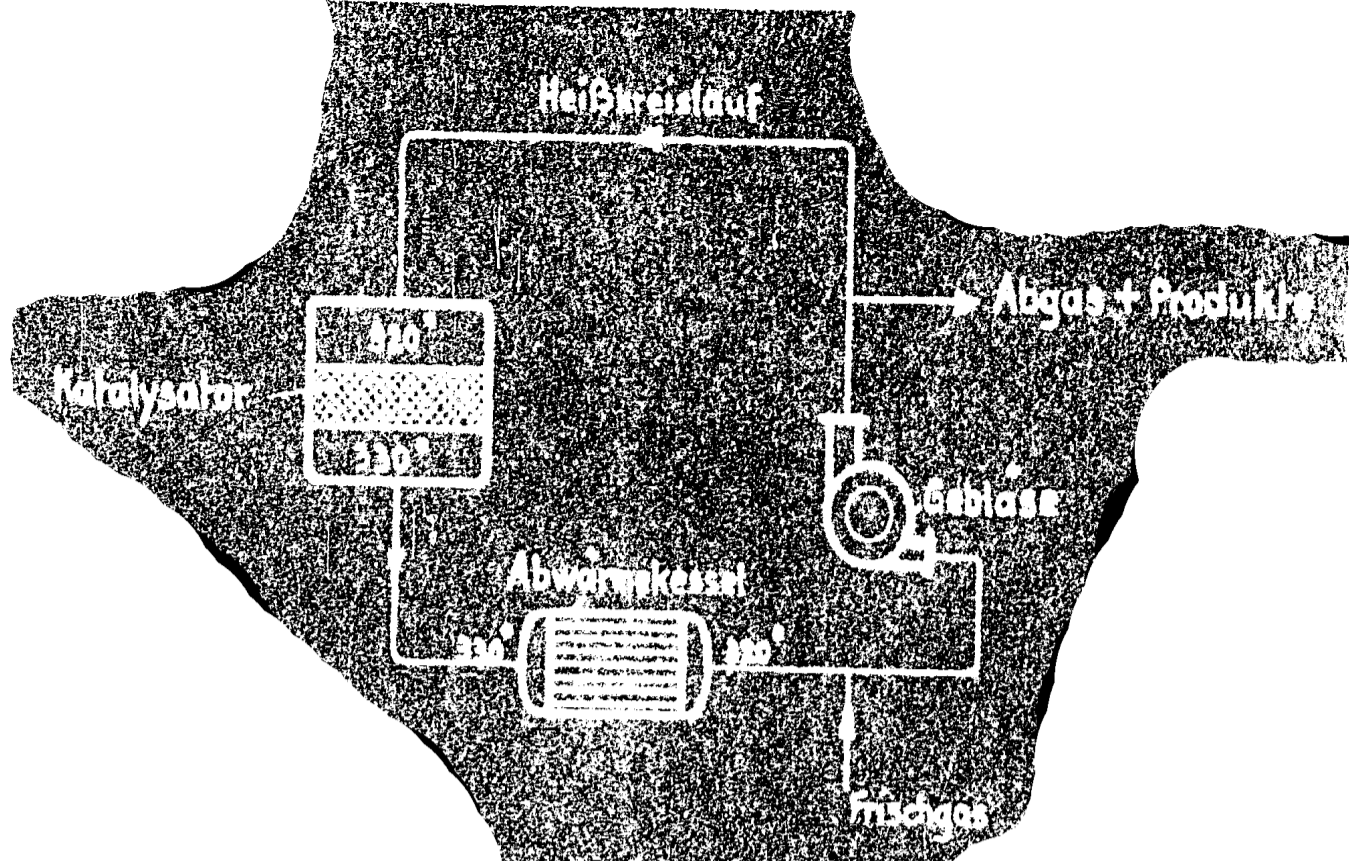
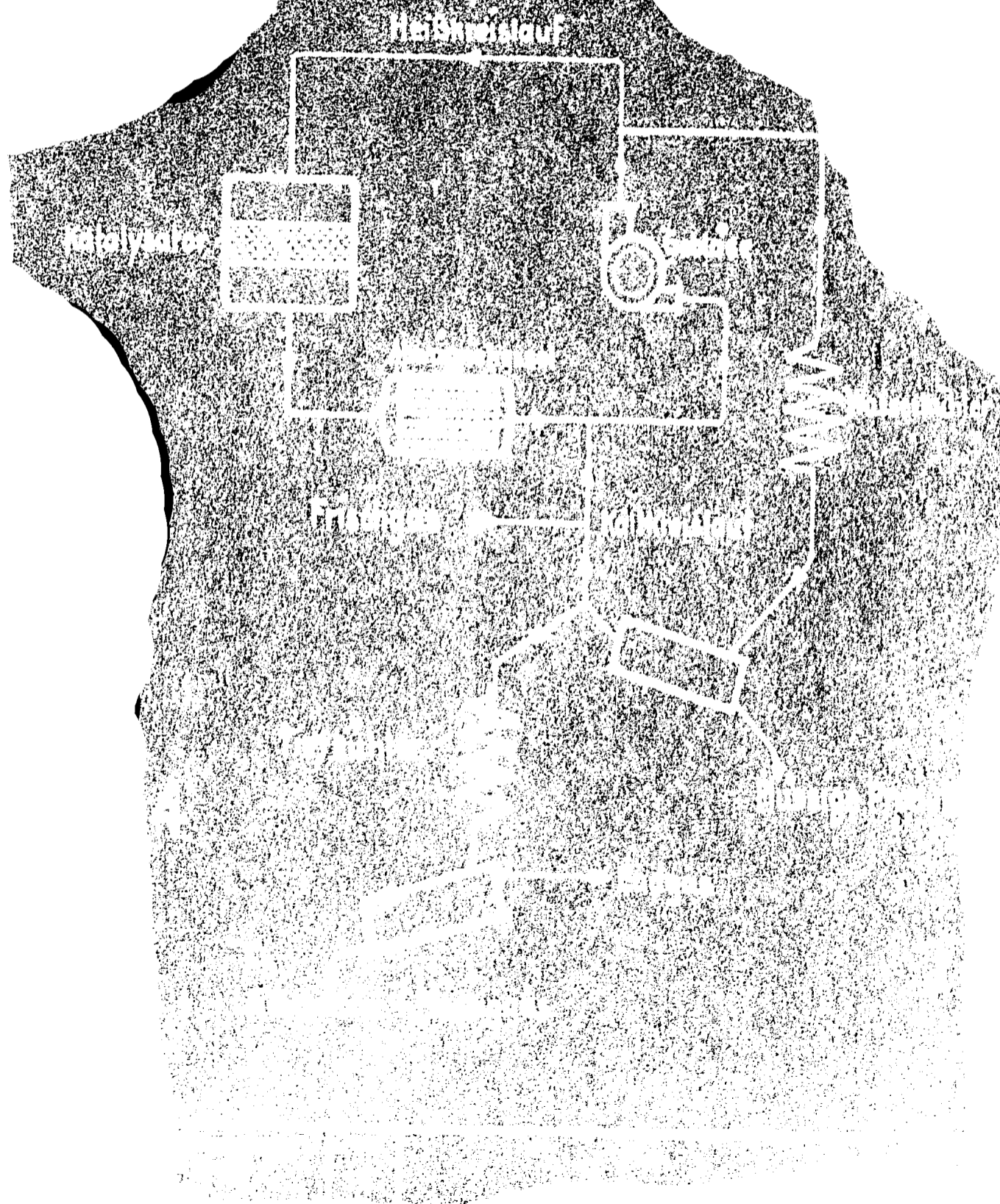
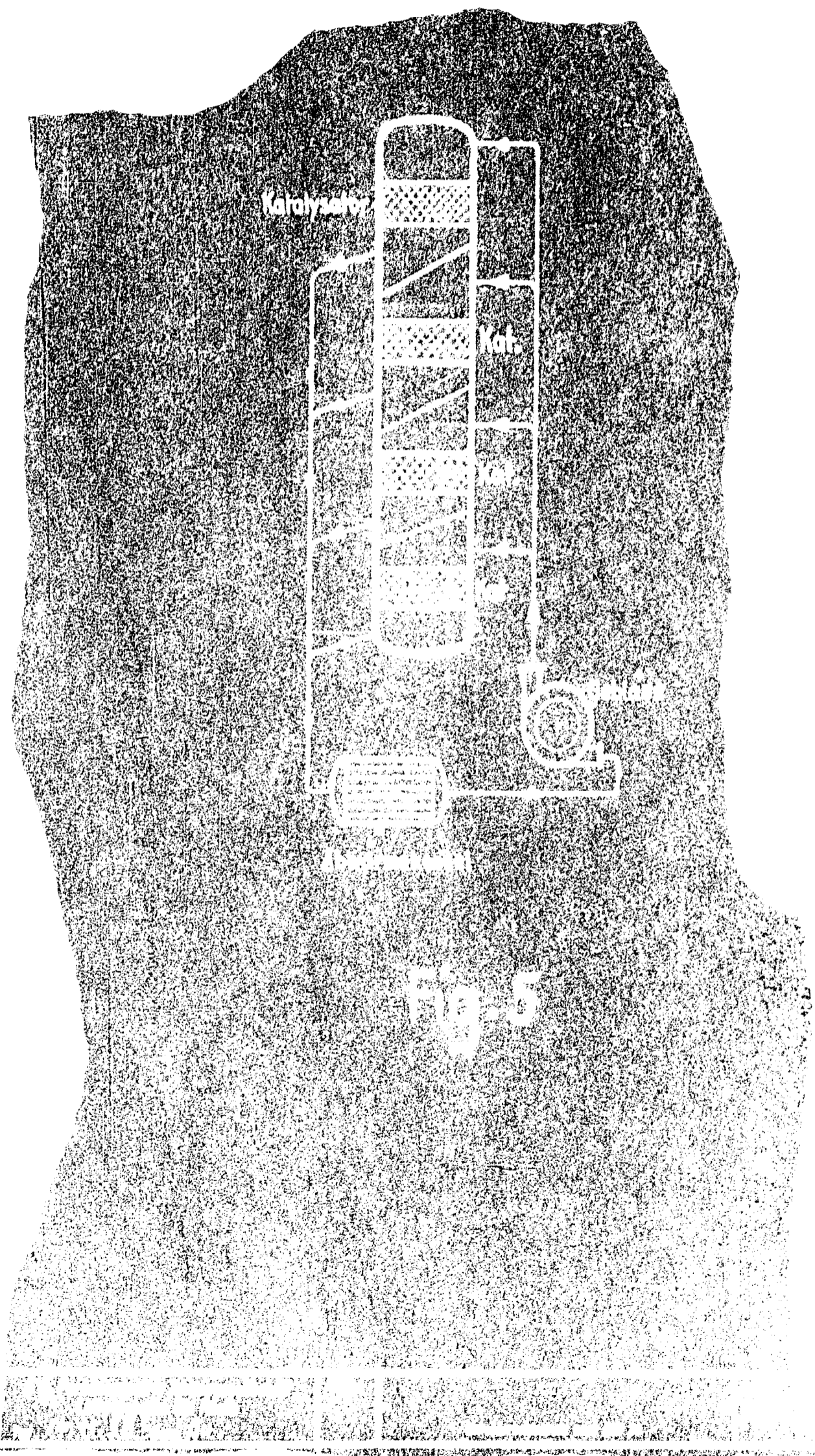


Fig. 3





193

III. Arbeiten der Kellogg Co. auf dem Synthesegbiet.

Der größte Teil der Ergebnisse der Kellogg-Arbeiten (Keith) ist der I.G. in Form von 4 Berichten übergeben worden. Die Mitteilungen von Mr. Keith stellen also im wesentlichen einen kurzen Überblick über den Inhalt dieser Berichte dar.

