

Herrn Dr. Augusten

Leuna Werke, den 18. November 1938/S

W. 201

Herrn Dr. H. H. H. H. H.

24390

Vertraulich

Referat über den Stand der K.W.Sy.-Versuche und Wesentliches aus dem Erfahrungsaustausch in Lu im November 1938.

Reihenfolge:

40

Technik des Verfahrens

Produkte und Ausbeuten

Kontakte

Projekte

Referat beschränkt auf eigentliche Synthese bis Primär-Produkte. Vorweg kurz Schwefelreinigung, Ausglühung, Schwefel im Kontakt und im Endgas, Teer- und Harzbildner.

Bild 1 Ofenkonstruktionen

Bild 2 Ofenkasten

Bild 3 Ofenleistungen

Wir beabsichtigen, in 4 - 5 Stufen zu fahren, dadurch voraussichtlich 20 - 25 % Kontaktraumersparnis, geht jetzt in Versuch. 150 Liter - 40 Liter - 12 Liter - 3 Liter Kontaktraum.

Bild 4 Ofenkontrolle und CH<sub>4</sub>-Bildung

Ofenkontrolle durch Dampfdruck. Wir beabsichtigen, durch CH<sub>4</sub>-kontrolle und Versuche Dampfdruck durch CH<sub>4</sub>-Schreiber automatisch beeinflussen zu lassen.

Bild 5 Vergleich verschiedener Synthesen

Unterschiede in der Wärmeabfuhr bei Fischer gegenüber allen anderen Synthesen; 1° kann Flüssigproduktion aufhören und alles Methan werden, z. B. bei Mg-Kontakten, wenn Kontakt bereits etwas verdorben, kann der Übergang von O auf Methan sogar ohne Anfall von Flüssigprodukten stattfinden. Wenn Wärmetönung sich auswirken könnte, Gas auf nahezu 2 000°.

Begriff der Strömungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Synthesen. Im Vordergrund bei Fischer steht die Kühlung. Kein Temperatursprung (Rohrchemie 5 - 10° Temperaturdifferenz innerhalb der Kontaktschicht). Schlechte Gasverteilung wegen geringer Strömung.

Bild 6 Primärprodukte bei verschiedenen Kontakten

Verschiedene Kontakte Co, Ni, Fe verschiedene Produkte, Art der Fällung, Art der Reduktion. Kontakt empfindlich gegenüber Überhitzung, z. B. durch  $OH_4$ -Bildung, die bereits bei der Reduktion aktive Punkte schädigen kann. Reduktion dünne Schicht, schneller Durchgang.

Unter Druck keine höhere Leistung, weil Adsorption und Desorption zwar für Gas gleich und unabhängig sind, nicht aber für das in aktiven Punkten gebildete Öl. Ofenleistungssteigerung nur 20 %. Ausbeutesteigerung 120 g auf 140 g, dabei starke Verschiebung nach der höher siedenden Seite. Statt 3 % Paraffin unter Druck 30 - 40 %. Statt 20 % Primärprodukte zum Kracken unter Druck 80 %.

Produkte :

Bei uns noch zuviel Paraffin. 25 - 30 % drucklos, 40 - 60 % unter Druck; liegt am Kontakt. Muß schnell gefällt werden, was wir nicht gemacht haben (Einfluß von den  $Na_2NO_3$  und Soda auf Kieselgur). Sonst unsere Ausbeuten wie Fischer. Alkohol bei 10 at beginnend in größeren Mengen. Bei 20 at in einem Ofen 1 % Methyl, 8 % Äthyl (in Wasser).

Äthan-Äthylen fehlen auffallenderweise fast ganz (Rohrchemie).

Bild 7 Ausbeutekurven unserer Versuche

Unsere Oktanzahl der Flüssigprodukte zwischen 30 - 40. Mit der Aufarbeitung der Primärprodukte bisher nicht eingehend befaßt.

Eigentliche Fischerreaktion wenig geklärt. Auf der ganzen Welt wird daran gearbeitet, ohne daß bislang bessere Kontakte gefunden sind. Technische Lösung ziemlich vollkommen.  $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 = \text{rund } 460 \text{ g}$ , davon 203 g möglich in Kohlenwasserstoffen, Rest Wasser. Man kennt den Einfluß von Kontakt und Gaszusammensetzung auf höher oder niedriger siedende Anteile im Produkt. Es ist aber nichts bekannt über den Ablauf der Reaktionen innerhalb der Kontaktschichten. Daher haben wir Versuche in dieser Richtung angesetzt.

Bild 8 typische Labor-Kontakt-Kurven

Kontakte alle auf Kieselgur, meist  $\text{CO} : \text{Kieselgur} = 1 : 1$  oder  $1 : 2$ .

Co	Mg O	5 - 20	} bezogen auf Gesamtkontakt
Mn	O	2 - 20	
Th	O	2 - 20	

Schwer, einen entscheidenden Unterschied zu finden; eine klare optimale Wirkung wird nicht erkannt, weil Fällungsunterschiede viel ausschlaggebender sind als Aktivatorenmengen.

allgemein	Mg O	zwischen 5 - 10	} etwa gleichwertig.
	Mn O	" 5 - 10	
	Th O	" 5 - 11	

Rührchemie : zwischen 10 - 20 % Th O kein Unterschied  
ebenso 10 - 20 % Mg O kein Unterschied.

