

2. Referat: Dr. Mohry, Krupp Treibstoffwerk G.m.b.H.

Einfluss hoher Schwefelwerte auf die Synthese.

Infolge Fehlens von Wärmeaustauschern in der Feinreinigung gelang es bei uns nicht, die Schwefelwerte im Montasdurchschnitt auf unter  $0,65 \text{ g/100 Nm}^3$  im Sy-Gas zu halten. Hierzu kamen in den einzelnen Monaten noch besondere Störungen infolge von Schwefelgehalten bis zu  $1,5 \text{ g}$ , die auf Lieferschwierigkeiten und Betriebszwischenfällen beruhten. Insbesondere traten in den Monaten Januar, Februar und März 1941 Schwefelwerte von über  $1 \text{ g/100 Nm}^3$  auf. Die erste Auswirkung des Schwefeldurchbruchs im Januar zeigte sich in einem starken Abfall der Gasaufbereitung und der fl. P.P., die wir durch Erhöhung der Temperaturlage um  $2^\circ$  in der 1. Stufe auszugleichen versuchten. Hierdurch erreichten wir nach einiger Zeit zwar die frühere Kontraktion, erzielten sogar einen höheren CO-Umsatz, die Ausbeute an fl. P.P. blieb jedoch nach wie vor niedrig. Besonders deutlich zeigten sich die Folgen des Schwefeldurchbruchs im April und Mai 1941 bei den Öfen, die ein Gasalter von  $1,8 \text{ Mill. Nm}^3$  erreicht hatten (Endalter  $2,4 \text{ Mill. Nm}^3$ ). Hier gelang es nach der 3. Extraktion, die bei  $1,7 \text{ Mill. Nm}^3$  durchgeführt wird, nicht mehr, einen nennenswerten Regenerierungseffekt festzustellen. Die höhere Temperatur zusammen mit dem erhöhten CO-Umsatz führte lediglich zu einer höheren Methanbildung.

Wir zogen aus diesen Tatsachen den Schluss, dass die grossen Schwefelmengen der Monate Januar bis März sich gerade bei einem Kontaktalter von  $1,8 \text{ Mill. Nm}^3$  bemerkbar machen.

Da wir für die Monate Juli und August während des Einbaus der Wärmeaustauscher wieder mit hohen Schwefelwerten zu rechnen hatten, wurde nach einem Schema gesucht, das den Einfluss des Schwefels auf das Arbeiten der Gesamtsynthese unter Berücksichtigung des Alteraufbaus usw. zu bestimmen gestattet. Wir gingen dabei so vor, dass wir den gesamten in einen Kontakt eingetragenen Schwefel - organischen + anorganischen -

mengenmässig errechneten und als Schwefelbelastung bezeichneten. Dabei legten wir zugrunde, dass ein Schwefelgehalt im Sy-Gas von 0,4 g/100 Nm<sup>3</sup> für unsere augenblicklichen Betriebsverhältnisse bei einem Kontaktalter von 2,4 Mill. Nm<sup>3</sup> Sy-Gas/Ofen als normal anzusehen ist. Den mengenmässig über diesen Betrag hinausgehenden Schwefel bezeichnen wir als Überschwefel bzw. Schwefel-Überbelastung des Kontaktes. Diese wird folgendermassen berechnet:

$$\frac{\text{Nm}^3 \text{ Sy-Gas/Monat} \times (\text{g S/100 Nm}^3/\text{Monat} - 0,4)}{\text{Betriebsofenzahl} \times 100 \times 1000} =$$

= kg S-Überbelastung/Kontakt und Monat.

Die 0,4 g Grundschwefel ergeben für ein Kontaktalter von 2,4 Mill. Nm<sup>3</sup> Sy-Gas eine Schwefelbelastung von 9,6 kg/Kontakt bez. eine mittlere Schwefelbelastung von 4,8 kg/0,5 Kontakt. Für die Auswertung ist jedoch nur der Überschwefel in Betracht gezogen worden, weil sonst durch zu lange Bänder die Übersichtlichkeit leiden würde.

