

I. Fischer Tropsch Synthese

A. Erfahrungsaustausch und Arbeitstagungen der
Synthesewerke

2 542

G

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

N i e d e r s c h r i f t

über die Erfahrungsaustausch-Sitzung in
Oberhausen-Holteln am 27.11.36. -- 10 Uhr.

Anwesend die Herren:	Dr. Jung	Brabag
	Dr. Wagner	Werk Ruhland
	Dipl. Ing. Müller-Lucanus	
	Dr. Walter	
	Gen. Dir. Bergass. Kost	
	Dr. Steinschläger	Treibstoffwerk
	Dr. Grimme	Rheinpreussen
	Dr. Kölbel	
	Dr. Braune	Gew. Victor
	Prof. Dr. Martin	RCH und RB
	Dir. Alberts	
	Dipl. Ing. Neweling	
	Dr. Roelen	Ruhrbenzin
	Dr. Feißt	
	Dipl. Ing. Stock	

Prof. Martin schlägt vor, alle Fragen, über die ein Erfahrungsaustausch vereinbart ist, in der heutigen Sitzung zu besprechen. Über weitere Fragen, die über diese Vereinbarung hinausgehen, wie Vergasung, Krackung, Polymerisation, u.ä. kann anschliessend in zwangloser Besprechung verhandelt werden. Der Erfahrungsaustausch soll auf Vorschlag des Dr. Wagner vorerst alle Monate vorgenommen werden. Späterhin kann eine längere Zeitspanne bestimmt werden. Als nächster Termin wird Dienstag, der 5. Januar 1937, mit Tagungsort Rauxel in Aussicht genommen. Die übernächste Sitzung soll in Ruhland stattfinden.

Feinreinigung

Dr. Jung berichtet über die Durchführung der Feinreinigung in Ruhland. Mehrere Reiniger-Aggregate mussten vorzeitig wegen Durchbruch von organischem Schwefel und Schwefelwasserstoff ausser Betrieb genommen werden. Die Untersuchung der einzelnen Einsatzkübel ergab in einem Falle nach 3-4wöchigem Betrieb unterschiedliche Beladung der einzelnen Kübel neben einer deutlichen Randwirkung. In weiteren Fällen wurde

diese erhöhte Randwirkung ebenfalls festgestellt. Oberes Achtel der Turmfüllung: 10-6 % Schwefel in der Masse, vom Rand zur Mitte hin abfallend. Zweites Achtel: nur noch 1.2 % Schwefel in der Masse.

Es wird auf die Schwierigkeiten der Probenahme hingewiesen, die z.T. durch Ausgraben, z.T. durch Eintreiben eines Rohres oder mit Probestecher vorgenommen wird. Ferner waren in zwei Fällen die Sperrmasse der obersten Tassen bei je einem Kübel z.T. ausgetragen worden. Dir. Alberts weist als Ursache hierfür auf die Schwierigkeiten beim Aufsetzen des Turmdeckels hin.

Für das Versagen der Feinreiniger wird also ungleichmässige Gasverteilung verantwortlich gemacht.

Zur Verhinderung der Gasdurchbrüche an den Tassen wurden diese bei einem Reiniger-Aggregat mit einem vorher vorbehandelten Sand gefüllt und, um den Gasdurchgang durch alle 4 Kübel eines Turmes gleichmässig gestalten zu können, die durch die Schlitz eintreibenden Gasmengen durch Einbau von Schiebern regulierbar gemacht. Dieses Reiniger-Aggregat ist seit 4 Tagen in Betrieb. Die durch Druckmessung überwachte Gasverteilung scheint in Ordnung zu sein. In einmaliger Messung wurden Druckunterschiede von 3 mm gefunden. Ein Urteil über die Wirksamkeit dieser Massnahme kann noch nicht abgegeben werden, da die Betriebszeit zu kurz ist.

Weiterhin wurde, um die Randwirkung bei einem weiteren Aggregat aufzuheben, am Kübelrand eine feinkörnige Masse eingefüllt. Dieses Reiniger-Aggregat ist mit einer Masse gefüllt, die bei 14000 m³ Stundenbelastung rd. 2 Monate lang in Betrieb war und dabei 0.6 - 0.8 t Schwefel aufgenommen hatte (5 g S/100 m³ im Ausgangsgas, Durchschlag zuletzt ca. 2 g/100 m³). Bis jetzt arbeitet dieses Aggregat ordnungsgemäss. Der Differenzdruck eines Turmes hat sich nach den bisherigen Befunden von 70 mm auf 100 mm erhöht.

Ferner wird über die Schwierigkeiten beim Ausfüllen gebrauchter Masse berichtet. Ein Abbrennen tritt fast immer ein, das durch Kohlenstoffabscheidung in der Masse verstärkt wird. In Ruhland wurden unterschiedliche Kohlenstoffabschei-

dungen beobachtet. Bei einem Aggregat, dessen Gasaustritts-temperatur bis 300°C gesteigert war, wurde starke Kohlenstoffabscheidung in Nesterform gefunden. Die gasanalytische Überwachung während des Betriebes liess aber keine Kohlenoxyd-Zersetzung erkennen.

Prof. Martin stellt fest, dass allgemein die ausgeprägte Randwirkung für das Versagen der Feinreiniger verantwortlich zu machen ist.

Dir. Alberts weist auf den Einfluss der Korngrösse der Masse hin. Es werden Siebbleche als Ablenkbleche und, so die Druckverhältnisse der Gesamtanlage es erlauben, Verwendung von feinkörniger Masse erwogen.