Da diese Zahlen auf Co bezogen sind, entsprechen sie unseren Erfahrungen.

Wir fanden, Herabsetzung des Prozentgehaltes der Aktivatoren beeinträchtigt die Leistung weniger als Hinaufgehen, daher die Hoffnung, mit

billigen Kontakten auch fahren zu können.  
 Mg O-Kontakte am leichtesten reproduzierbar, Mn O-Kontakte am schwierig-  
 sten.

Mg O-Kontakte am aktivsten. Es kann passieren, daß Bildung von Flüssig-  
 produkten plötzlich abbricht und nur Methan entsteht.

Allgemein Mg O mit höherer Belastung fahrbar als andere Kontakte, was  
 auch von Ruhrchemie bestätigt wird, die 20 % Mehrbelastung der Ofen an-  
 gibt.

Reduktion fahren wir am besten bis 330°, nicht wie die Ruhr bei 390 - 400°,  
 weil solche Temperaturen schon zur Schädigung führen können. Z.B. bei  
 Zn O-Kontakten Reduktion über 330°, deutliche Schädigung erkennbar.

Bei allen Kontakten, z.B. Zn O, Mg O, Th O<sub>2</sub>, U O<sub>2</sub> usw. zeigte sich, daß  
 mit steigenden Ausbeuten bei aktiveren Kontakten die niedrig siedenden  
 Anteile zunehmen und umgekehrt bei inaktiven Fällungen die Paraffinmengen  
 stiegen.

Z. Zt. geht gut Co Th O <sub>2</sub> -Kontakt	60 - 60g/m <sup>3</sup> CO + 2 H <sub>2</sub>
Co Mn-Kontakte	70 - 100 "
Co Mg-Kontakte	70 - 105 "

im Labor in einer Stufe, wobei Mg am leichtesten zu fahren ist.

In technischen Versuchen Regeneration nach 20 - 30 Tagen teilweise mit,  
 überhitztem Wasserstoff, teilweise mit Xylol. Trotzdem Kontakt nach Xylol  
 besser anspringt, muß diese Methode verlassen werden, weil Xylol den Kon-  
 takt beim nachträglichen Verdampfen bei der Reaktion zermürbt, und weil  
 eine Kontaktschädigung eintritt, vermutlich durch Schwefel im Xylol.

Regeneration muß durchgeführt werden, weil Paraffin auf dem Kontakt akti-  
 ve Punkte blockiert. Die Desorption der gebildeten schweren Öle ist zu  
 langsam (Ruhrchemie). Restlose Entfernung des letzten Paraffins durch

4-6 Monate  
 7 Monate

Extrahieren überhaupt unmöglich. Kommt erst heraus beim Aufarbeiten des  
verbrauchten Kontaktes, wenn Co mit Salpetersäure gelöst wird und  
schwimmt dann auf dem Lösungsbehälter.

Bild 9 Aufarbeiten der Primärprodukte  
=====

Fischersynthese 108 g drucklos, 120 g unter Druck Autobenzin. 12 g Diffe-  
renz müssen die ganze Drucksynthese bezahlen.

Bild 10 Schema einer Fischer-Anlage  
=====

Bei Koks gas keine Gasausglühung. Bei Braunkohlengas voraussichtlich Ein-  
schaltung eines Cowpers oder Wärmeaustauschers, in dem etwa 1 % des Gases  
mit Sauerstoff verbrannt wird zwecks Ausglühen des Gases bei 1100°. Wo  
die Druckwasserwäsche hingehört, vor oder nach erster Stufe, ist noch  
nicht restlos geklärt.

Bild 11 Projekt Leuna für 30 000 Jato und 1 500 Jato Kogavin  
=====

Projekt 30 000 Jato bzw. 1 500 Jato Kogavin I und II in Leuna kosten  
28 Mill RM bzw. 770 000,- RM. Da Versuchsanlage zur Klärung der vorlie-  
genden Probleme ausreichend, bestehen keine technischen Gründe für das  
Projekt.

Bild 12 Ruhrchemie Kollog  
=====

In Amerika z.Zt. .....<sup>3</sup> Methan stündlich, die zur Verfügung stehen.  
Preis etwa ...../1000 WE, die bei voller Ausnutzung nach Fischer  
ausreichen würden, die amerikanischen Einföhrung zu verdoppeln.

*Im Preisverlauf Verkaufsmarkt bei verfahrenstechnischen Änderungen  
kann man mit 2. Preis von 0,025 Pf/1000 WE und darüber  
rechnen !!*

Unser Programm :

*andere Kontakte, Kontaktverdrümmung*

Neben der Hauptsache, Kontaktversuche zwecks Erzielung besserer Ausbeuten, ist vorgesehen :

Belastungsstudium in Mehrstufenanlage

Weitere Prüfung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit, der Kontakt-  
höhe, der Berührungszeit und der Anwendung von Wälzgas auf die Ausbeute.

Versuche mit Eisenkontakten (Braunoxyd- und Ammoniakkontakt), gesintert,  
reduziert mit und ohne Wälzgas in unseren dampfkesselgekühlten temperatur-  
konstanten Kontaktöfen.