Die für die einzelnen Monate ermittelten Überschwefelmengen/Kontakt sind in der Darstellung Nr. 1 als vertikale Bänder hintereinander eingezeichnet. Die Werte sind am Kopf eines jeden Bandes eingetragen. Der Zeitpunkt der Kontaktfahrt wird an der entsprechenden Stelle in das entsprechende Monatsband eingetragen, desgl. der Zeitpunkt der Beendigung seiner Reise. Daraus ergibt sich ein horizontales Band, welches für jeden Zeitpunkt der Reise die bis dahin eingetragene Menge Überschwefel auszumessen gestattet. So werden sämtliche Öfen in der Reihenfolge ihrer Anfahrt fortlaufend untereinander eingezeichnet. Das sich ergebende vertikale Band ist noch einmal auf die linke Seite des Kurvenblattes Nr. 1 projiziert. Die Summe der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt (z. B. Monatsschluss) in die einzelnen, in Betrieb befindlichen Öfen eingetragenen Schwefelmengen, dividiert durch die Anzahl der Öfen, ergibt die mittlere Schwefelüberbelastung/0,5 Kontakt. Am Fuss der Darstellung Nr. 1 sind diese Werte für das Ende eines jeden Monats eingetragen. Auf diese Art kann man auch für einen zu erwartenden Schwefeldurchbruch durch die Gasreinigung die Schwefelüberbelastung der

einzelnen Kontakte im voraus genau berechnen und vorbeugende Massnahmen ergreifen. Es liegt nun nahe, die Abhängigkeit der Produktion von der Schwefelüberbelastung auf Grund der vorgetragenen Erfahrungen zu untersuchen. Dieses bietet insofern Schwierigkeiten, als man ja häufig Umstellungen vornimmt, die auf eine Beeinflussung der Produktion im günstigen Sinne hinzielen - sei es mengenmässig oder qualitativ - so dass die einheitliche Untersuchung eines einzelnen Problems auf lange Zeit stark beeinträchtigt wird. Erst nach etwa 1 - 2 Monaten ist man dann so weit, dass eine konsequente Syntheseführung auf Grund der Versuchsergebnisse wieder erfolgen kann und die Betriebsverhältnisse stabil geworden sind. Diese Zwischenzeiten kann man nicht zum Vergleich für frühere Erfahrungen heranziehen. Wenn man auch einwenden mag, dass für die nun einsetzende Zeit stabilerer Betriebsverhältnisse exakte Vergleiche mit früheren Zeiten nicht mehr unbedingt angestellt werden können, so lassen sich dennoch zumindest bestimmt Tendenzen erkennen. Demzufolge müssen auch wir bestimmte Zeiten bei der Auswertung ausser Betracht lassen. Eine kritische Betrachtung des letzten Jahres nach diesen Gesichtspunkten ergibt folgendes Bild:

1. August - November 1940:  
Ausgeglichene Schwefelwerte und Betriebsverhältnisse, in denen bei auftretenden Störungen festliegende Massnahmen ergriffen werden.
2. Dezember 1940:  
Starke Störungen in der Synthese durch Dampfangel, die es nicht gestatten, das Extraktions-Programm auch nur einigermaßen zu erfüllen.
3. Januar 1941:  
Starke Störungen durch Frost und Schwierigkeiten in der Kontaktbelieferung; wir beherrschten die Lage jedoch so weit, dass wir diese Momente überwinden konnten.
4. Februar 1941:  
Keine besonderen Störungen, die wir nicht beherrschten.
5. März/April 1941:  
Umstellung des Betriebes auf ein anderes  $H_2:CO$ -Verhältnis und Untersuchung der neuen Betriebsverhältnisse.

6. Mai/Juni 1941:

Versuche mit einer neuen Anfahrmethode; dadurch wurde eine neue Ermittlung des Temperaturfahrplanes erforderlich.