1. (1. Bericht vom 4. 6. 1937) In Amerika stehen täglich 140 Millionen cbm Methan zur Verfügung, für die zur Zeit kaum eine Verwendung möglich ist. Bei Verwendung als Heizgas wird ein Preis von 5 cents für 1000 cbft angenommen, d. h. 0,025 Pfennig je 1000 WE. Durch Verarbeitung dieses Methans zu Benzol könnte man die Ölreserve von USA stark erhöhen, vielleicht sogar verdoppeln.

In USA und Kanada ist bei den Fischer-Patenten Nickel ausdrücklich ausgenommen, die Kellogg hat deshalb zunächst in erster Linie Versuche mit Nickelkatalysatoren ausgeführt. Katalysatoren mit 40 Teilen Nickel, 10 Teilen MnO , 4 Teilen Al_2O_3 und 50 Teilen Kieselgur ergaben eine Ausbeute von 130 - 160 ccm/Nm^3 in einer Stufe. Die Katalysatoren waren durch Fällung der Nitrate mit K_2CO_3 hergestellt; aus Chloridlösung gefällte Katalysatoren waren weniger aktiv, aus Sulfatlösung gefällte inaktiv.

(Die in diesem ersten Bericht angeführten Temperaturmessungen haben sich später als unvollkommen herausgestellt)

2. Dieser Ni-Katalysator wurde in 75 mm-Rohren mit Blecheinlagen geprüft; die Blechstücke waren so angeordnet, daß der Katalysator an keiner Stelle mehr als 6 mm von einer Metallfläche entfernt war, um eine gute Wärmeabfuhr zu erzielen. Die Katalysatorhöhe betrug 4,80 - 7,20 m; das Rohr war von einem Siedekessel umgeben; das Schüttgewicht des Katalysators betrug 0,7 bei Tabletten mit 3 mm Durchmesser sogar 1,1. Mit 0,5 Ltr. Gas/h/g Ni wurden 110 ccm/Nm^3 , mit 1 Ltr. Gas/h/g Ni 70 ccm/Nm^3 erhalten. Man ist überzeugt, daß diese Rohre mit Katalysatoren von Schüttgewichten 0,2 - 0,3, wie sie sonst üblich sind, gut arbeiten werden.

Bei Verwendung von Kieselsäureestern als Träger muß die Hydrolyse in feuchter Atmosphäre in mehreren Tagen erfolgen, um aktive Katalysatoren zu erhalten. Auch mit Kieselgur und Äthylorthosilikat z. B. konnten aktive Katalysatoren erhalten werden, doch waren diese Katalysatoren viel zu teuer.

3. In diesem Bericht werden in erster Linie verschiedene Laboratoriumsmethoden zur Herstellung von Ni-Katalysatoren behandelt. Ni-Katalysatoren benötigen mindestens 150 ccm Waschwasser je g Ni, bei mehr wird der Katalysator nicht besser, nur sinkt die Methan- und Kohlesäure-Bildung noch etwas. Nachträgliche K_2CO_3 -Zusätze verbessern die Katalysatoren nicht. Je niedriger das Schüttgewicht, um so besser ist der Katalysator. 9 % Graphitzusatz verbessert die Preßbarkeit, ohne die Aktivität zu vermindern. Manganzusatz bis zu 10 % ist ohne Einfluß, darüber hinaus ungünstig. Mit Nickel-Mangan-Katalysatoren wurden in 16 mm Rohren 130 - 140 ccm/Nm³ erreicht.

4. Dieser Bericht enthält eine umfangreiche Literaturzusammenstellung.

5. In diesem Bericht werden Untersuchungen an Co-ThO₂-Kieselgurkatalysatoren beschrieben. Bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 0,17 : 1,9 werden bei 1 Ltr. Gas/g Co leicht 150 - 160 ccm/Nm³ erhalten. Je kleiner das Schüttgewicht, desto besser ist die Ausbeute und Temperaturkontrolle.

Es wurden Reihenversuche mit Katalysatoren mit 0 - 87 % Kieselgur ausgeführt (die Vergleichsversuche wurden bei der jeweils für den betreffenden Katalysator optimalen Temperatur durchgeführt, die Temperaturen wurden im Katalysator selbst gemessen und lagen zwischen 210 - 230°). Ohne Kieselgur wurden 75 ccm/Nm³ mit 90 % Paraffin erhalten.

Bei 33 % Co-Gehalt der Katalysatoren wurde mit 143 ccm flüssiges Produkt/m³ die höchste Ausbeute erzielt. Katalysatoren, bei denen die Kieselgur vor, während oder nach der Fällung zugefügt wurde, zeigten keinen Unterschied in ihrer Wirksamkeit.

Bei Verteilung des Katalysators auf einen größeren Raum durch Vermischen von Tabletten mit Porzellankugeln wurde pro g Co eine etwas bessere Ausbeute erzielt. Diese Versuche wurden ausgeführt, um über den Zusammenhang zwischen Kühlfläche und Ausbeute etwas zu erfahren. Versuche mit vorgeheiztem Gas ergaben in Glas, Stahl und Messingrohren keinen Unterschied in der Ausbeute, nur ist der Unterschied in der Temperatur zwischen Katalysator und Rohraußenwand bei Glas 22° größer. Zwei-Zoll-Rohre ergaben viel schlechtere Resultate als $3/4$ Zoll-Rohre.

Bei 7 Atm. Druck stieg der Öl- und Paraffingehalt, ohne daß O-haltige Produkte auftraten.

Ein besonders großer günstiger Einfluß auf die Katalysatoraktivität wurde durch elektrolytisches Auswaschen erzielt; die Ausbeute stieg auf $160 - 180 \text{ ccm/m}^3$ (16 Stunden geprüft). Bei dieser Art des Auswaschens befindet sich der Niederschlag in einem Trog aus halbdurchlässigem Material (Zellophantasche), der sich in einem größeren Glasgefäß befindet. Parallel zu den 2 Längsseiten des halbdurchlässigen Troges sind zwei Metallplatten angeordnet, an die 220 Volt Spannung angelegt werden. Das Wasser in dem Glasgefäß wird solange erneuert, bis es keine höhere Leitfähigkeit mehr zeigt als reines Wasser.

6. Es wurden nun Versuche mit Co- und Kieselgur-Katalysatoren, die zwischen 0 und 50 % MnO enthielten, ausgeführt. Kobalt-Kieselgur allein gab nur eine Ausbeute von 50 ccm/Nm^3 . Ob die MnO -Katalysatoren kalt oder heiß, mit Natrium-Carbonat oder Kalium-Karbonat gefällt wurden, machte keinen großen Unterschied in der Aktivität der Katalysatoren aus.

Die beste Ausbeute ($150-160 \text{ ccm/Nm}^3$) erzielte man mit einem Katalysator, der 21 % Co, 9 % MnO und 70 % Kieselgur enthielt. Der Paraffingehalt des Produktes war deutlich höher als der der Thoriumoxyd-haltigen Kontakte. Versuche zur Prüfung der Lebensdauer wurden weder mit diesem noch irgend einem anderen Katalysator unternommen.

Es bietet keinen Vorteil, mit mehr als 150 ccm H_2O/g Co zu waschen. Die Kieselgur, die bei diesen Versuchen verwendet wurde, war sehr rein; sie enthielt kein Ca und Al, nur wenig Fe. Eine Vorbehandlung mit Salzsäure oder Salpetersäure brachte keinen Vorteil. Auch hier war das elektrolytische Auswaschen günstig. Es wurde auch versucht, durch Zersetzen von Kobaltoxalat von vornherein alkalifreie Katalysatoren zu gewinnen, doch wurde hierbei der Fehler gemacht, sie unter H_2 zu zersetzen; dieser wirkte zusammen mit dem CO und CO_2 aus der Oxalsäure auf den Katalysator ein, sodass dieses praktisch mit Wassergas reduziert wurde; er war nicht aktiv.

Bis hierher wurden alle Reduktionen mit wasserdampf-gesättigtem H_2 ausgeführt; von nun ab wurde trockener H_2 verwendet, da es sich herausgestellt hatte, daß dieser viel günstiger ist.

7. Ein kalt gefüllter Co - Al_2O_3 (2 % Al_2O_3) Kieselgurkatalysator gab eine Ausbeute von 115 ccm/ Nm^3 , wobei kein Paraffin war und fast das ganze Produkt bis 200° destillierbar war. Schon kleine Unterschiede im Al_2O_3 -Gehalt geben große Aktivitätsunterschiede: 2 - 4 % Al_2O_3 war die optimale Menge, mit Katalysatoren mit 6 % Al_2O_3 -Gehalt bekam man nur noch 60 ccm/ Nm^3 Ausbeute.

Ein Co - MnO - Al_2O_3 - Katalysator 100 : 20 : 2 gab 150 ccm flüssiges Produkt je m^3 .

Alle diese Katalysatoren wurden normal und nicht elektrolytisch gewaschen.

Bei allen Katalysatoren wurde die Reduktion mit Wasserstoff bei $427^\circ C$ ($800^\circ F$) durchgeführt. Bei Co-Ce-Katalysatoren mit 5 - 20 % Ce, bezogen auf Co ist die Aktivität etwas kleiner als bei Co-Th-Katalysatoren. Ausbeute: 140 ccm/ m^3 . Fällung mit KOH ist nicht so gut (nur 90 ccm/ m^3 Ausbeute).

Bei der Verwendung von Co verschiedener Herkunft wurde kein Unterschied in der Kontaktaktivität festgestellt.

Bei der Verwendung von 20 % MgO als Träger wurden nur 75 - 80 ccm/m³ erhalten.

Bei der Herstellung von Mg-Katalysatoren wurde bei der Fällung und beim Waschen sehr viel Mg verloren.

Katalysatoren mit 50 % Nickel auf 50 % Co waren ebenso gut wie reine Co-Katalysatoren.

Es wurden x) Versuche mit verschiedenen Rohrdurchmessern ausgeführt und die Wärme stets mit Dampf abgeführt.

Da in Amerika das Gas außerordentlich billig ist, ist es nicht von so großer Bedeutung, einen sehr hohen Prozentsatz des Kohlenoxyds umzusetzen. Es kann deshalb für amerikanische Verhältnisse unter Umständen billiger sein, mit größerem Durchsatz und kleinerem Umsatz zu fahren, um möglichst viel Produkt pro to Co zu erhalten. Bei Versuchen in dieser Richtung ist deshalb die Ausbeute in ccm flüssiges Produkt je g Co/h angegeben.

