

# Versammlungsberichte

## Gewinnung von Synthesegas

Vortragssitzung auf der 112. Hauptversammlung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in New York

Innerhalb der Abteilung Gas- und Oelchemie wurde eine Reihe von Vorträgen über die Gewinnung von Synthesegas abgehalten, über die im folgenden berichtet wird<sup>1)</sup>.

A. R. POWELL, Pittsburgh, Pa.: *Derzeitiger Stand der Entwicklung der Synthesegaserzeugung*<sup>2)</sup>.

Der Ueberblick schließt sich eng an die Erfordernisse des Bergius-I.G.-Prozesses und des Fischer-Tropsch-Verfahrens an. Deutschland hat während des letzten Weltkrieges bis zu 29% seines Kraftstoffbedarfs synthetisch gedeckt. Wenn man bedenkt, daß die deutsche Gesamterzeugung maximal kaum 2% der amerikanischen Produktion erreicht hat, so sieht man, daß Amerika unter ähnlichen Verhältnissen etwa 50 mal so viel synthetischen Kraftstoff herstellen müßte wie Deutschland.

Das Problem der Synthese steht und fällt mit der wirtschaftlichen Gewinnung von Synthesegas, das in Amerika zwar in großtechnischem Maße für die Zwecke der Ammoniak- und Methanolvergasung und für andere Synthesen hergestellt wird, aber für das jetzt geplante Programm wesentlich verbilligt werden muß. Größere Wirtschaftlichkeit gewährleistet:

- a) die Verwendung des in Amerika reichlich vorhandenen Erdgases;
- b) die Nutzbarmachung minderwertiger Kohle in unmittelbarer Nähe der Fundorte und vielleicht sogar die Untergrundvergasung der Flöze;
- c) die Vergrößerung der Fabrikationseinheiten;
- d) die weitere Vervollkommenung der Verfahren als Ergebnis intensiver Forschung und technischer Weiterentwicklung.

L. L. NEWMANN, Washington: *Erzeugung von Wasserstoff und Synthesegas unter Verwendung technischen Sauerstoffs*<sup>3)</sup>.

Die Kosten des Wasserstoffs für Hydrierzwecke machen im allgemeinen 30 bis 50% des Erzeugnisses aus und die Herstellung des Synthesegases ist der teuerste Posten bei der Gewinnung flüssiger Kraftstoffe nach Fischer-Tropsch.

Viele Methoden kommen für die Erzeugung von Wasserstoff in Betracht:

- a) Elektrolytische Zersetzung des Wassers, Zerlegung des Wassers mit Eisen bei hohen Temperaturen, Umsetzung von Wasser oder von Säuren mit Metallen.
- b) Fraktionierte Destillation wasserstoffhaltiger Gase, z. B. Koksofengas, bei tiefen Temperaturen.
- c) Reformieren von Naturgas oder allgemein von Kohlenwasserstoffgasen.
- d) Katalytische Konvertierung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Die unter a) genannten Methoden dürften allenfalls unter bes. günstigen Verhältnissen eine lokale Bedeutung haben, da sie zu teuer sind.

Ob das unter b) aufgeführte Verfahren für Amerika in Betracht kommen könnte, ist fraglich.

Die pyrolytische Spaltung nach c) verdient bes. Beachtung angesichts der großen Mengen von Kohlenwasserstoffgasen, die einerseits im Naturgas, andererseits durch die Synthese selbst zur Verfügung gestellt werden. Aber im allgemeinen werden die Abgase der Synthese zweckmäßiger für die Isooctan- und Polymerbenzin-Gewinnung zu verwenden sein als für die Gewinnung von Wasserstoff. gehende Verwendung; sie ist Gegenstand der weiter unten referierten Arbeiten von Wright, Mitchell und Frazer.

Newmann erörtert eingehend die Zusammensetzung und Herstellung des Synthesegases für die Fischer-Tropsch-Synthese. Diese Mitteilungen können in Deutschland als bekannt vorausgesetzt werden, zumal Fr. Martin erst jüngst den neuesten Stand der Entwicklung dargestellt hat<sup>4)</sup>. Diagramme über die Tempe-

raturabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung des Systems  $C + H_2O + O_2$  bei 1, 10, 20 und 40 ata und über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von 8 verschiedenen Reaktionen, an denen  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  beteiligt sind, verdienen besondere Beachtung.

Die Linde-Anlage läßt sich bereits mit etwa  $\frac{1}{4}$  der in den Kontaktkammern freiwerdenden Wärme betreiben. Zur Gaserzeugung mit Sauerstoff kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

- A. Verfahren, bei denen der Brennstoffstaub in einem begrenzten Schwebebett vergast wird.
- B. Verfahren, die den Brennstoffstaub in Suspension vergasen:
  - 1) Einstufige Vergasung.
  - 2) Rezirkulationsvergasung.
- C. Verfahren, bei denen der Brennstoffstaub in einem begrenzten Reaktionsraum vergast wird:
  - 1) Normaldruckvergasung.
  - 2) Vergasung bei erhöhtem Druck.
- D. Verfahren, bei denen Stückkohle in einem begrenzten Reaktionsraum vergast wird:
  - 1) Standard-Rost-Generatoren
  - 2) Abstichgeneratoren.

