

020429

Niederschrift

über die

Arbeitsagung der Synthesewerke in Berlin

am 3. Oktober 1941

1444

000430

Ruhrchemie Aktiengesellschaft:

Oberh.-Holtten, den 24. Okt. 1941
F/Bdb

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

Über die Arbeitstagung der Synthesewerke
in Essen am 3. Oktober 1941

Anwesend die Herren:

Vorsitz Prof. Dr. Martin.

Brabag:	Dr. Hochschwender	Hoesch:	Dr. Weittenhiller
	Dir. Kollmar		Dr. Werres
	Dr. Kaunert		Dr. Ohme
	Dr. Klein		Dr. Ziegler
	Dr. Lemke		
	Dr. Meier		
	Dipl. Ing. Müller Lucanus	Schaffgotsch:	Dir. Drees
	Dr. Pranschke		Dr. Kowalski
	Dr. Sauter		Dipl. Ing. Gebauer
	Dr. Weingärtner		
Rheinpr.:	Dr. Grimme	Wintershall:	Dr. Engel
	Dipl. Ing. Strüwen		Dipl. Ing. Scholz
	Dr. Kölbel		Dr. Tönnis
Victor:	Dr. Braune	Ölbau:	Dipl. Ing. Fischer
	Dipl. Ing. Heckmann		
Ess. Steink.:	Dir. Schwenke	Ruhrbenzin:	Dr. Dahm
	Dr. Löpmann		Dr. Feisst
	Dr. Thies		Dr. Schuff
			Dipl. Ing. Temme
Krupp:	Dr. Ritter	Ruhrchemie:	Dr. Roelen
	Dipl. Ing. Combles		Heger
	Dr. Boll		Dr. Heckel
	Dipl. Ing. Löser		Laube
	Dr. Mohry		Dr. Meyer
	Dipl. Ing. Raffloer		
	Dr. Tiemann		

Martin begrüsst die Teilnehmer der Arbeitstagung und gibt einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Synthese in den letzten 5 Jahren. Sowohl auf technischen wie auf wirtschaftlichen Gebieten sind wesentliche Fortschritte erzielt worden. Für die nächste Zukunft ist aufgrund des Kriegeszustandes die Kobaltfrage in den Vordergrund gerückt. Unsere Kobaltvorräte reichen noch rund 2 Jahre zur Deckung der normalen Verarbeitungsverluste aus. Die Ruhrchemie hat Untersuchungen schon aufgenommen, die den Ersatz von Kobalt ohne allzu grosse Änderungen der Betriebsbedingungen durch andere Metalle zum Ziele haben. Martin ruft zur Gemeinschaftsarbeit in dieser Frage auf und hofft, dass bei der nächsten Arbeitstagung schon über Erfolge dieser Versuche berichtet werden kann. Die Untersuchungen müssen sich sowohl auf die Normal- als auf die Mitteldrucksynthese erstrecken. Dabei sollen keine wesentliche Veränderungen in den Syntheseeinrichtungen nötig werden und die Syntheseprodukte auch nicht von ihrer bisherigen Qualität und Zusammensetzung wesentlich abweichen.

Das heutige Programm bringt zuerst 3 Referate über die Reinigung und die Reinheit des Synthesegases, dann 2 Referate über die Entwicklung und Fortschritte auf dem Gebiet der Mitteldrucksynthese. Ferner wird über die für alle Anlagen äusserst wichtige Bilanzierungsfrage und über Entwicklungsarbeiten an Eisenkontakten berichtet. Die Reihenfolge der Referate ist:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Dr. Franschke, Brabag | Neue Erfahrungen in der Feinreinigung. |
| 2. Dr. Mohry, Krupp Treibstoff | Einfluss hoher Schwefelwerte auf die Synthese |
| 3. Dr. Feisst, Ruhrbenzin | Schwefelwasserstoffbildung im Synthesegas aus Sulfat des Kühlwassers in direkten Gaskühlern. |
| 4. Dr. Dahm, Ruhrbenzin | Die Entwicklung der Mitteldrucksynthese zur Olefinsynthese. |
| 5. Dr. Ohme, Hoesch-Benzin | Fortschritte d. Mitteldrucksynth. |
| 6. Dr. Grimme, Rheinpreussen | Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanz als Hilfsmittel der Synthesekontrolle. |
| 7. Dr. Meier, Brabag | Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Eisenkontakte. |

L. Jeferati Dr. Fransobke, Brabag Schwarzheide.

Neue Erfahrungen in der Feinreinigung.

Im Zuge unserer Entwicklungsarbeiten über die Feinreinigung des Synthesegases sind wir in Schwarzheide zu einer Erkenntnis gelangt, die schon heute vorgetragen werden soll, obwohl sie in mancher Hinsicht experimentell und betrieblich noch nicht ausgereift erscheint.

Wir haben gefunden, dass durch Vergrößerung des Porenvolumens der Feinreinigermassen von etwa 50 % auf etwa 70 % eine wesentlich bessere Herausnahme des organischen Schwefels erzwungen werden kann als bisher und zweitens, dass dieser erhöhte Reinigungseffekt bereits bei Temperaturen eintritt, die im Mittel 60 - 70° C tiefer liegen als bei Verwendung der bisher üblichen Reinigungsmasse.

Wir müssen allerdings betonen, dass sich unsere Erfahrungen zunächst nur auf den organischen Schwefel im Schwarzheider Synthesegas beziehen, das bekanntlich aus Braunkohlenbriketts in Koppers- und Didier-Anlagen hergestellt, durch Elektrofilter entstaubt, in einer Trockenreinigung von H₂S befreit und schließlich feingereinigt wird.

Bei einem Gesamtschwefelgehalt von 0,5 bis 0,8 % in der Braunkohle, von dem etwa 50 - 60 % als flüchtiger Schwefel vorliegen, enthält unser Synthesegas vor der Feinreinigung noch etwa 2,5 - 3,5 gr.org.Schwefel/100 m³.

Verglichen mit anderen Synthesewerken ist dieser Gehalt an organischem Schwefel nicht hoch, doch ist seine Zusammensetzung sehr mannigfaltig.

Neben Schwefelkohlenstoff und Mercaptanen sind eine Anzahl aromatischer Schwefelverbindungen nachgewiesen worden, wie Thio-phen, Thionaphten, ferner wissen wir, dass noch ein nennenswerter Anteil an Restschwefel vorliegt, dessen Konstitution unbekannt ist.

~~Hinsu kommt, dass unser Synthesegas Kondensate enthält, deren Anwesenheit die Feinreinigung erschwert.~~

Unter diesen Verhältnissen war es bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Reinigungsmasse nicht möglich, Werte unter 0,2 gr. org.Schwefel/100 m³ Synthesegas mit der wünschenswerten Stetigkeit im Betriebe zu erreichen.

Diese Tatsache war der Anlass zu einer grossen Anzahl von Laboratoriums- und Betriebsversuchen, bei denen aber ins Gewicht fallende Verbesserungen nicht erzielt werden konnten.

Einen Hinweis auf einen möglichen Erfolg erhielten wir erst, als wir anlässlich eines Vergleichsversuches mit grobkörniger Masse, Korndurchmesser etwa 10 mm, und mit feinkörniger Masse, Korndurchmesser etwa 2 mm, das Feinkorn näher untersuchten.

Hierbei fanden wir, dass durch die Zerkleinerung des Grobkorns auf etwa 1/5 seines Durchmessers nicht nur eine, sondern zwei Eigenschaften geändert worden waren, neben der Oberfläche war auch das Porenvolumen um 10 % angestiegen.

Wir wussten also zunächst nicht worauf die bessere Reinigungswirkung des Feinkorns, die sich bei dem oben erwähnten Versuch ergeben hatte, zurückzuführen war.

Bei dem nunmehr einsetzenden umfangreichen Untersuchungen über Fragen der Porosität sahen wir bald, dass eine möglichst hohe Porosität der Massen für die Feinreinigung von ausschlaggebender Bedeutung war.

Bevor die Herstellung derartiger hochporöser Massen beschrieben wird, muss auf zwei Tatsachen hingewiesen werden:

- 1.) Trocknet man Lautamasse mit 50 % Wasser, also das Ausgangsmaterial für die Herstellung unserer Feinreinigermasse, bis auf einen Wassergehalt von ca. 4 - 0 % herunter, so erhält man durchgängig ein Korn mit einer Porosität von 80 - 85 %.
- 2.) stellt man aus der gleichen Lautamasse Feinreinigermassen her, indem man nach dem bisher üblichen Verfahren nasse Lautamasse mit kalzinierter Soda mischt, so erhält man durch-

~~gänglich ein Korn mit einer Porosität von nur 45 - 50 %, höchstens aber 55 %.~~

Es musste daher ein neuer Weg gesucht werden, um diesen Verlust an Porosität zu vermeiden, bzw. auf ein erträgliches Mass zu beschränken.

Die Lautamasse selbst mit einer Porosität von 80 % zeigte bei Feinreinigerversuchen im Laboratorium vorzügliche Resultate, doch erschien zunächst ihre Verwendung im Betriebe nicht ratsam, da die Festigkeit ihres Kornes bei 80 % Porosität nur $1,7 \text{ kg/cm}^2$ beträgt, ferner weil ihr Alkaligehalt zu klein ist bzw. zu stark schwankt, er liegt in den Grenzen von 2 - 12 %, meistens aber bei etwa 5 - 8 %.

Um also Feinreinigermassen mit definierten höheren Alkaligehalten und mit festem Korn zu erhalten, waren wir gezwungen, Lautamasse mit Soda zu mischen.

Wurde hierbei, wie bisher üblich, feinkörnige kalzinierte Soda in eine Lautamasse mit 50 - 60 % Wasser eingetragen und die Mischung gerührt, so trat als Folge der Reaktion zwischen Soda und Wasser eine beträchtliche Wärmetönung auf, die Mischung nahm eine breiig bis tropfbar-flüssige Konsistenz an, das körnige Gefüge der Lautamasse ging weitgehend verloren, die Porosität sank um 30 %.

Vermeidet man dagegen bei der Herstellung der Feinreinigermasse das Auftreten des breiigen bzw. des tropfbar-flüssigen Zustandes der Soda-Lautamasse-Mischung, so gelingt es sehr leicht, Massen mit Porositäten von z.B. 70 % zu erzeugen. Hierzu ist nur notwendig, die Reaktion der kalzinierten Soda mit dem Wasser der Lautamasse einzuschränken.

Dies wird in einfacher Weise erreicht, wenn man die Soda vorher mit einer passenden Menge vorgetrockneter Lautamasse mischt, also verdünnt und erst dann mit der restlichen nassen Masse zusammenbringt.

Man kann z.B. wie folgt verfahren:

100 kg Lautanasse mit einem Alkaligehalt von 2% und einen Wassergehalt von 50 % werden geteilt, Teil I wird getrocknet, mit ca. 5 kg Soda gut gemischt und dann zum Teil II zugegeben.

Die erhaltene krümelige Mischung, die etwa 25 % ^{Wasser} enthält, wird durch Besprühen mit Wasserdampf oberflächlich soweit angefeuchtet, dass sie eine pressfähige Konsistenz erhält, dann mittels einer Flügelpresse zur Formgebung durch Siebe gepresst und schliesslich getrocknet.

Die Trocknung erfolgt zweckmässig zweistufig, indem zunächst bei 60 - 80° C bis zur Erhärtung der Masse vorgetrocknet und danach bei höherer Temperatur fertig getrocknet wird.

Es resultieren 55 kg Feinreinigungsmasse mit ca. 15 % Alkali und mindestens 70 % Porosität, deren Kornfestigkeit mit etwa 3 - 4 kg/cm² für den Betrieb ausreichend ist. In diesem Beispiel ist ein Alkaligehalt von 15 % deshalb erwähnt, weil Versuche ergeben hatten, dass Alkaligehalte dieser Grössenordnung die günstigsten sind.

Die Gegenüberstellung charakteristischer Kennzahlen der neuen Feinreinigungsmasse und der früher hergestellten Masse ergibt folgendes Bild:

	Schüttgewicht	Kornfestigk.	Soda-gehalt	Fe ₂ O ₃ -gehalt	Porosität
Masse nach dem früheren Verfahren	0,7	6-7kg/cm ²	30 %	36 %	50 %
Masse nach dem neuen Verfahren	0,5	3-4 "	15 %	44 %	70 %

Die Kennzahlen weisen beträchtliche Unterschiede auf.

Zur näheren Erläuterung dieser Unterschiede seien hier Zahlen aus einem Vergleichsversuch mit alter und neuer Masse in zwei Betriebsfeinreinigern gleicher Bauart genannt.

	Gesamt-Füllung d. Reinigers	Alkali als Soda berechn.	Eisen als Fe ₂ O ₃ berechnet
Alte Masse	100,8 to	29,5 to	36,7 to
Neue Masse	76 to	12,5 to	33,8 to

Es ist deutlich, dass bei Verwendung der neuen Feinreinigermasse pro Volumeneinheit des Feinreinigers Ersparnisse an Lautmasse und Soda eintreten.

Diesen Vorteilen des kleineren Schüttgewichtes und Sodagehaltes der neuen Masse steht als Nachteil ihre geringere Kornfestigkeit gegenüber.

Auch hier liegen schon einige Zahlen aus Betriebsversuchen vor. Wir haben zwei Eisenbahnwagen mit hochporöser Masse beladen und wieder entladen und dabei den Staubaufschlag von 0 - 6 mm Korn-durchmesser gemessen.

Wir erhielten hierbei 13,8 % bzw. 17,0 % Staub, bei einem Vergleichsversuch mit alter Masse unter gleichen Bedingungen 8,9 bzw. 8,7 % Staub gleicher Korngrösse.

Zusammengefasst ergibt sich aus den Vergleichszahlen der Schüttgewichte und des Kornzerfalles der Massen, dass mit 1 to hochporöser Feinreinigermasse ca. 20 % mehr Feinreinigerraum gefüllt werden kann als früher.

Die Porosität der neuen Masse beträgt 70 %, d.h. die dem Gas bei der Reinigung dargebotene innere Oberfläche der Eisenverbindungen ist um ca. 40 % höher als bei einer Masse mit einem Porenvolumen von nur 50 %.

Es spielt dabei keine Rolle, dass die Gesamteisenmenge im Feinreiniger um etwa 8 % niedriger liegt als früher, da nach unseren Betriebserfahrungen in Schwarzeide sich Feinreinigermassen im Mittel nur bis zu 10 % mit Schwefel absättigen liessen, weil eben andere Einflüsse, wie Kohlenstoffabscheidung, Verkrustung der Oberfläche durch Kondensatrückstände etc. die Massen vorzeitig unbrauchbar machten. Die mit den neuen Massen bisher erzielten Reinigungserfolge geben dieser Auffassung recht.

Bei einem Laboratoriumsversuch über 8000 Std. Dauer, bei dem Massen mit 50 % und mit 70 % Porenvolumen bei gleicher Temperatur und Belastung verglichen wurden, fanden wir bei der Masse mit 50 % Porenvolumen einen Restgehalt von 1,0 g org.S/100 m³ Gas, entsprechend einer Aufarbeitung von 70,0 % des Gesamtschwefels, während die Masse mit einem Porenvolumen von 70 % den organischen Schwefel zu 96,8 % aufnahm und nur 0,1 gr.org.S/100 m³ Gas durchliess. Beide Versuche sind nur mit einem Reinigungsturm gefahren, eine Vereinfachung, die wir im Laboratorium beim Feststellen der Brauchbarkeit von Feinreinigungsmassen häufig anwenden.

Sehr bald stellten wir zusätzlich fest, dass sich derart gute Reinigungswirkungen mit der neuen Masse auch bei tieferen Temperaturen erzwingen lassen, als sie bisher bei der Feinreinigung üblich waren.