Es wurden Versuche ausgeführt, bei denen der Durchsatz zwischen 1 - 50 Ltr. Synthesegas pro g Co variiert wurde. Außerdem wurden die Versuche in Röhren mit verschiedenem Durchmesser und mit verschieden dicken Katalysatorschichten ausgeführt.

Einige Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Rohr- Ø	Gasdurchsatz: Ltr./g Kobalt /Std			
	1 Ltr/g	2 Ltr/g	3 Ltr/g	4 Ltr/g
	ccm fl. Prod. je g	ccm flüss. Pr. je g	ccm flüss. Pr. je g	ccm flüss. Pr. je g
2"	0,14	0,18	0,12	0,04
1 1/2"	0,14	0,24	0,16	0,16
1"	0,16	0,26	0,31	0,32
3/4"	0,16	0,27	?	0,45

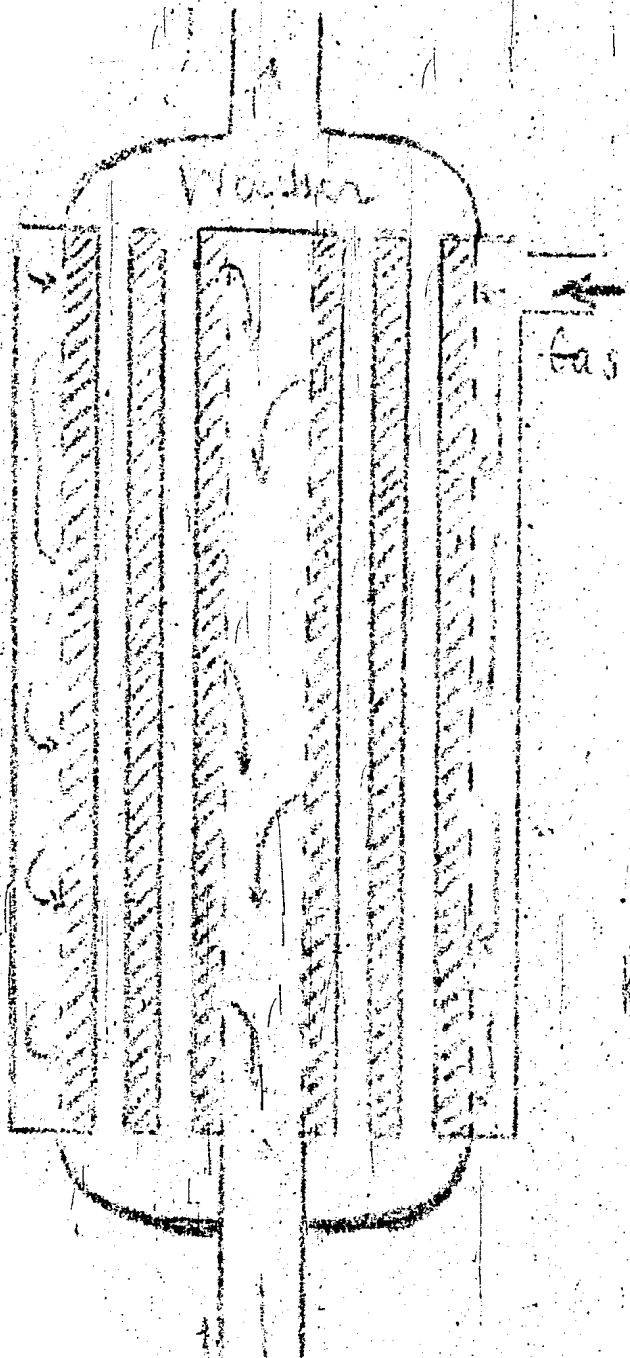
x) Die folgenden Angaben sind nicht in den überreichten Kolloid-Berichten enthalten.

Diesen Ergebnissen zufolge kann durch Erhöhung des Gasdurchsatzes auf das vierfache des normalen die Ausbeute pro t Co noch weiter gesteigert werden, wobei bei 4 Ltr. Co offenbar noch lange nicht das Maximum erreicht ist. (Diese Versuche stehen in einem gewissen Widerspruch zu den Ergebnissen der Ruhrchemie, die bei Erhöhung des Durchsatzes über 2 Ltr. je g Co immer ein starkes Absinken der Ausbeute pro g Co festgestellt hat.)

8. Aus den Versuchen der Kellogg ergab sich auch, daß für jeden Rohrdurchmesser eine optimale Katalysatorschichthöhe ermittelt werden kann. Zweckmäßigerweise sollte die oberste Katalysatorschicht die größte Kühlfläche haben, weil sie am meisten Wärme erzeugt. Als apparative Lösung wäre die Anwendung konischer Rohre denkbar. Bei 1"-Rohren wurden zum Beispiel erhalten:

bei einer Katalysatorschicht von 30 cm	0,26 com/g Co
" " " " 60 "	0,32 " " "
" " " " 90 "	0,31 " " "

Um eine möglichst gleichmäßige Belastung und eine gute Wärmeabfuhr zu erzielen, ist von der Kellogg eine Ofenkonstruktion beabsichtigt, bei der in dem Zwischenraum zwischen 2 konzentrischen Siebrohren Röhrenbündel zur Wärmeabfuhr stehen und bei denen der Zwischenraum mit Katalysator ausgefüllt ist. Das Gas soll dabei durch das äußere Siebrohr eintreten und das ganze Katalysatorbett quer zu den Siederohren durchströmen und durch das innere Siebrohr austreten.



Erdgas + Prod

Die Kellogg ist der Ansicht, daß es für die Wärmeabfuhr günstiger sein muß, die Öfen von unten nach oben statt von oben nach unten zu fahren. Das unten gebildete Produkt soll z. T. verdampfen, dabei die Wärme abführen, an etwas höheren Schichten wieder kondensieren und durch diesen Rückfluß eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleisten. Diesbezügliche Versuche bei der Kellogg ließen sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Bei aufwärtsströmendem Gas wurde ein etwas niedriger siedendes Produkt erhalten, der Katalysator war allerdings etwas schneller mit Paraffin besetzt. Das Produkt hatte 300° Endpunkt und 0,5 % Paraffin. Diese Versuche wurden mit Co-Th-Katalysatoren bei 1 Ltr. Gas je g Co durchgeführt.

9. Dieser letzte Bericht enthält Unterlagen für die Berechnung einer Syntheseanlage, wobei eine Ausbeute von 100 ccn/m³ Gas bei einer Raumgeschwindigkeit von 4 Ltr. je g Co oder eine Ausbeute von 0,4 ccn oder 0,28 g flüssiges Produkt je g Co und Stunde angenommen wurde. Man würde unter diesen Bedingungen 600 to, flüssiges Produkt je to Kobalt über die ganze Lebensdauer erhalten, und auf dieser Basis erscheint die Synthese für amerikanische Verhältnisse wirtschaftlich. Dabei ist eine Anlage für 200 000 to pro Jahr Produkt angenommen (Katalysatorvolumen 1560 m³, Ofenleistung 0,4 kg flüssiges Produkt pro Ltr. Katalysator und Tag).

IV Synthesegas-herstellungA. Oppauer Versuche (Schiller, Nietzel)

Es wurde über 2 Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen berichtet, das Sauerstoffverfahren und die katalytische Umsetzung mit Wasserdampf. Beide Verfahren sind zwar technisch nur für die Wasserstoff- bzw. Ammoniaksynthesegas-herzeugung ausgearbeitet, aber nach Laboratoriumversuchen ohne große Änderungen auch für die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gas-herzeugung anwendbar.

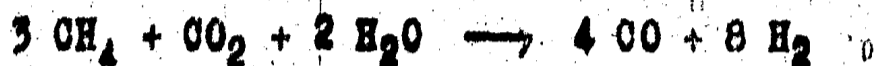
1. Das Sauerstoffverfahren arbeitet nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$. Praktisch ist ein kleiner Sauerstoffüberschuß nötig, und man arbeitet zweckmäßig in zwei Stufen. In der ersten Stufe bei hohen Temperaturen (etwa 1300°) werden 5 - 8 % des Methans nicht umgesetzt und außerdem schon etwas Wasserdampf gebildet. In der zweiten Stufe findet bei niedrigeren Temperaturen (bis herunter zu 800°) katalytisch die weitere Methan-umsetzung bis auf einen Rest von 1 - 2 % statt. Daneben stellt sich das Wassergasgleichgewicht ein: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Für die Herstellung von Synthesegas dürfte es möglich sein, ohne die zweite katalytische Stufe auszukommen, wenn man mit größerem Sauerstoffüberschuß arbeitet. Folgende Zahlen entstammen einem zufälligen Versuch: Aus 100 CH_4 + 60 O_2 wurde ein Gas erhalten mit 4 % CO_2 , 33 % CO , 58 % H_2 , 1 % CH_4 und Rest N_2 .

2. Das katalytische Verfahren arbeitet mit Außenheizung bei Katalysatortemperaturen von $650 - 700^\circ$. Es ist in Oppau halbbtechnisch ausgeführt worden und ^{in a} ^(Guyony, Billingham) in Baton Rouge technisch in Betrieb. Der gesamte Reaktionsablauf läßt sich als eine Kombination folgender drei Einzelreaktionen auffassen:



Der Gesamtumsatz kann dargestellt werden durch die Gleichung:



praktisch ist jedoch für die Reaktion ein Überschuss an Wasserdampf (oder Kohlensäure) nötig, um Rußbildung zu vermeiden.

(Beispielsweise erfolgt, wenn man 5 - 6 % CO_2 im Erdgas zuläßt, die katalytische Umsetzung bei $750 - 800^\circ$ ohne jede Verrußung.)

Ein weiteres Beispiel mit Wasserdampfüberschuß gibt der folgende Laboratoriumsversuch bei 750° Katalysatortemperatur:

Aus $260 \text{ m}^3 \text{CH}_4$, $140 \text{ m}^3 \text{CO}_2$ und 190 kg Dampf wurden 1000 m^3 Synthesegas folgender Zusammensetzung erhalten: 30 % CO , 60 % H_2 , 6 % CO_2 , 2 % CH_4 , 2 % H_2 . Der Heizgasverbrauch beträgt $1000 - 1200 \text{ Kal. pro m}^3$ Wasserstoff.

Die Katalysatoren für die Umsetzung mit Kohlensäure sind dieselben wie für die Umsetzung mit Wasserdampf, wie sie in den englischen und amerikanischen Anlagen verwendet werden. Das Verfahren kann auch diskontinuierlich arbeiten. Für 1000 m^3 Synthesegas pro Stunde (oder Wasserstoff) werden 1000 Ltr. Kontaktraum benötigt, es erscheint jedoch möglich, mit 800 Ltr. und weniger auszukommen. (Das ist wesentlich weniger, als nach Literaturangaben zu erwarten war. Man findet doch bis 50 m^3 Kontaktraum/ 1000 m^3 Synthesegas/h angegeben).

Bezüglich der Beschaffung der notwendigen Kohlensäure kann daran gedacht werden, sie aus den Verbrennungsgasen mit 7 - 10 % Kohlensäuregehalt, wie sie z. B. bei der Verbrennung von Methan mit Luft erhalten werden, durch Alkalisidwäsche zu gewinnen. Der Preis ist aber dann nicht niedrig. Besser wäre es, Kohlensäure zu verwenden, die in einem anderen Prozeß als Nebenprodukt anfällt.