Versuche mit verschiedenen Kontaktsubstanzen, gemischt oder <sup>in</sup>hinterseiner-  
derschalteten Lagen, Produkt und Ausbeute zu beeinflussen.

Der Versuch zur Erforschung der Reaktionen und der Reihenfolge, in der sie  
verlaufen (Stufenofen).



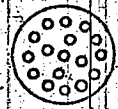
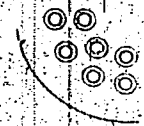
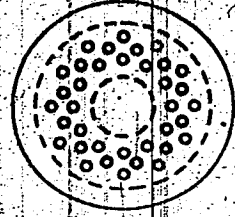
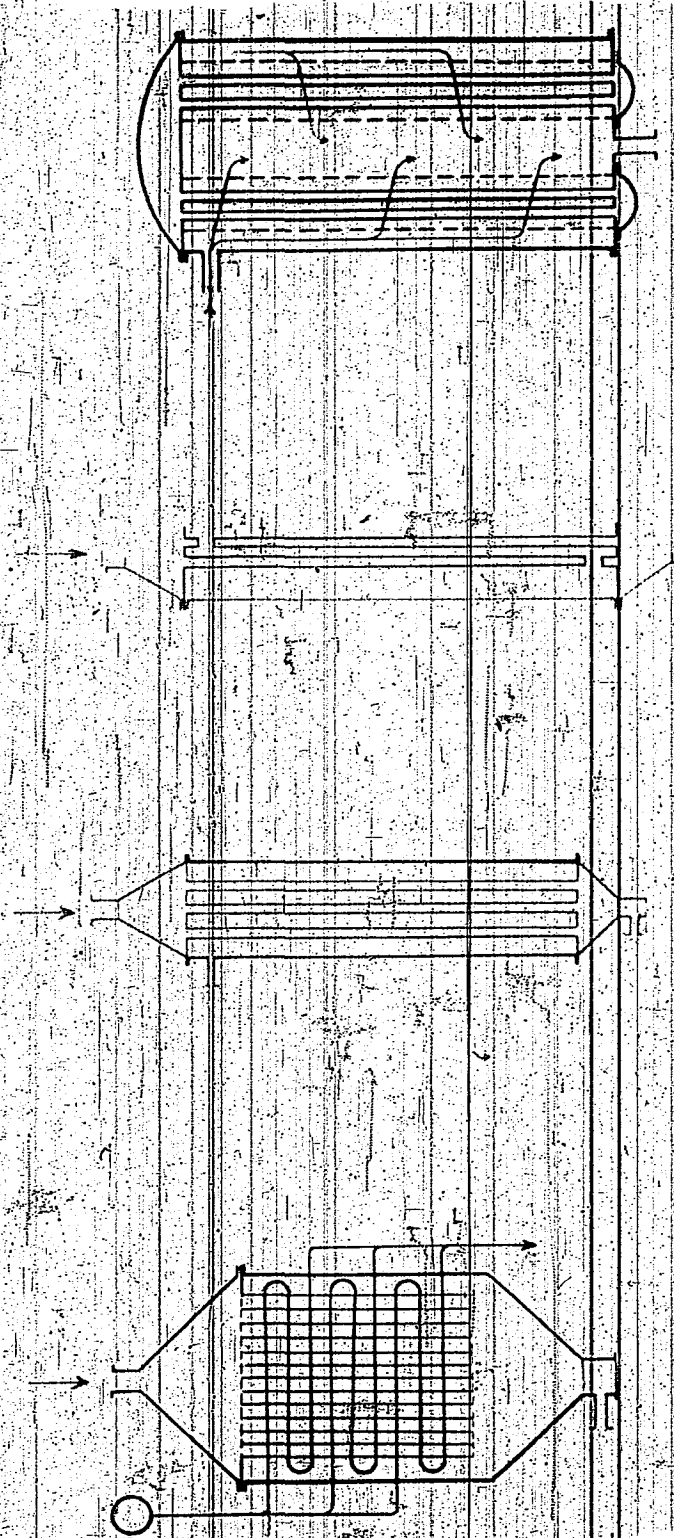
Rührbenzin

Leuna

Leuna

Rührbenzin

Hellog.



# Kosten - Vergleich der Synthese - Ofen

	drucklos	Druck
Rührchemie	Rührchemie	Leuna
Plattenofen	Röhrenofen	Röhrenofen
5 m x 2,5 m x 1,5 m	48/24 m <sup>2</sup> x 4,5 m lang	15 m <sup>2</sup> x 4,5 m lang