Als erstes Verfahren (nach Gruppe A) wird der mit Sauerstoff und Wasserdampf betriebene Winkler-Generator beschrieben, wie er bei der Besetzung Deutschlands in Leuna, Böhlen, Zeitz, Magdeburg und Brück vorgefunden wurde. Dem Referenten ist keine andere, leicht zugängliche Darstellung bekannt, die den modernsten Entwicklungsstand so eingehend behandelt: Angaben über die vorteilhafteste Korngröße des Kohlestaubes, Maßnahmen zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Schwebebettes, Betriebskontrolle zur Verhinderung gefährlicher Explosionen, Anfahren des Generators, Bedeutung und richtige Einstellung der Sekundärzuführung von Dampf und Sauerstoff, Gas- und Staubreinigung, Verschleiß der Abhitzekegel durch mitgeschleppten Staub, moderne Formen des Rostes und seine leichte Auswechselbarkeit, Betriebssicherheit, Gasausbeute und -zusammensetzung, Bedarf an Arbeitskräften und Wartung. Die Einsatzfähigkeit des Winkler-Generators in Amerika wird für die den mitteldeutschen Braunkohlen ähnlichen Vorkommen von Nord- und Süd-Dakota, Wyoming und Texas günstig, im übrigen aber vorsichtig beurteilt, bes. bei backenden, bituminösen Kohlen.

Als Verfahren der Gruppe B<sub>1</sub> beschreibt Newmann die Kohlestaub-Vergasung nach Koppers, Bild 1. Sie wurde ursprünglich in Schwarzhede erstellt und dann auf einer Zeche der Rheinpreußen weiterentwickelt. Es ergeben sich Unterschiede in der Gaszusammensetzung,

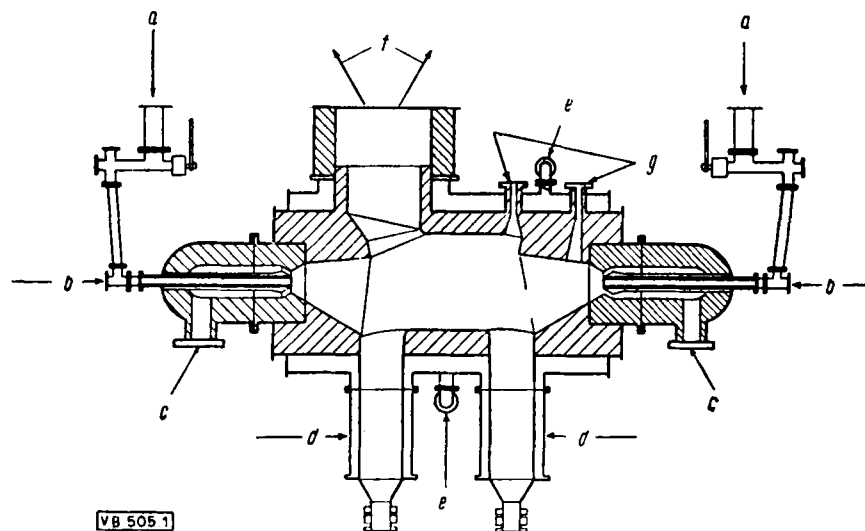


Bild 1: Kohlestaubvergaser nach Koppers

- |                             |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| a Staub vom Vorratsbehälter | c Mantelkühlung |
| b Sauerstoffeintritt        | d Gasaustritt   |
| c Dampfeintritt             | e Schaulöcher   |
| d Aschesammler              |                 |

<sup>1)</sup> Vgl. a. A. Thau: Oel u. Kohle 38, 589, 617, 685, 721 u. 749 [1942].

<sup>2)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 558/59 [1948].

<sup>3)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 559/62 [1948].

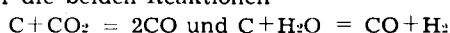
<sup>4)</sup> Erdöl u. Kohle 1, 26-29 [1948].

je nachdem ob Sauerstoff und Dampf getrennt oder vorge-mischt zugeführt werden. Offenbar ist das Staubproblem weniger ernst als beim Winkler-Generator. Die Verwendung überhitzten Dampfes ist zur Einsparung von Sauerstoff notwendig. Der Ersatz der dafür erforderlichen Regeneratoren durch andere technische Verfahren der Dampf-überhitzung wird als bes. wünschenswert bezeichnet. Die Arbeit bringt Einzelheiten über den Brennstoff-, Sauerstoff- und Dampfbedarf unter den verschiedenen Bedingungen, über Gasqualität und -ausbringung, Bedarf an Arbeitskräften und über die Wartung, sowie über die Möglichkeiten der Anwendung des Verfahrens in Amerika. Besonders hervor-gehoben wird, daß das Verfahren unabhängig von der Brennstoffqualität sei. Kohlen mit mehr als 15% Feuchtig-keitsgehalt müssen vorgetrocknet werden. Niedrig schmel-zende Aschen können gegebenenfalls flüssig abgezogen werden.

Zu derselben Gruppe B<sub>1</sub> rechnet Newmann die Wirbel-kammer nach Angaben des Fuel Research Board<sup>5)</sup>. Luft oder Sauerstoff und Dampf werden tangential in den ste-henden Generator von etwa 1 m Schachtdurchmesser ein-geblasen, an geeigneter Stelle wird Staubkohle zugeführt, und die Gase verlassen die Kammer durch eine zentral am oberen Ende angebrachte Öffnung. Das Verfahren befindet sich noch im Versuchsstadium.