Letztere Tatsache ist in mehrfacher Hinsicht bedeutsam. Es wird an Heizgas gespart, die Betriebsapparatur wird geschont und lästige Nebenreaktionen des Synthesegases werden vermieden, z.B. die Kohlenstoffabscheidung die Kondensatneubildung, die bisher regelmässig in der Feinreinigung im Temperaturintervall von 230 - 320° C beobachtet wurden.

Zur Frage der Temperatursenkung bei gleichzeitiger besserer Feinreinigung des Synthesegases seien hier zwei Betriebsversuche mitgeteilt, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, aber doch schon aufschlussreiche Zahlen ergeben haben.

Bei einem Vergleichsversuch mit alter und neuer Masse wurden über eine Laufzeit von bisher 100 Tagen folgende Durchschnittstemperaturen und Durchschnittsschwefelwerte ermittelt:

Bei der Masse I mit 50 % Porosität betrug die Durchschnittstemperatur 200° C im A-Turm und 187° C im B-Turm, bei der neuen Masse II nur 164° C im A-Turm und 158° C im B-Turm. Trotzdem waren bei gleicher Belastung und Gasbeschaffenheit die durchschnittlichen Schwefelwerte 0,21 gr/100 m³ hinter der Masse I und nur 0,09 gr/100 m³ hinter der Masse II.

Zum ersten Male gelang es damit in Schwarzhelde, Durchschnittschwefelwerte unter $0,1 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$ Gas im Betriebe zu erreichen.

Hoch deutlicher wird die Überlegenheit der neuen Masse bei einem Betriebsversuch jüngeren Datums, bei dem ein Feinreinigersystem bei 80° C angefahren wurde, also bei einer um ca. 100° C tieferen Temperatur als bisher üblich.

Nach einer Laufzeit von 23 Tagen betrug der bisher höchste Schwefelwert im gereinigten Synthese-Gas $0,11 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$, der Durchschnittschwefelwert nur $0,06 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$, die Durchschnittstemperaturen im A- bzw. B-Turm 87° C bzw. 81° C .

Leider kann über diesen Versuch, der insbesondere die hohe Aktivität der neuen Masse zeigen soll, nur über eine Betriebszeit von 23 Tagen berichtet werden, doch sind die hier genannten Zahlen schon sehr aufschlussreich.

Wir wissen, dass noch wesentlich mehr Material gesammelt werden muss, ehe ein endgültiges Urteil über die neue Feinreinigermasse möglich ist, doch zeichnen sich Fortschritte bereits eindeutig ab, so dass die begründete Hoffnung besteht, die Schwefelwerte im Schwarzhelder Synthese-Gas mit der neuen Masse auf Partialdrucke zu senken, die für den Synthese-Kontakt unschädlich sind.

Die Anfrage Ritters, ob schon diese hochporösen Massen zur Reinigung eines Gases mit hohem Schwefelgehalt verwendet wurde, wird verneint. Doch sind Versuche bei Lützkendorf im Gange, über die aber noch nicht berichtet werden kann.

Feisst fragt an, ob während des Betriebes der Abrieb der neuen Masse nicht bedeutend höher ist als bei der normalen Masse, zumal doch die Kornfestigkeit niedriger angegeben wird. Der Abrieb ist wohl höher, doch haben sich hieraus keine Schwierigkeiten für den Betrieb ergeben.

Auf Braunes Frage wird die Belastung eines mit neuer Masse gefüllten Aggregates als normal d.h. mit $14-15000 \text{ m}^3/\text{h}$ und der

Sauerstoffzusatz mit 0,4 Vol% vor der Feinreinigung angegeben. Dieser Sauerstoffzusatz ist in Schwarzheide notwendig, obwohl 0,2 - 0,3 % Sauerstoff nach der Feinreinigung im Synthesegas verbleiben. Ein Einfluss dieser Sauerstoffmengen auf den Synthesekontakt ist nicht beobachtet worden. In Schwarzheide wurde bei Kleinversuchen festgestellt, dass nur Sauerstoffgehalte von über 0,5 % schädlich sind. Diese Beobachtungen decken sich mit dem Versuchsergebnissen der Chemischen Werke, Essener Steinkohle und Ruhrbonzin.

Schwenke teilt mit, dass zur Zeit eine A.K.-Anlage zur Vorrreinigung des Synthesegases vor der Feinreinigung bei seinem Werke aufgestellt wird, und dass zum Jahresende wahrscheinlich schon Erfahrungen über diese Vorrreinigung vorliegen werden. Schwenke fragt an, ob die Aufstellung einer A.K.-Anlage zur Entfernung der Kondensatanteile im Synthesegas in Schwarzheide noch beabsichtigt ist. Hochschwender verneint dies, da die jetzt erreichte Schwefelreinheit diese Frage nicht mehr so aktuell erscheinen lässt, wie sie vor einiger Zeit noch war. Feisst fragt an, ob sich an den Kondensatverhältnissen im Synthesegas von Schwarzheide durch die Verwendung der neuen Masse etwas geändert habe. Franschke glaubt eine Verringerung feststellen zu können, doch sind die Untersuchungen hierüber noch im Gange. Es ist beabsichtigt hierüber später eingehend zu berichten.

Martin fragt an, ob in den beiden Türmen eines Feinreinigersystems hochporöse Masse oder im ersten Turm noch normale Masse und im 2. Turm die neue Masse eingesetzt werden soll, und ob die neue Masse wesentlich teurer in ihren Gestehungskosten ist. Hochschwender und Kollmar erklären hierzu, dass eine zweistufige Fahrweise nicht vorgesehen ist, und dass über die wirtschaftliche Seite jetzt noch keine bindenden Angaben gemacht werden können. Es wird aber hervorgehoben, dass etwaige höhere Herstellungskosten und eine Verteuerung durch die geringere Beladungsmöglichkeiten einmal durch den geringeren Sodagehalt und zum andern durch Einsparung von Heizgas aufgrund der niedrigeren Betriebstemperaturen ausgeglichen, wenn nicht übertroffen werden.

Grinne hat festgestellt, dass beim Fahren der Feinreinigung mit den üblichen Sauerstoffzusätzen der Schwefel als Natriumsulfat gebunden wird. Er glaubt daher, dass bei einem geringeren Natriumkarbonatzusatz zu der neuen Masse, die Auf sättigungsgrenze der Masse niedriger liegen muss. In Schwarzheide ist bis jetzt die Auf sättigungsgrenze der Masse unter diesem Gesichtspunkt noch nicht festgestellt.

Löpmann glaubt, dass das verschiedenartige Verhalten mancher Feinreinigersysteme auf Ungleichmässigkeiten in der Feinreiniger-masse zurückzuführen sind. Vor allem wurden Schwankungen in der Porosität festgestellt. Martin erklärt diese Schwankungen durch die wechselnde Beschaffenheit der als Ausgangsmaterial dienende Luxmasse, die vor allem in ihrer Feuchtigkeit bei der heute nur möglichen Lagerung im Freien stark schwankt. Eine Überprüfung dieser Frage wird zugesagt.

Weitenhiller stellt fest, dass je höher die Belastung der einzelnen Systeme dauernd gehalten wird, desto besser die volle Aufladung der Masse zu erreichen ist.

Kowalski teilt mit, dass bei Schaffgotsch die Entfernung des organischen Schwefels ($15 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ Synthesegas) bis auf $0,1 - 0,15 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ gut gelingt, wobei die vollständige Absättigung der Masse erreicht wird. Auch hier glaubt man an eine Bindung des Schwefels an das Natriumkarbonat. Eine Bindung an das Eisen konnte nicht festgestellt werden.

Die Anfrage Weitenhillers, ob die hochporöse Masse auch an andere Werke geliefert werden kann, wird verneint, da im Rahmen des Lieferprogrammes die ganze Produktion bis wenigstens Jahresende verteilt ist. Nach diesem Programm wird das Werk Lützkendorf als fremdes Werk allein beliefert. Martin regt an bei der nächsten Arbeitstagung über den Fortgang der Versuche bei Schwarzheide und Lützkendorf eingehend zu berichten.

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 $0,65 \text{ g}/100 \text{ Nm}^3$ 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 Liefer-schwierigkeiten und Betriebszwischenfällen beruhten. Insbesondere traten in den Monaten Januar, Februar und März 1941 Schwefelwerte von über $1 \text{ g}/100 \text{ Nm}^3$ 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° 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 Nm³ für unsere augenblicklichen Betriebsverhältnisse bei einem Kontaktalter von 2,4 Mill. Nm³ 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:

$$\frac{\text{Nm}^3 \text{ Sy-Gas/Monat} \times (\text{g S/100 Nm}^3/\text{Monat} - 0,4)}{\text{Betriebsofenzahl} \times 100 \times 1\,000} =$$

= kg S-Überbelastung/Kontakt und Monat.

Die 0,4 g Grundschwefel ergeben für ein Kontaktalter von 2,4 Mill. Nm³ 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 hincielen - 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 bestimmte 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 $1,8 \text{ Mill. Nm}^3$ 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 $0,1 - 0,2 \text{ g pro } 100 \text{ Nm}^3$ 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 Betriebes stillstandes zeigten. Am ersten Tage wurden 12 t Ansbeute 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. Mehry erklärt hierzu, daß die Menge Abschlämmwasser bei allen Öfen gleich gross gehalten, und dass sie bei der Bilanzierung in Abzug gebracht wird.

Kg Über-S/oren

Wochtag →

Montag
Dien
Mitt
Don
Frei
Sabb

2.3
3.6

4.9
6.2

7.5
8.8

9.1
10.4

10.7
12.0

12.3
13.6

14.9
16.2

17.5
18.8

20.1
21.4

22.7
24.0

25.3
26.6

28.7
30.0

32.1
33.4

35.5
36.8

38.9
40.2

42.3
43.6

45.7
47.0

49.1
50.4

52.5
53.8

55.9
57.2

59.3
60.6

62.7
64.0

66.1
67.4

69.5
70.8

72.9
74.2

76.3
77.6

79.7
81.0

83.1
84.4

86.5
87.8

89.9
91.2

93.3
94.6

96.7
98.0

100.1
101.4

103.5
104.8

106.9
108.2

110.3
111.6

113.7
115.0

117.1
118.4

120.5
121.8

123.9
125.2

127.3
128.6

130.7
132.0

134.1
135.4

137.5
138.8

140.9
142.2

1947

Januar

Febr.

März

Apr.

May

Jun

July

August

Sept

Oct

Nov

Dec

1948

Jan

Feb

Mar

Apr

May

Jun

July

Aug

Sept

Oct

Nov

Dec

1949

Jan

Feb

Mar

Apr

May

Jun

July

Aug

Sept

Oct

Nov

Dec

1950

Jan

Feb

Mar

Apr

May

2.0

3.4

4.7

6.1

7.5

8.9

10.3

11.7

13.1

14.5

15.9

17.3

18.7

20.1

21.5

22.9

24.3

25.7

27.1

28.5

29.9

31.3

32.7

34.1

35.5

36.9

38.3

39.7

41.1

42.5

43.9

45.3

46.7

48.1

49.5

50.9

52.3

53.7

55.1

56.5

57.9

59.3

60.7

62.1

63.5

Mittl. S-Überbelastg

Kg S/Kontakt

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

2.0

3.4

4.7

6.1

7.5

8.9

10.3

11.7

13.1

14.5

15.9

17.3

18.7

20.1

21.5

22.9

24.3

25.7

27.1

28.5

29.9

31.3

32.7

34.1

35.5

36.9

38.3

39.7

41.1

42.5

43.9

45.3

46.7

48.1

49.5

50.9

52.3

53.7

55.1

56.5

57.9

59.3

60.7

62.1

63.5

2.0

3.4

4.7

6.1

7.5

8.9

10.3

11.7

13.1

14.5

15.9

17.3

18.7

20.1

21.5

22.9

24.3

25.7

27.1

28.5

29.9

31.3

32.7

34.1

35.5

36.9

38.3

39.7

41.1

42.5

43.9

45.3

46.7

48.1

49.5

50.9

52.3

53.7

55.1

56.5

57.9

59.3

60.7

62.1

63.5

2.0

3.4

4.7

6.1

7.5

8.9

10.3

11.7

13.1

14.5

15.9

17.3

18.7

20.1

21.5

22.9

24.3

25.7

27.1

28.5

29.9

31.3

32.7

34.1

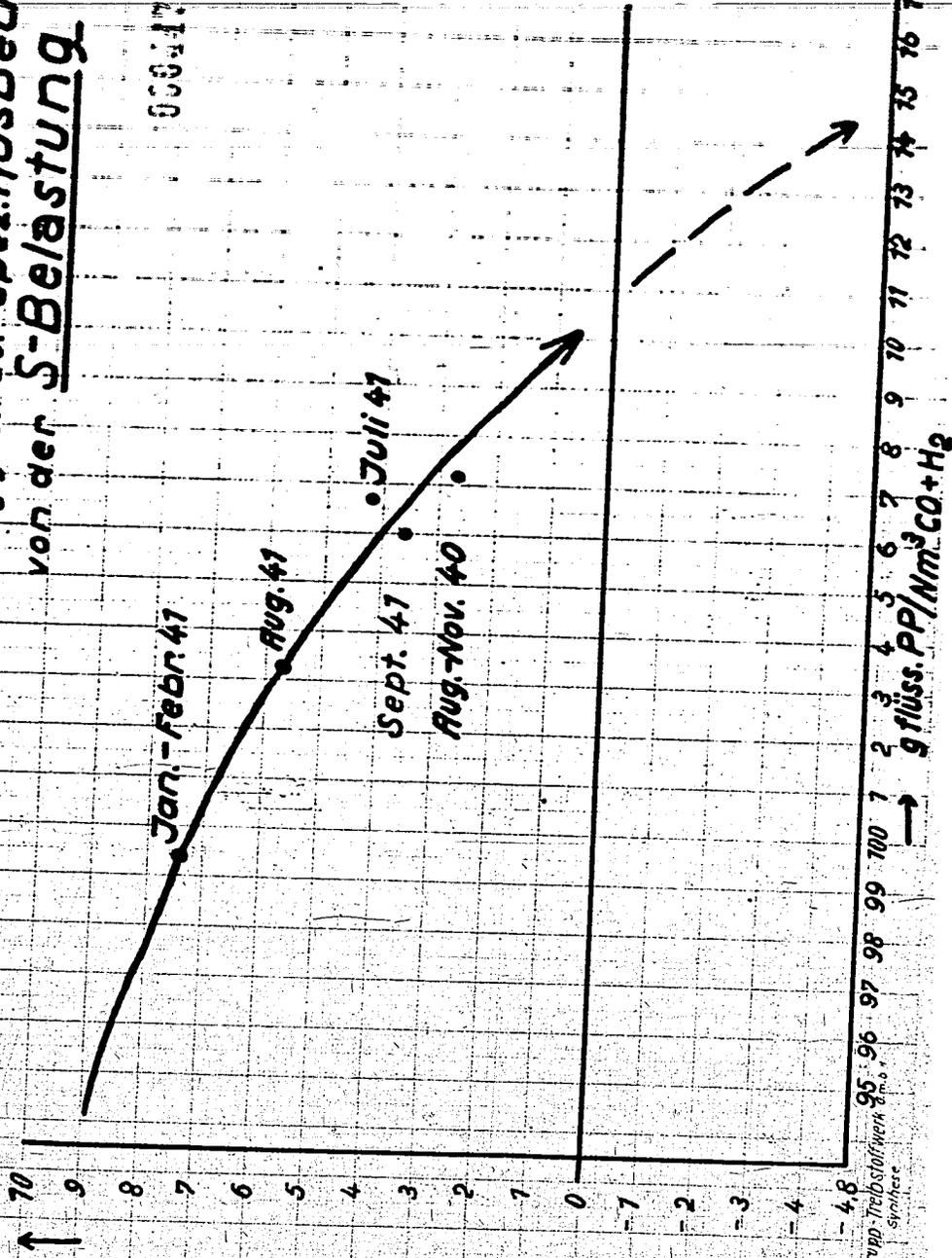
35.5

36.9

MIHI S-Überlastig.

kg/0,5 Kontakt

Abhängigkeit der spez. Ausbeute
von der S-Belastung



Grupp-Treibstoffwerk
Synthese

Nr. 2

1. Referat: Dr. Feissat Kurbansin A.G.

Schwefelwasserstoff-Bildung in Synthesogas aus Sul-
faten des Kühlwassers in direkten Gaskühlern.