Kontaktraum m<sup>3</sup> 13 99 96

Hilfsfläche pro m<sup>3</sup> Kontakt m<sup>2</sup> 158 206 293

Preis pro m<sup>3</sup> Kontakt MM 3920 5250 6650

Preis pro m<sup>2</sup> Hilfsfläche MM 25 25 23

24397



Leistung in Lato flüssig

pro Oker mit 10m<sup>3</sup> Kontaktraum

3

Aufbau in 2. Stufe

Leuna in 1. Stufe

2

19.9

1



Nm<sup>3</sup> Gas pro m<sup>3</sup> Kontaktraum

Hellogversuche

19 mm φ Rohre

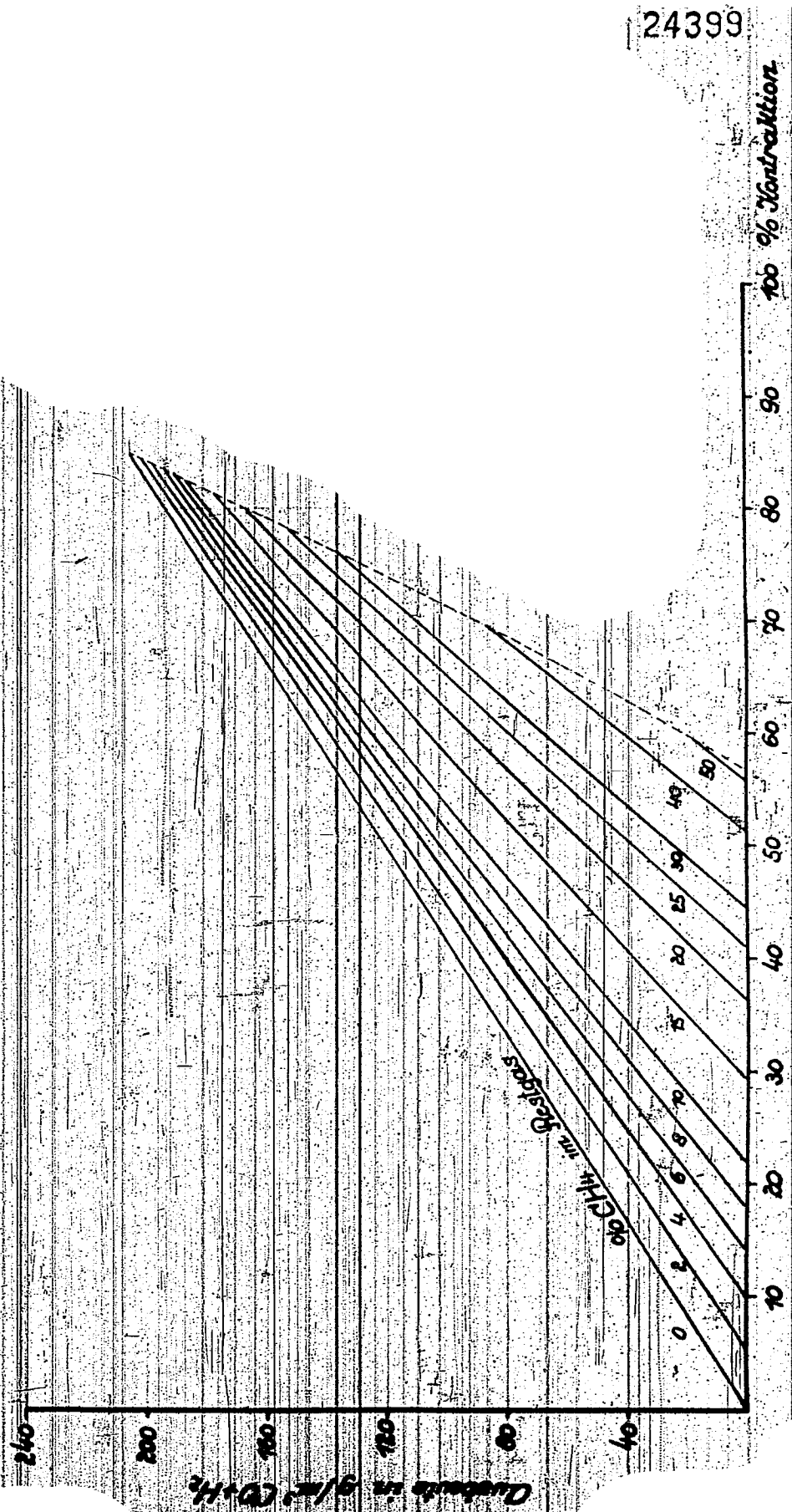
30 mm φ Rohre

50 mm φ Rohre

24398

Belastung

Umsatz von Synthesegas (15% Inerte) zu  $C_7H_{16}$  und Methan.