Als Beispiel der Gruppe B<sub>2</sub> wird das Schmalfeldt-Verfahren der Wintershall A.-G. behandelt. Ursprüng-lich für die Vergasung grobstückiger Rohbraunkohle mit Luft und Dampf bestimmt, hat der Generator nur bei Betrieb mit Sauerstoff die auf ihn gesetzten Erwartungen erfüllt. Da das Verfahren bereits in deutschen Lehrbüchern<sup>6)</sup> bespro-chen worden ist, seien die Angaben Newmanns hier über-gangen.

Hierher gehört auch ein von der Metallgesellschaft (Lurgi) entwickeltes Verfahren zur Staubverga-sung mit Sauerstoff und Dampf, bei dem die Reaktions-wärme ebenso wie im Schmalfeldt-Prozeß durch heiße, zirkulierende Gase geliefert wird. Es wird behauptet, daß hierbei nur die beiden Reaktionen



eine Rolle spielen. Die Arbeit bringt auch hier eine kurze Beschreibung. Das Verfahren wird bisher nicht industriell angewandt.

Die in die Gruppeneinteilung C<sub>1</sub> gehörenden Staubfeue-rungen mit Luft bei Normaldruck sind lange bekannt, z. B. aus der Portlandzementfabrikation. Sie erfordern mittel-feine, nichtkokende, gasarme Kohle. Die Arbeit bringt zu-sätzlich Literaturhinweise auf Versuche mit feingemahlenem und reiskorn-großem Anthrazit.

Als Beispiel der Gruppe C<sub>2</sub> dient das Druckverga-sungsverfahren der Lurgi mit Wasserdampf und Sauerstoff, das in Hirschfelde bei Zittau seit 1936 in einer Erstanlage mit einer Tageskapazität von 16 000 m<sup>3</sup> erstellt wurde; seit 1940 bzw. 1944 waren in Böhlen 10 Generatoren mit einer Tagesleistung von rund 460 000 m<sup>3</sup> in Betrieb; in Brüx wurden seit 1942 bei den Sudetenländischen Treib-stoffwerken rund 250 000 m<sup>3</sup> Gas je Tag erzeugt. Eine Groß-anlage der Società Italiana Carburanti Sintetici in der Nähe von Florenz ist nicht mehr vor dem Kriegsende in Betrieb gegangen. Einzelheiten des bei 24,5 atü arbeitenden Verfah-rens sind zwar aus dem deutschen Schrifttum bekannt<sup>7)</sup>, doch gehen die Angaben der hier referierten Arbeit weit mehr ins Einzelne.

Das Verfahren war ursprünglich zur Stadtgasgewinnung bestimmt, eignet sich aber auch zur Synthesegaserzeugung. Nach Bild 2 handelt es sich um einen Drehrostgenerator von (ursprünglich) 1,15 m Schachtquerschnitt bei etwa 3 m Höhe, der mitsamt dem dampferzeugenden Wassermantel in ein Druckgefäß eingebaut ist. Die italienische Anlage hatte wesent-lich größere Einheiten (2,50 m Schachtquerschnitt). Druckvergasung bietet wesentliche Vorteile: a) Verringerung des prozentualen Strömungswiderstandes im ruhenden Brennstoffbett, namentlich bei Feinkohle; b) Vermeidung von Kanalbildungen im Brennstoffbett und von örtlichen Ueberhitzungen usw.; c) Herabminderung des mitgerissenen Staubes; d) Beeinflussung der Methanbildung: CH<sub>4</sub> ist im Stadtgas erwünscht, im Synthesegas unerwünscht; seine Bil-dung nimmt ungefähr proportional dem Logarithmus des Druckes zwar zu, fällt aber mit steigender Temperatur und wachsender Durchsatzgeschwindigkeit. Der exotherme Cha-rakter der CH<sub>4</sub>-Bildungsreaktion steuert z. T. den Methan-zerfall automatisch. Im übrigen läßt sich die Gaszusammensetzung und Temperaturhaltung des Generators durch Kon-trolle der Sauerstoff- und Dampfmen gen genau einstellen.

<sup>5)</sup> Brit. Pat. 338 108 (3. Nov. 1930). G. H. Lander.

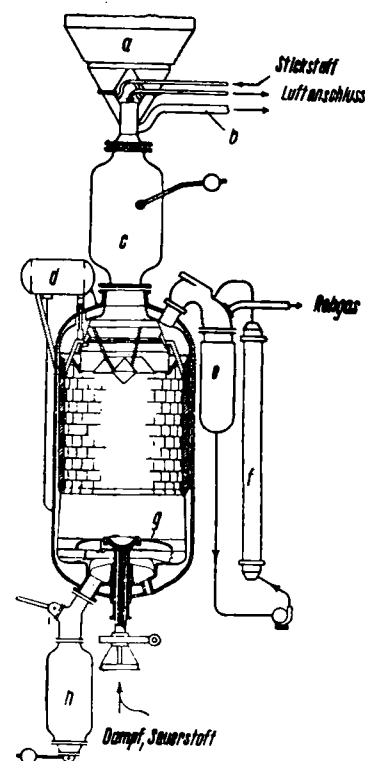
<sup>6)</sup> B. Neumann: Lehrbuch der Chemischen Technologie II, S. 935 Berlin 1939. A. Thau, Oel u. Kohle 38, 689 [1942].