Eine Schwefelwasserstoffbildung in Konvertgas und gleichzeitig hiermit in dem zur Konvertierungsanlage parallelgeschalteten Wassergaskühler vor der Verdichteranlage der Mitteldrucksynthese trat bei unserem Erprobstoffwerk im November 1938 auf. Diese Neubildung machte sich durch die Umstellung unserer Synthesegasherstellung, die Mitte/Oktober 1938 durchgeführt wurde, für beide Synthesarten kasserst unangehen bemerkbar.

Da bis zu diesem Zeitpunkt die Einstellung des gewünschten CO/H_2 -Verhältnisses durch Zwischenschaltung der Konvertierungsanlage zwischen Grob- und Feinreinigung erfolgte, hätte eine Schwefelwasserstoff-Neubildung in der Konvertierung keine so weittragenden Auswirkungen gehabt, da das Konvertgas in der nachgeschalteten Feinreinigung von diesem Schwefelgehalt noch weitgehend gereinigt worden wäre. Da aber nun das Konvertgas für die Normdrucksynthese kurz vor der Syntheseanlage dem feingereinigten Wassergas zugemischt wurde und die Mischung für die Mitteldrucksynthese in den Gaskompressoren bzw. hinter diesen erfolge und von dort sofort den Drucköfen zugeführt wurde, musste das Kontaktgift starke Aktivitätsschädigungen mit sich bringen.

Die frühere Schaltung der Konvertierungsanlage musste aber aufgegeben werden, da sie die Nachschaltung einer Alkalizidwäsche zur Voraussetzung hatte und da die Zumischung von Konvertgas zum Wassergas kurz vor der Feinreinigungsanlage zu einem unbefriedigenden Arbeiten der Feinreinigung führte. Je nach Schaltung der einzelnen Feinreinigersysteme war nämlich nicht zu vermeiden, dass einzelne Reiniger zeitweise nur mit Konvertgas oder zeitweise nur mit Wassergas beanschlagt wurden, so dass im Falle des Konvertgases der organische Schwefel schon in Schwefelwasserstoff über den Konvertierungsmassen umgesetzt auf die Feinreinigungsmasse gelangte, während Wassergas nur unzersetzten organischen Schwefel mitbrachte. Hierdurch wurde die ungleichmässige Mährweise der Feinreinigung bedingt, die eine gute Reinigungswirkung ausschloss. Zurückzuführen ist dies

Hauptsächlich dar-uf, dass im Konvertgas der zur Feinreinigung notwendige Sauerstoffgehalt fehlte.

Die nun durchgeführte Umstellung hat diese Schwierigkeiten beseitigt. Von diesem Zeitpunkt ab wurde also feingereinigtes Wassergas in heissem Zustand, so wie es die Feinreinigungsanlage verlässt, einmal der Konvertierungsanlage zugeleitet, um hier den für beide Synthesanlagen nötigen Wasserstoff zu gewinnen, ferner wurde der Teil des feingereinigten Wassergases, der für das Synthesogas der Mitteldruckanlage nötig war, in einem direkten Berieselungskühler vor der Komprimierung auf normale Temperatur abgekühlt. Sowohl die Sättiger, wie auch die dem Konvertierofen nachgeschalteten Kühler, wie auch der Wassergaskühler vor der Verdichteranlage wurden mit Rückkühlwasser direkt betrieben, das aus dem allgemeinen Rückkühlwerk entnommen wurde. In der Konvertierungsanlage selbst verlief dieser Wasserkreislauf zuerst über die Kühler, um dann so vorgewärmt über die Sättiger zu gehen.

Als im Oktober 1938 die Umschaltung der Konvertierungsanlage erfolgte, traten nach dem Kühler 2 dieser Anlage Schwefelwasserstoffgehalte wechselnder Grösse auf, die aber zuerst auf eine Abgabe von Schwefel durch die im Konvertierofen 4 neu eingefüllte Masse zu erklären waren, die uns und der Baufirma unbekannte Austragung von Schwefel aus einer neuen Konvertierungsmasse wurde nun im Laborbriem genauer untersucht und führte zu der Erkenntnis, dass nur eine möglichst schwefelarme Konvertierungsmasse für die Benzinwerke infrage kommt und die Inbetriebnahme dieser Massen im Kreislauf über die Grobreinigung durchgeführt werden muss. Von den Erzeugern der Konvertierungsmassen wurde die Herstellung eines Kontaktes mit weniger als 0,2% Schwefel aufgrund dieser Erkenntnisse verlangt und erreicht. Die Schwefelaustragung aus dem Konvertierofen 4 klang langsam ab, trotzdem blieb aber ein Schwefelwasserstoffgehalt im Konvertgas nach dem Kühler in Höhe von rund 1 g/100m³ bestehen.

Als nun die Schwefelgehalte des Gases in ihrem Verlauf durch die gesamte Konvertierungsanlage genauer untersucht wurden, konnte festgestellt werden, dass vor und nach den Sättigern, wie auch den vier parallelgeschalteten Konvertieröfen der Schwefelgehalt normal war. Er betrug 0,3 - 0,5 g Schwefel 100 m³ als Schwefelwasserstoff. Diese

ur Deckung der Wasserverluste auf den Kühlturm ausreichte, musste auf Grund ein Ersatz von rund $5 \text{ m}^3/\text{h}$ dem Kreislauf eingespeist werden. Hierzu wurde ein über Hydratfinkohle aufbereitetes Dampfkondensat verwendet, das aufgrund seines geringen Abdampfdruckstandes eine weitgehende Eindickung im Kreislauf erlaubte. Es war also hierdurch nur ein geringer Wasserabzug aus dem Kreislauf nötig.

Da aber auch dieses Kampfkondensat sulfathaltig war, musste immer noch Zinkchlorid beigegeben werden. Immerhin konnte die Zinkchloridmenge auf rund $1/5$ der früheren Zugabe ermässigt werden. Es war also eine beträchtliche Einsparung an Zinkchlorid durch die Einführung des eigenen Kühlkreislaufes erreicht worden.

Gleichzeitig muss hier noch erwähnt werden, dass in dem Wassergaskühler, der vor der Komprimierung die Kühlung des heissen von der Feinreinigung kommenden Wassergases durchzuführen hat, die gleiche Schwefelwasserstoff-Neubildungserscheinung auftrat, nur mit dem Unterschied, dass hier der Schwefelgehalt nicht so hoch anstieg, wie in dem Konvertierungskühler. Auch dieser Kühlturm wurde an dem jetzt in Betrieb befindlichen Wasserkreislauf angeschlossen, nachdem vorher die Schwefelwasserstoff-Bildung auch hier durch Zugabe von Zinkchlorid zum Kühlwasser verhindert worden war.

Da also die Verdampfungsverluste dieses Wasserkreislaufes einmal aus den Dampfkondensaten der Konvertierung selbst gedeckt, zum anderen aus Dampfkondensaten der Syntheseanlage entnommen werden, wurde untersucht, ob der geringe Schwefelgehalt dieses Kondensatzusatzes durch Ausfällung entfernt werden kann.

In Kleinversuchen konnte gezeigt werden, dass der zwischen 20 und 40 mg schwankende Schwefelgehalt durch Zusatz der äquivalenten Menge von Bariumchlorid vollständig ausgefällt wird. Diese Kondensatvorrreinigung wird nun auch im Grossen durchgeführt. Das aus der Hydratfinkanlage anfallende Kondensat, das ungefähr 80° heiss ist, wird mit einem geringen Überschuss von Bariumchloridlösung versetzt und über einen Mischbehälter durch eine Filterpresse dem Kühlwasserkreislauf zugeführt. Bei dieser betriebsmässigen Durchführung gelingt es, den Schwefelgehalt des Kondensatzusatzes auf unter 1 mg/Ltr. zu senken und damit den Schwefelgehalt des Kreislaufwassers auf unter 4 mg

Schwefelmenge war zum grössten Teil auf den in der Feinreinigung nichtungesetzten organischen Schwefel zurückzuführen, der über den Konvertierungskontakt bei der hier üblichen Temperatur von 500 bis 550° und dem hohen Wasserdampf bzw. Wasserstoffüberschuss fast 100 %ig in Schwefelwasserstoff aufgespalten wurde. Zu einem geringen Teil konnten diese Schwefelwasserstoffmengen nach den Konvertöfen auch noch aus dem ungesetzten Schwefelgehalt der Masse herrühren.

Die Untersuchung nach dem Kühler 1, auf dem die Konvertöfen 1 und 2 liefen, ergaben ebenfalls nur geringe Schwefelwasserstoffgehalte, während nach Kühler 2 weiterhin hohe Schwefelwasserstoffmengen im Gas festgestellt wurden.

Da angenommen werden musste, dass dieser Schwefelwasserstoff aus Metallsulfiden entsteht, die bei der früheren Betriebsweise mit hohen Schwefelgehalten im Gas sich gebildet haben können, wurde der Kühler 2 ausser Betrieb genommen, geöffnet und besichtigt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Raschigringe einen ziemlich starken Schlammbeleg aufwiesen, der mit Säuren behandelt Schwefelwasserstoff abgab. Es wurde daher auch im Grosseen durch Berieselung des Turmes mit einer 2%igen Salzsäure die Entfernung des Sulfidschwefels versucht. Nach dieser Behandlung trat wohl eine geringe Erniedrigung des Schwefelwasserstoffgehaltes von 2 auf rund 1 g/100 m³ ein, doch war dieses nur eine vorübergehende Erscheinung.

Nach wenigen Wochen begann jetzt ein starker Schwefelanstieg im Konvertgas, der aber nicht nur auf den Kühler 2 der Konvertierungsanlage beschränkt blieb. Er trat auch nach dem Kühler 1 und nach den beiden Sättigern auf. Die anfangs geringen Werte stiegen im Laufe der Zeit immer mehr an, so dass nach den Sättigern maximal bis zu 2 g und nach den Kühlern bis zu 7 g Schwefelwasserstoff in 100 m³ Konvertgas gefunden wurde.

Dieses bedeutete für das Synthesegas ein Ansteigen des Schwefelwasserstoffgehaltes bis auf maximal 2,5 g/100 m³ bei der Normaldrucksynthese, während bei der Mitteldrucksynthese die Auswirkung dadurch geringer blieb, das bei der Kühlung zwischen den einzelnen Kompressionsstufen Schwefelwasserstoff mit dem anfallenden Kondensat entfernt wurde.

Da nach dem ganzen Verlauf des Auftretens des Schwefelwasserstoffes eine Erklärung durch eine Neubildung aus vorhandenen Sulfiden nicht mehr gegeben werden konnte, wurde im Labormaassstab unter-

sucht, ob bei den im Kühler und Sättiger herrschenden Temperaturen und dem zur Anwendung gelangenden Rückkühlwasser Schwefelwasserstoff neugebildet werden kann. Aber auch diese Versuche ergaben keine Hinweise auf die Entstehung des Schwefelwasserstoffes.

Eine eingehende Untersuchung des Rückkühlwassers zeigte aber, dass kein Sulfatgehalt, der zwischen 25 bis 35 g/l lag, innerhalb der Konvertierungsanlage vollständig verschwand.

Das Untersuchungsbild war zu diesem Zeitpunkt folgendes: Das Rückkühlwasser, das mit 25 bis 30° C oben auf den 27 m hohen Kühler aufgegeben wurde, hatte ein Gasartschwefelgehalt ^{von} 25 bis 33 mg/l. An dem ersten Überlauf, der ungefähr in halber Höhe des Kühlers angebracht ist, wurde 16,5 - 20 mg festgestellt, während am Überlauf im Sumpf nur noch Spuren von Schwefel gefunden wurden.

Der entgegengesetzt verlaufende Konvertesstrom zeigte zur gleichen Zeit am Gaseintritt 0,3 bis 1 g $H_2S/100 m^3$, eine Menge, die auch schon nach den Sättigern vorhanden war. Die Schwefelwasserstoff-Neubildung nahm mit der Höhe des Kühlers, an dem fünf Probestellen angebracht waren, bis zur vierten Probestelle in 18 m Höhe langsam bis zur letzten Probestelle in 24,5 m Höhe kurz vor Austritt des Gases aus dem Kühler aber sprunghaft auf 5 bis 7 g/100 m^3 zu. Man sieht also, in dem Maße wie der Schwefelgehalt des Rückkühlwassers abnimmt, steigt der Schwefelgehalt des Gases an.

Eine Schwefelbilanz ergab bei Berücksichtigung des Verdampfungsverlustes des Kühlwassers eine gute Übereinstimmung der fehlenden Sulfatmengen mit den im Gas gefundenen Schwefelwasserstoffmengen. Nach dieser Rechnung musste eine Zunahme von 5,1 g S./100 m^3 im Gas erfolgen. Tatsächlich wurden Werte zwischen 5 und 6 g auch gefunden.

Bei den nun angestellten Erklärungsversuchen für diese Sulfat-Umwandlung wurde, nachdem eine chemische Reaktion aufgrund der ungünstigen Reaktionsbedingungen wegfiel, die Frage aufgeworfen, ob die Sulfatreduktion nicht durch Bakterientätigkeit zu erklären sei.

Nachforschungen in der Literatur zeigten, dass im Jahre 1895 Beijerinck ein reduzierendes Bakterium beschrieben hat, das als Fäulnisbakterium einen reduzierenden Abbau des Sulfates be-

Die Lebensbedingungen der verschiedenen sulfatreduzierenden Bakterien zeigen, dass diese hauptsächlich im sauerstofffreien Schlamm von Gewässern oder sonst unter Ausschluss von Sauerstoff bei Vorhandensein von organischen Substanzen als Nahrung und vor allem bei Temperaturen bis maximal 60° gut gedeihen.

Da das Konvertgas vollständig sauerstofffrei ist und die Temperaturen in den Kühlern im Gas zwischen 240 und 30° und im Wasser zwischen 25 und 65° liegen, sind diese beiden Lebensbedingungen auf Beste erfüllt. Da fernerhin das Rückkühlwasser aus anderen Anlagenteilen genügend organische Substanz mit sich bringt, was durch Permanganatzahlen bis zu 3.2 mg O_2/l und durch Chlorbedarfszahlen bis zu $0,9$ mg Chlor/l belegt wird, war auch die Ernährungsgrundlage der Bakterien gesichert.

Nun erhebt sich die Frage; Wie gelangten die Bakterien in das Kühlsystem? Wie schon gesagt, ist eine Einschleppung mit dem Frischwasser nicht wahrscheinlich. Da aber die infrage kommende Bakterienklasse durch Luftsauerstoff nicht abgetötet, sondern nur in ihrer sulfatreduzierenden Tätigkeit gehemmt werden, ist eine Ausbreitung durch Luft, Staub und das Baumaterial, wie in anderen Fällen oft beobachtet, ohne weiteres möglich. Dies ist auch die Erklärung, die von bakteriologischer Seite aus allein gegeben wird.

Da von dem Sachbearbeiter des Hygienischen Instituts, von Herrn Dr. Baier in kurzer Zeit eine eingehende Arbeit über "Die sulfatreduzierenden Bakterien in technischen Anlagen" in der Zeitschrift Gas und Wasserfach erscheinen wird, die vor allem die bakteriologische Seite unseres Falles eingehend behandelt, möchte ich mich mit diesen kurzen Bemerkungen begnügen.