Die Unterschiede im Bau und den Erfahrungen zwischen den Versuchsreinigern in Holten und Rauxel und den jetzt in den Grossanlagen befindlichen Reinigeraggregaten wurden besprochen.

Dr. Braune berichtet über die Erfahrungen in der Grossanlage in Rauxel. Gute Lage der Masse und gleichmässige Beladung mit Schwefel wurde dann beobachtet, wenn das Gas von oben nach unten die Masse durchstreicht. Im umgekehrten Strömungsfalle wurden Kohlenstoffnester und ringförmige Verwerfungen der Masse beobachtet.

Die Volumenkontaktzahl ist in Rauxel bei der Grossanlage die gleiche wie bei der Versuchsanlage, die damals gute Ergebnisse zeigte. Ein Reiniger wurde so umgebaut, dass das Gas nur von oben nach unten durch die Masse durchtreten kann. Dabei ist die Schichtdicke von 900 mm auf ca. 1800 mm erhöht. Der Erfolg dieser Massnahme ist abzuwarten, da dieser Reiniger erst in kurzer Zeit in Betrieb kommt.

Die Tassenabdichtung wurde, da auch in Rauxel Durchbrüche (Spaltbildung bei fast allen Tassen) beobachtet wurde, durch Einlegen von Asbestschnüren und Sandfüllung verbessert. In diesem Versuchsfalle ist ein neugefüllter Turm mit dieser Dichtung als zweiter Turm geschaltet. Die Reinigerwirkung ist gut, während der mit alter Masse gefüllte Turm - als erster geschaltet - schlecht arbeitet.

Seit 13 Tagen wird so bei 200-220°C Endgastemperatur von 25 g Schwefel/100 m³ auf 0.5 g Schwefel/100 m³ gereinigt.

Dir. Alberts berichtet über die Fahrperiode eines Turmes I bei der Ruhrbenzin A.G., der über 14 Tage bei bis 300°C auf 0.5 - 0.8 g Schwefel/100 m³ gereinigt hatte und dann sehr schnell bis zu maximal 12 g Schwefel/100 m³ durchließ, während der Turm II bei 170/180°C diesen Restgehalt bis auf 0.2 g dauernd erniedrigte. Die Gasbelastung betrug während dieser Zeit gleichmässig 14000 m³. Dieses Aggregat wurde ausser Betrieb genommen, um einen Siebturm weiter zu erproben.

Von Ruhland und Rauxel wird übereinstimmend berichtet, dass bei Änderungen im Betriebszustand, vor allem bei Durchsatzänderungen, Störungen in der Reinigung auftreten.

In Rauxel wurde weiterhin beobachtet, dass bei einem schlecht arbeitenden Turm 2-6 g Schwefel/100 m³ durch die Masse im Kübel durchbrach, während an der Tasse 15 g Schwefel pro 100 m³ nachweisbar waren. Nach Öffnen des Turmes war die Masse in der Tasse durch und durch dunkel gefärbt und stark mit Schwefel aufgeladen.

Die Turmdeckelabdichtung wurde in Rauxel durch Einfüllen von Sand mittels eines eingebauten Stützens verbessert. Die in Rauxel beobachteten Kohlenstoff-Abscheidungen lagen teilweise in Nesterform, teilweise aber auch durch die ganze Masse durchgehend vor. Durch die dabei auftretende Auflockerung der Masse können leicht Gaskanäle entstehen. Die Masseverlagerung ist in Rauxel in stärkerem Masse als in Ruhland beobachtet worden. In Holten war bisher bei den Kübeleinsätzen keine Masseverlagerung festzustellen.

Die Art des durchbrechenden Schwefels wird allgemein als organischer Schwefel und Schwefelwasserstoff festgestellt.

Dr. Braune berichtet über Kleinversuche:

Schwefelwasserstoff bricht durch, wenn das Eisen in der anfänglichen Ferri-Stufe noch vorhanden ist. Der herausgenommene Schwefel findet sich dann als Natriumsulfat, Natriumsulfid und Thiosulfat. Wird das Eisen zu Ferro reduziert,

bei Fe mit 0,6% O₂.

so findet sich auch Eisensulfid vor. Diese Reduktion tritt bei 250° und höheren Temperaturen ein. Doch sind alle diese Befunde mit sauerstoffhaltigem Synthesegas^{0,6%} gemacht.

Über die Kohlenstoff-Abscheidung wird berichtet, dass sie erst dann einsetzt, wenn die Masse reduziert ist. Im Gegensatz hierzu trat in einem Betriebsfalle in Rauxel Kohlenstoff-Abscheidung im Turm II bei 200°C plötzlich auf. Die Temperatur am Gasaustritt stieg bis auf 320°C an. Durch Einschaltung des Wärmeaustauschers konnte diese Temperaturerhöhung wieder behoben werden. Gasanalytisch wurde die Bildung von Kohlensäure und eine starke Abnahme des Kohlenoxydgehaltes festgestellt. Rechnerisch kann diese Temperatursteigerung erhalten werden, wenn während der Beobachtungszeit rd. 10 % des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfallen. Dr. Braune glaubt, den Kohlenoxydzerfall auf die Anwesenheit von Ferro-Eisen zurückzuführen zu können, da Ferri-Eisen zur Karbidbildung nicht fähig ist.

Dr. Wagner und Prof. Martin schlagen vor, eine Sauerstoffzugabe vor der Feinreinigung in Erwägung zu ziehen. Doch soll diese Maßnahme erst dann getroffen werden, wenn die Tassenabdichtung und die anderen geplanten Massnahmen nicht zum Ziele führen sollten.