<sup>7)</sup> B. Neumann: a. a. O. I, 156 (1939). A. Thau, Oel u. Kohle 38, 620 [1942].

Bild 2:  
Druckvergaser der Lurgi

- a Brennstoff-Bunker
- b Saugleitung
- c Zubringerschleuse für Kohle
- d Dampftrommel
- e Sprühwäscher
- f Wärmeaustauscher
- g Drehrost
- h Aschebehälter

V1562



Kontrollmöglichkeiten bietet die Vermessung der Mantel-temperatur, der Gasauslaß-Temperatur und des Kraft-bedarfs des Aschemotors. Der Schmelzpunkt der Asche darf nicht überschritten werden.

Getrocknete Braunkohle und Braunkohlenbriketts wer-den mit Hilfe genau beschriebener Zubringervorrichtungen unter Druck eingeschleust. In ähnlicher Weise erfolgt die Ausschleusung der Asche unterhalb des Drehrosts. Einzel-angaben darüber bringt die Arbeit, ebenso über das Anfahr-en des Generators, die Betriebsweise, Belastbarkeit, druck-seitige Gasreinigung und Reinigung nach dem Entspannen, über Kohle-, Sauerstoff- und Dampfbedarf, Gasausbringung, Gasqualität des Roh- und Reingases mit eingehenden Zah-lentabellen für den normalen Betrieb und für Versuche mit anderen Kohlequalitäten, insbesondere mit bituminöser Kohle. Die Lurgi-Druckvergasung liefert rund 310 m<sup>3</sup> Gas je Stunde und Arbeiter im Vergleich mit rund 2400 m<sup>3</sup> Gas für den Winkler-Generator. Die Einheiten sind höch-stens 1/3 so groß wie die des Winkler-Verfahrens. Der aus Wirtschaftlichkeitsgründen erwünschten Vergrößerung der Einheiten ist durch die erforderlichen Wandstärken eine Grenze gesetzt. Auch wachsen die Schwierigkeiten einer gleichmäßigen Vergasung im stationären Brennstoffbett mit der Größe der Anlagen. Andererseits ist der Sauerstoff-Bedarf bei der Druckvergasung nur rund halb so groß wie für an-dere, drucklos arbeitende Verfahren unter ähnlichen Ver-hältnissen.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens erscheint für ameri-kanische Verhältnisse bei Einsatz bitumenarmer Braunkohle unmittelbar gewährleistet. Selbst bituminöse Kohlen dürften sich vergasen lassen, gegebenenfalls nach entsprechender Vor-behandlung zur Herabminderung der Backfähigkeit. Die Her-stellung von Fischer-Tropsch-Synthesegas erfordert u. U. eine nachträgliche Krackung des Methans mit Hilfe von Wasserdampf. Benzol und Teer aus der Gaswäsche sind erwünschte Nebenprodukte. Das Verfahren verdient größte Beachtung für die Stadtgasgewinnung unter amerikanischen Verhältnissen.

Für die Gruppe D<sub>1</sub> wird zunächst betont, daß die Ver-gasung von Stückkohle oder Koks durch Luft-Dampf-Gemische in einem festbegrenzten Reaktionsraum Standardpraxis sei. Sauerstoff kann unter günstigen Verhältnissen an die Stelle von Luft treten. Newmann hat eigene Versuche über die Sauerstoff-Vergasung in einem einfachen Wassergasgenerator (ohne Rührvorrichtungen) durchgeführt. Rein bituminöse Kohlen neigen zum Backen, zur Kanalbildung und zu Verkrustungen im Oberteil des Generators als Folge nachträg-licher Verkrackung des gebildeten Teers. Sie erfordern eine besonders sorgfältige Gaswäsche. Trotzdem dürften sich die bestehenden Schwierigkeiten durch geeignete mechanische Einrichtungen beseitigen lassen.

Als Typen der Gruppe D<sub>2</sub> werden zwei Abstichgenerato-ren beschrieben, der nach Thyssen-Galocsy und der Leuna-Generator.

Der Thyssen-Galocsy-Generator ähnelt einem mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Hochofen, ist etwa 10,5 m hoch und hat einen Schachtdurchmesser von rd. 3 m. Unten

im Gestell befindet sich das Eisen-Stichloch. 5 Windformen kurz oberhalb des Schlackenstichloches führen das Gemisch von Dampf und Sauerstoff zu, dem eine gewisse Menge Gas zugesetzt wird. In der „Rast“ des Generators sind zur sekundären Einführung von Sauerstoff weitere Windformen in zwei Etagen übereinander angeordnet. Die Unterteilung der Sauerstoffzufuhr mildert den Verbrennungsvorgang. Im Schacht des Generators hängt verstellbar ein teleskopartiger Eisenzylinder, um eine bessere Arbeitsweise zu erzielen.

Nach mehrjährigen Versuchen auf den Thyssenschen Gas- und Wasserwerken in Duisburg-Hamborn wurde 1943 ein Generator mit einer Leistung von 40 t täglich bei den Krupp-Treibstoffwerken in Wanne-Eickel in Betrieb gesetzt. Obwohl der Generator für jede beliebige Kohlequalität, jede Stückgröße und für leicht- und schwerschmelzende Aschen geeignet sein soll, wurde er bisher nur mit gutem Stückkoks und Abfallkoks (mit bis zu 50% Asche) ausprobiert. Einzeldaten gibt das Original im Text und in Tabellen. Wegen des niedrigen Verhältnisses von  $H_2 : CO = 0,33$  bis  $0,38$  ist CO-Konvertierung für alle Synthesezwecke erforderlich. Der Generator dürfte sich besonders zur Aufarbeitung der Haldenkohle des Pennsylvanischen Anthrazit-Reviere eignen. Seine Brauchbarkeit für Fein- und Backkohle ist zweifelhaft.