Zum Schluss muss nur noch gesagt werden, dass auch bei anderen Werken ähnliche Fälle der bakteriellen Sulfatreduktion in letzter Zeit aufgetreten sind. So wurde mir vom Gaswerk Nordhausen der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft berichtet, dass dort ebenfalls in der Konvertierungsanlage, die zur Entgiftung des Leuchtgases betrieben wird, die gleiche Schwefelwasserstoff-Neubildung beobachtet wurde. Aufgrund der bei uns durchgeführten Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse konnte dort ein grösserer Schaden, der vor allem in Korrosionserscheinungen im Leitungsnetz zu erwarten war, verhindert werden. Wir aber mussten leider eine Schädigung unserer Synthese solange hinnehmen, bis es, wie geschildert, gelungen war, dem *Vibrio desulfuricans* die Existenzberechtigung zu entziehen.

wirkt. Später wurde auch von anderen Forschern wie van Delden, Rabentschik, Elicon, Baars weitere Bakterien entdeckt, die ebenfalls die Sulfatreduktion bewirken.

Nachdem also eine bakterielle Neubildung in unserem Falle nahe lag, wurde das hygienische Institut des Ruhrgebiets in Gelsenkirchen mit der näheren Untersuchung d.h., vor allen mit dem Nachweis der Bakterien und ihrer Bekämpfung beauftragt.

Als nach kurzer Versuchszeit feststand, dass in dem Rückkühlwasserkreislauf sulfatreduzierende Bakterien und zwar ein thermophile Form des *Vibrio de sulfuricans* vorhanden waren, konnte diese bekämpft werden. Dies geschah durch Zugabe von Zinkchlorid zu dem Kreislaufwasser. Sofort und war innerhalb von wenigen Stunden war die Schwefelwasserstoff-Neubildung vollständig unterdrückt und damit vorerst die Reinheit des Synthesegases beider Anlagen wieder hergestellt.

Zuerst wurden in kurzer Zeit 50 kg Zinkchlorid dem Wasser zugegeben, dann wurde durch Zugabe von 2 kg/h ein Zinkchloridgehalt von 10 bis 15 g/m³ in Kühlwasser gehalten. Da diese Menge über dem experimentell ermittelten nötigen Gehalt lag, wurde mehrmals der Versuch gemacht, die Zinkchloridzugabe auf 7 g und weniger je m³ herabzusetzen. Doch lebte hierbei sofort die Bakterientätigkeit immer wieder auf.

Um nun den Zinkchloridverbrauch zu senken, wurde ein geschlossener Wasserkreislauf innerhalb der Konvertierungsanlage hergestellt, bei dem das Kreislaufwasser in indirekten Röhrenkühlern mit dem zur Entgasung vorzuwärmenden permutierten Speisewasser gekühlt wurde. Doch traten hierbei aufgrund des aggressiven Charakters des Permutitwassers so starke Korrosionen auf, dass diese Art der Kühlung bald verlassen werden musste.

Das Vorhandensein des Entgasungsturmes der Kohlensäure-Druckwäsche ermöglichte aber eine einfache und schnell durchzuführende Einrichtung eines Kühlerkreislaufes, bei dem das Kreislaufwasser in einem eigenen Kühlturm gegen Luft gekühlt werden konnte. Hiermit war die Korrosion durch permutiertes Speisewasser an den empfindlichen Kühlelementen ausgeschaltet.

Da das in dem Konvertgaskühler anfallende Dampfkondensat nicht

zu halten. Nachdem so den Bakterien des Sulfates als Betätigungsgebiet weitgehendst weggenommen war, wurde der Zinkchloridzusatz zum Kühlkreislauf ebenfalls aufgegeben. Bis heute, d.h. nach 2 monatiger Betriebszeit hat sich keine Erhöhung des Schwefelgehaltes des Konvertgases ergeben. Es ist also durch Herausnahme des Sulfatgehaltes auf dem billigeren Wege gelungen, die Tätigkeit der Bakterien zu überwinden, als es durch Zugabe von Zinkchlorid oder andere Chemikalien möglich gewesen wäre.

Im Folgenden möchte ich kurz auf die Untersuchungen des Hygienischen Instituts des Ruhrgebiets in Gelsenkirchen eingehen.

Nachdem die erste Versuchsreihe das Vorhandensein sulfatreduzierender Bakterien ergeben hatte, erhob sich natürlich zuerst die Frage, woher stammen diese Bakterien?

Wie oben geschildert, trat die Schwefelwasserstoff-Neubildung zusammen mit der Umstellung der Konvertierungsanlage ein. Doch konnte nachgewiesen werden, dass vor dieser Umstellung eine Schwefelwasserstoff-Neubildung in dieser Anlage nicht stattgefunden hat. Da aber ungefähr gleichzeitig mit dem Auftreten der Schwefelwasserstoff-Bildung unser Rohwasser zum Teil auf ein neues Pumpwerk, die sogenannte Pumpstation "Handbeck" des Rheinisch-Westfälischen Wasserwerkes umgestellt wurde, so lag nahe, hierin einen ursächlichen Zusammenhang mit dem Auftreten der Sulfatreduktion zu vermuten. Es wurde daher sowohl dieses Handbeckwasser, als auch das sonst hier zum Verbrauch gelangende Rohwasser der Pumpstation Mülheim auf ihren Gehalt an Bakterien und auf sonstige Umstände, die sich für die Entwicklung der Bakterien günstig auswirken, wie z.B. auf organische Substanz, untersucht. Diese Untersuchungen verliefen aber alle negativ, so dass die Schwefelbakterien nicht durch die Wasserumstellungen eingebracht wurden. Wohl dürfte das Wasser von der Pumpstation Handbeck, da es nicht gechlort ist, für die Ausbreitung und das Wachstum der Bakterien als begünstigend angesehen werden, so dass meines Erachtens das Zusammenfallen von Schwefelwasserstoff-Neubildung und Umschaltung auf diese Art von Frischwasser keine Zufälligkeit darstellt, sondern gegenseitig bedingt ist.

Die Lebensbedingungen der verschiedenen sulfatreduzierenden Bakterien zeigen, dass diese hauptsächlich im sauerstofffreien Schlamm von Gewässern oder sonst unter Ausschluss von Sauerstoff bei Vorhandensein von organischen Substanzen als Nahrung und vor allem bei Temperaturen bis maximal 60° gut gedeihen.

Da das Konvertgas vollständig sauerstofffrei ist und die Temperaturen in den Kühlern im Gas zwischen 240 und 30° und im Wasser zwischen 25 und 65° liegen, sind diese beiden Lebensbedingungen am besten erfüllt. Da fernerhin das Rückkühlwasser aus anderen Anlagenteilen genügend organische Substanz mit sich bringt, was durch Permanganatzahlen bis zu 3,2 mg O₂/l und durch Chlorbedarfszahlen bis zu 0,9 mg Chlor/l belegt wird, war auch die Ernährungsgrundlage der Bakterien gesichert.

Nun erhebt sich die Frage: Wie gelangten die Bakterien in das Kühlsystem? Wie schon gesagt, ist eine Einschleppung mit dem Frischwasser nicht wahrscheinlich. Daß die in Frage kommende Bakterienklasse durch Luftsauerstoff nicht abgetötet, sondern nur in ihrer sulfatreduzierenden Tätigkeit gehemmt werden, ist eine Ausbreitung durch Luft, Staub und das Baumaterial, wie in anderen Fällen oft beobachtet, ohne weiteres möglich. Dies ist auch die Erklärung, die von bakteriologischer Seite aus allein gegeben wird.

Da von dem Sachbearbeiter des Hygienischen Instituts, von Herrn Dr. Baier in kurzer Zeit ein eingehende Arbeit über "Die sulfatreduzierenden Bakterien in technischen Anlagen" in der Zeitschrift Gas und Wasserfach erscheinen wird, die vor allem die bakteriologische Seite unseres Falles eingehend behandelt, möchte ich mich mit diesen kurzen Bemerkungen begnügen.

Zum Schluss muss nur noch gesagt werden, dass auch bei anderen Werken ähnliche Fälle der bakteriellen Sulfatreduktion in letzter Zeit aufgetreten sind. So wurde mir vom Gaswerk Nordhausen der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft berichtet, dass dort ebenfalls in der Konvertierungsanlage, die zur Entgiftung des Leuchtgases betrieben wird, die gleiche Schwefelwasserstoff-Neubildung beobachtet wurde. Aufgrund der bei uns durchgeführten Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse konnte dort ein grösserer Schaden der vor allem in Korrosionserscheinungen im Leitungsnetz zu erwarten war, verhindert werden. Wir aber mussten leider eine Schädigung unserer Synthese solange hinnehmen, bis es, wie geschildert, gelungen war, dem *Vibrio desulfuricans* die Existenzberechtigung zu entziehen.

Ritter teilt mit, dass auch bei Krupp in den Kühlern der Konvertierungsanlage die Neubildung von Schwefelwasserstoffen beobachtet wurde. Diese Erscheinung wurde ebenfalls mit Zinchlorid bekämpft. Dass die Schwefelwasserstoffneubildung nicht bei anderen Kühlern, die mit dem gleichen Rückkühlwasser betrieben werden, auftritt, glaubt er darauf zurückführen zu können, dass der niedrige CO-Gehalt des Konvertergases sich begünstigend auf die Lebensbedingungen der Bakterien auswirkt.

Bei den Chemischen Werken Ess. Steinkohle wird nach der Kondensation erster Stufe ebenfalls 0,2 - 0,3 g Schwefelwasserstoff je 100 m³ Gas beobachtet. Da eine A.X.-Anlage nachgeschaltet ist und der Schwefelwasserstoff hierdurch nicht auf den Katalysator der 2. Stufe gelangen kann, stört dieser Schwefelwasserstoffgehalt nicht.

Auch bei Schaffgotsch tritt im Wassergaskühler nach der Feinreinigung eine Schwefelwasserstoffneubildung auf. Verschiedene bakterielle Untersuchungen zeigten hier aber kein positives Ergebnis. Kowalski teilt mit, dass in Amerika die Schwefelwasserstoffneubildung durch Bakterien auch in entschwefelten Benzin beobachtet wurde. Hier bekämpft man die Bakterien durch äusserst geringe Zugaben von Tryptaflavinfarbstoffen.

Martin empfiehlt beim Auftreten ähnlicher Erscheinungen bakterielle Institute heranzuziehen, da auf diesem Wege schnellstens Abhilfe geschaffen werden kann.

4. Referat: Dr. Dahn, Ruhrölgain A.G.Entwicklung der Druck-Synthese zur Olefin-Synthese.

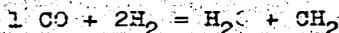
Als am 1. Jahre 1936 bei der Ruhrölgain eine Grossanlage zur Erzeugung von Treibstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Betrieb nahm, war man sich darüber im klaren, dass hiermit erst ein Beitrag zur Sicherstellung unserer Mineralölvorsorgung geliefert wurde. Darüber hinaus wusste man aber, dass es galt der Chemie der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, ausgehend vom Wassergas, eine neue Rohstoffbasis zu schaffen, eine Basis, wie sie der Chemie der Aromaten vielleicht in Steinkohlenteer zur Verfügung steht. Als solche sind z.B. die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe anzusehen. Daher war es stets unser Bestreben, möglichst viel dieser ungesättigten Primär zu erzeugen.

Es ist allgemein bekannt, dass man durch Erhöhung der Kohlenoxyd-Konzentration den Olefingehalt steigern kann. Im Niederdruck-Betrieb zeigte es sich jedoch, dass bei Überschreitung von bestimmten Kohlenoxyd-Konzentrationen, bei normalen Umsätzen, Kontaktschwierigkeiten auftreten. Durch Verdünnung des Gases am Kontakt, z.B. durch Kreislaufführung, kann man dieser Schwierigkeiten Herr werden; die dabei auftretenden grossen Gasvolumina bedingen dann aber unverhältnismässig grosse und teure Apparaturen. Die hierbei in erheblicher Konzentration anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe haben eine verhältnismässig niedrige Siedelage. Zur chemischen Nachverarbeitung interessieren jedoch höher siedende Ungesättigte in ungleich stärkerem Masse. Als man daher feststellte, dass es möglich war durch verhältnismässig geringe Erhöhung des Gasdruckes die Siedelage der in der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe erheblich zu beeinflussen, scheute man sich nicht die höheren Anlage- und Betriebskosten der Mitteldruck-Synthese in Kauf zu nehmen, denn die höhersiedenden Produkte dieser Anlagen boten doch einen ungleich höheren Anreiz als die Produkte der Normaldruck-Synthese, sei es um diese Produkte, wie z.B. Paraffin als solche zu verwerten, oder sie als Ausgangsstoffe zu anderen Veredelungserzeugnissen zu verwenden.

Ausserdem ergab die Mitteldruck-Synthese höhere Ausbeuten an flüssigen Produkten. Aus diesem Grunde entschlossen sich ausser Ruhrbenzin auch Hoechst und Schaffgotsch eine Mitteldruck-Synthese zu erstellen. Primär liefert zwar die Mitteldruck-Synthese noch mehr gesättigte Produkte als die Normaldruck-Synthese, diese geben jedoch ein überlegenes Ausgangsmaterial für die zunächst angewandte thermische Cracking zu Olefinen. Dann darüber war man sich im Klaren, dass besonders Olefine ein geeignetes Ausgangsmaterial zur chemischen Weiterverarbeitung abgeben. Es kann daher auch die Mitteldruck-Synthese in ihrer heutigen Form als Entwicklungsstufe zur Olefin-Synthese angesehen werden.

Beim Betrieb der Mitteldruck-Synthese zeigte es sich nun, dass die beiden Gaskomponenten Kohlenoxyd und Wasserstoff in einer anderen Weise aufgearbeitet wurden, als dieses von der Normaldruck-Synthese her bekannt war. Man übernahm auch hier zunächst das Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnis der Normaldruck-Synthese, d.h. man setzte ein Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2 ein. Da beide Anlagen chemisch gleichartige Produkte, d.h. aliphatische Kohlenwasserstoffe erzeugen, die sich lediglich durch verschiedene Kettenlängen und eine geringe Verschiebung des Olefingehaltes unterscheiden, könnte man annehmen, dass auch der Verbrauch an Kohlenoxyd und Wasserstoff der gleiche sein würde. Die langkettigen Produkte der Mitteldruck-Synthese verbrauchen zwar etwas weniger Wasserstoff zu ihrer Bildung, dieser Unterschied wird aber durch ein Mindergehalt an Olefinen annähernd ausgeglichen. Unter Zugrundelegung eines mittleren Siedepunktes und eines durchschnittlichen Olefingehaltes entfallen auf die Produkte beider Anlagen ca. 2,18 (2,2) Wasserstoff auf 1 C-Atom.

Falls die Normaldruck-Synthese ausschliesslich nach der allgemeinen Formel



reagieren würde, müsste eine Verarmung an Wasserstoff im Endgas eintreten, wenn man ein geringeres CO/H₂-Verhältnis als dem oben genannten Verbrauch entspricht einsetzen würde. In der Praxis zeigt es sich jedoch im allgemeinen, dass bei Einsatz von Synthesegas 1:2 auch bei hoher Aufarbeitung dieses Verhältnis im Endgas annähernd erhalten bleibt. Ein Teil der Reaktion verläuft also nach der Formel



oder es wird durch eine nebenherlaufende Konvertierungsreaktion aus dem vorhandenen Reaktionswasserstoff und Kohlenoxyd Wasserstoff gebildet, wobei ebenfalls Kohlensäure entsteht. Innerhalb dieser Betrachtung ist es gleichgültig, welcher von den beiden Möglichkeiten man den Vorzug geben will.