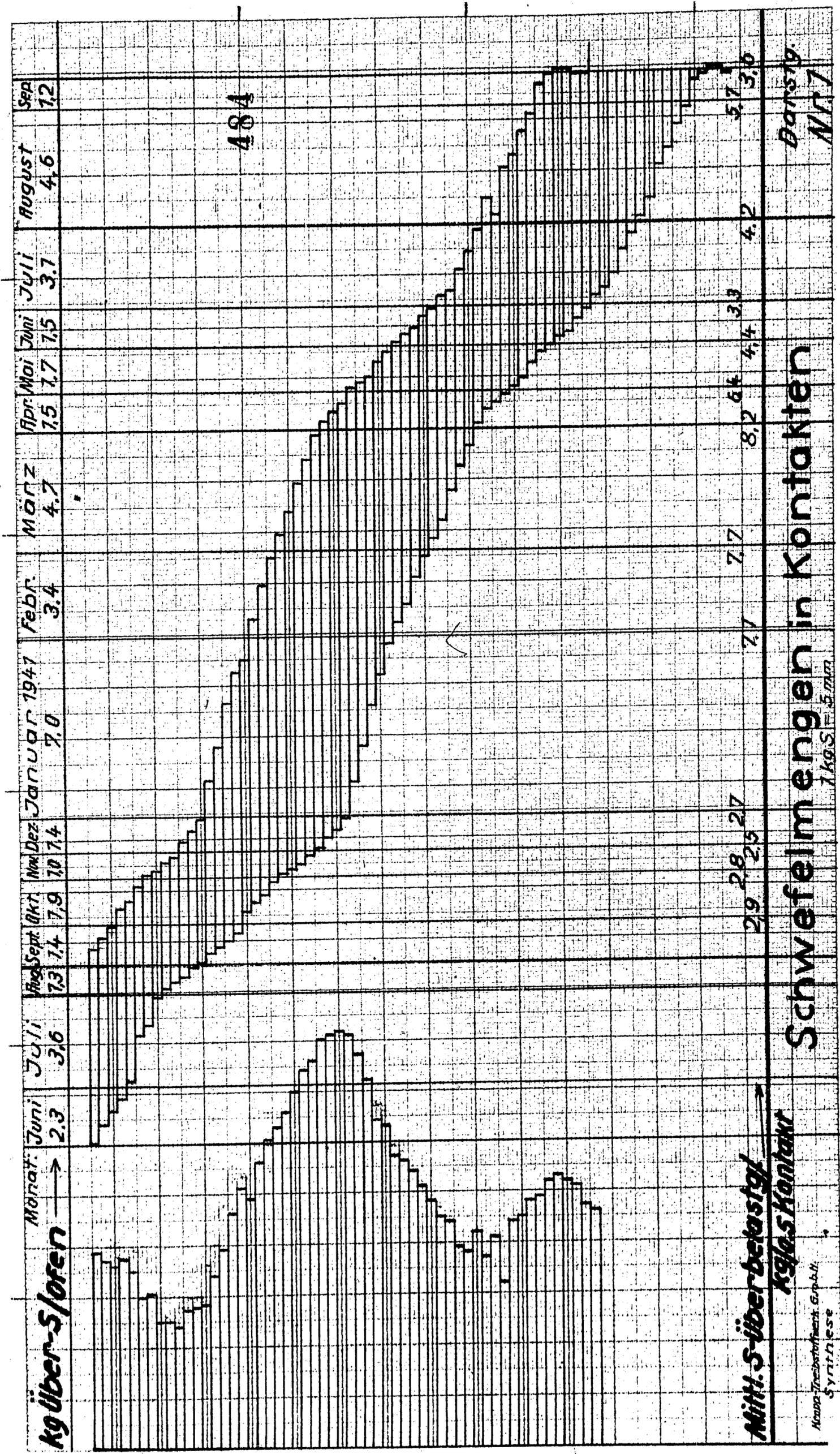
In den Monaten Juli und August 1941 sind tatsächlich die erwarteten hohen Schwefelwerte bis zu  $1,5 \text{ g}/100 \text{ Nm}^3$  aufgetreten. Wir haben nun die Schwefelbelastung durch bewusste Herabsetzung des Kontakt-Endalters mit dem Ziel auf 1,8 Mill.  $\text{Nm}^3$  hin auffangen und die Produktion halten können, wie aus den Kurvenblättern 1 und 2 ersichtlich ist. In der Darstellung Nr. 2 sind für die vergleichbaren Monate die Abhängigkeiten der spez. Ausbeuten von den Schwefelüberbelastungen eingetragen. Es sei hierbei besonders darauf hingewiesen, dass diese Methode natürlich auch für andere Kontaktüberbelastungen angewandt werden kann, wie sie z.B. durch Kondensate oder auch Wasserdampf eintreten können. Aus der Kurve ist klar zu erkennen, wie die Ausbeute bei gleichen Betriebsbedingungen und fortlaufendem Absinken der Schwefelwerte auf Null dem Grenzwert von etwa  $112 - 116 \text{ g fl. P.P.}/\text{Nm}^3 \text{ CO}+\text{H}_2$  zustrebt.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass wir uns davon überzeugt haben, dass der organische Schwefel + Schwefelwasserstoff praktisch vollständig im Kontakt zurückgehalten werden. Wir konnten lediglich organischen Schwefel in Höhe von etwa  $0,1 - 0,2 \text{ g pro } 100 \text{ Nm}^3 \text{ Endgas}$  nachweisen.