Der Leuna-Abstich-Generator ist eine Weiterbildung des Würth-Gaserzeugers<sup>9)</sup>. Er unterscheidet sich von dem vorgenannten Generator in zweifacher Weise: a) es wird kein brennbares Gas mit dem  $O_2$ -Dampf-Gemisch zugeführt; b) es fehlen die Windformen für die Sekundärzuführung von Sauerstoff. Neuere Ausführungsformen werden aus Sicherheitsgründen nicht mehr auf ihrer ganzen Mantelfläche mit Steinen isoliert. Wie beim Thyssen-Generator sind Kalksteinzuschläge üblich, um eine leichtflüssige Schlacke zu erzielen. Von den 6 Generatoren in Leuna waren 4 ständig in Betrieb. Der Generator hat eine größere Gasausbringung als der Thyssen-Generator. Stückgröße und Qualität des Brennstoffs gleichen den Erfordernissen des Thyssen-Galocsy-Generators.

Zusammenfassend stellt Newmann u. a. folgendes fest: Die kontinuierliche Sauerstoff-Vergasung unter Vermeidung der fortwährenden Umstellung zwischen Heißblasen und Gasen ist aus vielerlei Gründen für die Synthesegas-Herstellung einer intermittierenden Wassergaserzeugung (trotz des hohen Entwicklungsstandes der letzteren) vorzuziehen. Minderwertige Brennstoffe lassen sich ebenso verarbeiten wie die für intermittierendes Arbeiten erforderlichen hochwertigen Kohlen bzw. Koks. Qualität und Gleichmäßigkeit des Gases sind besser gewährleistet.

Die Verwendungsmöglichkeit des einen oder des andern Verfahrens ist einerseits von den Eigenschaften der naturgegebenen Kohlen, andererseits von den Erfordernissen der jeweils beabsichtigten Synthese abhängig. Newmann gibt im allgemeinen den Verfahren der Gruppe B für Amerika einen gewissen Vorzug. Er sieht von Wirtschaftlichkeitsberechnungen ab, weil die deutschen Kalkulationen kaum auf amerikanische Verhältnisse übertragen werden können. — Das ausführliche Literaturverzeichnis wird auch für deutsche Brennstoff-Fachleute von Interesse sein.

H. S. SEELIG und R. F. MARSCHNER, Whiting, Ind.: *Synthesegas aus Methanol*<sup>10)</sup>.

Die Anlage dient zur Gewinnung von rd. 85 m<sup>3</sup>/h Synthesegas im Verhältnis  $H_2 : CO = 2 : 1$  aus Methanol für halotechnische Zwecke, um auf billige und einfache Weise den großen Bedarf an Gasflaschen zu umgehen. Methanol wird über einen Vorwärmer, einen Verdampfer und einen Vorerhitzer oben in die elektrisch beheizte Reaktionskammer aus Spezialstahl eingeführt. Hier erfolgt die Zerlegung in  $2H_2 + CO$  bei 260 bis 320° über einem Cu-Ni-Katalysator, der auf Trägermasse („Filtros“) aufgebracht ist. Unzersetztes Methanol wird im nachgeschalteten Kondensator und Wäscher abgefangen, ebenso wie Spuren von  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffen. Die Regeneration des Katalysators erfolgt jeweils nach etwa 200 Betriebsstunden mit Luft bei Temperaturen von nicht über 650°.

JOHN F. FOSTER, Columbus, Ohio: *Versuche zur kontinuierlichen Gewinnung von Wassergas aus Staubkohle und Wasserdampf*<sup>11)</sup>.

Bei den Versuchen wird die erforderliche Reaktionswärme indirekt durch die Wände des senkrecht stehenden Spezialstahlrofens zugeführt. Der übliche Wassergasprozeß leidet an zwei Uebeln: a) er erfordert eine bestimmte Stückgröße des Brennstoffs, gestattet also nicht die Vergasung von Feinkohle geringer Qualität; b) er muß intermittierend durchgeführt werden. Die modernen Spezialstähle, die so-

wohl thermisch wie chemisch sehr widerstandsfähig sind, lassen die indirekte Beheizung der Ofeneinheit, die bei Verwendung keramischer Massen wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit Nachteile hat, erneut als technisch möglich erscheinen.

Bei den Versuchen wurden 5 verschiedene, vorgetrocknete Kohlearten in einem Strom überhitzten Wasserdampfs suspendiert und bei Temperaturen über 1100° in einem 2,74 m langen und 21 bzw. 12,7 cm weiten Chrom-Nickel-Stahlrohr vergast. Die Ergebnisse lassen sich unter bestimmten vereinfachenden Annahmen durch eine Gleichung beschreiben, die zeigt, daß die Wassergaserzeugung eine Funktion der Reaktionsfähigkeit der Kohle, der Belastung (mit Kohle sowohl wie mit Dampf), der Temperatur und der Rohrabmessungen ist. Eine Übertragung des beschriebenen Vergasungsprinzips ins Großtechnische wird als unwirtschaftlich bezeichnet.