Das Aufarbeitungsverhältnis liegt nun bei der Mitteldruck-synthese grundsätzlich anders als bei der Normaldruck-Synthese. Die Reaktion verläuft fast ausschließlich nach der Formel 1. Aus diesen Grunde ist auch eine Neubildung von Kohlensäure hier wesentlich geringer als bei der Normaldruck-Synthese. Das Unvermögen der Mitteldruck-Synthese den für die Produktenerzeugung notwendigen Wasserstoff teilweise selbst zu erzeugen, drückt sich in einer mit dem Umsatz an Kohlenoxyd zunehmenden Verzerrung an Wasserstoff im Endgas aus. Will man nun zur Erhöhung der Ausbeute einen höheren Umsatz erzielen, so scheitert das daran, dass bei Einsatz eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses von 1 : 2 der zu völligen Aufarbeitung von Kohlenoxyd nötige Wasserstoff fehlt. So erreicht man bei 97% Wasserstoff-Umsatz nur eine Kohlenoxyd-Aufarbeitung von 80 - 85%, entsprechend einem Gesamt-Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Umsatz von ca. 90%. Geht man von Kohlenoxyd-reicheren Gasgemischen aus, so erhält man, was bekannt ist, mehr Olefine in den flüssigen Produkten, aber auch eine Verschiebung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses zu noch höheren Kohlenoxydgehalten im Endgas.

Um diesen Kohlenoxyd-Anteil aufzuarbeiten, ist mit dem ein Zusatz von Wasserstoff erforderlich, der aber zur Vermeidung einer höheren Vergasung sowie eines Rückganges an Olefinen nicht mit dem Gas der 1. Stufe, sondern verteilt auf die folgenden Stufen, eingebracht werden muss. Theoretisch führt diese Überlegung letzten Ende zu einem Vielstufenverfahren unter Einsatz von Wassergas mit jeweiligem Zusatz von Wasserstoff in den folgenden Stufen, so dass der Verbrauch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ca. 1 : 2,2 ist. Gleichzeitig kommt man mit dieser Betriebsweise dem Ziel, viel Olefine herzustellen, näher, da ja mit Absenkung des Wasserstoffpartialdruckes der Kohlenoxydpartialdruck automatisch ansteigt.

Bei Ruhrbenzin wurde vor 11/2 Jahren der bisherige Zweistufenbetrieb eine dritte Stufe nachgeschaltet und mit der schrittweisen Absenkung des Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnisses begonnen und deswegen eine entsprechende Mengen Konvertgas der 2. und 3. Stufe zugesetzt. Dass es zweckmäßig ist, als Zusatz möglichst wasserstoffreiches Gas vorzusuchen, liegt auf der Hand. In diesem Falle stand ein Konvertgas mit ca. 60% Wasserstoff zur Verfügung. Im Zuge der Absenkung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses in der 1. Stufe wird zur Zeit ein Synthesegas mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis von 1 : 1,55 eingesetzt, in der 2. Stufe ein Verhältnis von 1 : 1,65 und in der 3. Stufe ein solches von 1 : 1,75. Das eingesetzte, aus den Komponenten errechnete Synthesegas weist nunmehr ein Verhältnis von ca. 1:2,10 auf. Auf diese Weise wird bei geringer Vergasung eine fast völlige Aufarbeitung der aktiven, nämlich 94-95% Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff erreicht.

Bei derartig hohen Aufarbeitungen verbleiben im Endgas nur noch wenige Prozent umsatzfähigen Gases, der Rest besteht aus Inerten, die neben Methan und Stickstoff als Hauptbestandteil Kohlensäure enthalten. Man ist bestrebt möglichst wenig dieser Inerten in die Synthese einzubringen, da sie sich ja entsprechend der Kontaktion anreichern und bei der bestehenden Ofenkonstruktion, die nur eine Endtemperatur von 200° zulässt, ist es schwierig, derartig verdünnte Gase aufzuarbeiten. Da bei Werken mit Konvertierungs-Anlagen die Kohlensäure den Hauptbestandteil der Inerten ausmacht, war es nahelegend, eine Druckwasserwäsche dem Konvertgaskompressor nachzuschalten. Diese Wäsche wurde daher auch bei Ruhrbenzin und Hoesch-Benzin erstellt. Neben Kohlensäure wird zwar auch ein geringfügiger Teil des Nutzgases ausgewaschen, jedoch überwiegt der Vorteil, der sich aus einer entsprechend höheren Aufarbeitung ergibt, den Verlust an Kohlenoxyd und Wasserstoff. Es besteht ausserdem noch die Möglichkeit, diesen Verlust zu verringern, indem man nach einer fraktionierten Entspannung des Nutzgas dem Kompressor wieder zuführt, wie dies ja auch bei der Koksgaserlegung üblich ist. Bei Ruhrbenzin wurde dieser Möglichkeit durch den besonderen Ausbau des Entgasungsarmes Rechnung getragen.

Bei dem oben geschilderten Mehrstufenverfahren erreicht man

war schon eine beachtliche Anreicherung der Olefine, jedoch beim Übergang zum Wassergasbetrieb ist eine weitere Steigerung des Olefingehaltes möglich. Er steigt beispielsweise gegenüber der früheren Betriebsweise im Benzin von 15 auf 40%, im Oel von 8 auf 25%. In dem Bestreben, noch stärker olefinische Produkte zu erzeugen, musste man den Partialdruck des Kohlenoxyd noch über den im Wassergas liegenden steigern. Man macht sich die vorher geschilderte verschiedenartige Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Aufarbeitung der Mitteldruck-Synthese zu Nutzen und führt das sehr kohlenoxydreiche Endgas im Umlauf. Nach Zumischung eines Teiles Wassergas als Frischgas ergibt sich je nach den Rückführungsbedingungen ein ausserordentlich kohlenoxydreiches Mischgas, mit dem man grundsätzlich jede gewünschte Olefinkonzentration erreichen kann. Es zeigte sich jedoch, dass das Olefinausbringen nicht linear mit der Kohlenoxyd-Konzentration ansteigt, und bei Überschreitung eines Rückführungs-Verhältnisses von 3 : 1 lohnt das zusätzliche Ausbringen von Olefinen im allgemeinen nicht mehr den Aufwand an Betriebskosten. Am Kontakt selbst stellt sich unter diesen Bedingungen ein Verhältnis von 1 : 0,6 ein. Es ist das ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Kreislaufführung von Synthesegas mit einem Verhältnis von annähernd 1 : 2,00, wobei am Kontakt ein Verhältnis von 1 : 1,5 nicht unterschritten werden kann.

Bei den technischen Versuchen zur Ausgestaltung der vorgenannten Olefin-Synthese wurde gefunden, dass sich in der Benzinfraktion bis 200 ° 70% Olefine, in der Oelfraktion von 200-320° 45% Olefine erreichen lassen.

Als Kontaktraum zu diesen Versuchen diente der auch im Grossbetrieb übliche Doppelrohröfen. Der Gasdruck beträgt wie bisher bei Ruhrbenzin 10 atü, die Temperaturen, bei denen sich ein ausreichender CO-Umsatz erzielen lässt, liegen zwar etwas höher als die bisher üblichen, jedoch ist eine Endtemperatur von 225° ausreichend um einen Kontakt über die gewohnte Laufzeit zu betreiben. Nach geringfügiger Umänderung der Armaturen können die bei Ruhrbenzin vorhandenen Drucköfen auch für die Olefin-Synthese benutzt werden. Als Katalysator dient der bisher übliche Kobalt-Kontakt. Die Lebensdauer des Kontaktes unter diesen Betriebsbedingungen ist eher höher zu veranschlagen als die bis-

her übliche, da durch die höhere Gaseschwindigkeit eine bessere Gasverteilung und eine günstigere Wärmenutzung möglich ist.

Zur Gewinnung der Produkte wird das Umlaufgas einer Kondensation mit direkter Einspritzung zugeführt, die zwecks Entstickung der Produkte einen Laugzusatz erfordert. Das Benzin kann sowohl durch eine Druck-Aktiv-Kohle als auch durch eine Ölwäsche herausgenommen werden. Es ist jedoch auch möglich, die Benzine im Umfugas zu belassen, in diesem Fall tritt jedoch durch einen fortschreitenden Aufbau von niederen zu höheren Kohlenwasserstoffen neben einer Verschiebung der Siedelage nach oben ein Verlust an Olefinen ein.

Die im einstufigen Versuchsbetrieb erzielten Ausbeuten betragen bei einem Kohlenoxyd/Wasserstoff-Umsatz von 65% und einer Vergasung von ca. 10% 110 - 115 g.fl. Pr. und 10% Gasol.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse hat sich die Ruhrbenzin entschlossen, die Mitteldruck-Synthese zur Olefin-Synthese umzustellen. Nach Erweiterung der Wassergas-Anlage werden ca. 75 000 m³ Wassergas/h der Mitteldruck-Anlage zugeführt. Das Endgas dieser Anlage wird nach Zusatz einer entsprechenden Menge Konvertgas zur weiteren Aufarbeitung der Normaldruck-Anlage zugeführt, die ihrerseits zweistufig betrieben werden kann, so dass die Gesamtaufarbeitung in 3 Stufen erfolgt. Allein 80% der anfallenden Produkte entfallen auf die Olefin-Synthese. Diese spezielle Betriebsführung wurde gewählt, um die vorhandenen Anlagen der Ruhrbenzin voll ausnutzen zu können.

Die bei der geschilderten Syntheseführung anfallenden Primärprodukte können nunmehr in verschiedenartigster Weise weiterverarbeitet werden, sei es nun zu hochoktanigen Fliegerbenzinen, Schmierölen, Fettsäuren oder anderen Abkömmlingen der Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, immer sind die Olefine die Träger aller Reaktionen.

Martin schlägt vor, die Aussprache über dieses Referat mit der des nächsten Referats zusammenzulegen, da in beiden ein engverwandtes Gebiet behandelt wird.

5. Referat: Dr. Otto Hoeschensin C. n. d. H.

Fortschritte der Mitteldrucksynthese.

Für die Planung der Mitteldrucksynthese-Anlagen wurde im GrC -Benganzien die gleiche Betriebsweise zugrunde gelegt, wie sie sich im Laufe der Jahre für die Normaldruck-Anlagen herausgebildet hatte. Dies gilt erstens für die technische Durchführung des gesamten Verfahrens und zweitens auch für die Durchführung der Synthese an sich vom wissenschaftlichen Standpunkt der Kenntnisse über die Vorgänge bei der Kohlenwasserstoffbildung. So kam es, dass wir als Mitteldruckwerk im März 1939 aufgrund der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Erfahrungen der Normaldruckwerke in Betrieb gingen. Es wurde als selbstverständlich betrachtet, dass sämtliche Bedingungen, die in bezug auf die Gaszusammensetzung für die Normaldruckwerke galten, ebenso wichtig für das Mitteldruckverfahren seien. Es wurde deshalb in den ersten Monaten unsere Anlage mit einem Synthesegas betrieben, das sich im wesentlichen durch nichts von dem im allgemeinen üblichen Synthesegas der Normaldruckwerke unterschied. Unser Gas hatte etwa 81 % Idealbestandteile und ein $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnis von 1 : 2. Gleich in den ersten Wochen stellte es sich heraus, dass die Einhaltung des $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnisses äusserst genau erfolgen musste. Geringe Überschreitungen über das Verhältnis 1 : hinaus brachten stets erhöhte Gasbildung mit sich. Es wurde auch nach kurzer Zeit erkannt, dass es für die Niedrighaltung der Gasbildung von Vorteil war, das Verhältnis unter 1 : 2 einzustellen, deshalb wurde äusserster Wert darauf gelegt, das $\text{CO} : \text{H}_2$ - Verhältnis stets auf etwa 1 : 1,95 zu halten. Mit diesem mittleren Verhältnis wurde auch bei uns die Mitteldrucksynthese während des ersten Jahres gleichmässig gefahren. Wir betrieben dabei die Gesamtanlage in zwei Stufen, wobei im Mittel in der I. Stufe 64 % der Öfen und der Rest in der II. Stufe gefahren wurde. Zur Beurteilung der im folgenden geschilderten Massnahmen, die eine wesentliche Verbesserung herbeiführten, seien die Ergebnisse, die nach dem ersten Betriebsjahr im Mittel der 4 Mo-

nate April, Mai, Juni, Juli 1940 erzielt wurden, angeführt. Ich nenne hierbei nur Zahlen, die im Betrieb der Gesamtanlage erreicht wurden. Sämtliche Angaben über Ausbeuten, Gasbildung usw. sind nicht im Laboratorium analytisch ermittelt worden, sondern es sind stets die gewogenen Produkte zugrunde gelegt worden. Es sind auch stets die Zahlen für den Vergleich herangezogen worden, die nach unserer Meinung die zuverlässigsten Zahlen darstellen. Es ist dies der Koksverbrauch/kg Produkt, da auf unserem Werk die Gaserzeugung nur auf der Grundlage von Koks erfolgt. In dieser Zahl sind irgendwelche Messfehler auf der Gasseite ausgeschaltet, da nur gewogene Mengen miteinander in Beziehung gesetzt werden. Es seien kurz folgende Zahlen genannt:

Während der 4 Monate mit normaler Synthesefahrweise wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Umsatz	:	90,8 %
Verflüssigung	:	61,6 %
Gasolbildung	:	6,1 %
Gasbildung	:	23,1 %
Verflüssigungsgrad	:	67,9 %
Gasolbildung bez. auf Umsatz	:	6,7 %
Gasbildung bez. auf Umsatz	:	25,4 %
Ausbeute an flüssigen Produkten $\frac{g}{Nm^3}$ Idealgas	:	126,2
Ausbeute an gewonnenem Treibgas $\frac{g}{Nm^3}$ Idealgas	:	12,2
Mittlere Ofenbelastung	:	569 Nm^3/h
Ofenbelastung an I-Gas	:	460 Nm^3/h
Mittleres Ofenalter	:	4 015 h
Koksverbrauch/kg Flüssig-Produkt	:	5,47
Koksverbrauch/kg gewonnenes Gesamt-Produkt	:	4,99

In Hinblick auf die Qualität der erzeugten Produkte seien folgende Angaben gemacht:

Die Zusammensetzung des flüssigen Primärproduktes war folgende:

Es gingen über:	- 120°	22,9 %
	- 200°	48,3 %
	- 320°	75,2 %
	- 450°	8,9 %

zu beachten ist hierbei, dass der Hartwachsanteil über 450° nur 8,9 % beträgt. Die Oktanzahl des Benzins bis 120° geschnitten war nur 46. Der Olefingehalt im Gasol war sehr niedrig mit 15 %. Diese angeführten Zahlen sind der Vergleichsmaßstab, auf den alle später erhaltenen Ergebnisse bezogen werden.

Es seien an dieser Stelle auch die Analysen vom Sy-Gas I., Sy-Gas II. und Endgas angeführt, um einen Überblick über die Aufarbeitung und Gasbildung vom gasanalytischen Standpunkt aus zu geben.

	Sy-Gas I.	Sy-Gas II...	Endgas II.
CO ₂	14,4	30,9	47,4
C _n H _m	0	0,8	1,2
CO	27,5	20,0	12,4
H ₂	54,2	31,8	12,3
CH ₄	0,4	8,9	15,2
N ₂	3,5	7,6	11,5

Diese Analysen stellen die gemittelten Werte sämtlicher Gasanalysen während der 4 Monate dar. Die wesentlichsten Merkmale sind folgende:

Idealgehalt im Sy-Gas I.	= 81,7 %
CO:H ₂ -Verhältnis im Sy-Gas I.	= 1 : 1,96

Die Aufarbeitung im Endgas geht bis zu 24,7 % CO + H₂ mit einem Verhältnis von etwa 1 : 1. Es ist hieraus ersichtlich, dass der Idealgehalt im Endgas noch ziemlich hoch ist, und dass eine weitere Aufarbeitung noch möglich erscheint. Die Gesamtkontraktion beträgt rd. 70 %, wobei im Endgas ein Methanwert von 15,2 % erreicht wird.