Bei der Überwachung unserer Produktion, insbesondere bei den hohen Schwefelgehalten, hat uns die Dampferzeugung in der Synthese gute Dienste geleistet. Sorgt man nämlich in der Synthese dafür, dass zu den durch Reaktion erzeugten Dampfmen gen keine zusätzlichen Mengen durch z.B. rasches Aufheizen bei niedrig eingestelltem Regler hinzukommen und vor der Hauptmesstelle kein 9 oder  $2,5 \text{ atü}$ -Dampf entnommen wird, so ergeben sich für die 1. und 2. Stufe spezifische Dampferzeugungszahlen - sie betragen z.B.  $6,45 \text{ kg}$  für die 1. Stufe und  $4,6 \text{ kg}$  für die 2. Stufe. So ist die Dampferzeugung direkt proportional dem CO-Umsatz und damit bei den praktisch geringen Änderungen in der Methan- und Kohlensäurebildung je Tonne fl. P.P. sehr gleichmässig. Sie erlaubt uns z.B., die

Produktion der 1. und 2. Stufe getrennt zu bestimmen und somit täglich das Arbeiten jeder einzelnen Stufe zu verfolgen. Besonders angenehm ist diese Verfolgung an störungsreichen Tagen oder Stillständen, wie z.B. die Messungen an zwei Tagen unseres grossen Betriebsstillstandes zeigten. Am ersten Tage wurden 12 t Ausbeute nach der Dampfbilanz errechnet und 13,7 t gefunden und am zweiten Tage 77,7 t errechnet und 79,3 t gefunden.

Zur Frage der Dampfbilanz fragt Grimme an, wie die Abschlämmung der Syntheseöfen berücksichtigt wird. Mohry erklärt hierzu, daß die Menge Abschlämmwasser bei allen Öfen gleich gross gehalten, und dass sie bei der Bilanzierung in Abzug gebracht wird.