C. C. WRIGHT und K. M. BARCLAY, State College, Pa. und R. F. MITCHELL, Trail, B. C.: *Erzeugung von Wasserstoff und von Synthesegas im Drehrostgenerator*<sup>12)</sup>.

Die Verfasser haben die Gaserzeugung aus reis- und gerstengroßem Anthrazit bzw. grobstückigem Koks unter Verwendung von Sauerstoff in einem technischen Drehrostgenerator üblicher Bauart untersucht. Eine nachgeschaltete Konvertierungsanlage erlaubte die völlige oder teilweise Umwandlung des CO in  $H_2$ .

Die Arbeitsweise des Generators unterscheidet sich nur wenig von der mit Luft-Dampf-Gemischen, doch geht die Vergasung wesentlich schneller und in einer viel engeren Verbrennungszone vor sich; sie erfordert bedeutend mehr Dampf.

Beachtlich sind folgende Ergebnisse:

1) Die Vergasungsraten liegen bei Sauerstoffvergasung um 50 bis 150% höher als bei allen bekannten, mit Luft betriebenen Gasgeneratoren.

2) Es ist nach Ansicht der Autoren irreführend, die stündliche Gasausbringung auf den Generator-Querschnitt (bzw. die Rostfläche) zu beziehen. Wenn sich bei dieser Berechnungsweise sehr viel kleinere Vergasungsgeschwindigkeiten (410 m<sup>3</sup> Gas je m<sup>2</sup> Schachtquerschnitt und Stunde, bzw. 510 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) im Vergleich mit der Schwebbett-Vergasung (Winkler-Generatoren in Böhlen und Zeitz mit 1110 bzw. 2630 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) ergeben, so liefert die Bezugnahme auf das Generator-Volumen 2- bis 4mal so große Vergasungsraten in der Zeiteinheit wie für den Winkler-Generator. Die hier vorgeschlagene Berechnungsweise ist, so heißt es, viel eher geeignet, eine Grundlage für die Größe der Vergasungseinheiten und damit für Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu ergeben als die Bezugnahme auf den Schachtquerschnitt.

3) Das erhaltene Gas eignet sich praktisch unmittelbar für die Isosynthese (Isoalkohole usw.). Für die Kohlenwasserstoff-Synthese (nach Fischer-Tropsch) und für die Wasserstoff-Gewinnung (Ammoniak und Methanol) ist eine entsprechende Konvertierung notwendig.

4) Die Druckwäsche des konvertierten Gases entfernt mit der Kohlensäure beträchtliche Mengen an  $CO + H_2$ . Die Verluste lassen sich durch eine zweistufige Druckentlastung und teilweise Rezirkulation der Gase vermeiden. Für die Isosynthese dürfte sich die Verwendung des (an sich kostspieligeren) Triäthanolamins als Waschflüssigkeit empfehlen.

C. W. MONTGOMERY, E. B. WEINBERGER und D. S. HOFFMAN, Pittsburgh, Pa.: *Thermodynamik der Synthesegasreaktionen*<sup>13)</sup>.

Verff. untersuchen das System Methan-Wasserstoff-Kohlenoxyd-Kohlendioxyd-Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen (1000—1500° C), Drucken (1—50 ata) und für verschiedene Mischungsverhältnisse des Sauerstoffs und Methans (0,45—0,80) im Ausgangsgas bei maximalen Ausbeuten an Synthesegas. Die Rechnungen werden zunächst für ein Ausgangsgas  $CH_4 + nO_2$  durchgeführt, in welchem  $O_2 : CH_4$  also im Verhältnis n und C:H im Verhältnis 1:4 stehen; sie werden anschließend auf ein Gemisch  $CH_4 + nO_2$  mit beliebigem Verhältnis von C:H ausgedehnt.

Für jede Temperatur und jedes Verhältnis von  $O_2 : CH_4$  existiert bei jedem Druck ein kritischer Wert der Kohlenstoff-Abscheidung („carbon boundary surface“), der diagrammatisch wiedergegeben wird. Im praktischen Betrieb läßt sich die Kohlenstoff-Abscheidung des Synthesegases außer durch Einfrieren des Hochtemperatur-Gleichgewichts auch durch Druckentlastung des Gases und durch Einblasen von Dampf und/oder  $CO_2$  vermeiden.

<sup>9)</sup> B. Neumann: a. a. O. I, 111 [1939].

<sup>10)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 583/86 [1948].

<sup>11)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 586/92 [1948].

<sup>12)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 592/600 [1948].

<sup>13)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 601/07 [1948].

Die Verallgemeinerung für  $\text{CH}_4$  gestattet eine Anwendung der aufgeführten Gleichungen auf jedes beliebige Ausgangsgemisch, sofern dieses C,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  enthält<sup>13)</sup>.

A. E. SANDS, H. W. WAINWRIGHT und L. D. SCHMIDT, Morgantown, W.Va.: *Unterschiede in der Synthesegas-Zusammensetzung bei Vergasung von Koks bzw. Feinkohle*<sup>14)</sup>.