Es hatte sich gezeigt, dass vor allem bei geringen Störungen, die zu einem niedrigeren CO:H_2 -Verhältnis führten, stets eine geringe Gasbildung auftrat. Aufgrund von vorangegangenen Überlegungen wurde daher, nachdem bereits kurzzeitig wegen Störungen in der Konvertierungsanlage das CO:H_2 -Verhältnis auf 1 : 1,8 im Januar 1940 abgesunken war, vom August 1940 ab bewusst das Verhältnis von 1 : 1,8 eingestellt. Es war uns klar, dass bei diesem Wasserstoffunterschuss vielleicht ein etwas geringerer Umsatz in Kauf genommen werden musste, da ja zum restlosen Umsatz des Kohlenoxyds die restlichen Wasserstoffmengen fehlen. Aber schon diese einzige Massnahme, die Absenkung des CO:H_2 -Verhältnisses auf 1 : 1,8 brachte eine wesentliche Verbesserung in sämtlichen Zahlen. Die Synthese wurde in diesem Zustand mehr als 2 Monate gleichmässig durchgeführt. Als Grundlage für die Beurteilung der Fahrweise wurden die Durchschnittsergebnisse der Monate August/September 1940 genommen. Die entsprechenden Ergebnisse während dieser zwei Monate sind:

Umsatz	: 91,0 %
Verflüssigung	: 64,7 %
Gasbildung	: 6,3 %
Gasbildung	: 20,0 %
Verflüssigungsgrad	: 71,1 %
Gasbildung bez. auf Umsatz	: 6,9 %
Gasbildung bez. auf Umsatz	: 22,0 %
Ausbeute an flüssi- gen Produkten g/Nm^3 Idealgas	: 133,2
Ausbeute an gewonne- nem Treibgas g/Nm^3 Idealgas	: 12,6
Mittlere Ofenbe- lastung	: 581 Nm^3/h
Ofenbelastung an I-Gas	: 485 Nm^3/h
Mittl. Ofenalter	: 2 306 h
Koksverbrauch/kg Flüssig-Produkt	: 5,18
Koksverbrauch/kg Gesamt-Produkt	: 4,73

Beim Vergleich mit den weiter vorn genannten Zahlen für die alte Synthesefahrweise fällt auf, dass der Umsatz praktisch der gleiche geblieben ist, dass jedoch die Verflüssigung auf Kosten der Gasbildung angestiegen ist. Der Verflüssigungsgrad ist von 67,9 auf 72,1 heraufgegangen. Auffallend ist, dass wohl die Gasbildung gefallen ist, dass aber die Gasolbildung zumindest gleich, wenn nicht gering gestiegen ist. Bei Betrachtung der Ofenbelastung ergibt sich, dass diese im Mittel an Idealgas um 5,5 % grösser ist. Diese gesteigerte Idealgasbelastung müsste an sich einer Steigerung der Ausbeute entgegenwirken. Allerdings ist das Ofenalter wesentlich herunter gegangen. Ich möchte aber über den Einfluss des Ofenalters erst an späterer Stelle etwas aussagen. Bei Gegenüberstellung dieser beiden Vergleichsperioden könnte sonst der Eindruck entstehen, dass die um 7 % gesteigerte Ausbeute vielleicht nur auf die Absenkung des Ofenalters zurückzuführen ist. Auf der Produktseite konnte folgendes festgestellt werden:

Bei der Siedeanalyse des gesamten flüssigen Primärproduktes gingen über:

- 120°	19,2 %
- 200°	39,8 %
- 320°	68,6 %
450°	13,5 %

Gegenüber der ersten Periode ergibt sich also, dass die Siedelage stark nach der hochsiedenden Seite verschoben ist. Der Hartwachsanteil ist von 8,9 auf 13,5 % angestiegen. Dies liegt in der gleichen Richtung wie die Verschiebung der Gesamtausbeute von den gasförmigen Produkten zu den flüssigen Produkten. Auch in der Qualität konnten Veränderungen festgestellt werden. Der Olefingehalt des Gasols stieg von 15 % auf 22 %, und die Oktanzahl des bis 120° geschnittenen Benzins verbesserte sich, wie aufgrund von eindeutigen Messungen sich ergab, im Mittel von 46 auf 48. Man könnte annehmen, dass die geringe Differenz von zwei Oktanzahlen eine Messdifferenz darstellt. Es muss jedoch dabei betont werden, dass es sich bei den angegebenen Zahlen um Durchschnittszahlen aus grossen Serien von Klopfzahlbestimmungen handelt.

Die mittleren Gasanalysen für diese Periode waren:

	Sy-Gas I.	Sy-Gas II.	Endgas
CO ₂	13,2	32,6	46,6
C _n H _m	0	0,9	1,4
CO	29,5	22,1	16,7
H ₂	53,8	27,0	9,8
CH ₄	0,4	9,5	14,2
N ₂	3,1	7,9	11,3

Es wurde demnach die Synthese mit einem Idealgehalt von 83,3 gefahren. Der erhöhte Idealgehalt gegenüber der ersten Periode ist durch die geringere Konvertierung bedingt, da das Gesamt-CO:H₂-Verhältnis im Mittel nur auf 1,82 gehalten wurde. Entsprechend dem hohen Idealgehalt ist die Kontraktion auch auf 71,6 % angestiegen. Der Methangehalt im Endgas beträgt nur 14,2 %, obwohl die Kontraktion grösser ist.

Als Ergebnis der Fahrweise mit einem Verhältnis von rd. 1 : 1,8 muss demnach festgestellt werden, dass die Vergasung, auf den Umsatz bezogen, um reichlich 3 % zurückgegangen ist, und dass damit die Ausbeute um 7 g angestiegen ist. Ferner ist als charakteristisches Ergebnis der Anstieg der hochsiedenden Anteile im Gesamtprimärprodukt zu beobachten.

Bei Betrachtung der Ergebnisse, die durch die Absenkung des CO:H₂-Verhältnisses erzielt wurden, war es naheliegend, die Verbesserung in der Verflüssigung der Synthese durch weiteres Absenken des CO:H₂-Verhältnisses auf z.B. 1 : 1,6 weiterzutreiben. Aufgrund einfacher Überlegungen war es aber dabei klar, dass dann natürlich in der II. Stufe der notwendige Wasserstoff für die Umsetzung des vorhandenen Kohlenoxyds weitgehend fehlt, da das Verbrauchsverhältnis für die erzeugten Produkte im Mittel mindestens 1 : 2,15 ist. Dies geht aus einem Vergleich der beiden Endgasanalysen hervor. Bei der ersten Periode ist CO + H₂ im Endgas noch im Verhältnis von 1 : 1 enthalten, bei der zweiten Periode ist dies Verhältnis nur noch 1 : 0,59. Bei noch weiterer Verringerung des Wasserstoffgehaltes müsste das CO:H₂-Verhältnis im Endgas noch unter diesen Wert absinken. Dann würde allerdings der notwendige Umsatz bei dem geringen Wasserstoffgehalt

nicht mehr erreicht werden können. Es war also eine zwingende Notwendigkeit, bei weiterer Herabsetzung des $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses in der I. Stufe den fehlenden Wasserstoff in der II. Stufe wieder zuzusetzen. Der Idealfall wäre der gewesen, wenn die Möglichkeit bestanden hätte, reinen Wasserstoff für diese Zwecke einzusetzen, da dieser jedoch in der erforderlichen Menge nicht zur Verfügung steht, blieb nur das wasserstoffreiche Konvertgas als Zusatzgas übrig. Dieses hat allerdings den Nachteil, dass wieder gewisse Mengen Kohlenoxyd und auch Inertbestandteile dem Sy-Gas II. zugegeben werden, die eine unerwünschte Belastung der nachgeschalteten Stufen mit sich bringen. Eine wesentliche Verbesserung des Zusatzgases für die II. Stufe würde durch Waschung des Konvertgases in einer Kohlensäuredruckwäsche erzielt, wobei der hohe Kohlensäuregehalt des Konvertgases auf rd. 3 % ermässigt wird. Durch diese Waschung geht der Wasserstoffgehalt im Konvertgas von etwa 59 auf 71 % herauf. Dieses Gas ist dann als Zusatzgas in der II. Stufe schon etwas geeigneter.

Bei Betrachtung der Endgasanalyse nach der II. Stufe, sowohl während der ersten als auch bei der zweiten Periode, sieht man, dass der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehalt in beiden Fällen etwa 24 - 25 % ausmacht. Eine noch weitere Aufarbeitung wäre erwünscht, konnte jedoch in den bisherigen zwei Stufen nicht erreicht werden. Es wurde deshalb aufgrund von Vorversuchen in unserer Anlage eine III. Stufe eingerichtet. Diese III. Stufe wurde dann mit dem inertreichen Endgas der II. Stufe betrieben, das durch Wasserstoffzusatz wieder für die Kohlenwasserstoffumsetzung geeignet gemacht wird. Das inertreiche Sy-Gas III. bringt den Vorteil mit sich, dass die Synthese bei wesentlich höherer Temperatur betrieben werden kann als in der I. und II. Stufe. Es ist sogar notwendig, die Temperatur wesentlich höher zu halten. Gleichzeitig mit der hohen Temperatur ist aber die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Öfen sehr stark zu belasten. Durch diese Möglichkeit ist es nicht notwendig, eine grössere Anzahl von Öfen in der III. Stufe zu betreiben, sondern es genügt ein verhältnismässig kleiner Anteil der Gesamtöfen, der der I. bzw. II. Stufe entzogen werden muss, um in der III. Stufe gefahren werden zu können. Es sind dies etwa 10 - 12 % der Öfen.

Der Grundgedanke für die gesamte Umstellung der Anlage war nun kurz zusammengefasst folgender:

Die Herabsetzung des CO:H_2 -Verhältnisses im Eintrittsgas bringt eine Verbesserung der Verflüssigung mit sich. Eine weitere einfache Herabsetzung des CO:H_2 -Verhältnisses würde zu einem abfallenden Gesamtumsatz geführt haben. Aus diesem Grunde ist Wasserstoffzusatz in den nachgeschalteten Stufen notwendig. Für diesen Zweck stand nur Konvertgas zur Verfügung. Damit keine allzu grosse zusätzliche Belastung durch das Zusatzgas in den nachfolgenden Stufen auftritt, wurde das Konvertgas unter Druck gewaschen und dann erst der II. Stufe zugesetzt. Ferner wurde eine III. Stufe den beiden vorhandenen Stufen nachgeschaltet, damit der Umsatz möglichst weit gesteigert werden kann. Da dies in zwei Stufen über ein gewisses Mass hinaus nicht möglich war, blieb nur die Möglichkeit einer III. Stufe. Diese kann jedoch verhältnismässig klein gehalten werden, da die Ofenbelastungen der III. Stufe sehr gross sein können, weil infolge des innertrüben Sy-Gases III. die Temperaturen ohne Gefahr wesentlich höher gefahren werden können.

Zur Beurteilung der Fahrweise mit diesen Umstellungen sei die Periode von März-Juli 1941 herangezogen. Es ergaben sich für diese 5 Monate im Durchschnitt folgende Zahlen. Zum Vergleich seien die Zahlen der ersten und zweiten Periode nochmals aufgeführt:

	I.	II.	III.
Umsatz	: 90,8 %	91,0 %	95,0 %
Verflüssigung	: 61,6 %	64,7 %	70,2 %
Gasolbildung	: 6,1 %	6,3 %	6,7 %
Gashildung	: 23,1 %	20,0 %	18,1 %
Verflüssigungsgrad	: 67,9 %	71,1 %	73,9 %
Gasolbildung bez. auf Umsatz	: 6,7 %	6,9 %	7,1 %
Gashildung bez. auf Umsatz	: 25,4 %	22,0 %	19,1 %
Ausbeute an flüssigen Produkten g/Nm^3 Idealgas	: 126,2	133,2	144,4
Ausbeute an gewonnenem Treibgas g/Nm^3 Idealgas	: 12,2	12,6	12,2
Mittlere Ofenbelastung	: 569 Nm^3/h	581 Nm^3/h	607 Nm^3/h
Ofenbelastung an I-Gas	: 460 Nm^3/h	485 Nm^3/h	528 Nm^3/h

Mittleres Ofenalter	: 4 015 h	2 306 h	2 745 h
Koksverbrauch/kg Flüssig- Produkt	: 5,47	5,18	4,72
Koksverbrauch/kg gewonnenes Gesamt-Produkt	: 4,99	4,73	4,35

Es ergibt sich aus diesen Zahlen folgendes Bild:

Die Ausbeute an flüssigen Produkten ist aufgrund der eingeführten Änderungen von 126,2 über 133,2 auf 144,4 angestiegen. Das ist eine Steigerung um rd. 15 %. Der Koksverbrauch ist von 4,99 über 4,73 auf 4,35 kg heruntergegangen. Das ist ebenfalls eine Verbesserung um 15 %. Dieser Steigerung in der Ausbeute geht gleichzeitig eine Steigerung in der Belastung der einzelnen Öfen parallel. Die Idealgasbelastung der Öfen ist von 460 Nm³/h über 485 auf 528 Nm³/h angestiegen. Diese Belastungssteigerung beträgt ebenfalls 15 %. Die Ausbeutensteigerung um 15 % ist also noch weit stärker zu bewerten, als wenn sie bei gleicher Ofenbelastung erzielt worden wäre. Allerdings ist das Ofenalter, wie weiter vorn erwähnt, von der 1. bis zur 2. Vergleichsperiode stark heruntergegangen, wohingegen von der 2. zur 3. Periode wieder ein Anstieg zu verzeichnen ist. Da aber zwischen der 2. und 3. Periode nochmals eine wesentliche Verbesserung in bezug auf Ausbeute und Belastungsmöglichkeit erreicht worden ist, werden auch für die Verbesserungen von der 1. zur 2. Periode die angegebenen Massnahmen massgeblich gewesen sein. Besonders auffallend ist der enorme Rückgang der Gasbildung bezogen auf den Umsatz. Dieser ging zurück von 25,4 über 22,0 auf 19,1 %. Auch in der Gasolbildung bei Betrachtung in Zusammenhang mit dem Umsatz ergibt sich eine gewisse Steigerung. Allerdings ist sie nur sehr geringfügig, so dass die Ausbeute an Treibgas in etwa konstant geblieben ist. In kurzen Worten nochmals zusammengefasst ist es so, dass es die angewandten Massnahmen auf unserem Werk gestattet haben, den Umsatz um mehr als 4 % zu steigern bei gleichzeitiger Heraufsetzung des Verflüssigungsgrades um 5 %. Dieser quantitativen Verbesserung steht auch noch eine qualitative Verbesserung der erzeugten Produkte gegenüber. Bei der Siedeanalyse des gesamten flüssigen Primärproduktes gingen über:

300470

- 120°	21,7 %
- 200°	42,8 %
- 320°	68,6 %
- 450°	14,6 %

Es zeigt sich, dass gegenüber den Ergebnissen der zweiten Periode keine allzu wesentlichen Unterschiede mehr aufgetreten sind, dass aber die Differenzen gegenüber der ersten Periode in großen ganzen bestehen geblieben sind, d.h. also, dass die Einführung einer III. Stufe, der Kohlensäuredruckwäsche und Absenkung des CO:H₂-Verhältnisses in der I. Stufe auf 1,6 und Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe kein anderes Ergebnis in der Siedelage des Gesamt-Produktes ergibt. Der Hartwachsanteil von 14,6 % vom Gesamtprodukt muss als ein sehr wesentlicher Vorteil der gesamten Massnahmen betrachtet werden. Bei der Betriebsweise, wie sie auf unserem Werk durchgeführt wurde, ergab sich jedoch für die Qualität des Benzins eine weitere Verbesserung. Die Oktanzahl stieg auf 54 im bis 120° geschnittenen Primärbenzin. Der Olefingehalt des Treibgases stieg auf 25 %. Die Verbesserung in der Oktanzahl beträgt gegenüber der früheren Fahrweise 8 Einheiten. Es muss hierzu betont werden, dass diese Steigerung der Olefingehalte im Benzin als auch im Treibgas jedoch nur erreicht wird, bei Einhaltung ganz bestimmter CO:H₂-Verhältnisse in sämtlichen drei Stufen. Aus diesem Grunde seien noch die mittleren Analysen w.d. 5 Mon. angef.