Dr. Jung weist darauf hin, dass manche Beobachtungen dafür sprechen, dass die jetzigen Reinigeraggregate nur eine Belastung von 10-14 000 m³/Std. zulassen. Dir. Alberts führt dagegen die Ergebnisse bei Durchsatz von 20 000 m³/Std. über längere Zeit und kurzfristige Belastungen von 22-24 000 m³ an.

Dr. Jung weist in diesem Zusammenhang auf die geringen Reserven hin, die in der Feinreinigeranlage in Ruhland stecken, sodass bei vollem Ausbau schon beim Auswechseln der Masse Schwierigkeiten auftreten können.

Dir. Alberts führt an, dass in den FR-Aggregaten eine mehrfache Sicherheit sitzt und dass die Gaserhitzer bei 375° Höchsttemperatur eine Höchstbelastung von 28 000 m³ zulassen, sodass also eine Überbelastung von 50 % unter allen Umständen möglich ist und damit genügend Reserven in der Gesamtanlage vorhanden sind.

Es wird trotzdem empfohlen, eines der neu hinzukommenden Aggregate für höhere Belastungen zu bauen, d.h. den Rekuperator für grössere Gasmengen auszulegen, um gegebenenfalls die hintereinandergeschalteten Türme mit doppelter Leistung parallel fahren zu können.

Dr. Braune konnte im kleinen zeigen, dass bei trockenem Gas die Reinigungswirkung der Masse schlecht ist. Wie bei vielen katalytischen Reaktionen begünstigt wahrscheinlich Wasserdampf die Reinigungswirkung.

Dir. Alberts berichtet über die Versuche mit dem Siebturm 1. Die Schichtdicke war hierbei mit 900 mm gleich der Schichthöhe in den Kübeln gehalten. Die Reinigung arbeitete über 8 Wochen quantitativ. Die Temperaturen waren dabei über 4 Wochen auf der gleichen Höhe gehalten worden. Nach insgesamt 8 Wochen trat plötzlich ein starker Schwefeldurchbruch auf. Der Versuch wurde abgebrochen und nach Öffnung des Turmes erkannt, dass dieser Schwefeldurchbruch durch das Zusammenfallen der Masseschicht bedingt war. Die eingebauten Siebe waren zu schwach, sodass die Masse in den Gaseinführungskanal in der Mitte eindrang. Dieser Siebturm 1 hatte während dieser Laufzeit 5-6 t Schwefel herausgenommen. Diese Zahl, *hohe Wichte* ⁸⁻¹⁰ *Wicksemen* die 8-9 % der Masse ausmacht, lässt eine gleichmässige Belastung der Masse erwarten. Dir. Alberts weist darauf hin, dass bei diesem Siebturm ein rasches Steigern der Temperatur beim Anfahren auf über 200°C guten Erfolg hatte, sodass in den folgenden 3-4 Wochen eine Temperatursteigerung von nur 20-30°C nötig war.

Eine Probenahme war durch das Zusammenfallen der Schicht nicht möglich. Ein zweiter Siebturm mit stärkeren Einsätzen ist fertiggestellt und erst seit einigen Tagen in Betrieb genommen. Über die Dauerwirkung kann daher noch nichts gesagt werden.

Dr. Grimme berichtet von Rheinpreussen, dass die Reinigung über 10 Tage bis unter 0.2 g Schwefel/100 m³ bei gleichbleibender Temperatur gelang und dass dann eine Erhöhung des Schwefelgehaltes hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff eintrat, die aber durch Temperaturerhöhung sofort wieder

auf 0.2 - 0.3 g Schwefelgehalt in 100 m³ zurückgeführt werden konnte. Augenblicklich setzt sich dieser Schwefelgehalt des Synthesegases aus ungefähr gleichen Teilen org. Schwefel und Schwefelwasserstoff zusammen.

Prof. Martin regt an, vorerst alles zu tun, was die unerwünschte Randwirkung beseitigen könnte. Es wird eine Füllung mit feinkörniger Masse am Kübelrand und Randstopfung vorgeschlagen. Ausserdem soll der Versuchsverlauf des zweiten Siebturmes abgewartet werden, bevor noch andere Massnahmen zu ergreifen sind.

Die Ausfüllschwierigkeiten wurden besprochen:

Dir. Alberts schlägt vor, bei Ausserbetriebsetzung eine Kreislaufkühlung des Turmes (durch Verwendung des Regenerationsgebläses der Grobreinigung in Anwendung zu bringen. Es wird darauf hingewiesen, dass selbst kalte Massen an der Luft sich entzünden, doch könnte dies durch langsame Oxydation durch Luftzugabe während der Kreislauf-Kühlung beseitigt werden.

Die Verwendung der ausgebrauchten Feinreinigermasse als Zumischung zur Grobreinigermasse wird besprochen:

Dr. Braune weist auf Kleinversuche hin, die eine Wiederverwendung unmöglich machen. Das steht im Widerspruch mit Kleinversuchen der Benzin-Versuchs-Anlage in Holten. Klarheit soll hier in weiteren Kleinversuchen geschaffen werden.

Prof. Martin wirft die Frage auf, ob die Reinigung so zu betreiben ist, dass das Eisen der Masse als Ferro-Eisen erhalten bleibt. Diese Frage wird verneint. Eine Oxydation nach beschränkter Laufzeit wird in Erwägung gezogen, die nach Ansicht von Dr. Braune auch durchführbar ist.

Weiter hat Dr. Braune den schädigenden Einfluss von Schwefel auf den Synthesekontakt untersucht und dabei festgestellt, dass ein Gehalt von 2 g Schwefel/100 m³ deutliche Schädigung in kurzer Zeit hervorruft.