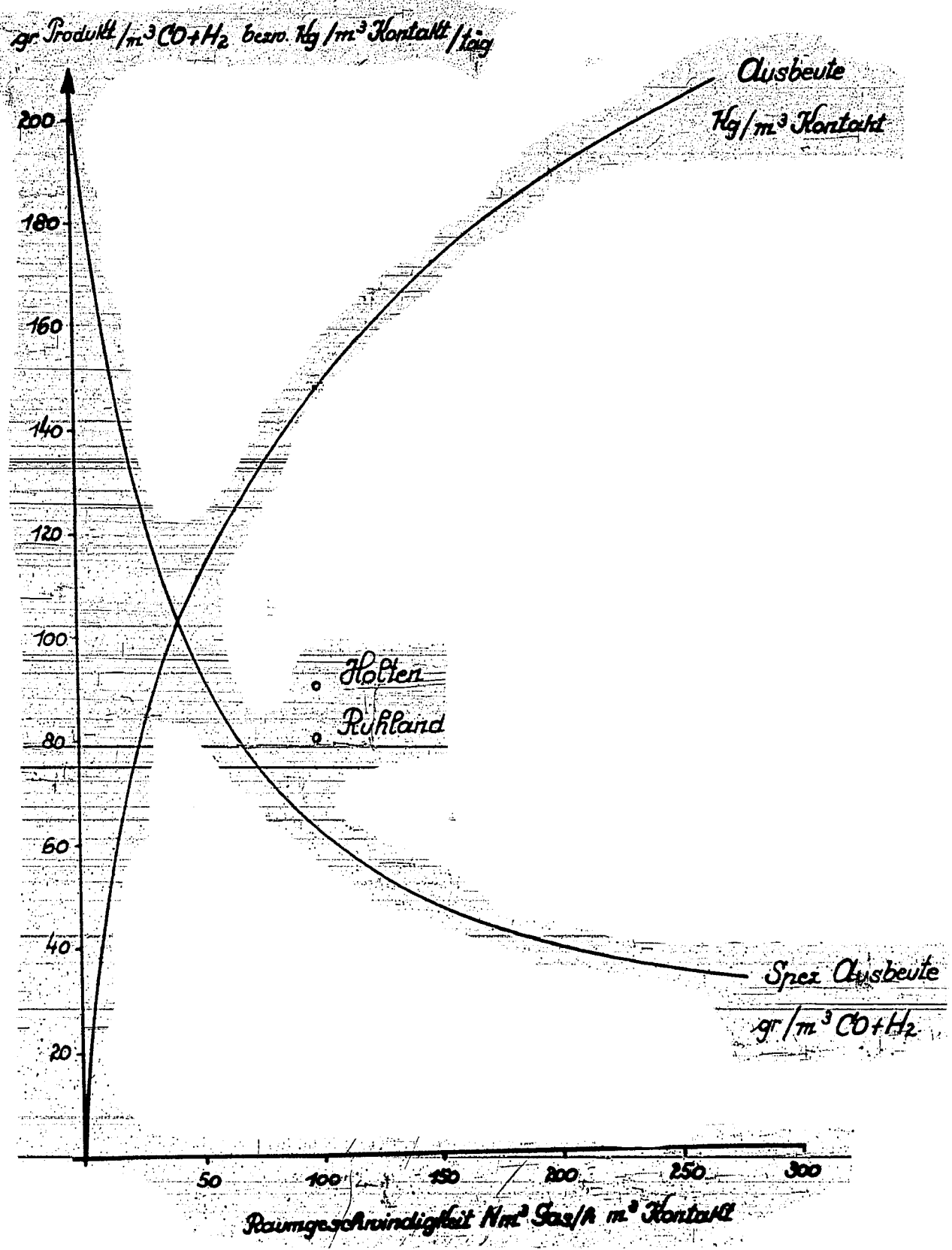
## Vergleich verschiedener Synthesen.

	Wärmelönung pro Mol Produkt	Wärmelönung pro Nm <sup>3</sup> Erzeugnis Gas	Strömungsge- schwindigkeit v in cm/sec eff	zulässiger Temperaturprung
$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	+ 137	+ 306	70	~ 130°
$CO + 2H_2 = CH_3OH$	+ 24	+ 356	130	~ 100°
$4CO + 8H_2 = C_4H_9OH + 3H_2O$	+ 134	+ 500	40	~ 100°
Kohle + x H <sub>2</sub> = C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	+ 54	=	10-40	-
$C_{25}H_{42} + 45H_2 = 2C_{25}H_{76}$	+ 53	+ 870	11-100	40-50°
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-	+ 278	150-200	-
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	-	+ 552	-	-
$7CO + 15H_2 = C_7H_{16} + 7H_2O$	+ 267	+ 540	10-100 bei FeO, bei NiO 05-08	0

$Co$        $Co$        $Ni$        $Fe$        $CoNiO_2$   
 5-10 at%      *Ni* Sy - *Uberschick*

$CO-H_2$	1:2	1:2	1:2	1:1	
Siedebeginn	35°	35°	35°	35°	35°
- 100°	285	34	38	30	65
- 200°	675	72	80	69	
- 320°	885	95	98		
spez. Gewicht - 200°	0.693	0.67	0.665		0.72
" " " - 300°					
Olefingehalt - 200°	25	18	15	42	27
Säurezahl (mg KOH/g Prod.)	0.005	> 0.005	niedriger	bis 0.1	Spuren
Gesamt $C_3 - C_4$ g/Nm <sup>3</sup> $CO_2H_2$	12	7	18	24	3
$CH_4$	32	26	42		38
$CO_2$	3	2	4	42	15
flüssig	120	145	95-100	90-95	120
	167	179	167	158	176
Optimale Reaktions Temperatur	185 - 198°	180 - 200°	190 - 210°	210 - 240°	187 - 200°