In der englischen Anlage wird nicht Methan, sondern Hydrierabgas verwendet, das die Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C_4 enthält. Es wird dort mit den sehr dauerhaften Zementkatalysatoren gearbeitet.

Über die direkte katalytische Umsetzung von Schweröl mit Wasserdampf oder Kohlensäure zu Synthesegas liegen keine Erfahrungen vor.

B. Leuna - Versuche im Cowper (Sabel)

Abschrift der Aktennotiz Ober-Ing. Sabel vom 10. 11. 1938:

Über Synthesegasherstellung aus Hy-Rückgasen im Cowper beim Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen am 3. 11. 38.

In Leuna befindet sich ein Versuchscowper, bestehend aus zwei Hälften mit einem freien Querschnitt der Cowperkammer mit je $0,5 \text{ m}^2$ im unteren Teil und je $0,8 \text{ m}^2$ im oberen Teil. Die Füllmassen des Cowpers sind etwa 10 m hoch. Der heißere Teil ist mit Sillimanit, der kältere Teil mit Schamottebrocken gefüllt. Die beiden Cowperhälften sind unten durch eine leere ausgemauerte Kammer verbunden. Die Kammer verbindet die heißesten Teile des Cowpers. In der Kammer waren Vorrichtungen zum Zuführen von Heisgas und Luft für die Heisperiode und zur Zuführung von Sauerstoff während der Gaseperiode. Abwechselnd wurde eine Cowperseite hochgeheist und durch beide Cowper anschließend gegast, indem das zugesetzte Gas in dem hochgeheisten Cowperteil von oben nach unten strömte, dann die Verbindungskammern durchströmte, wo Sauerstoff zugesetzt werden konnte. In dem zweiten Cowperteil ging dann das umgesetzte Gas von unten nach oben und ließ dabei seine Abhitze in Cowpergitterwerk zurück. Bei der nächsten Periode wurde umgekehrt gefahren.

Die Versuche zur Synthesegasherzeugung wurden mit den Rückgasen der Hydrierung vorgenommen. Die Hydrierungsrückgase hatten 40 - 45 % Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_{12}$) und etwa 40 % Wasserstoff, Rest Kohlendioxid, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Mit diesem Cowper konnte ein Wassergas mit 88-89% Kohlenoxyd + Wasserstoff, davon 11 - 14 % Kohlenoxyd, hergestellt werden, wobei der Methangehalt sicher unter 1 % gehalten wurde. Trotz

Sauerstoffzusatz während der Gaseperiode und Überhitzung des Zersetzungsgases in der heißen Verbindungskammer zwischen den beiden Cowpern konnte Rußbildung nicht ganz vermieden werden. Es mußte im Dauerbetrieb mit 50 - 1000 mg Ruß/Nm³ erzeugtes Wassergas gerechnet werden. Die Rußbildung machte für den Cowperbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. Der Ruß verhinderte jedoch, daß das im Cowper erzeugte Gas noch heiß unmittelbar dem Kontaktwasserstoff zugeführt werden konnte. Es war eine Kühlung und Zwischenreinigung des Rußes notwendig, um den Katalysator der CO-Konvertierung vor dem Ruß zu schützen.

1 Nm³ Hy-Gas + 0,1 - 0,15 Nm³ Sauerstoff + 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 WE Heizgas ergaben 5,3 - 3,5 m³ Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war 700 - 1000 Nm³ Wassergas/m² Gesamtschacht (beide Schächte zusammen gerechnet).

Da das zur Zersetzung kommende Hy-Gas einen zu geringen Kohlenstoffgehalt hatte, um das Verhältnis 1 : 2 in Synthesegas zu erreichen, wurden Versuche durchgeführt, Synthesegas durch Zusatz von Kohlensäure zu erzeugen. Es gelang ohne weiteres, ein Gas mit dem Verhältnis 1 : 2 zu erzeugen bei Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bis auf 1 % Methan. Das erzeugte Gas hatte etwa 29 % Kohlenoxyd, 56 % Wasserstoff und 0,8 % Methan. Bei der Krackung des Rückgases mit Kohlensäure war der Rußanfall im allgemeinen höher als bei der Krackung mit Wasserdampf. Er stieg auf 1 - 3 g Ruß/Nm³ erzeugtes Synthesegas.

Die Cowperversuche wurden über viele Monate durchgeführt, ohne daß technische Schwierigkeiten auftraten. Es wurde gefunden, daß man durch einen Besatz mit geeigneten Metalloxyden, die Sauerstoff während der Heizperiode aufnehmen und während der Gaseperiode wieder abgeben, die Rußbildung herabsetzen kann. Es ist zu erwarten, daß bei größeren Cowpern mit geeigneten Zwischenkammern und etwas höherem Sauerstoffzusatz, als bei den Versuchen aus technischen Gründen angewandt werden konnte, die Rußbildung vielleicht ganz unterdrückt werden kann.

gez. Sabel.

Über den Inhalt dieser Aktennotiz hinaus wurden bei der Besprechung in Lu 10 noch folgende Angaben gemacht:

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Hy-Abgase war $O_{2,2} - 2,3$ $H_{6,4} - 6,6$.

Die Cowper haben an der heißesten Stelle eine Temperatur von $1300 - 1400^{\circ}C$. Die Silimanitfüllung, die von der Firma Koppers geliefert war, kann $1400^{\circ}C$ im Dauerbetrieb aushalten.

Zu Beginn der 30 Minuten-Periode kann durch die O_2 -Zugabe in der Kammer die Rußabscheidung vollständig vermieden werden. Am Ende der Periode aber $100 - 200$ mg Ruß im m^3 Wassergas enthalten.

C. Versuche und Kalkulationen der Kellogg Co. (Keith)

Die Versuche der Kellogg Co. wurden von vornherein unter dem Gesichtspunkt ausgeführt, daß Erdgas als Ausgangsmaterial für die Synthese verwendet werden soll und die Endgase der Synthese gegebenenfalls wieder in die Spaltanlage zurückgeführt werden. Anfänglich erschien als billigster Weg die Umsetzung der Erdgase mit Sauerstoff. Es wurden Versuche bei 850 - 940° in 75 - 100 mm - Rohren durchgeführt, wobei ohne Kohlenstoffabscheidung ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch mit nur 1-2% Methan erhalten wurde. Es wird dabei ein TiO_2 -Katalysator benutzt.

Mit $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Analysen des erzeugten Synthesegases

<u>Temperatur</u>	<u>CH_4</u>	<u>CO_2</u>	<u>H_2/CO</u>
910°	1,0 %	0,1 %	2,0 %
870°	2,6 %	1,3 %	2,0 %
800°	5,6 %	2,0 %	2,1 %

Mit Stadtgas (1,9 % CO_2 , 53,2 % H_2 , 22,1 % CH_4 , 6,4 % CO):

<u>Temperatur</u>	<u>CH_4</u>	<u>CO_2</u>	<u>H_2/CO</u>
910°	12 - 14 %	16 %	2,8-3,0
1060°	2,5-3 %	14 %	2,24

Die Kalkulation ergab jedoch zu hohe Kosten für Apparatur und Sauerstoff.

Daher wurden Versuche nach I.H.P.-Patenten über die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf angenommen. Auch hierfür erschienen aber die Kapitalkosten zu hoch.

Demgegenüber ergab die Kalkulation eines Verfahrens des Bureau of Mines (Bureau of Standards?) viel niedrigere Kapitalkosten als die beiden obengenannten Verfahren. Das Verfahren arbeitet in Gegenwart eines Katalysators bei $1000 - 1200^{\circ}$ in Behältern von 1200 mm Durchmesser mit abwechselnden Heiz- und Blaseperioden von je $3\frac{1}{2}$ Minuten und Raumgeschwindigkeiten von $200 : 1$ am Eingang und $500 : 1$ am Ausgang. Die Konstrukteure haben Temperaturen von $1000 - 1200^{\circ}$ angenommen, man glaubt aber, ohne Schwierigkeiten bei $1200^{\circ} - 1300^{\circ}$ arbeiten zu können. Das Verfahren erfordert nur 15 % Dampfüberschuß und einen Druck von $0,56 \text{ atü}$. Nach einer Schätzung kann der Quadratmeter Regeneratorfläche mit $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ belastet werden bei einer Höhe des Regenerators von $5,2 \text{ m}$; dieses ist mit feuerfesten Steinen ausgemauert, die mit Katalysator getränkt sind.

D. Erfahrungen der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Langen - van der Valk)

Die N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. hat in Kalifornien seit 1929/30 Regeneratoren in Betrieb, in denen durch thermische Zersetzung von Naturgas ein Gas hergestellt wird, dessen Zusammensetzung dem des Koksofengases ähnlich ist. Man strebt dort nicht an, das Methan vollständig umzusetzen, weil das erzeugte Gas mit 65 - 75 % Wasserstoff nach Linde weiter zerlegt wird zur Wasserstoffgewinnung für die Ammoniaksynthese. Das Gas kommt vom Feld mit 12 atü und geht mit ~1,2 atü in die Regeneratoren. Die Kapazität der 3 Regeneratoren ist mit den angegebenen Leistungen nicht ausgenutzt. Es sind 3 Regeneratoren in Betrieb, die mit Steinen gefüllt sind, für deren Haltbarkeit 5 Jahre garantiert worden sind, die aber bis heute noch nicht ausgebaut werden mußten. Die Temperatur ist oben 1100°, in der Mitte 1130°. Die Türme sind 17 m hoch und haben einen Durchmesser von 6,2 m. Die Anlagekosten beliefen sich 1929 auf 277 000 \$, Pumpenhaus und Gebläse kosteten dazu noch 30 000 \$.

Mit den 3 Regeneratoren wurde folgende monatliche Leistung erzielt (November 1937):

4 223 000 m ³	Naturgaseingang
6 710 000 "	erzeugtes Gas
487 000 "	Heisgas
600 Kcal/m ³	erzeugtes Gas: Wärmeverbrauch
0,24 kg/m ³	Dampfverbrauch
7 m ³ /h	Wasser
94 000 kWh	Energie

Es wird in Perioden von 20 Minuten gefahren, die sich wie folgt aufteilen:

Heizen:	0,5 Min.	→	15 m ³ /Min. Abgas (CH ₄ + N ₂)
		→	380 " " Luft
Spülen:	2 " "	→	~50 kg/Min. Dampf
Gaserzeugung:	11,5 " "	→	68 m ³ /Min. Naturgas
Spülen:	0,5 " "	→	~50 kg/Min. Dampf
Ausbrennen: (blas)	0,5 " "	→	380 m ³ /Min. Luft

Bei der Gaserzeugung wird mit einem Druck von 1 m Wassersäule gefahren

Gasanalysen:

	<u>Naturgas</u>	<u>erzeugtes Gas nach der Reinigung</u>	<u>Restgas</u>
CO ₂	-	-	-
CO	-	1,3	4,9
O ₂	-	0,1	0,1
CO	-	1,7	3,2
H ₂	-	71,3	2,2
CH ₄	76	23,2	83,1
C ₂ H ₆	22,7	0,8	2,0
N ₂	1,3	1,6	4,5
oberer Heizwert	~10 900	4 750	9 130
unterer " "	~ 9 840	4 170	8 250

Der bei dem Prozeß gebildete Ruß wird durch eine äußerst einfache Wassertauchung zu über 99 % abgeschieden. Das Gas tritt mit über 1000° durch ein weites 35 cm tief eintauchendes Rohr

direkt in 40 - 45° warmes Wasser ein, der Ruß schwimmt dann auf dem Wasser und wird von der Oberfläche abgezogen; das Gas verläßt mit 60° den Rußabscheider und geht hintereinander durch 2 Kühltürme, in denen die Temperatur auf 45° bzw. 12-20° gesenkt wird. Der Rest des Rußes wird mit Cottrell-Abscheidern entfernt.