Dr. Feißt weist auf den Unterschied in der Kontaktschädigung durch Schwefelkohlenstoff und Thiophen hin. Die

Entfernung von Thiophen aus dem Synthesegas mit Feinreiniger-
masse ist in Rauxel im Kleinversuch weitgehend gelungen.

Dr. Braune berichtet, dass seit Behebung der Durch-
brüche in der Feinreinigung sowohl alte als auch neueingefüll-
te Kontaktmasse ^{Kontakt} besser ansprechen.

In Ruhland wurden bei einem ausgebauten Syntheseko-
takt 0.9 - 1.0 % Schwefel, auf Cobaltmetall bezogen, durch
den ganzen Ofeninhalt gleichmässig verteilt vorgefunden.

Dr. Braune und Dr. Feißt weisen auf die schädigende
Wirkung von Sauerstoff im Synthesegas hin. Es ist daher bei
Sauerstoffzugabe zur Regeneration der Feinreinigermasse Vor-
sicht geboten. Dr. Grimme hat festgestellt, dass von den im
Synthesegas enthaltenen 0.1 - 0.2 % Sauerstoff 0.05 - 0.1 %
im Ofen verschwinden. Ob eine Wasserstoff- oder eine Cobalt-
oxydation eintritt, konnte dabei nicht beobachtet werden.

Allgemein erwünscht war die Ausarbeitung einer Schwe-
fel-Schnell- oder Dauerbestimmungsmethode.

Dr. Jung fragt an, ob die Feinreinigermasse-Fabrik
der zu erwartenden Belastung gewachsen ist. Um ein genaues
Bild über die Feinreinigermasse-Lieferung der nächsten Monate
zu erhalten, sollen sämtliche Werke baldigst Mitteilung über
die Grösse des weiteren Ausbaues und über die benötigte Fein-
reinigermassenmenge und den Liefertermin machen.

Ausgebrauchte Masse, die aber in ihrem Reinigungs-
vermögen nicht erschöpft ist, soll, wenn irgend möglich, ahf-
bewahrt werden, sodass sie nach Behebung der augenblicklichen
Schwierigkeiten wieder eingefüllt und voll ausgenützt werden
kann.

Prof. Martin weist zusammenfassend darauf hin, dass
die Schwierigkeiten, die bei der Feinreiniger-Anlage auftreten,
technische Schwierigkeiten und nicht durch die Feinreiniger-
masse bedingt sind. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten wer-
dende folgende Versuche durchgeführt:

- 1) Ruhrbenzin A.G.: Reinigung mit Siebturm II. Bei erwie-
sener Bewährung sind höhere Gasbelastungen vorzunehmen.

2. Ruhrbenzin A.G.: Siebturm II ist danach mit Sauerstoff zu regenerieren.
3. Brabag, Ruhland: An einem Turm sind die einzelnen Kübelabteilungen mit Ablenkblechen auszustatten. Dieses Aggregat soll als nächstes in Betrieb genommen werden.
4. Brabag, Ruhland: Ein Turm ist mit Feinkorn-Zwischenlagen, Sandfüllung in der Tasse und Gasdurchsatzregulator in Betrieb. Die Ergebnisse sollen auf der nächsten Sitzung besprochen werden.
5. Victor Rauxel: Reinigung mit doppelter Schichthöhe und Gasdurchgang von oben nach unten.
6. Victor Rauxel: Reinigung über am Rand gestampfter Masse und besonderer Abdichtung der Tasse und des Deckels mit Sand bzw. Asbestschnur.
7. Rheinpreussen, Moers: Neufüllung eines Turmes mit feinkörniger Masse (3-6 mm), ebenfalls am Rand gestopft und Tasse mit Sand gedichtet.

Kontaktofenhaus:

Dr. Jung berichtet über die Ergebnisse mit den in letzter Zeit gelieferten Kontakten. Nach rd. 5 Tagen Betrieb ergibt der Ofen 28 bei ca. 1000 m³/Std. Belastung 100-110 g flüssige Produkte ohne Gasol und Kontaktparaffin bei einem Synthesegas mit 17-18 % Inerte. Diesem Ofen ist zur vollständigen Gasreinigung ein zweiter Ofen mit Cobalt-Thoriumoxyd-Kontakt vorgeschaltet, dessen Temperatur auf 110°C gehalten wird.

Dir. Alberts weist darauf hin, dass nach den bisherigen Erfahrungen der Kontakt in seiner Wirksamkeit rascher nachlässt, wenn ein Synthesegas mit hohem CO-Überschuss oder gar Wassergas zur Umsetzung gebracht wird. In Rauxel wurde diese Erfahrung bestätigt. Rheinpreussen hatte über lange Zeit ein CO/H₂-Verhältnis von 1:1.7 - 1:1.75, ohne dabei diese Erfahrung gemacht zu haben. Bei Rheinpreussen werden in der ersten Stufe 30 % und in der zweiten Stufe 25 % Kontraktion erhalten, sodass bei insgesamt 50-55 % Kontraktion 80 g flüssige Produkte ohne Gasol gewonnen werden. Dabei sind die Temperaturen bewusst niedrig gehalten.

In Ruhland waren bei kurzfristigen Gaszusammensetzungsänderungen keine Einwirkungen auf die Kontaktaktivität feststellbar.

- 10 -

Rauxel kann noch keine Ergebnisse mit den in letzter Zeit gelieferten Kontakten mitteilen, da diese noch nicht in Betrieb genommen sind.

In der Kontaktbelieferung steht die Ruhrbenzin zugunsten der anderen Werke zurück. Es können deshalb keine neueren Ergebnisse mitgeteilt werden.