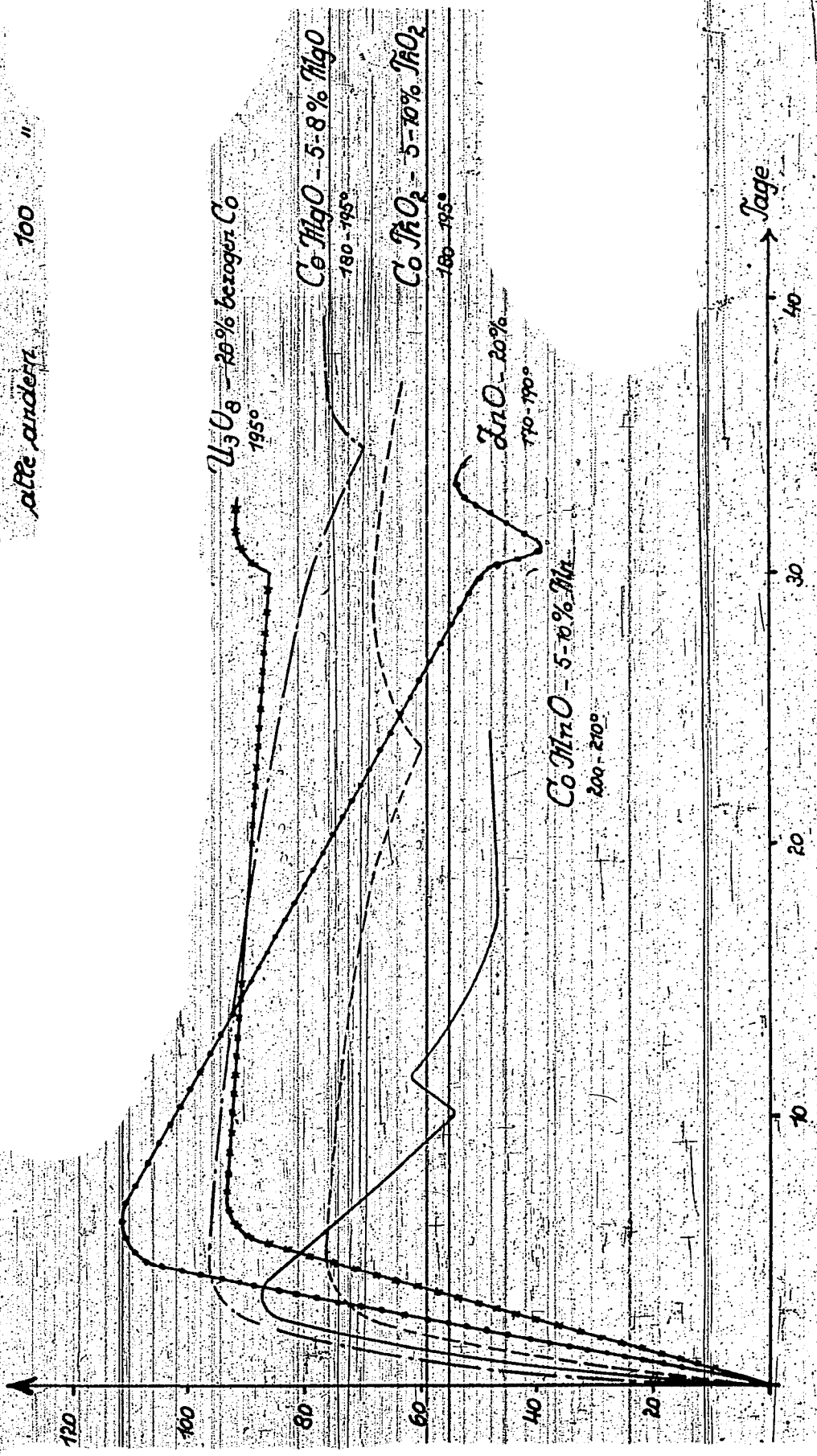
24401



# Verhalten verschiedener Kontakte:

g/m<sup>3</sup> [0 - (-10)] auffisefangen

Mg Kontakte > 125 Ackerstung  
 alle andere " 100 "



# Aufarbeitung der Fischer-Primärprodukte.

drucklos

5-10 atü Druck

primär erzeugt 100  $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$  g 120 140

darin direkt Benzin

g 60 29

Benzin aus Fraktion

g 43 (60) 85 (116)