Der Acetylengehalt im erzeugten Gas wird durch Einführen von Methan am unteren Ende des Regenerators niedrig gehalten.

Die Linde-Anlage ist jeweils 2500 Stunden in Betrieb, bevor eine Reinigung erforderlich ist.

Als Verunreinigung des Gases ist noch etwas Benzol, Naphthalin und Stickoxyd vorhanden.

Zur Bedienung der Anlage sind 3 Mann pro Schicht erforderlich, außerdem 1 Mann für Reinigungsarbeiten usw.

gez. Peters

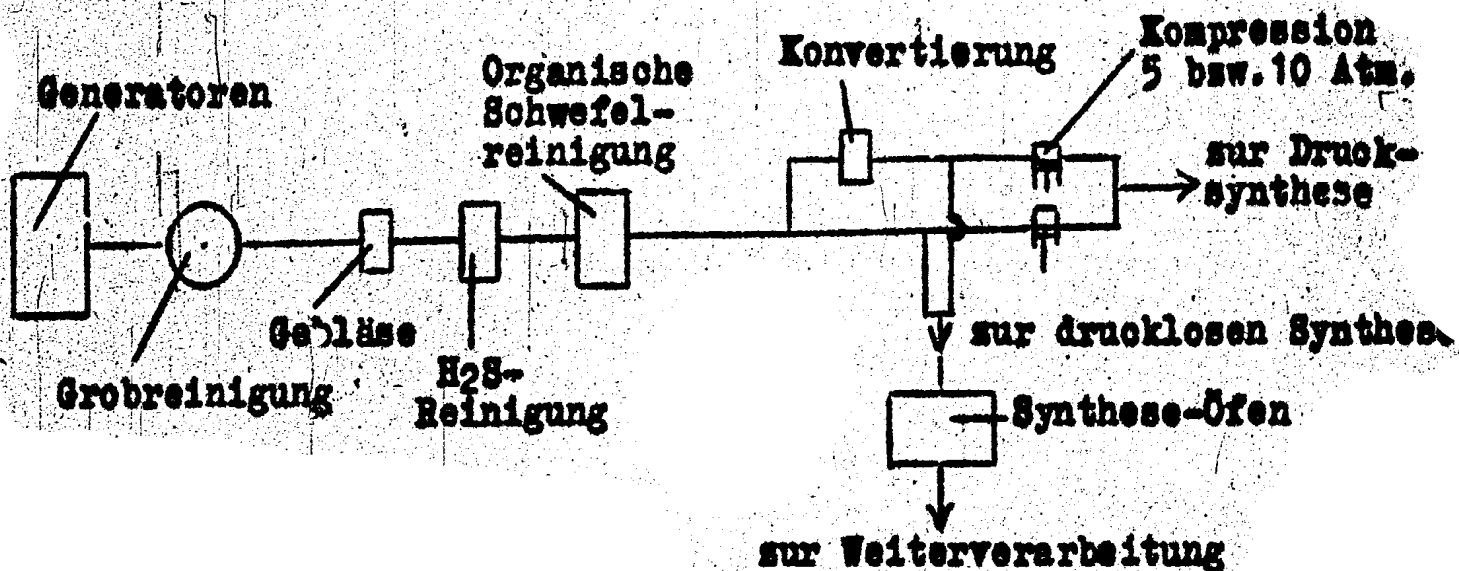
Tagungsprogramm.

- 1) 25. 10. 38 I. G. Kasino Lu - Vorbesprechung
- 2) 26. 10. 38 I. G. Kasino Lu - Überreichung der Ruhrbenzinberichte und Vorbesprechung.
- 3) 28. 10. 38 vorm. Lu 10 - Bericht der Ruhrbenzin A.G. über Normaldrucksynthese (Ref. Dr. Feisst)
- 4) 28. 10. 38 nachm. Lu 10 - Berichte der Ruhrbenzin. Drucksynthese (Ref. Dr. Feisst) Gasreinigung (Referat Obering. Willke)
- 5) 29. 10. 38 vorm. Lu 10 - Berichte der Ruhrbenzin Abscheidung der Syntheseprodukte (Ref. Willke) Katalysatorherstellung für Synthese und Feinreinigung (Ref. Dr. Asboth)
- 6) 31. 10. 38 vorm. Oberhausen-Holten. Besichtigung der Ruhrbenzin-Anlage.
- 7) 31. 10. 38 nachm. Oberhausen-Holten. Besichtigung der Katalysatorfabrik der Ruhrchemie.
- 8) 1. 11. 38 vorm. Duisburg, Hotel Duisburger Hof - Besprechung ungeklärter Fragen.
- 9) 1. 11. 38 nachm. Duisburg, Hotel Duisburger Hof - Beantwortung von Fragen betr. Synthese durch Herren der Ruhrchemie.
- 10) 2. 11. 38 vorm. Oberhausen-Holten. Beantwortung von Fragen betr. Gasreinigung und Energiebedarf.
- 11) 2. 11. 38 nachm. Oberhausen-Holten. Besichtigung der halotechnischen Versuchsanlage und des Forschungslaboratoriums.
- 12) 2. 11. 38 abends Beantwortung von Fragen betr. Material-, Energiebedarf, Anlage- und Betriebskosten durch Herren der Ruhrbenzin.
- 13) 3. 11. 38 vorm. Lu 10 - Besprechung über Synthesegasherstellung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Referate: Schiller-Oppau; Sabel-Merseburg; Keith-Fellogg; van der Valk-Bataafsche.

- 14) 3. 11. 38 nachm. Lu 10 - Berichte der I.G. über Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO/H₂. Referate: Scheuermann-Oppau; Sabel-Merseburg; F. Winkler-Oppau.
- 15) 4. 11. 38 vorm. Lu 10 - Berichte der I.G. und Kellogg über Kohlenwasserstoff-Synthese. Referate: Michael-Hochdruckversuche Lu; Keith-Kellogg
- 16) 4. 11. 38 nachm. Besichtigung der technischen Versuchsanlage bei den Hochdruckversuchen Lu (Michael) und in Oppau (Winkler, Duftschmidt).
- 17) 5. 11. 38 vorm. Fortsetzung des Berichtes der Kellogg (Ref. Keith) und abschließende Diskussion.
- 18) 7. 11. 38 vorm. Besichtigung der Versuchsanlagen in Leuna (Sabel und Duftschmidt*).

Besichtigung der Anlage Oberhausen-Holten.

Schalt-schema:



Generatoren:

Verarbeitet wird Steinkohle. Generatorleistung alte Bauart 7600 Nm³/Stunde, neue Bauart 8000 Nm³/Stunde Gas. Fabrikat Humphrey-Denag, Steuerung vollautomatisch mit Presswasser (40 Atm. Druck), gebaut von der Gutehoffnungshütte. Restgas in besonderen Gasometer, wird in der Destillation verbrannt.

Gebläse:

3 Gebläse, 2 mit Dampfturbine, 1 mit Elektromotor angetrieben. Turbine arbeitet mit 9 atü auf Gegendruck von 2,5 atü. Druck des Gebläses $\sqrt[3]{3}$ m WS, gefahren wird die ganze Anlage mit 2 m WS. Laufzeit der Gebläse 6-8 Wochen, dann gereinigt.

Reinigung:

Grobreinigung für Schwefel mit Raseneiseners, übliche Bauart. Diese Reinigung wird jetzt vor das Gebläse gesetzt, um auch Staub abzuhalten; dadurch Gebläse längere Laufzeit.

Feinreinigung:

Gas wird in Schaaok'schem Rekuperator (Temp. 700-800°) auf 230° aufgewärmt. Kühlung indirekt mit Wasser oder Synthesegas.

Konvertierung:

Ein Teil des Gases wird konvertiert, um das richtige Verhältnis von CO:H₂ = 1:2 zu erhalten, CO₂ braucht nicht herausgewaschen zu werden.

Synthese:

2 Stufen. 1. Stufe Gas zu 75% verarbeitet, 2. Stufe der Rest. Kühlung der Öfen mit Wasser, Temperatur wird mit Dampfdruck 18 Atm. gehalten. Druck in der Abdampfleitung 9 Atm.; 4 Öfen zu einem Aggregat zusammengefasst.

Bei Drucksynthese 2 Kühlrohre ineinandergesteckt, dazwischen der Kontakt.

Auf fällt: wenig Ventile, kleine Leitungen.

Kompression:

Für Drucksynthese Kompressoren für 2 Stufen gebaut, Druck 5 bzw. 10 Atm. 4-5 Turbokompressoren mit Elektromotorenantrieb.

Allgemeine Angaben:

Bei 30 000 t/Jahr Produktion Gesamtbelegschaft 500 Mann/Tag. Tatsächlicher Betrieb 120/Schicht, [Generatoranlage 58, Ofenanlage 15 Mann.] Rest; Laboratorium 90 Mann, 36 Putzfrauen u.a.m.

gez. Hübner

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten.

Oberhausen-Holten, den 9. 11. 1938
352

Kohlenstoffbilanz und Wärmebilanz der Fischer-
Ruhrchemie-Synthese.

Normaldruck-Synthese.

flüssige Primärprodukte 120 g/m³
 C₃ + C₄ Kohlenwasserstoffe 15 g/m³
 CO - Umsetzung: 33 % des Einsatzes
 CO - Verflüssigung: 57 % des CO-Einsatzes
 Verflüssigungsgrad: 69 % des CO-Einsatzes,
 d.h. 69% des umgesetz-
 ten CO werden in flüs-
 sige Primärprodukte
 umgesetzt.

Wasserstoffgehalt der flüssigen Primärprodukte im Mittel 15,2

C-Bilanz:

	C		H ₂		O ₂		C+H ₂ +O ₂	
	g	%	g	%	g	%	g	%
In den flüssi- gen Produkten	101,7	57,0	18,25	31,3	-	-	119,95	25,2
In den C ₃ +C ₄ Kohlenwasser- stoffen	12,6	7,2	2,15	3,5	-	-	14,75	3,1
Im CO ₂	3,5	3,1	-	-	14,6	6,1	20,1	4,2
Im CH ₄	26,6	14,9	8,80	14,7	-	-	35,40	7,4
In Reaktions- wasser	-	-	22,60	38,0	181,4	76,0	204,0	42,8
In Restgas	32,0	17,8	7,50	12,5	42,7	17,9	82,20	17,3
	178,4	100,0	59,30	100,0	238,7	100,0	476,40	100,0

Wärmebilanz:

	keal	%
120 g flüssige Produkte/10.900 cal.	1308,0	43,0
15 g O ₂ + C ₄ Kohlenwasserstoffe	177,0	5,8
Restgas: CO : 59,8 L : 181,6		
H ₂ : 84,7 L : 298,0		
CH ₄ : 49,5 L : 472,0	951,6	31,3
Wärmeinhalt des dampfförmigen Reaktionswassers	120,5	4,0
Wärmeinhalt der Dämpfe der Kohlenwasserstoffe	20,0	0,6
Wärmeinhalt des abgeführten Dampfes	356,0	11,7
Fühlbare Wärme des Restgases	10,9	0,4
Verluste durch Strahlung und Leitung	98,0	3,2

Ruhrechemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten

O.-Holten, den 9. 11. 1930

Kohlenstoffbilanz und Wärmebilanz der Fischer-
Ruhrechemie - Synthese.