Eingehend wird die Frage erörtert, ob die Senkung des Thoriumoxyd-Gehaltes von 18 auf 9 % eine Verschlechterung des Kontaktes gebracht hat. Dir. Alberts erklärt die Versuche, bei denen eine stark schädigende Wirkung von 24 und mehr % Thoriumoxyd, aber keine Veränderungen der Aktivität bei Erniedrigung des Thoriumoxyd-Gehaltes bis auf 6 % auch in über 2000 Stunden fortgesetzten Dauerversuchen im kleinen beobachtet wurden.

Dr. Kölbel verweist auf seine früheren Versuche, die bei Kontakten mit unter 12 % Thoriumoxyd-Zusatz ergeben haben, dass die Lebensdauer der Kontakte eine kürzere war bzw. die Aktivität relativ schnell nachliess. Demgegenüber stehen die in mehreren Versuchsreihen in Holten erhaltenen Ergebnisse. Zu Vergleichsversuchen im grossen werden Kübel-füllungen mit 18 % Thoriumoxyd hergestellt. Eine Füllung erhält die Ruhrbenzin, eine zweite Ruhland. E

Dr. Roelen berichtet, dass Schädigungen, die durch verunreinigte Ausgangsmaterialien am Kontakt auftraten, nicht durch Erhöhung des Thoriumoxyd-Gehaltes auf 18 % zu beseitigen waren.

Dir. Alberts weist auf die Erfahrungen über die Zwischenregeneration beim Rauxeler Versuchsofen hin, die zeigten, dass eine optimale Temperatur bei 192°C vorliegt. Wird diese Optimaltemperatur nicht überschritten, so treten bei der Zwischenregeneration hohe Ausbeuten an Methan und Öl auf. Nach diesem Vorbild wurden alle Öfen bei Rheinpreussen und in Rauxel gefahren. Rauxel hat nur schlechte Erfahrungen gemacht mit Kohlenoxyd-Überschuss im Synthesegas und gleichzeitig langer Fahrperiode. Allgemein wird eine rd. 14tägige Fahrperiode zwischen den Regenerationen als günstig angesehen.

Zwischenregenerationen ohne Wasserstoffkreislauf wurden bei der Ruhrbenzin mit 700-800 m³ Wasserstoff/Std. über 12 Stunden mit Erfolg durchgeführt. Als Endwert wurden 4 % Methan zugelassen. Zwischenregenerationen mit Umwälzen des Wasserstoffes wurden bisher an Öfen mit geringer Aktivität durchgeführt und können so nicht mit Zwischenregenerationen mit einmaligem Wasserstoffdurchsatz in ihrer Wirksamkeit verglichen werden. Neweling berichtet über diese Kreislaufregeneration. Bei Zugabe von 300 m³ Wasserstoff/Std. wurde der Methangehalt im Umwälgas auf ca. 30 % gehalten. 1200 m³ wurden umgewälzt. Rd- 1100 l Öl wurden in der Kondensation gewonnen. Danach wurde kurze Zeit Frischwasserstoff allein durch den Ofen gegeben und dabei 1 % Methanbildung beobachtet.

Die Kreislauf-Zwischenregeneration wird nur mit Durchgang durch die Kondensation und nicht durch die Aktivkohle-Anlage durchgeführt. Bei der Ruhrbenzin gelangt ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 25 % Stickstoffgehalt zur Anwendung. Vergleichsversuche werden bei der Ruhrbenzin baldigst an Block 8 angestellt. Die zu erwartende Wasserstoff-Ersparnis bei Umwälzung ist mit 75 % einzusetzen.

Müller-Lucanus fragt, ob über die Methanmengen bei wiederholten Regenerationen Aussagen gemacht werden können. Aus Grossanlagen liegen keine Ergebnisse vor. Der Versuchsofen in Rauxel zeigte bei den ersten 8 Regenerationen gleichgrossen Anfall an Methan und Öl und bei den weiteren 5 Zwischenregenerationen abfallende Mengen, ohne dass eine Änderung im Methan-Öl-Verhältnis eingetreten wäre. Dazu ist zu bemerken, dass die Ofentemperatur nach der 8. Regeneration über 192° gesteigert wurde.

Dir. Alberts regt an, zu untersuchen, ob die während einer Fahrperiode gebildete Produktenmenge in einem Zusammenhang steht mit den bei den folgenden Zwischenregenerationen anfallenden Methan- oder Ölmengen.

Dr. Grimme berichtet über starke Gasexpansion bei stossweiser Zwischenregeneration, die wohl durch Öldampfbildung erklärt werden kann.

Auf die Frage, ob eine Hydrierung bei höherer Temperatur als der letzten Produktionstemperatur empfehlenswert ist, wird erklärt, dass bis heute keine endgültigen Erfahrungen vorliegen. Einige sowohl in Ruhland als auch in Holten durchgeführte Zwischenregenerationen bei 198°C und über 200°C haben weder schädigende noch vorteilhafte Auswirkung mit Ausnahme von Zeitersparnis bei der Regeneration gezeigt. Die gleichen Versuche müssen zur Bestätigung dieser Befunde an normal aktiven Kontakten durchgeführt werden. Bei niedrigeren Temperaturen als der letzten Produktionstemperatur wurden in Rauxel und Ruhland ~~schlechte~~ ^{nicht bessere} Regenerationsergebnisse erhalten.