Die technischen Verfahren der Gasreinigung werden, unter bes. Beachtung der in Deutschland gebräuchlichen Methoden, eingehend besprochen. Anschließend wird über die Methoden zur gasanalytischen Bestimmung der in äußerst geringen Mengen nachzuweisenden Verunreinigungen des Gases berichtet. Gegenstand besonderer Behandlung sind: Teer, Staub, Harzbildner, Stickoxyd, Eisencarbonyl, Schwefelwasserstoff und organischer Schwefel, Blausäure, Ammoniak und Naphthalin.

R. E. REITMEIER, K. ATWOOD, H. A. BENNETT jr. und H. M. BAUGH, Louisville, Ky.: *Synthesegas-Gewinnung*<sup>15)</sup>.

Hierbei lassen sich die Versuchsbedingungen stets so festlegen, daß die Gewinnung von Synthesegas aus niedrigen Kohlenwasserstoffen ( $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) durch Einwirkung von Dampf und Kohlensäure ohne C-Abscheidung möglich wird. Die Verwendung des bei gegebener Temperatur geringstmöglichen Zusatzes an Dampf und  $\text{CO}_2$  bedeutet eine Einsparung an Material und Einsatzgas, an Kosten für die Entfernung der überschüssigen Kohlensäure und an Energie. Die Gleichgewichtsbedingungen bei Normaldruck und Temperaturen bis etwa  $1000^\circ\text{C}$  werden für das Verhältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}$  gleich 3, 2, 1 und 0,5 berechnet und durch Versuche im Laboratorium sowie in einer halbertechnischen Anlage bestätigt. Die Arbeit stellt eine wertvolle Ergänzung zu der vorstehend referierten Untersuchung von Montgomery, Weinberger und Hoffman dar.

<sup>13)</sup> Vgl. die nachfolgend referierte Arbeit von Reitmeier, Atwood, Bennett und Baugh.

<sup>14)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 607/20 [1948].

<sup>15)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 620/26 [1948].

V. F. PARRY, E. O. WAGNER, A. W. KOTH und J. B. GOODMAN, Golden, Colo.: *Vergasung nicht-bituminöser (teerarmer) Kohlen und von Braunkohle in außenbeheizten Retorten*<sup>16)</sup>.

Die ausführlich behandelten, verfahrenstechnischen Grundlagen der Vergasung und des Wärmedurchganges bei mittelbarer Beheizung führen zu folgenden Schlüssen:

- a) Dünne Reaktionszonen sind für die Erzielung großer Durchsätze und hoher Wirkungsgrade absolut notwendig, wenn das Ofenmaterial thermisch nicht überbeansprucht werden soll.
- b) Wenn es auch möglich ist, Synthesegas mit einem Verhältniswert von  $\text{H}_2:\text{CO}$  zwischen 1,9 und 10 herzustellen, so sind doch nur Gemische mit einem Wert unter 3 wirklich wirtschaftlich zu gewinnen.

Die Ergebnisse einer kleinen Versuchsanlage des Bureau of Mines in Golden (Colorado) mit einer Tageserzeugung von rund  $210\text{ m}^3$  Gas und die einer etwa 5mal größeren, halbertechnischen Anlage in Grand Forks (N.-Dakota) werden beschrieben und in Vergleich gesetzt zu dem Bubiag-Didier-Verfahren und dem sogenannten Freiburger Verfahren von Schmidt und Groh<sup>17)</sup>. Bei rund  $1000^\circ\text{C}$  können stündlich bis zu  $21\text{ m}^3$  Gas je  $\text{m}^2$  Schachtfläche bei einem Wärmeübergang von etwa  $17600\text{ kcal/m}^2$  erzeugt werden. Innenbeheizte Gaserzeuger produzieren zwischen  $300$  und  $2600\text{ m}^3$  Gas je  $\text{m}^2$  Schachtfläche im Vergleich mit  $300$  bis  $700\text{ m}^3$  für außenbeheizte Erzeuger. Die Kosten des Stahls belaufen sich für die empfohlene Wärmeübertragung durch Cr-Ni-Stahlretorten hierdurch bei etwa  $6,4\text{ mm}$  starken Wänden und bei einer durchschnittl. Lebensdauer von  $10000$  Betriebsstunden auf etwa  $35\text{ Cents}$  je  $1000\text{ m}^3$  Synthesegas. Für die Erzeugung derselben Gasmenge betragen die Kosten bei direkter Vergasung mit Sauerstoff etwa  $1,06$  bis  $1,77\text{ \$}$  allein für den Sauerstoff. [VB 505] Gg. Sch.

<sup>16)</sup> Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 627/41 [1948].

<sup>17)</sup> A. Thau: Oel u. Kohle 38, 721/27 [1942]. — B. Neumann: a. a. O. I, S. 126 [1939].

## Umschau

**Fortschritte der Fermentationstechnik in den USA.** Die Herstellung organischer Substanzen mit Hilfe von Fermenten ist in den letzten Jahren, besonders aber während des Krieges, zu neuer Bedeutung gekommen. Eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung, die von mehreren amerikanischen Konzernen gemeinsam veröffentlicht wurde<sup>1)</sup>, betont die Schwierigkeiten, die bei der Herstellung geeigneter Apparaturen technischen Ausmaßes für fermentative Prozesse bestehen. Während auf der einen Seite gerade die Prozeßlenkung bei Anwesenheit lebendiger „Katalysatoren“ besonders gut beobachtet werden muß (pH-Wert, Temperatur, Zusammensetzung der Reaktionsteilnehmer im Hinblick auf die optimalen Bedingungen der Fermente u. ä.), wozu eine Reihe von Meßinstrumenten an den Einrichtungen unvermeidlich sind, sollen auf der anderen Seite die Maschinen so einfach wie möglich gehalten werden. Die Oberflächen der Reaktionsgefäße müssen vollständig glatt sein, weil sich in Spalten und Rissen die Mikroorganismen festsetzen. Rohrsysteme müssen mit einem Minimum an Ventilen u. ä. hergestellt sein, da sie sonst sogar mit hohem Druckdampf nur schwer zu sterilisieren sind. Aus denselben Gründen müssen auch Flanschen und Dichtungsmanschetten vermieden werden; sie sind oft die Ursache für unerwünschte Änderungen der Reaktionen.