Soll-Benzin

g 5 6

108

120

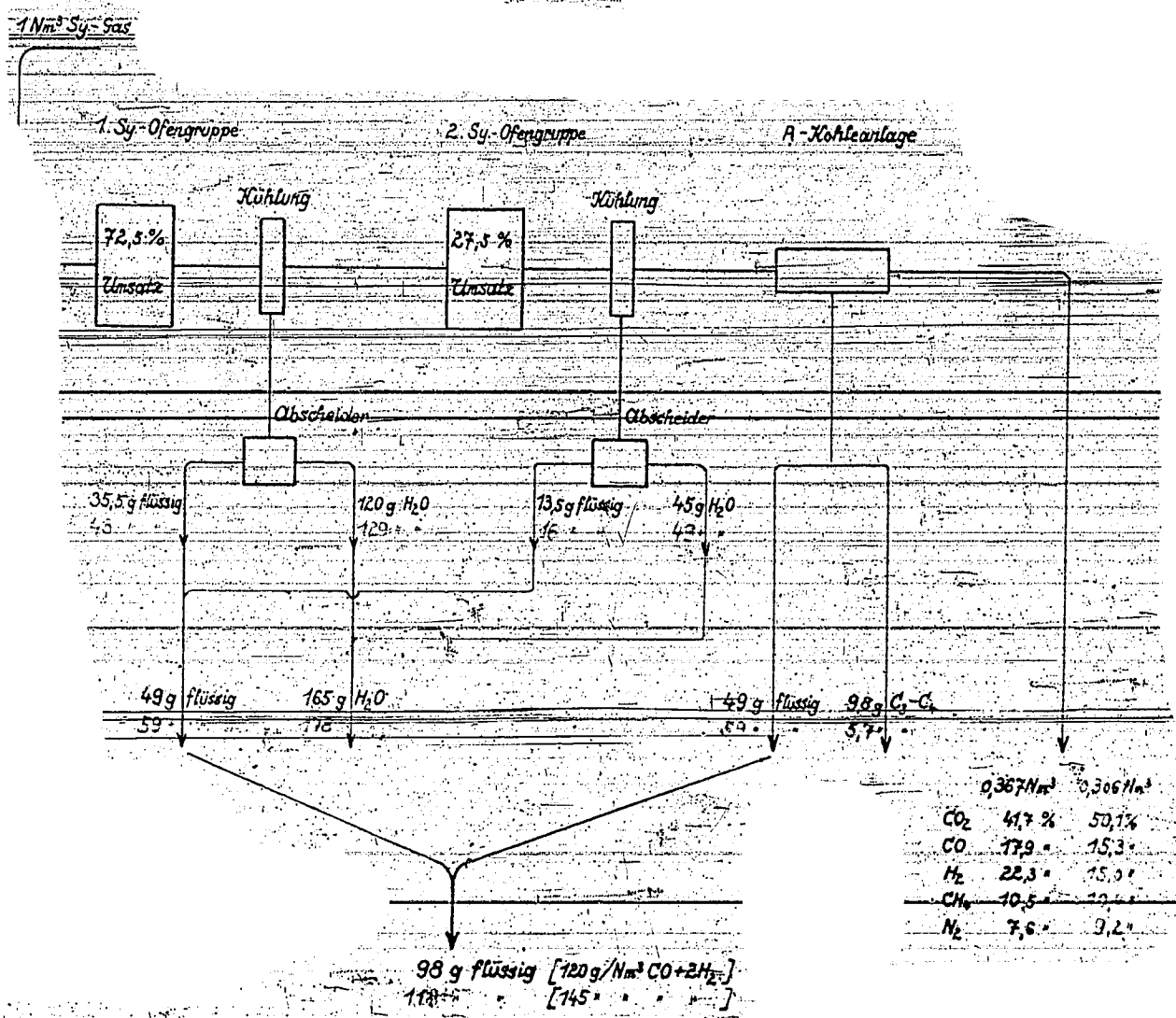
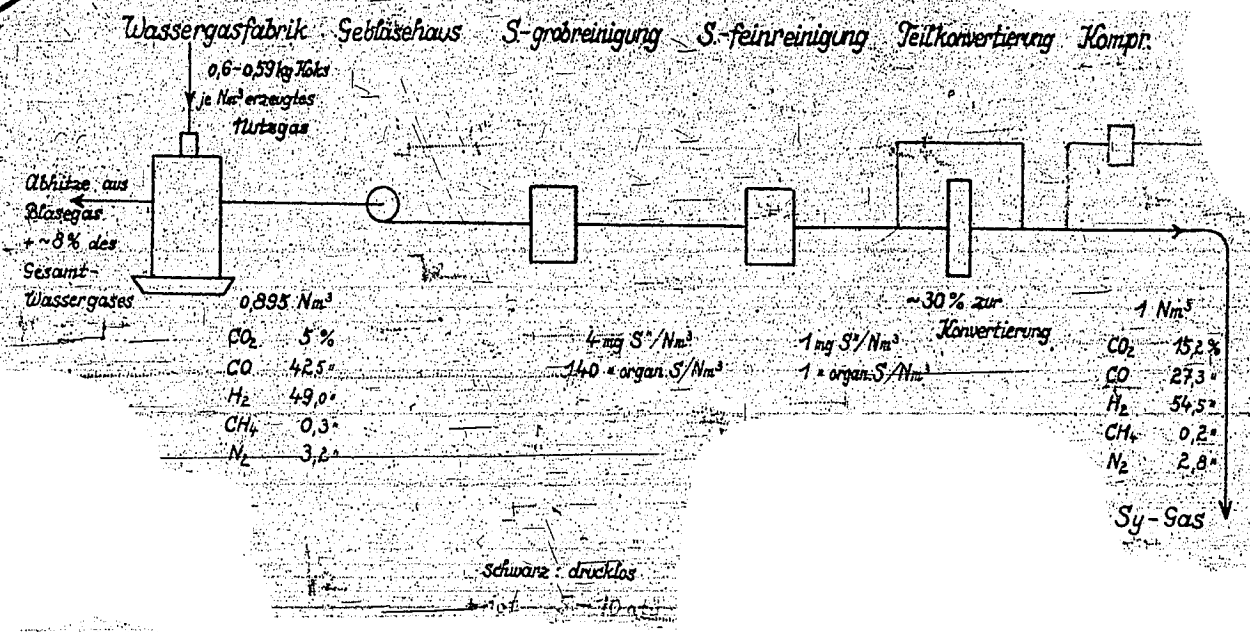
OZ nach Mischung 60 - 62