484

Schwefel im engen in Kontakten

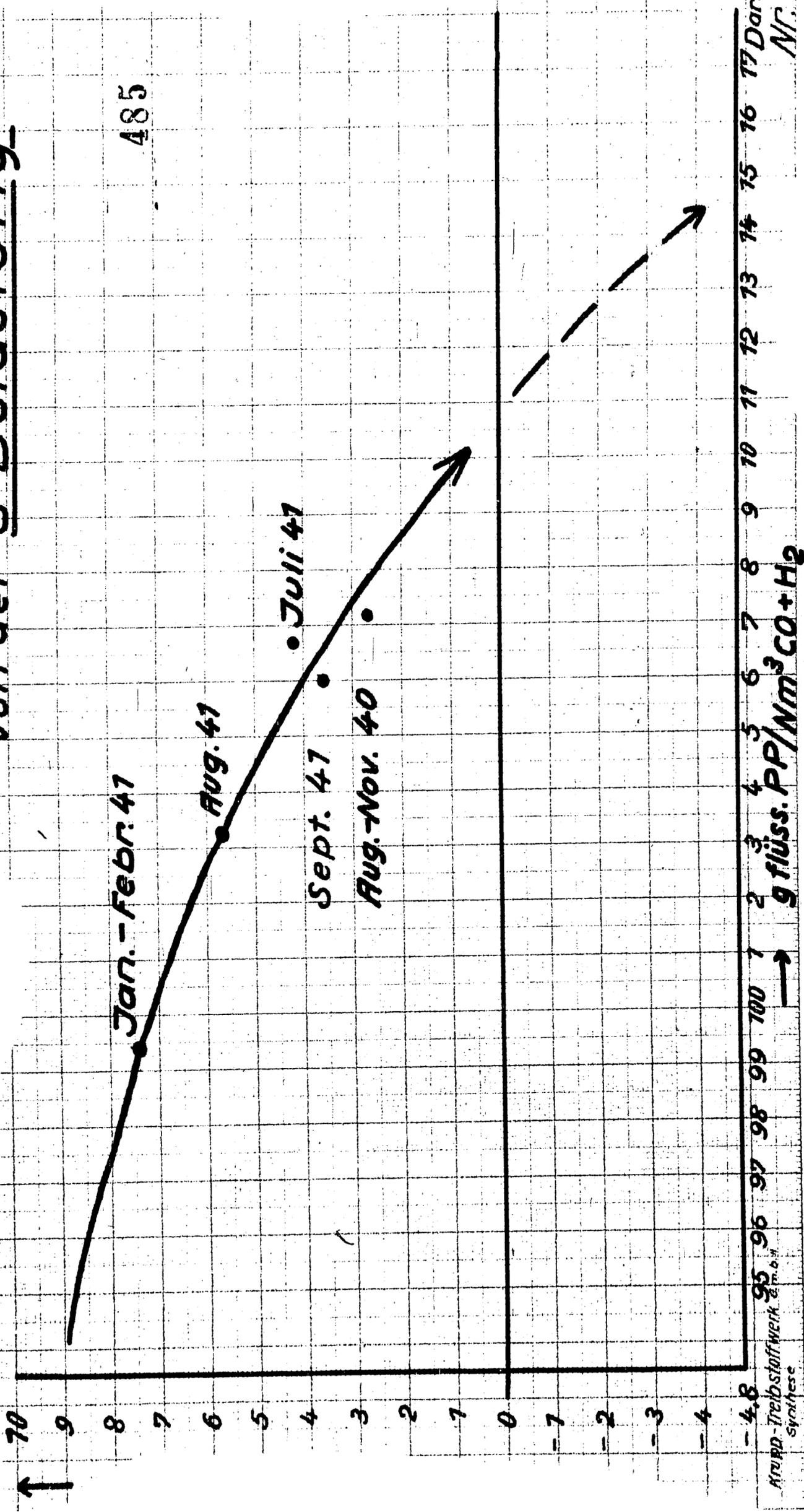
Mittl. S-überbelastung  
 1 kg S Kontakt

Acqua-Triebstoffwerk Gr. b. H.  
 Synchronese

Darstellung Nr. 7

Mittl. S-Überlastg.  
kg/0.5 Kontakt

Abhängigkeit der spez. Ausbeute  
von der S-Belastung



17 Darstg.  
Nr. 2

g flüss. PP/Nm³ CO+H₂

Krupp-Treibstoffwerk  
Synthese