Die Benutzung von Lebewesen zu organischen Reaktionen in der Industrie hängt von drei Gesichtspunkten ab: einmal müssen geeignete Mikroorganismen unter nicht allzu extremen Bedingungen gedeihen und in großen Mengen gezüchtet werden können, weiter müssen physiologische Einheitlichkeit bewahrt und in hohem Maß Fermente erzeugt werden und schließlich dürfen die Prozesse selber nicht kompliziert zu überwachen und mit großem Energieaufwand verbunden sein. An der Forderung nach einfacher Prozeßführung scheitern die meisten fermentativen Prozesse, so daß heute in den USA nur verhältnismäßig wenig organische Synthesen fermentativ geleitet werden, obwohl durch die Antibiotica gerade dieses Gebiet einen großen Aufschwung erlebte. Drei Typen von Mikroorganismen werden benutzt: Hefen, einzellige Lebewesen, vor allem zur Herstellung von Aethanol Bakterien, ebenfalls Einzeller mit der Unterteilung in aerobische (die zum Gedeihen Luft brauchen) und anaerobische (unter Luftabschluß), die bei der Gewinnung von Butanol, Aceton, Butylenglykol, Essigsäure und Milchsäure zum Ansatz kommen, und schließlich Pilze (mehrzellige Lebewesen), die man zur Produktion von Zitronensäure, Gluconsäure, zur Herstellung von Enzympräparaten und schließlich in großem Maße zur Gewinnung der

modernen Antibiotica Penicillin und Streptomycin verwendet. In den USA teilt man fermentative Prozesse in vier Abteilungen ein:

- 1.) Herstellung reiner Kulturen,
- 2.) Auffinden und Produktion geeigneter Nährböden,
- 3.) kontrollierte Fermentation,
- 4.) Abtrennen und Wiedergewinnen von Haupt- und Nebenprodukten aus dem Reaktionsgut.

An der Spitze aller fermentativen Prozesse in den Vereinigten Staaten steht noch immer die Gewinnung von Aethanol. Zweifellos kann diese Stellung nur gehalten werden, wenn die landwirtschaftlichen Erzeugnisse Korn und Melasse im Preise sinken, weil dem fermentativen Alkohol in den anderen Verfahren nach Fischer-Tropsch und aus Sulfidlaugen scharfe Konkurrenz droht. In der Butanol- und Aceton-Fermentation sind große Fortschritte erzielt worden, seit es möglich ist, verschiedene Arten von Clostridium acetobutylicum industriell anzusetzen; die Ausbeuten liegen heute für Butanol zwischen  $55$  und  $74\%$ , die Aceton-Ausbeuten bei  $40\%$ . Während des Krieges ist ein erfolgreicher Fermentationsprozeß für 2,3-Butylenglykol eingeführt worden. Diese Verbindung besitzt großes Interesse, weil sie zur Gewinnung von Butadien (synth. Gummi) dienen kann. Bei dem Verfahren wird zunächst Kornmehlmaische gekocht und zu Zucker hydrolysiert. Nach Sterilisierung folgt die Fermentation mit reinen Bakterienkulturen. Nachdem sich das Reaktionsgut abgesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert, in Verdampfern konzentriert und das Butylenglykol durch Butanol extrahiert; die Trennung erfolgt durch Destillation, der sofort die Umwandlung in Butadien folgt. Bei den organischen Säuren verdient die Produktion der Zitronensäure Beachtung, die mit aerobischen Hefen in sehr schmalen Trögen durchgeführt wird. Fermentationsprozesse für Gluconsäure finden in horizontalen zylindrischen Aluminium-Trommeln statt. Hierbei werden Drücke von etwa  $2\text{ kg/cm}^2$  angewendet; Rotationsgeschwindigkeit, Luftdruck, Luftströmung, Temperatur und pH-Wert werden als „kritische Faktoren“ genannt. [U 216] W.

**Elektrolytische Herstellung von Fluor.** W. C. Schump, R. C. Young u. K. J. Radimer<sup>2)</sup> haben die günstigsten Bedingungen zur technischen Herstellung von elementarem Fluor aus einer Schmelze von Kaliumbifluorid und das geeignete Material für die Apparatur ermittelt. Für die Zelle von  $300\text{ kg}$  Inhalt bewährte sich Stahl gegenüber Kupfer und Stahl mit Kupferauskleidung. Die Anode bestand aus einem nichtgraphitisierten Kohlenstoffstab mit einem Kupferstab zur Haltung und Stromzuführung. Zur Isolation diente Portlandzement oder eine Mischung von Polytetra-

<sup>1)</sup> Chem. Engng. 54, 12, 141/48 [1947].

<sup>2)</sup> Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 244/48 [1947].