**Streng vertraulich!**

# Schema der Benzinfabrik Kloten.

24405

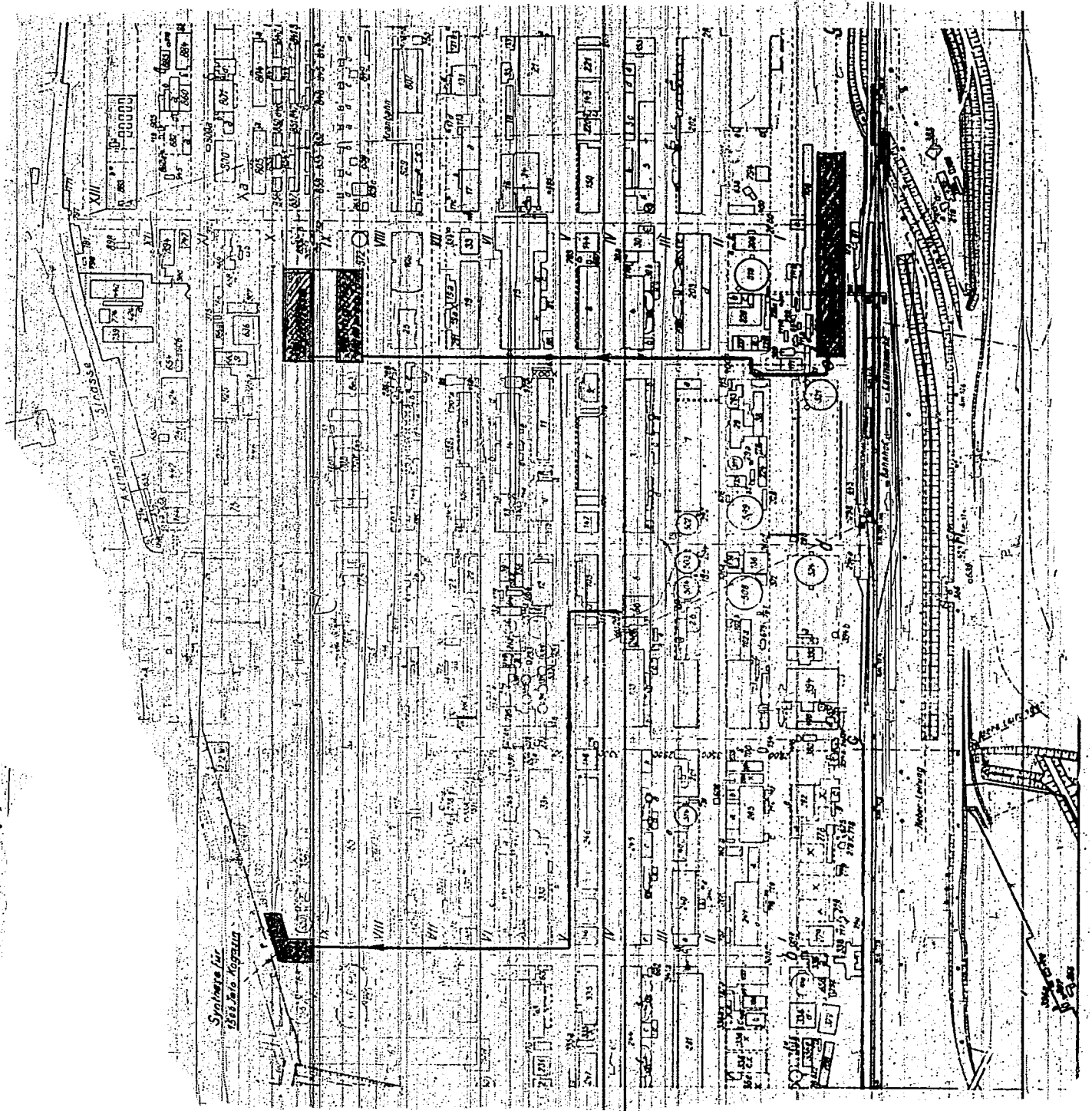


**Gesamtanlagen - capacitat:**

~35.000 Nm <sup>3</sup> Synthesegas drucklos	= 3,5 t/h flüssig	= 30.000 Tolu Primärprodukt	+ 13.100 Nm <sup>3</sup> Restgas/h
~44.200 " " "	5-10 atü	= 45.000 " "	+ 13.500 " "
~80.000 " " "	Sa	8,7 " "	= 75.000 " "
			= 26.600 " "

**Ammoniakwerk Merseburg**

1:500



# Vergleich Ruhrchemie - Kellogg-Projektierung.

Ruhrchemie Mst. Heith

Kellogg

g Gasbeute pro Nm <sup>3</sup> CO + 2H <sub>2</sub>	120 - 140	90
toto Primärprodukt pro t Co (ein Ofen)	27 - 33	67
CO + 2H <sub>2</sub> - Belastung pro 10 m <sup>3</sup> Ofen/h	725 - 850	4000

t Gesamtproduktion pro t Co 345 - (500) - 600