Drucksynthese.

flüssige Primärprodukte	145 g/m ³
C ₃ + C ₄ Kohlenwasserstoffe	10 g/m ³
CO - Umsetzung	88 % des Einsatzes
CO - Verflüssigung	69 % des CO-Einsatzes
Verflüssigungsgrad	78,4 % des CO-Einsatzes, d.h. 78,4% des ungeset- ten CO werden in flüssi- ge Primärprodukte um- gesetzt.

Wasserstoffgehalt der flüssigen Primärprodukte im Mittel 15 %.

C-Bilanz:

	C		H ₂		O ₂		C+H ₂ +O ₂	
	g	%	g	%	g	%	g	%
In den flüssigen Produkten	125,5	69	21,8	36,6	-	-	145,3	50,5
In den C ₃ +C ₄ Kohlenwasser- stoffen	8,4	4,7	1,6	2,7	-	-	10,0	2,1
In CO ₂	3,5	1,9	-	-	8,8	3,7	12,1	2,5
In CH ₄	22,1	12,4	7,4	12,5	-	-	29,5	6,2
In Reaktions- wasser	-	-	25,1	42,2	200,7	84,5	225,8	47,5
In Restgas	21,4	12,0	3,6	6,0	28,5	12,0	53,5	11,2
	178,7	100,0	59,5	100,0	238,0	100,0	476,2	100,0

Wärmebilanz:

	keal.	%
145 g flüssige Produkte/10900 cal.	1581,0	52,0
5 g C ₂ +O ₂ ungesättigte Kohlenwasserstoffe/4 11.770 cal.	58,5	1,9
5 g C ₂ +O ₂ gesättigte Kohlenwasserstoffe/4 11.630 cal.	58,2	1,9
Restgas: 0,128 x 4,977 keal.	637,0	21,0
Wärmeinhalt des dampfförmigen Reaktionswassers bei 150°C	150,5	4,9
Wärmeinhalt der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bei 150°C	21,8	0,7
Wärmeinhalt des trocknen Restgases bei 150°C	6,2	0,2
Wärmeinhalt des abgeführten Dampfes 0,145 x 5 kg x 593 keal.	430,0	14,1
Verluste durch Strahlung und Leitung	99,0	3,3

Übersicht über laufende analytische Kontroll-
arbeiten der Katalysatorfabrik.

I. Für die Frischkontaktherstellung werden folgende Proben laufend untersucht:

Frischlösung:

- 1) Cobaltnitratlösung von Lösebeh. auf Co, Cu, ThO_2 , MgO, (Fe)
- 2) " " " Lagebeh. auf Co,
- 3) " " " Einstellbeh. auf Co, ThO_2 , MgO.

Fällung:

- 1) Mutterlauge von Fällbeh. Soda, NaHCO_3 , NaNO_3 ,
- 2) Maischenmutterlauge Na_2CO_3 " "
- 3) WolfILTERkontaktkuchen " " "

Außerdem werden die Waschwässer der alk. Pressen laufend mit 0,1 n H_2SO_4 und Nitrophenol als Indikator titriert.

Endpunkt der Waschung, wenn 100 cm³ Waschwasser 4 cm³ 0,1 n H_2SO_4 verbrauchen (ThO_2 - Mg - Kontakt).

Formgebung:

Anfallendes Korn auf H_2O , Rüttelgewicht, Co, ThO_2 , MgO und Kieselgur.

Reduktion:

- 1) Gasanalysen (im Orsat ausgeführt) CO_2 , O_2 u. H_2 .
- 2) H_2O -Bestimmung im Reduktionsgas (Absorption mit P_2O_5)

II. Regenerierung:

Extraktion:

Ausgebrauchte Kontaktmasse vor und nach der Entparaffinierung auf Paraffingehalt durch Extraktion mit Benzol im Apparat nach Bensch.

Lösung der ausgebrauchten Kontaktmasse:

Lösebehälter Co-Nitratlösung auf Co, ThO_2 , MgO gelöste und ungelöste Anteile.

Für die AF-Entkalkung werden die vorgefällten Rohlösungen ebenfalls auf Co, MgO und CaO untersucht.

Für die einzelnen Untersuchungen liegen in der Beilage besondere Vorschriften vor.

Co, Th, Cu-Bestimmung in Co-Lösung.

Co-Bestimmung.

a cm³ = ca. 2 gr. Co werden mit 30 cm³ konsent. H₂SO₄ versetzt und bis zum Rauchen der H₂SO₄ erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser vorsichtig verdünnt und der ganze Inhalt in einen 1000cm³ Meßkolben überspült, mit NH₃ stark übersättigt und nach abermaligem Abkühlen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und ein aliq. Teil durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert.

Ca. 0,2 - 0,3 g Co werden zur Elektrolyse angesetzt.

Ausführung der Elektrolyse siehe Kobaltbestimmung - Grünkorn -

ThO₂-Bestimmung.

a cm³ = ca. 0,1-0,2 g ThO₂ werden mit ca. 400 cm³ dest. Wasser verdünnt, mit HNO₃ gut angesäuert und mit Kaliumjodat gefüllt wie bei der ThO₂-Bestimmung - Grünkorn.

Cu-Bestimmung.

a cm³ = ca. 15 gr Co werden mit verdünnter HNO₃ (5-10 cm³ 1:3) angesäuert und nach vorherigem Zusatz von 10 g NH₄NO₃ kalt zur Elektrolyse angesetzt und bei ca. 4 Volt und 0,5 - 1 Amp. das Cu. aus-elektrolysiert.

Nach ca. 1 Stunde ist das Cu vollkommen ausgeschieden. Es empfiehlt sich, das Cu nochmals zu lösen und unselektrolysieren, da beim einmaligen Abscheiden geringe Mengen von Co mit an die Elektrode gehen.

Da die Lösung salpetersauer ist, muss die Elektrode und der Strom abgenommen werden. Die Weiterbehandlung der Elektrode geschieht wie bei der Co-Bestimmung.

Maischen - Mutterlauge.

Bestimmung von: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaNO_3
 Na_2CO_3 , NaHCO_3

Aus der Maische werden ca. 1 Ltr. Suspension auf einer trockenen Nutsche in eine trockene Saugflasche abgesaugt.

200 cm^3 werden in einem 750 cm^3 Erlenmeyerkolben mit 0,1 n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein und weiter gegen Methylorange titriert.

Beispiel: Gesamtverbrauch 0,1 n H_2SO_4 = 6,8 cm^3

Verbrauch gegen Phenolphthalein = 0,8 cm^3

Berechnung: $1,6 = (0,8 \cdot 2) \cdot 5,3 \cdot 5 = 42,4 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$
 $5,2 = (6,8 - 1,6) \cdot 8,4 \cdot 5 = 218 \text{ mg NaHCO}_3/\text{l}$

NaNO_3

Anschliessend wird die Lösung in Erlenmeyerkolben mit ein Paar Tropfen 0,1 n H_2SO_4 versetzt und mit ca. 5 gr Arnd'sche Legierung und 25 cm^3 MgCl_2 -Lösung (nach Arnd) zur Reduktion angesetzt. Das sich bildende Ammoniak wird abdestilliert und in einer gemessenen 0,1 n H_2SO_4 -Vorlage aufgefangen und durch Zurücktittieren der restlichen H_2SO_4 durch 0,1 n NaOH gegen Nitrophenol (farblos-grün) bestimmt.

Beispiel:

20 cm^3 0,1 H_2SO_4 Vorlage 13

13,7 cm^3 0,1 n NaOH zurücktittiert

6,3 cm^3 0,1 n Verbrauch $\cdot 8,5 = 268 \text{ mg Na NO}_3/\text{l}$

Herstellung der MgCl_2 -Lösung.

300 g MgCl_2 werden mit ca. 200 cm^3 dest. Wasser gelöst und unter Zugabe von 1 g MgO und etwa Bimstein in einer Porzellanschale zweimal weitgehendst eingedampft, in Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf 2 Ltr. mit dest. Wasser aufgefüllt und ist so gebrauchsfertig.

Untersuchung von H_2O , Co , ThO_2 , HgO , Kieselgur. H_2O -Bestimmung.

20 g der Kontaktmasse werden in einem 500 cm^3 fassenden Kupferkolben mit etwa 180 cm^3 Xylol in dem Apparat, wie er für die Wasserbestimmung ^{in Schmierölen} vorgeschrieben ist, solange erhitzt, bis das Volumen des ausgetriebenen Wassers keine weitere Zunahme mehr erfährt.

Berechnung: $cm^3 \cdot 5 = \% H_2O$

Beispiel

gef. cm^3 Wasser 2,3 = 11,5 % H_2O

Co-Bestimmung

10 g der Kontaktmasse werden mit ca. 25 cm^3 dest. Wasser angeschlämmt und nach Zusatz von 100 cm^3 konz. H_2SO_4 bis zum Entweichen der SO_2 -Nebeln erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dest. H_2O auf etwa 200 cm^3 verdünnt, worauf man etwa 1/2 Stunde zur völligen Lösung in der Wärme stehen läßt. Dann spült man in einem 1000 cm^3 fassenden Meßkolben über, kühlt ab, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und mißt 200 cm^3 der gut durchgeschüttelten Suspension in einem Meßkolben ab. Diese Menge wird quant. in einen 500 cm^3 Meßkolben übergeführt und mit soviel konz. NH_3 versetzt, daß das Co in Lösung bleibt, Fe und Th aber quant. ausgefällt werden und die Lösung stark ammoniakalisch ist. Nach dem Abkühlen füllt man mit Ammoniakwasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen 250 cm^3 Meßkolben bis zur Marke. Der Inhalt dieses Kolbens wird mit möglichst wenig dest. H_2O in ein 400 cm^3 Becherglas gespült. Nach Zusatz von etwa 10 g reinem Ammonsulfat und 1 g Natriumsulfit sowie Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur wird das Co bei einer Stromstärke von nicht mehr als 2 Amp. und einer Spannung von 4 - 5 Volt abgeschieden. Dauer etwa 1 1/2 Stunden bis 2 Stunden.

Als Elektrode verwendet man am zweckmäßigsten Platinelektroden, und zwar eine Platinspirale als Anode und eine Platindrahtnetzelektrode als Kathode.