	Sy I.	E. I.	SyII.	E.II.	SyIII.	E.III.	Zus. Gas	Hyp. Sy I.
CO ₂	8,6	20,2	16,3	30,8	27,3	37,9	5,0	7,9
C _n H _m	-	1,1	0,9	1,6	1,3	2,0	-	-
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	33,0	29,7	27,1	20,7	20,5	14,5	18,8	30,8
CH ₄	53,5	30,6	40,5	15,7	22,8	6,5	70,6	56,3
N ₂	0,4	7,4	5,7	13,6	12,3	17,4	0,4	0,4
	4,5	11,0	9,5	17,6	15,8	21,7	5,2	4,6
Sa.:100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
N ₂ -fein	4,58	10,95	9,50	16,54	14,90	21,75	5,20	4,68
C-Zahl	-	1,41	1,38	1,50	1,48	1,56	-	-
Idealgehalt	86,5	-	67,6	-	43,3	-	89,4	87,1
Verh.CO:H ₂	1,62	1,04	1,49	0,46	1,11	0,45	3,76	1,83

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden demnach erzielt mit einem CO:H_2 -Verhältnis von 1:1,61 in der I. Stufe, von 1:1,49 in der II. Stufe und von 1:1,11 in der III. Stufe. Wir haben kurzzeitig auch etwas höhere CO:H_2 -Verhältnisse, vor allen Dingen in der II. und III. Stufe, gefahren. Es ergab sich dabei stets ein starker Einfluss des CO:H_2 -Verhältnisses in der III. Stufe auf die Olefingehalte im Treibgas und im Benzin. Je höher das CO:H_2 -Verhältnis in der III. Stufe war, desto niedriger waren die Olefinwerte. Diese starke Hydrierung der Produkte ist erklärlich da ja auf unserem Werk zwischen den einzelnen Stufen sich keine Ak.-Anlage befindet, und daher das gesamte Ak.-Benzin und Gasol durch die III. Stufe hindurchgehen muss.

Wurde z.B. das CO:H_2 -Verhältnis in der III. Stufe auf 1:1,40 erhöht, so fiel der Olefingehalt im Treibgas von 25 % auf 12 %, und die Oktanzahl des Primärbenzins sank um 3 Einheiten.

Vom Standpunkt der Erzeugung qualitativ möglichst guter Produkte ist es daher empfehlenswert, das CO:H_2 -Verhältnis in sämtlichen Stufen in der etwa angegebenen Grössenordnung zu halten. Es ergibt sich damit ein Gesamt- CO:H_2 -Verhältnis für die Gesamtanlage von 1:1,83. Dieser Wert erscheint zunächst zu niedrig, da für die Umsetzung des gesamten Kohlenoxyds mindestens das Verhältnis 1:2,15 erforderlich ist. Es ergibt sich jedoch, dass, wie aus den vorgenannten Zahlen hervorgeht, trotz des Mangels an Wasserstoff eine $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsetzung von 95 % erreicht wird. Es wäre wahrscheinlich möglich, beim erhöhten Wasserstoffzusatz in der II. oder III. Stufe den Umsatz noch etwas zu steigern. Nach unseren Erfahrungen jedoch steigt dann die Vergasung stärker an, so dass im Endeffekt eine geringere Produktausbeute erzielt wird.

Wir sind leider nicht in der Lage, zahlenmässig festbegründete Ergebnisse über den Einfluss der einzelnen Massnahmen zu geben. Wir können jedoch sagen, dass wir diesen günstigen Erfolg nur erzielt haben bei gleichzeitiger Anwendung der angeführten Massnahmen, dazu gehört also: Fahrweise mit einer III. Stufe, Herabsetzung des CO:H_2 -Verhältnisses in der I. Stufe und Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe in Form von Konvertgas, aus dem mit Hilfe einer Kohlensäuredruckwäsche die Kohlensäure herausgewaschen worden ist. Die Anwendung einer III.

Stufe bringt eine ganz wesentliche Steigerung des Gesamtumsatzes mit sich. Die Herabsetzung des $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses in der I. Stufe hat eine verringerte Vergasung zur Folge, die auch in der II. und III. Stufe zu beobachten ist. Die notwendige Höhe des Umsatzes in der II. und III. Stufe wird erreicht durch die erneute Wasserstoffzufuhr in diesen Stufen. Ob es notwendig ist, in jedem Falle dieses Konvertgas durch Druckwäsche von der Kohlensäure zu befreien, können wir nicht entscheiden. Wir können nur soviel sagen, dass es bei den auf unserem Werk vorliegenden Verhältnissen unbedingt notwendig ist. Wir sind gezwungen, aufgrund der Leistung unseres Konvertgaskompressors und aufgrund des Zustandes unserer Konvertierungsanlage die Konvertgasmenge möglichst hoch zu halten, d.h. auf einen hohen CO -Gehalt im Konvertgas zu konvertieren. Auf diese Weise ist das $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Konvertgas nicht besonders günstig. Es liegt bei uns im Mittel der Berichtsperiode bei 1:3,76. Wenn wir bei einem derartig niedrigen $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Konvertgas den nötigen Wasserstoffüberschuss in die II. und III. Stufe bringen wollen, so müssen wir absolut verhältnismässig grosse Zusatzmengen in diese Stufen einführen. Die dadurch sehr grosse mengenmässige Belastung der II. und III. Stufe wird durch die Druckwäsche infolge Herausnahme der Kohlensäure wieder stark vermindert. Andere Werke, die in ihrem Konvertgas ein wesentlich günstigeres $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis haben von z.B. 1:6, würden mit einer wesentlich geringeren Zusatzmenge dieselbe Aufbesserung des $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses in der II. und III. Stufe bekommen. In diesem Fall könnte evtl. die Druckwäsche entbehrlich sein.

Über die spezielle Auswirkung der Druckwäsche auf die Ausbeute, wenn keine weiteren Massnahmen gleichzeitig ergriffen werden, können wir keine zahlenmässig ganz sicher belegten Angaben machen. Wir können nur soviel sagen, dass nach unserer Ansicht bei vollkommen gleichmässigem Zustand der Synthese die Aufarbeitung des Gases immer bis zu etwa den gleichen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehalten im Endgas geht. Wird daher das Synthesegas durch eine Druckwäsche von einem Teil Kohlensäure befreit, so steigt der Idealgehalt des Eintrittsgases bei uns z. B. stets um 5 - 6 %. Wenn die Aufarbeitung bei verschiedenen Eintrittsgasen gleich weit führt, so ist die Ausbeute bei Verwendung eines idealreicheren Synthesegases natürlich grösser. Anders ausgedrückt wird der Vorteil einer

Druckwäsche auch klar. Hat z.B. eine Syntheseanlage pro Stunde 13 000 Nm³ Restgas mit 25 % CO + H₂, so sind dies absolut 3250 Nm³ Idealgas, die nicht umgesetzt worden sind. Wenn durch Druckwäsche 3 000 Nm³ Kohlensäure ausgewaschen werden, so ist die Restgasmenge auch um 3 000 Nm³ kleiner und die nicht umgesetzte Idealgasmenge ist bei wiederum 25 % im Restgas nur 2 500 Nm³. Es werden in diesem Falle demnach pro Stunde 750 Nm³ Idealgas mehr umgesetzt. Dieser Mehrumsatz an Idealgas ist schon grösser als die auftretenden Idealverluste in der Wäsche. Ein anderer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass es die Anwendung einer Druckwäsche gestattet, die Spülzeiten in der Generatoranlage zu verkürzen, da dann nicht mehr grösster Wert darauf gelagt zu werden braucht, ein idealreiches Wassergas zu erzeugen, weil durch die Herausnahme der Kohlensäure der Idealgehalt ja wieder beträchtlich ansteigt. Durch die Verkürzung der Spülzeiten ist es möglich, den Koksverbrauch für die Gaserzeugung stark herabzudrücken. Diese Vorteile sind so gross, dass die immerhin beträchtlichen Betriebskosten einer Kohlensäurewäsche mehr als gedeckt werden.

Die Beantwortung der Frage, ob eine weitere Absenkung des CO:H₂-Verhältnisses im Sy-Gas I und vergrössertem Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe zu noch besseren Ergebnissen führt, möchten wir dahingehend beantworten, dass dann die Erzielung des notwendigen Umsatzes in der I. Stufe stark erschwert wird, dass jedoch eine geringere Vergasung in dieser Stufe auftritt. In diesem Falle muss aber in der II. und III. Stufe der in der I. Stufe abgezogene Wasserstoff zugesetzt werden, so dass in diesen Stufen die CO:H₂-Verhältnisse soweit heraufgehen, dass die Vergasung in diesen Stufen stärker ansteigt als die Verringerung der Vergasung in der I. Stufe ausmacht. Wir haben es versucht, das CO:H₂-Verhältnis in der I. Stufe noch etwas abzusenken, sind aber bis jetzt noch nicht dazu gekommen, einwandfrei eine Verbesserung in den Ausbeutezahlen feststellen zu können. Vielmehr glauben wir, dass der augenblicklich erreichte Zustand mit den im Augenblick bekannten Mitteln nahe an der optimalen Grenze der Ausbeute liegt. Diese Ausbeute beträgt an flüssigen Produkten/Nm³ Idealgas 145 g, an gesamten gewonnenen Produkten rd. 157 g. Bei Hinzurechnung der Gasolverluste in der

A-Kohle sind das rd. 160 g. Wir legen jedoch bei der Beurteilung der Anlage weit grösseren Wert als auf diese Ausbeute/An Idealgas auf die Erzeugung an Produkten im Zusammenhang mit dem Koksverbrauch. Wie schon weiter vorn gesagt, scheidet bei diesen Bezugsgrössen jede irgendwelche Fehlmessung, wie es vor allen Dingen bei der Gasmessung sehr leicht vorkommen kann, aus, denn beim Inbeziehungsetzen von Koks und Produkt werden stets 2 Zahlen verglichen, die auf geeichteten Waagen ermittelt worden sind. Durch die oben besprochenen Massnahmen, die einen sehr beachtlichen Fortschritt brachten, haben wir jetzt nach unserem Urteil sehr günstige Zahlen erreicht, denn wir benötigen jetzt im Durchschnitt des letzten halben Jahres nur 4,35 kg Koks/kg verkaufte Produkt, oder umgekehrt gerechnet, aus einem kg Koks erzeugen wir 230 g abgesetzte Produkte.

Martin stellt als Hauptmerkmal der in den beiden Referaten bekanntgegebenen Betriebsergebnissen die Ausbeutesteigerung sowie eine Erhöhung der Olefinbildung heraus. Weiterhin ist bemerkenswert, dass das Fahren in 3 Stufen bei besonderer Einstellung des CO/H_2 Verhältnisses im Ganzen genommen die gleiche spezifische Ausbeute wie der Kreislaufbetrieb bringt. Der hier beschrittene Weg wurde in den Versuchsabteilungen der Ruhrchemie seit längerer Zeit untersucht.

Während es bei der Normaldruck-Synthese nicht gelang ohne grössere Nachteile wie verkürzte Lebensdauer u.ä. ein dem Wassergas angenähertes CO/H_2 -Verhältnis im Sy-Gas zur Anwendung zu bringen und auch die Rückführung von Endgas keine wesentliche Vorteile ergab, zeigten diese beiden Massnahmen bei der Mitteldrucksynthese besondere Erfolge. Die Ruhrbenzin A.G. wird daher in ihrer Mitteldruckanlage zum Wassergaskreislauf übergehen und so ein Benzin erhalten, das bis zu 70 % Olefine aufweist. Im Dieselöl werden 40 - 45 % Olefine erreicht.

Weitenhiller weist darauf hin, dass bei einem Kreislaufbetrieb mit normalem Synthesegas eine rund 30 % höhere Belastung der Anlage bei gleich guter Kohlenoxydaufarbeitung erreicht werden kann, so dass die Kapazität der Anlage bei gleichem Ko-

balteinste sich um 30 % erhöht. Gleichzeitig ist eine Ausbeutesteigerung aufgrund einer besseren Verflüssigung auf rund 10 g/m^3 Idealgas zu erwarten.

Ritter weist auf den hohen Koksverbrauch je kg Produkt bei seinem Werk hin, und fragt an, wie diese Zahlen bei den anderen Anlagen liegen. Ohne erklärt hierzu, dass zwischen Koksverbrauch und Gasmengemessung eine gute Übereinstimmung bei Hochbenzin besteht, und dass die errechneten Ausbeuten vordien gemessenen um etwa $0,6 \text{ g/m}^3$ abweichen. Hierbei ist der Gasverlust der Druckwasserwäsche, auf den Löpmann hinwies, einberechnet.

Köbel erklärt seine Arbeitshypothese nach der verständlich wird, warum unter Druck ein kohlenoxydreiches Gas an Kobaltkontakt besser umgesetzt werden kann als bei Normaldruck. Sind die zur Zeit laufenden Versuche beendet, so soll hierüber näher berichtet werden.

Martin weist auf den günstigen Einfluss einer Paraffinbeladung der Kontakte hin, die offensichtlich den CO-Zerfall und damit eine Kohlenstoffabscheidung verhindert. Weitenhiller bestätigt ebenfalls, dass beim Anfahren mit Synthesegas I. ein Kohlenoxydzerfall zu beobachten ist, während beim Anfahren mit Restgas diese unerwünschte Nebenreaktion vermieden werden kann. Wird ein so angefahrener Ofen auf die erste Stufe geschaltet, so ist durch die Paraffinbeladung des Kontaktes eine Kohlenoxydaufspaltung nicht mehr zu erwarten.

Grimme glaubt, dass auch bei der Normaldrucksynthese durch Aufbesserung des CO/H_2 -Verhältnisses nach der ersten Stufe eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen ist. Nur bei den Chemischen Werken Ess. Steinkohle wird eine solche Wasserstoffzugabe durchgeführt, da hier aufgrund der Gaserzeugung das Synthesegas ein schwankendes CO/H_2 -Verhältnis aufweist. In wieweit aber die spez. Ausbeute hierdurch beeinträchtigt wird, kann nicht gesagt werden. Sauter gibt bekannt, dass in Schwarzhede ebenfalls Versuche zur Verarbeitung kohlenoxydreichen Gases unter Normaldruck durchgeführt werden. Es gelang durch ber-

sonders Versuchsführung über längere Zeit ein Gas mit dem CO/H_2 -Verhältnis 1 : 1 zu verarbeiten. Diese Versuche werden fortgesetzt. Bei Versuchen unter Druck konnten die in den Referaten geschilderten Verteile ebenfalls festgestellt werden.

Martin macht darauf aufmerksam, dass bei diesen Versuchen besonders zu berücksichtigen ist, ob das CO/H_2 -Verhältnis bei der Vergasung unter wirtschaftlich tragbaren Bedingungen erreicht werden kann. Die untere Grenze des CO/H_2 -Verhältnisses dürfte unter diesem Gesichtspunkt bei Herstellung eines Synthesgases auf Steinkohlenbasis bei dem Verhältnis des Wassergases liegen, während bei der Braunkohlenvergasung die Erreichung eines CO/H_2 -Verhältnisses von 1 : 1,2 schon schwierig ist.