Nach der Regeneration soll erst bei möglichst tiefer Temperatur Synthesegas aufgegeben werden und dann innerhalb 3 Stunden auf $180-182^{\circ}\text{C}$ die Temperatur gesteigert werden. Dann wird weiterhin bei vollem Durchsatz anhand der Kontraktion die Temperaturführung fortgesetzt. Die Endtemperatur kann nach 4-5 Tagen erreicht werden und wird dann solange gehalten, bis die Kontraktion um 5 % abgesunken ist. Erfahrungsgemäss lässt sich auf dieser Endtemperatur der Umsatz über 6-8 Tage fast gleichhalten. Dr. Grimme berichtet, dass bei Rheinpreussen ein Wasserstoff mit rd. 1.1 % CO zur Anwendung gelangt. Ein ungünstiger Einfluss auf die Zwischenregeneration oder den Kontakt konnte nicht festgestellt werden. Dazu ist zu bemerken, dass ein Kontakt, der bei 12 atü 30 % Kontraktion ergab, nach einer Zwischenregeneration, bei der $1500-2000\text{ m}^3$ Methan aus dem Ofen ausgetragen wurden, bei 9 atü ebenfalls 30 % Kontraktion erreichte. Eine Messung der anfallenden flüssigen Produkte ist noch nicht möglich. Der vor und nach dieser Zwischenregeneration gemessene niedrige Umsatz lässt keine Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit von Wasserstoff bei Rheinpreussen zu.

Dr. Braune berichtet, dass in Rauxel auch Kohlenoxydgehalte von 1.0 - 0.5 % als schädigend angesehen werden, sodass man dazu überging, das Kohlenoxyd durch Vorschalten eines Syntheseofens zu entfernen.

Die Wasserstoffanlage in Ruhland kommt dieser Tage in Betrieb.

Dir. Alberts berichtet über die Durchführung der Synthese in 2 Stufen bei der Ruhrbenzin. Ein Vierblockofen ergab 8 Tage lang in der 1. Stufe eine Kontraktion von 50-60%. Dann wurde er in die 2. Stufe umgeschaltet und läuft jetzt seit 2 Monaten ohne Zwischenregeneration mit gleichbleibender Kontraktion ohne Temperatursteigerung.

Von Ruhland wurden aus einem Versuche ähnliche Ergebnisse und Erfahrungen berichtet.

In Holten wurde mit dem Umschalten des Ofens von der 1. Stufe in die 2. Stufe starkes Austragen von Paraffin aus dem Ofen mit dem Endgas beobachtet. Diese Erscheinung ging langsam zurück, und es stellte sich in der zweiten Stufe ein ganz anderes, zugunsten der Benzinbildung stark verschobenes Öl/Benzin-Verteilungsverhältnis ein. Eine Umschaltung von Syntheseöfen der 1. Stufe auf die 2. Stufe zu Zwischenregenerationszwecken erscheint nach Versuchen der Ruhrbenzin nicht ratsam, da die alte Aktivität bei Zurückschalten des Ofens auf die 1. Stufe nicht wieder erreicht wurde.

Weiterhin wird über die Versuche in Ruhland und Holten gesprochen, bei denen eine Entfernung des Kontaktparaffins durch dauernde Zusage von Wasserdampf zum Synthesegas erreicht werden sollte. Eindeutig günstige Ergebnisse lagen aber hierüber nicht vor.

Bei Rheinpreussen wurden die in der ersten Stufe gebildeten niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe nicht durch Aktivkohle herausgenommen, sondern mit dem Synthesegas der 2. Stufe ebenfalls über den Kontakt geführt. Bis jetzt konnte eine physikalische oder chemische Veränderung dieser Produkte nicht festgestellt werden. Der Olefingehalt ist gleich hoch geblieben. Dr. Grimme glaubt, in der 2. Stufe einen erhöhten Ölanfall festgestellt zu haben, doch müssen Einzelmessungen nach der 1. und 2. Stufe die Bestätigung erst erbringen.

In Ruhland wurden ebenfalls Stufenversuche ohne Herausnahme der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe durchgeführt.

Bei der Ruhrbenzin soll ein normal aktiver Ofen von Anfang an in der zweiten Stufe eingesetzt werden.

Dr. Jung berichtet über die rd. 20 Extraktionen des Kontaktes im Ofen mit eigenem synthetischem Öl. Doch zeitigte diese Behandlungsweise zu unterschiedliche Ergebnisse, was dann auch die Aufgabe dieser Versuche herbeiführte. Welche Vorteile eine Extraktion dem Betrieb bringt, kann erst bei gleichmässig normalem Ofenbetrieb festgestellt werden.

Dir. Alberts berichtet über die Vorteile der apparativen Überwachung der Gaszusammensetzung bei der Ruhrbenzin. Es wird auf den Doppel-Kohlensäureschreiber (Monoapparat) hingewiesen.

Omeco-Apparate haben sich zur Sauerstoffbestimmung bei der Regeneration der Grobreiniger besonders bewährt.

Dr. Jung fragt an, welcher Art die Ofenkonstruktion für das Wintershallwerk in Mitteldeutschland ist.

Die Wasserumlaufpumpen sind nur noch bei Rheinpreussen in Betrieb und da nur, um etwaige Korrosionseinflüsse zu vermeiden.

Kondensation

Ruhland berichtet, nur anfangs kurze Zeit Nebelbildung zwischen Kondensation und AK-Anlage beobachtet zu haben. Rauxel hat 0.5 - 1.0 g Paraffin/100 m³ Endgas vor der AK-Anlage. Hohe Werte wurden nicht gemessen, doch besteht in Rauxel die Kondensationsanlage aus einem mit Wasser berieselten Turm, dem ein Filterturm (mit Koks gefüllt) nachgeschaltet ist. Der Turm 1 wird nur durch Wasseraufgabe von ganz oben so berieselert, dass das Endgas mit 30-40° den Turm verlässt und im Turm nur langsam abgekühlt wird. In Holten wie auch bei Rheinpreussen und Ruhland wird die Wasseraufgabe ebenfalls so durchgeführt, dass keine Abschreckung des Endgases eintritt.