Zur Prüfung, ob kein Kobalt mehr in Lösung ist, kann man mittels eines dünnen Glasröhrchens einen Tropfen aus dem Becherglas nehmen und mit frischem Ammoniumsulfid auf Co prüfen. Nach Beendigung der Elektrolyse zieht man ohne Stromunterbrechung die Elektroden soweit aus der Lösung, daß nur die unteren Enden noch in die Lösung tauchen, spritzt den oberen Teil mit dest. H₂O sorgfältig ab, hebt sie dann ganz aus der Flüssigkeit ab und wäscht den unteren Teil mit Wasser. Jetzt wird der Strom unterbrochen, worauf die Kathode in ein Becherglas mit reinem Alkohol getaucht und darauf 10 Minuten bei 105° im Trockenschrank getrocknet wird. Nachdem Erkalten im Exsikkator wägt man.

Man achte vor allem darauf, daß das Becherglas der Elektrolyse durch ein Uhrglas gut bedeckt ist. Herausgespritzte Flüssigkeitsteilchen sind gegen Ende der Elektrolyse wieder vorsichtig abzuspielen. Das Metall muß so fest auf der Kathode haften, daß beim Abspülen keine Metallteilchen abfallen. Auf jeden Fall überzeugt man sich durch Zusatz von Ammoniumsulfid zum Elektrolyten von der vollständigen Ausfällung des Co.

Beispiel:	Kathode mit Co:	24,0360 g
	" leer:	23,8117 "
	<hr/>	
	Gewichtsunnahme:	0,2243 g • 100 = 22,43 % Co

ThO₂-Bestimmung.

10 gr der Kontaktnasse werden mit dest. Wasser aufgeschlämmt und dann mit 100 cm³ konz. HNO₃ versetzt. Die Flüssigkeit wird nun auf das halbe Volumen eingedampft, mit heißem Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt und eine halbe Stunde in der Wärme stehen gelassen. Nach Überführen in einen 1000 cm³ Meßkolben abkühlen lassen und Anfüllung bis zur Marke. Nach dem Durchschütteln wird ein Teil durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat werden 500 cm³ in ein 600 cm³ fassendes Becherglas abpipettiert und mit dest. Wasser auf etwa 600 cm³ verdünnt, worauf das Thorium unter guten Umrühren mit überschüssiger gesättigter Kaliumjodatlösung gefällt wird. Nach halbstündigem Stehen wird abfiltriert und mit kaliumjodathaltigem Wasser erschöpfend ausgewaschen. Der Niederschlag von Thoriumjodat wird

nunmehr von Filter in das Becherglas zurückgespritzt und mit 70 cm³ kons. HNO₃ wieder aufgelöst. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 250 cm³ werden etwa 100 ccm gesättigter Kaliumjodatlösung zugegeben, bis das Thorium vollständig gefällt ist. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert, mit Salpetersäure und jodhaltigem Wasser ausgewaschen und sodann durch Auswaschen mit heißem verdünntem Ammoniak in das Hydroxyd übergeführt, wobei er rein weiß bleiben muß. Geringe Mengen Eisenhydroxyd machen sich durch bräunliche Färbung bemerkbar. Das Auswaschen muß solange fortgesetzt werden, bis eine Probe des ablaufenden Waschwassers nach Zugabe von Silbernitrat und etwa schwefliger Säure keinen gelben Niederschlag (AgJ) mehr zeigt. Nun wird verascht und das Thoriumoxyd bis zur Gewichts-Konstante ^{Konstante} geglüht.

Beispiel: Auswage 0,0560 · 20 = 1,12 % ThO₂

MgO-Bestimmung.

10 g Kontaktmasse werden mit dest. Wasser abfeuchtet und mit 75 cm³ HCl versetzt. Nach dem Lösen wird mit 300 cm³ Wasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschuß das Eisen und Thorium ausgefällt. Alsdann wird mit Natriumsulfid das Co restlos ausgefällt. Der ganze Inhalt wird in einen 1000 cm³ Meßkolben überspült, mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und ein aliquoter Teil durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

500 cm³ = 5 g Kontakt werden nach der üblichen CaO, MgO-Methode weiter behandelt.

Beispiel: Auswage 0,2475 g Mg₂P₂O₇ · 0,5621 · 20 = 1,79% MgO

Kieselgur-Bestimmung:

Die Kieselgur wird aus der Differenz von 100 bestimmt und zwar $100 - (\text{Glühverlust} + \text{CaO} + \text{ThO}_2 + \text{MgO})$.

Glühverlust: 5 g Kontakt werden 2 Stunden bei 1000° geglüht.

Nachtrag
 Messungen

Rüttelgewicht und Siebanalyse vom anfallenden Fertigungskontakt
 (= Gunkorn-)

Rüttelgewicht

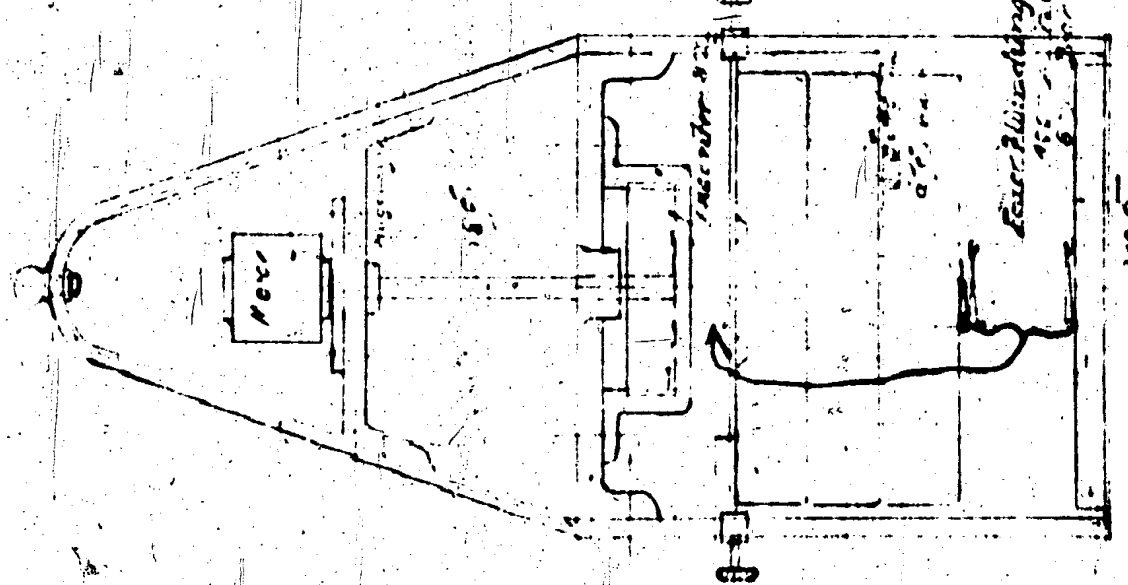
300 g Kontakt werden in einem 1000 cm³ Meßzylinder (ca. 7 cm Ø) eingefüllt und auf Frays-Vibrator 1 Minute lang gerüttelt.

Anschliessend wird das Volumen abgelesen.

$$\text{Rüttelgewicht } r = \frac{300}{800} = 0,375.$$

Siebanalyse

300 g werden vom Kontakt auf den entsprechenden Siebansgrößen (30 cm Ø) 1 Minute im Frays-Vibrator gerüttelt und anschliessend die einzelnen Fraktionen ausgewogen und die jeweiligen Prozente errechnet.



Motor = 1/8 HP
 V = 220
 Amps = 1
 in. 1 for ...

Motor
 Motor
 Motor
 Motor

12 = 5.2
 6
 1.2
 1.2

Auftrags-Nr. Auftrags-Objekt Auftrags-Ort		Auftrags-Nr. Auftrags-Objekt Auftrags-Ort	
Auftraggeber: ...		Auftraggeber: ...	
Datum: 11.11.1950	Zeichner:	Datum:	Zeichner:
Projekt:		Projekt:	
Ausführung:		Ausführung:	
Maßstab: 1:50		Maßstab: 1:50	
Nr. 36		Nr. 36	
Blatt 1 von 1		Blatt 1 von 1	

Rudolfchemie A.-G.
 Chemiewerk

Nr. 36

Blatt 1 von 1

CaO - MgO - Bestimmung in einer vorgefällten Rohlösung.

CaO-Bestimmung: 100 cm³ Co-Nitratlösung werden in einem 800 cm³ fassenden Becherglas mit ca. 200 cm³ dest. Wasser verdünnt und die CO₂ nach Zusatz von 20 cm³ konz. HCl ausgekocht. Anschliessend wird der Becherinhalt in einem 1000 cm³ Meßkolben überspült, mit NH₃ vorsichtig neutralisiert und das Co₂ nach vorherigem Zusatz von 50 cm³ einer gesättigten Ammonchloridlösung mit einer gesättigten Na₂S-Lösung ausgefällt.

(Na₂S-Zusatz - bis überstehende Flüssigkeit farblos)

Nach dem Erkalten wird mit dest. Wasser bis zur 1000 Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und ein aliqu. Teil durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

500 cm³ des Filtrats = 50 cm³ orig. angew. Lösung werden in einem Becherglas nach Zusatz von überschüssiger HCl durch Kochen von H₂S befreit. (Sollte nach dem Verkochen eine S-Ausscheidung eingetreten, so muss vor der CaO-Fällung der S durch Filtration entfernt werden).

Die durch das Verkochen auf ca. 300 cm³ gebrachte Flüssigkeit wird mit NH₃ schwach übersättigt, und der Niederschlag mit ca. 50 cm³ einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung gefällt, einmal ausgekocht und das Ca-Oxalat nach einstündigem Absitzlassen über einem gehärteten Filter abfiltriert, mit dest. Wasser so lange gewaschen, bis ca. 20 cm³ des mit H₂SO₄ anges. Filtrats einen Tropfen $\frac{n}{410}$ KMnO₄ nicht entfärben.

Der gut ausgewaschene Ca-Oxalat-Niederschlag wird in warme H₂SO₄ (1 : 5) geworfen und mit $\frac{n}{10}$ KMnO₄ bis zur bleibenden Rötung titriert.

Verbrauch an cm³ $\frac{n}{10}$ KMnO₄ = 0,0028 · 20 = gCaO/l

Das Gesamtfiltrat der Ca-Bestimmung wird nach Ansäuern mit HCl zuerst auf ca. 300 cm³ eingeeengt und für die MgO-Bestimmung verwandt.

MgO-Bei Immung:

Man versetzt die saure Mg-salzhaltige-Lösung mit einem Überschuss von Natrium oder Ammoniumphosphat, fügt einige Tropfen Phneolphtalein hinzu, erhitzt die Lösung zum Sieden und versetzt die heisse Lösung tropfenweise unter ständigem Rühren bis zur bleibenden Rotfärbung mit NH_3 , lässt $\frac{1}{2}$ Stunde rühren und fügt dann noch $\frac{1}{5}$ ihres Vol. an 10 % Ammoniak hinzu, filtriert nach mindestens zweistündigem Stehen über ein gehärtetes Filter und wäscht den Niederschlag mit $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak gut aus. ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $2\frac{1}{2}\%$ igem NH_3 praktisch unlöslich, in reinem Wasser sichtlich löslich). Hierauf wird der Niederschlag getrocknet, das Filter vorsichtig (zuerst allein) verascht und anschliessend bei heller Rotglut geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wiegt man das gebildete $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Auswage $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3621 \cdot 20 = \text{g MgO/l}$

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Abriebfestigkeit von nicht reduzierten Grünkorn und reduzierten Kontakt.