In Holten traten immer dann starke Paraffinnebel auf, wenn Umstellung im Betrieb (Umschaltung der Öfen von der 1. in die 2. Stufe) vorgenommen wurden. Die Nebelbildung konnte auch nicht durch Aufgabe von Öl anstelle des Kühlwassers unterbunden werden.

Die Ölabtrennung in den Scheidebehältern war anfangs in Holten schlecht. Rauxel hat heute noch schlechte

Scheidung, die aber auf die kleinen Scheideräume zurückzuführen ist. Hier muss dauernd Öl vom Gradierwerk abgepumpt werden.

Zur Frage, ob saures, neutrales oder alkalisches Kühlwasser die Scheidung begünstigt, berichtet Ruhland, dass bei einem 8tägigen Versuch mit neutralem Wasser die Trennung gut war. Zu berücksichtigen ist dabei, dass nur 20 m³ Öl täglich abzuscheiden waren. Bei dieser Fahrweise wurde eine Erniedrigung des Säuregehaltes im Öl von 0.6 auf 0.4 g beobachtet.

Die Entsäuerung des Öles wird eingehend besprochen. Dr. Wagner schlägt vor, die Entsäuerung mit gebranntem Kalk in möglichst warmem Zustande in kolonnenartigen Gefäßen vorzunehmen. Alle Beteiligte sollen auf diesem Gebiete weiterarbeiten.

Aktiv-Kohle-Anlage

Die Aktiv-Kohle-Anlagen der verschiedenen Werke arbeiten zufriedenstellend. Die Säurezahl des Aktiv-Kohle-Benzins, die rd. 100 mg KOH/g beträgt, steigt nach Beobachtung bei der Ruhrbenzin und bei Rheinpreussen beim Lagern an. Dr. Grimme konnte bei der Laugenwäsche des Aktiv-Kohle-Benzins Nitrile in dieser Lauge nachweisen.

Weiterverarbeitung

Es wird berichtet, wie in den einzelnen Werken das Aktiv-Kohle-Benzin verarbeitet wird:

Holten stabilisiert, destilliert auf Siedeende 140°C, laugt und erhält eine Oktanzahl von 66.

Rauxel erhält mit einem Aktivkohle-Benzin mit den Siedegrenzen 30-160° eine Oktanzahl von 60. Das durch Destillation aus dem Ölkondensat in Rauxel gewonnene Benzin mit den Siedegrenzen 70-180° hat eine Oktanzahl von 8 - 10. Für die Fraktion 70-140° soll die Oktanzahl noch bestimmt werden. In Rauxel gelingt es, in der Kondensation einen guten Schnitt bei 160° zu erreichen, während in Ruhland das Aktiv-Kohle-Benzin einen Siedeendpunkt von 175-185° hat. Dieses Benzin stabilisiert,

aber nicht redestilliert, hat nach einem Siedebeginn von 33-35° eine Oktanzahl von 52-56. Der hohe Siedeendpunkt des Aktiv-Kohle-Benzins in Ruhland ist ^{h. 2.} auf die hohe Kühlwassertemperatur zurückzuführen. Eine Abhilfe wird von der zurzeit in Bau befindlichen Dämpfekolonne erwartet, die in 3 Wochen in Betrieb kommen soll.

Über die Aktiv-Kohle-Benzin-Verwertung bei den einzelnen Werken wird folgendes berichtet:

Ruhrbenzin lagert das Aktiv-Kohle-Benzin nach Stabilisation, Redestillation und Laugenwäsche solange, bis eine Mischung mit Krackbenzin möglich ist.

Rheinpreussen mischt einmal 74 % Aktivkohle-Benzin mit 15 % Motorenbenzol und 11 % Treibstoffspiritus und erhält so ein spezifisches Gewicht von 0.720. In letzter Zeit wird ein Gemisch von 72 % Aktiv-Kohle-Benzin (Siedeendpunkt 160-165° und 48-50 % Olefingehalt) mit 17 % Motorenbenzol und 11 % Treibstoffspiritus hergestellt. Das spezifische Gewicht liegt bei 0.720. Die Oktanzahl dieses Gemisches soll bei der Ruhrbenzin baldigst festgestellt werden.

Ruhland hat bis vor kurzem 81 % Aktiv-Kohle-Benzin mit 8 % Motorenbenzol und 11 % Treibstoffspiritus gemischt abgegeben. Das spezifische Gewicht betrug 0.710. Die Oktanzahl des Aktivkohlebensins allein war 51-52 bei rd. 40 % Olefingehalt. Der Siedeendpunkt lag bei 180°. Das Gemisch hatte eine Oktanzahl von 71.8, während ein gleiches Gemisch mit ausländischem natürlichem Benzin angesetzt eine Oktanzahl von 72 hat bei einem spezifischem Gewicht von 0.743. Der untere Heizwert des Ruhland-Gemisches betrug 7004 WE/~~kg~~^{litr}, während der geforderte Wert 7200 ist.