Die Bestimmung erfolgt in der, durchanliegende Zeichnung skizzierte Apparatur, welche im Prinzip aus einer durch den Motor..... angetriebenen Siebtrommel..... und dem Gehäuse besteht. Die Siebtrommel macht 80 Umdrehungen/Min. Die genaue Einhaltung dieser Tourenzahl ist wesentlich für exakte Resultate. Die Siebtrommel ist normal mit einem Sieb von 1 x 1 mm Maschenweite bespannt. Für die Abriebprüfung von Kontakten mit kleinerem Korn können selbstverständlich auch engere Maschenweiten Verwendung finden.

Die Durchführung der Prüfung erfolgt in nachstehend beschriebener Weise:

I. Grünkorn:

Einwage 50 gr

Zunächst wird die Gasflasche am unteren Ende des Gehäuses angesetzt. Sodann wird das eingewogene Grünkorn durch die seitliche Öffnung der Trommel eingefüllt und der Klemmdeckel geschlossen. Nach Schliessen des Oberteiles III des Gehäuses wird zunächst der kurzzeitig ein- und wieder ausgeschaltet, sodass die Trommel nicht mehr als eine Umdrehung macht. Das hierbei abgesiebte Material wird durch kräftiges Klopfen des Gehäuses in die Abfüllflasche gebracht und gewogen. Die so bestimmte Menge wird in Prozenten, bezogen auf die Einwage, ausgedrückt und als Staub bezeichnet. Das Material wird nach der Wägung aus der Flasche entleert.

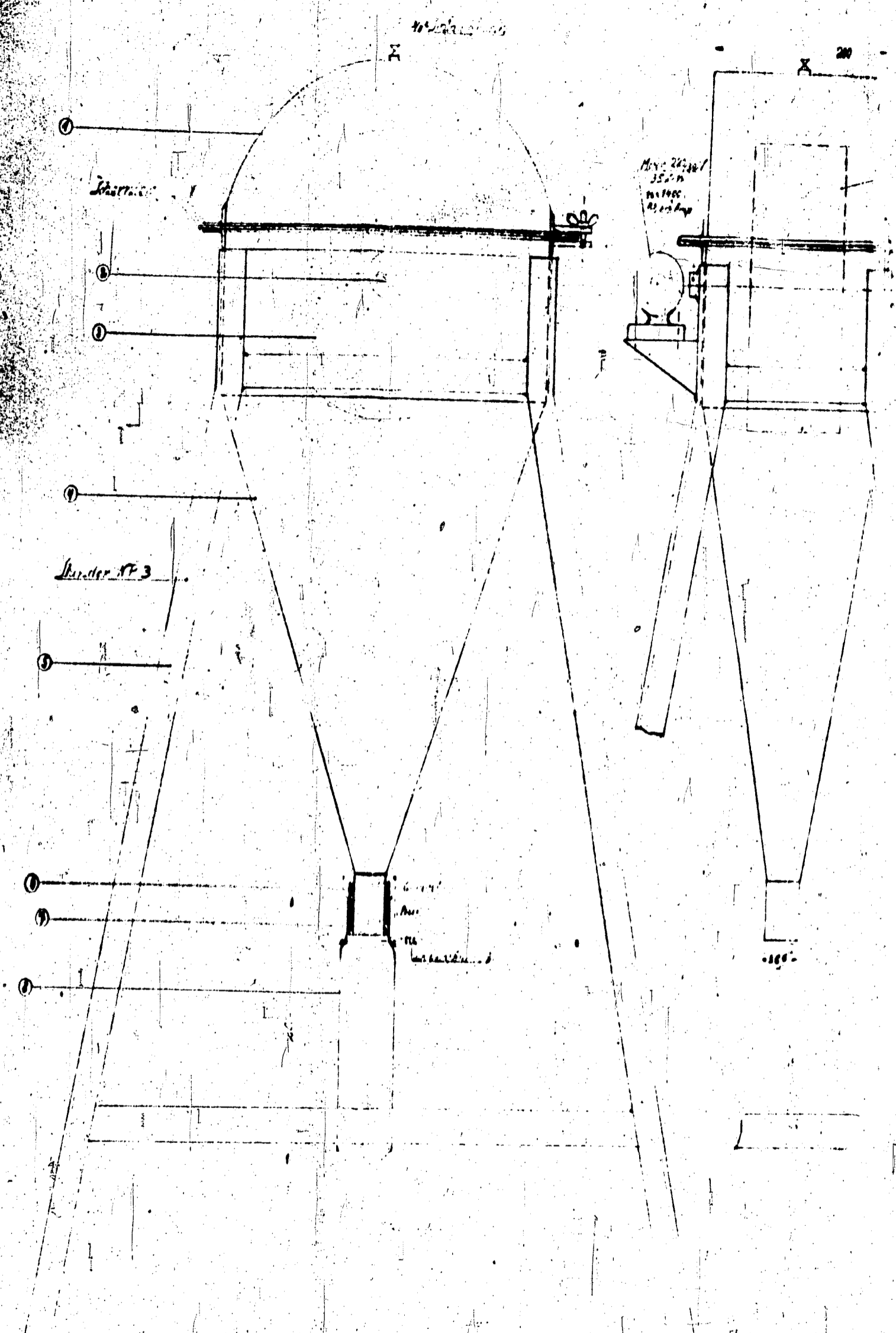
Zur Durchführung der eigentlichen Abriebprüfung wird die Trommel, nachdem die Flasche wieder angeschlossen wurde, in Betrieb gesetzt und über eine Gesamtzeit von 5 Minuten laufen gelassen. Nach dieser Zeit wird durch den Abrieb entstandene und abgesiebte Material durch Abklopfen des Gehäuses in die Gasflasche gebracht und wieder gewogen. Das Resultat wird wieder in Prozenten ausgedrückt und zwar bezogen auf diejenige Menge Material, welche sich aus der Differenz der Einwage und dem abgesiebten Staub ergibt. Selbstverständlich können die Abriebwerte

für sämtliche Zeitintervalle auch zwischen 0 und 5 Minuten **367**
bestimmt werden.


II. Reduzierter Kontakt

Einwage 50 gr.

Die Bestimmung der Abriebfestigkeit von reduziertem Kontakt erfolgt prinzipiell in gleicher Weise wie beim Grünkorn. Es ist lediglich erforderlich, um eine Oxydation des Kontaktes zu vermeiden, beim Einwiegen, Einfüllen in die Trommel und der eigentlichen Bestimmung durch einen entsprechenden Kohlensäurestrom für genügenden Schutz des Katalysators zu sorgen. In allgemeinen genügt es, eine Menge von 300 + 500 Ltr. CO_2 /Std. durch den Apparat zu schicken, um einen absolut sicheren Schutz zu haben. Das Einleiten der Kohlensäure erfolgt während des Einfüllens in die Trommel ... durch den seitlichen Ansatz der Glasflasche. Während der eigentlichen Bestimmung wird Kohlensäure durch den am Oberteil des Gehäuses befindlichen Schlauchhahn eingeleitet.



Flasche aus Glas
 Apparatur für Zuchtzucht
 Gemmierung
 Gefäß
 Leucht-Unterseite
 Stabrommel
 Halbo für Wölfe

Name		Beschreibung		Teil (Lage Nr. Material)	
Verbleib - Detail					
Änderungen					
<input type="checkbox"/> Änderung <input type="checkbox"/> gezeichnete Änderung <input type="checkbox"/> Anmerkungen					
Entworfen	Datum	Name	Ansicht/Zeichnung	 Ruhrchemie A.G. Oberhausen-Mülten	
Gezeichnet					
Geprüft					
Material				Nr.	
				Erstellt durch	

Über den Inhalt der Aktennotiz hinaus hat Herr Dr. Winkler bei der Besprechung in Lu 10 noch folgende Angaben gemacht:

Es sind nur mit Eisenkatalysatoren Versuche gemacht worden, weil diese am billigsten sind, und zwar liegen die Ergebnisse von ca. 2 000 Versuchen vor. Die meisten Katalysatoren wurden durch Verbrennen von Eisen mit Zusätzen in Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Zum Beispiel wurden auf 100 g Eisenpulver 25 g Siliciumpulver, 25 g Titanoxyd, 50 g $KMnO_4$ nach Zusatz von wenig Wasser gemischt und mit Sauerstoff verbrannt, die entstehende Mischschmelze auf 6 - 8 mm zerkleinert und bei 500 - 600° mit Wasserstoff reduziert. Solche Katalysatoren sind bei Atm.-Druck nicht aktiv. Alle Versuche wurden bei höherem Druck ausgeführt, und zwar zuerst in der Gasphase.

Auch diese Gasphase-Versuche sind in größerem Maßstab und zwar in Öfen von 120 mm Durchmesser und 6 m Länge ausgeführt worden, wobei der Katalysator in mehreren Schichten, z. B. 20, eingefüllt wurde. Je Stunde wurde ein solcher Ofen mit 10 m³ Frischgas belastet. Zur Wärmeabfuhr wurde versucht, 250 m³ Gas im Kreislauf umzupumpen. Die Ergebnisse sind aber nicht befriedigend; pro m³ umgesetztes Synthesegas wurden nur 95 g flüssiges Produkt + Gasöl + Gas erhalten, davon 30-35% Gasöl. Auf Eingangsgas bezogen, wurden pro m³ nur 40 g Produkt erhalten. Abgesehen von der außerordentlich starken Methanbildung war schon nach 10 Tagen ein starkes Nachlassen der Katalysatorwirkung festzustellen. Bei Verwendung derselben Kontakte in flüssiger Phase, wobei der ganze Kontakt unter Öl war und das Öl im Kreislauf gepumpt wurde, waren die Ergebnisse wesentlich besser. Besonders wichtig war bei diesen Versuchen die Verwendung bzw. Rückführung von Ölen mit nicht zu hohem Siedebeginn. Die Ergebnisse sind günstiger, wenn sich die Reaktion in einer flüssigen, lebhaft kochenden Phase abspielt. Bei dieser Arbeitsweise verläuft die Reaktion durchaus anders als in Gasphase; es wird nur

wenig Wasser und hauptsächlich Kohlensäure gebildet. Die Katalyseführung ist außerordentlich leicht zu bewerkstelligen. Bei einem Versuch in einer Stufe über 1500 Stunden, bei dem pro Stunde 50 m^3 Frischgas zur Anwendung kamen, wurden 50 % des Gases dauernd umgesetzt. In der Versuchsanlage können täglich 240 kg Produkt hergestellt werden; im Oppau ist ein Ofen in Betrieb und ein neuer fast betriebsfertig. Auch in Leuna ist eine Versuchsanlage in Betrieb. Bei niedrigem Druck und etwas niedrigerer Temperatur wurde in allgemeinen mehr Paraffin erhalten.

Das Benzin aus diesen Versuchen enthält 55 % Paraffine, 40 % Olefine und 5 % (?) Aromaten, es hat eine Oktanzahl 68 nach der Methode bei Sumpunkt 200° ; das Gasöl hat eine Cetanzahl 78 bei einem Siedebereich von $200-400^\circ$.