Ruhland ^{herstellt} stellt ^{her} neuerdings nur noch folgendes Vierergemisch her: 47 % Aktivkohle-Benzin, 45 % Motorenbenzol, 4 % Äthanol und 4 % Methanol. Das spez. Gewicht beträgt 0.77, die Oktanzahl 85. Das gleiche Handelsprodukt mit 52 % ausländischem Naturbenzin, 40 % Motorenbenzol, 4 % Aethanol und 4 % Methanol hat bei einem spez. Gewicht von 0.78 eine Oktanzahl von 86. Dr. Wagner weist darauf hin, dass Hydrierbenzin aus Böhlen

- 17 -

mit 5 % Motorenbenzol gemischt ein spez. Gewicht von 0.737 hat.

Rauxel stellt für den internen Betrieb ein Gemisch von 80.1 % Aktiv-Kohle-Benzin (Siedeendpunkt 160° und rd. 40 % Olefingehalt) mit 8.9 % Motorenbenzol und 11 % Treibstoffspiritus her, dessen spez. Gewicht 0.700 und dessen Oktanzahl 67.5 beträgt.

Allgemein wird verabredet, keine minderwertigen Gemische herzustellen, sondern möglichst die verlangten Daten wie: unterer Heizwert 7200 WE/kg und spez. Gewicht über 0.72 einzuhalten. Ist dies nicht möglich, soll das Aktivkohle-Benzin solange gestapelt werden, bis durch Zumischung von Krackbenzin diese Daten erreicht werden können.

Gasol

Über die Gasolverwertung wird folgendes bekanntgegeben:

Ruhrbenzin verkauft sein Gasol nach Trennung in Propan und Butan als BV-Treibgas, das je nach Jahreszeit aus 70-90 % Propan und 30-10 % Butan besteht. Der untere Heizwert muss 11000 WE/kg bei ± 3 % Toleranz betragen. Der Kohlendioxydgehalt soll bei höchstens 0.4 % liegen, seine Höhe ist solange unmassgeblich, als der Heizwert dadurch nicht erniedrigt wird.

Rauxel gibt sein Gasol als ^{B.V. Treibgas.} Ruhrgasol durch den Benzolverband in den Handel. Dr. Braune berichtet über einige Reklamationen. Hauptsächlich wurde über den Geruch des Gasols geklagt. Der Geruch wurde aber in allen Fällen als normal für das Vorhandensein von ungesättigten niedrigen Kohlenwasserstoffen charakteristisch gefunden. Schwefelhaltige Verunreinigungen kommen als Geruchsträger nicht in Frage. Die Geruchsbelästigung trat nur durch starke Undichtigkeiten am Regler oder an der Gaszuführung zum Motor auf. Der Auspuff war immer geruchlos. Zur Geruchsfrage wird allgemein der Standpunkt eingenommen, dass die Geruchslosigkeit nur Nachteile bringt, da Undichtigkeiten nicht bemerkt werden können. Bei Reklamationen ist darauf mit Nachdruck hinzuweisen. Als weiterer Reklamationsgrund wurde ungleicher Druck bei verschiedenen Flaschenfüllungen angegeben. Druckschwankungen bei den einzelnen Flaschen-

- 18 -

füllungen sind bei Ruhrgasol nicht zu vermeiden; sie sind aber auch nicht von Einfluss auf die Verwendbarkeit des Ruhrgasols, da diese Druckschwankungen bei Verwendung von Flüssiggas vom Regler ausgeglichen werden und die Streckenleistung nur vom Gasolgewicht, nicht aber vom Flaschendruck abhängig ist.

Ruhland füllt Rohgasol nur für eigene Werkszwecke ab. Die Zerlegung des Gasols in Reinpropan und Reinbutan ist noch nicht in Betrieb. ~~Der spätere Vertrieb soll über das Lehn-~~
~~werk vorgenommen werden.~~

Rheinpreussen will das Gasol als ^{B.V. Feistgen} ~~Ruhrgasol~~ in den Handel bringen. Dr. Grimme berichtet über die Ausbeute an Gasol in der Aktiv-Kohle-Anlage. Bei 6-7 % Zusatzbeladung wurden rd. 80 % des Gasols, bei 18 % Zusatzbeladung 40 % des Gasols gewonnen.

Die bei der Synthese gebildete Gasolmenge beträgt nach Untersuchungen der Ruhrbenzin 7-8 %, nach Untersuchungen bei Rheinpreussen rd. 15 % des gebildeten Gesamtproduktes. Dabei soll bei Rheinpreussen gleichzeitig ein hoher Öl- und geringer Benzinanfall aufgetreten sein. Diese Verhältnisse sollen in Teilstrombestimmungen in beiden Stufen genau untersucht werden. Dr. Feißt berichtet über eine neue Propan-Butan-Bestimmung. Genaue Analysenvorschriften sollen baldigst zugänglich gemacht werden.

Allgemeines

Dr. Jung berichtet über Schwierigkeiten beim Einfüllen von Kontakt in Syntheseöfen, die vielleicht durch die kalte Witterung bedingt sind. In einem Falle war der Kontakt im Kübel zu grossen Klumpen zusammengebacken. Dir. Alberts weist darauf hin, dass nach der Inbetriebnahme der Fraktionieranlage bei der Ruhrbenzin das Tränköl in gleichmässiger, der Jahreszeit angepasster Form geliefert werden kann, sodass solche Beanstandungen vermieden werden.

Über die Probenahme und Analysen von frischen und ausgebrauchten Synthesekontakten wird eingehend gesprochen. Die Ruhrchemie soll Vorschläge über Probenahme, Analysenme-

thoden und Verrechnungsverfahren in baldiger Zeit machen.
Einer allgemein gleichbindenden Regelung wird grundsätzlich
beigestimmt.

Holten, den 4. Dezember 1936

gez. Fr. Feißt