Weingärtner fragt an, ob wie zu erwarten die Synthesetemperatur bei Anwendung eines niedrigen CO/H_2 -Verhältnisses höher gesetzt werden muss. Ohne gibt diese Erhöhung mit rund 2° an.

6. Referat: Dr. Grimme, Treibstoffwerk Rheinpreussen

Über die Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanz als Hilfsmittel der
Synthesekontrolle.

Zur Kontrolle der Betriebsverhältnisse werden heute wohl auf allen Syntheseanlagen Kohlenstoffbilanzen herangezogen. Hauptsächlich die Brabag hat sich frühzeitig solchen Berechnungen zugewandt, und wir verdanken den Arbeiten auf Schwarzheide den zuverlässigen Nachweis, dass die in die Synthese eingesetzten Kohlenstoffmengen und die als Reaktionsprodukte einschließlich Restgas ausgebrachten Kohlenstoffmengen miteinander übereinstimmen.

Das erscheint als eine Selbstverständlichkeit, deren Bestätigung trotzdem einigen Werken bis heute Mühe macht.

Ungenauigkeiten in der Erfassung der Reaktionsprodukte und der Gasmengen können allein die Gründe für solche Fehlbilanzen sein.

Nachdem aber von Schwarzheide das positive Ergebnis vorliegt, dass das Kohlenstoffgewicht in den ausgebrachten flüssigen, festen und gasförmigen Reaktionsprodukten mit dem Gewicht des umsetzbaren Kohlenstoffs im Synthesegas übereinstimmt, ist heute der einfachere Weg erlaubt, statt durch Messung, nur durch Rechnung aus der Abnahme des umsetzbaren Kohlenstoffs die Ausbeute an Reaktionsprodukten zu ermitteln. Als umsetzbarer Kohlenstoff wird nur der Kohlenstoff des Kohlenoxyds und der Kohlenstoff in etwa eingesetzter ungesättigter Kohlenwasserstoffe angenommen, während der Kohlenstoff im CH_4 und in höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie im CO_2 als nicht umsetzbar gilt.

Unter dieser heute nicht mehr zweifelhaften Voraussetzung lassen sich allein mittels exakter Gasanalysen zusammengehöriger Synthese- und Erdgasproben eingehende Aussagen über spezifische Ausbeuten an gasförmigen und flüssigen Syntheseprodukten und über den Reaktionsverlauf in der Synthese machen.

Dadurch lässt sich die Kontrolle von Einzelöfen, von jeder Synthesestelle für sich allein und von der Gesamtanlage auf einfachste Weise ausführen.

Die Zuverlässigkeit der dabei ermittelten Daten ist nur abhängig von der Probenahme der Gase und von der richtigen und möglichst weitgehend aufgeteilten Bestimmung der Einzelbestandteile der Gase in der Gasanalyse.

Bei der von uns gewählten Form der Bilanzberechnung werden in allen vorkommenden Fällen das Synthesegas und das Endgas in gekühltem Zustand vor der Benzinabscheidung geprobt. Bei der Kontrolle von Eimolöfen ist dies ja die einzige Möglichkeit, aber auch bei der Kontrolle von ganzen Synthesestufen ziehen wir die Probenahme des Endgases der des Restgases vor.

Die Dauer der Probenahme wird zwecks möglicher Gleichläufigkeit der beiden parallel laufenden Proben nicht zu lange gewählt und beschränkt sich auf Probezzeiten von 6 - 8 Stunden. Sollen längere Zeiträume kontrolliert werden, empfiehlt sich Unterteilung in Einzelproben und nachträgliches Mischen zu einer Sammelprobe.

Das erforderliche Volumen der Gasproben ist abhängig von der Art der gewählten Analysenmethode. Ich möchte auf die Einzelheiten unseres Analysenwegs, der nach dem Prinzip der Pođbielniak-Methode durch fraktionierte Destillation unter starkem Rückfluss des kondensierten Gases durchgeführt wird, nicht eingehen. Wir benötigen für jede Feinanalyse ca. 100 l Gas, in denen Kohlen säure, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Stickstoff, Athylen, und Athan und evtl. Propylen, Propan, Butylen und Butan bestimmt werden. Der Gehalt an Benzin-Kohlenwasserstoffen in den Endgasproben wird nicht ermittelt.

Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff bleiben in der Hauptsache im kondensierten Gasrest.

Für die Zwecke einer Bilanzrechnung ist es aber unbedingt nötig, die im Kondensat gelösten Anteile dieser Gasbestandteile mitzuerfassen.

Die Fehlerabweichungen für die in grösseren Konzentrationen anwesenden Bestandteile lassen sich, wie Kontrollmassnahmen zeigten, in Grenzen von ca. 0,2 Vol.% halten.

Für die kleineren Konzentrationen vorkommenden Bestandteile wie Methan, Athan, Propan und Butan, muss die Fehlerabweichung entsprechend geringer liegen.

An Hand solcher Analysen von parallel entnommenen Gasproben lässt sich folgende Rechnung durchführen:

Aus dem N-Gehalt ergibt sich zunächst die Kontraktion bzw. die Endgasmenge, die je Volumeneinheit des Synthesegases nach der Reaktion übrig bleibt.

Aus den zusammengehörigen Syntheso- und Endgasmengen und den CO-Werten beider Proben errechnet sich der Gesamt-Kohlenoxyd-Umsatz.

Ferner lässt sich die Kohlensäure-, Methan- und Äthanbildung je Volumeneinheit Synthesegas errechnen. Die Äthylenmenge, die nach unseren Beobachtungen stets nur wenige Prozente der Äthanbildung ausmacht, wird dabei in die Äthan-Berechnung einbezogen.

Das Kohlenstoffgewicht, das in den gebildeten Volumina Methan, Kohlensäure und Äthan enthalten ist, wird errechnet und auf entsprechendes Kohlenoxydvolumen umgerechnet.

Nach Abzug dieser für die Methan-, Kohlensäure- und Äthanbildung verbrauchten Kohlenoxydmengen von dem insgesamt umgesetzten Kohlenoxydvolumen entspricht der Rest dem CO-Volumen, das für höhere Kohlenwasserstoffe von C_3 an aufwärts verbraucht wurde.

Durch Multiplikation mit dem seit langem eingeführten Faktor 0,634 erhält man aus diesem Kohlenoxydvolumen die gebildete Gewichtsmenge an höheren Kohlenwasserstoffen einschliesslich Gaschwankungen im mittleren Molekulargewicht der gebildeten Kohlenwasserstoffe und im Olefingehalt beeinflussen kaum die Grösse des genannten Faktors.

Die Richtigkeit dieses Faktors ergibt sich auch aus der guten Übereinstimmung, die die Ausbeuteberechnung mit den tatsächlich Ausbeutemessungen des Betriebes in wiederholten Kontrollversuchen lieferte.

Die Zuverlässigkeit der rechnerischen Ausbeutebestimmung lässt sich aber noch weiter steigern, wenn aus den Analysen neben dieser CO-Bilanz in gleicher Weise eine Wasserstoffbilanz abgeleitet wird.

Der Wasserstoff wird bei der Bildung von Methan, Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen in stark wechselndem Verhältnis zum gleichzeitig umgesetzten Kohlenoxyd verbraucht.

Ferner ist die gleichzeitige Bildung von Wasserstoff durch die Konvertierungsreaktion zu berücksichtigen, deren Eintritt durch Bildung von Kohlensäure zu erkennen ist.

Diese Umstände setzen mehr noch als bei der Kohlenoxydbildung die gute Zuverlässigkeit der Gasanalysen voraus, wenn die H_2 -Bilanz zu brauchbaren Schlüssen führen soll. In einzelnen kann Wasserstoff, abgesehen von der Synthesereaktion an folgenden Nebenreaktionen teilnehmen:

- 1.) $CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$
- 2.) $2 CO + 5 H_2 = C_2H_6 + 2 H_2O$
- 3.) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

Methan-Bildung nach 1.) und Konvertierung nach 3.) können zusammengefasst werden zur Reaktion.

- 4.) $2 CO + 2 H_2 = CH_4 + CO_2$
- 5.) $O_2 + 2 H_2 = H_2O$

Aus diesen Gleichungen lässt sich an Hand der gebildeten Methan-, Äthan- und CO_2 -Mengen der Wasserstoffverbrauch für Nebenreaktionen errechnen und vom Gesamtwasserstoffverbrauch abziehen, um als Rest den Verbrauch zu ermitteln, der zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe benötigt worden ist.

Um aus diesen zu höheren Kohlenwasserstoffen und dem äquivalenten Wasser umgesetzten Wasserstoffvolumen die entsprechende Gewichtsmenge der gebildeten Kohlenwasserstoffe einschliesslich Gasöl zu errechnen, benutzen wir den Faktor von 0,302 g Nutzprodukte je Normalliter umgesetzten Wasserstoffs.

Dieser Faktor gilt für unsere Verhältnisse, bei denen das mittlere Molekulargewicht der nutzbaren Syntheseprodukte von C_3 bis zum Hartparaffin ca. C_{10} entspricht und bei dem der mittlere Olefingehalt ca. 24 % beträgt.

Für andere Syntheseverhältnisse sind die Änderungen des vorgenannten Faktors unerheblich.

Die seit mehreren Monaten durchgeführten Ausbeutemessungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoffverbrauch ergeben ausgezeichnete Übereinstimmungen der erhaltenen Ausbeuten untereinander.

Die Abweichungen in der Berechnung der spezifischen Ausbeuten überschreiten im allgemeinen den Wert von 1 g Nutzprodukte je cbm Synthesegas nicht.

Für die zuverlässige Berechnung der nutzbaren Primärprodukte insgesamt aus Kohlenoxyd oder H_2 -Verbrauch ist in den exakten

Analysen nur die Ermittlung von CH_4 und C_2H_6 von Gesamtgemisch der Kohlenwasserstoffe erforderlich.

Bei Erfassung weiterer einzelner Kohlenwasserstoffe wird die Möglichkeit zu weiteren Aussagen entsprechend gesteigert.

Die zusätzliche Bestimmung der C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe ist ohne grosse Mühe und Zeitaufwand möglich.

Daraus ergibt sich dann der Gewichtsgehalt an Gasol im Endgas bzw. bei Berücksichtigung der Kontraktion die Ausbeute an Gasol je Volumeneinheit des eingesetzten Synthesegases.

Der Abzug dieser Gasolmenge von der durch CO oder Wasserstoffbilanz-Berechnung ermittelten Gesamtausbeute an nutzbaren Primärprodukten führt zur Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen (einschliesslich Paraffin) allein. Die doppelte Kontrolle des aus der getrennten CO- und Wasserstoffbilanz errechenbaren Reaktionsverlaufs macht die aus solcher Berechnung ableitbaren Schlüsse erheblich zuverlässiger. Auf einige mittels zahlreicher Einzelanalysen gewonnener Erfahrungen möchte ich im Folgenden noch kurz eingehen.

In Fällen, wo die aus den Stickstoffbestimmungen ermittelten Kontraktionen nicht mit der Kontraktion aus der Gasbilanzrechnung übereinstimmen, lässt sich durch Anwendung der H_2 -CO-Bilanzrechnung entscheiden, welche Kontraktionsart die richtigere ist, da nur bei richtig zu Grunde gelegter Kontraktion eine Übereinstimmung der beiden Ausbeuterechnungen aus CO und H_2 erreicht wird.

Die guten Resultate der Wasserstoffbilanzrechnung beweisen, dass nur der elementare Wasserstoff, dagegen keine eingebrachten Wasserstoffverbindungen des Synthesegases, insbesondere auch nicht der Wasserdampfgehalt an den Reaktionen in den Kontaktöfen teilnehmen. Diese Feststellung gilt zumindest für die bei uns herrschenden Wasserdampfkonzentrationen von 25 - 40 g im Synthesegas I bzw. von 40 - 50 g im Synthesegas II.

Für die bei uns unzweifelhaft auftretende CO-Konvertierung, die sich durch die regelmässige CO_2 -Bildung zu erkennen gibt, muss also das bei der Reaktion gebildete Wasser in erster Linie verantwortlich sein.

Da der Wasserstoffverbrauch zum CO-Verbrauch bei der Bildung der Benzin-Kohlenwasserstoffe im Verhältnis von ca. 2,1 : 1 steht,

führt das zu der bekannten Verschiebung des $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses im Endgas gegenüber dem Synthesegas. Allerdings wird der Abfall des Verhältnisses weiterhin beeinflusst durch die Nebenreaktionen der Synthese, von denen die CO -Konvertierung eine Wasserstoffbildung bedingt und damit den beschleunigten Wasserstoffabfall aufhält.

Bei unserem Betrieb, bei dem in I. und II. Stufe zusammen ca. 16% des eingesetzten Kohlenoxyds in gasförmige Produkte ohne Gasöl, und zwar 5 % in CO_2 , ca. 11 % in CH_4 und ca. 2 % in C_2H_6 umgewandelt werden, tritt ein Abfall des $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses von 1,98 im Synthesegas, von 1,3 - 1,4 im Endgas II ein.

Dieser starke Abfall wird bei der Berechnung des Wasserstoffs, der zur Bildung der gefundenen einzelnen Reaktionsproduktmengen erforderlich ist, durchaus bestätigt.

Falls bei normalen $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesegas der Abfall bis zum Endgas II weniger stark auftritt, so darf von vorneherein in solchen Fällen darauf geschlossen werden, dass die Kohlenäurebildung und damit vielleicht auch sonstige Nebenreaktionen eine grössere Rolle spielen müssen als bei uns.

Durch Anwendung der Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanzrechnung auf gleichzeitig entnommene Gasproben von Synthesegas I. Stufe, Endgas I. Stufe und Endgas II. Stufe lassen sich die Reaktionsverhältnisse für jede Stufe getrennt in ihren Einzelheiten anschaulich verfolgen.

Auch in diesem Falle kann man auf eine zusätzliche Gasmengenmessung bei der Berechnung verzichten.

Da bei unserer Schaltweise beider Stufen ohne Zwischenabscheidung des Benzins eine unmittelbare Produktionsmessung für jede Stufe nicht möglich ist, wird erst durch die Bilanzberechnung für uns eine genaue Kontrolle der einzelnen Stufen möglich.

Durch zahlreiche Vergleichsmessungen kommt dabei für unsere Anlage klar zum Ausdruck, dass der Gesamtumsatz vergleichsweise in der 2. Stufe ebenso hoch wie in der 1. Stufe ist.

Allerdings tritt eine gewisse Verschiebung zwischen dem Umsatz zu Nutzprodukten und zu gasförmigen Nebenprodukten ein, und zwar beobachten wir eine etwas stärkere Bildung gasförmiger Produkte in der II. Stufe.

Bei einer Ausbeute nutzbarer Primär-Produkte (einschliesslich

Gesol) in der I. Stufe in Höhe von ca. 130 g je cbm Idealgas erreicht die Ausbeute in der II. Stufe im Mittel ca. 122 g je cbm Idealgas.

Dabei fällt das $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis in der I. Stufe von rund 2 auf 1,8 und in der II. Stufe von 1,8 auf 1,3.

Wahrscheinlich ist die etwas schlechtere Verflüssigung durch das ungünstige $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesogas II gegenüber dem Synthesogas I bedingt. Dass nämlich auch die Ausbeute in der II. Stufe vom $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis beeinflusst wird, zeigt der Vergleich aller solcher Bilanzmessungen, bei denen Unterschiede in der Zusammensetzung des Gases der II. Stufe herrschten.

Eine Zusammenstellung solcher gasanalytischen Auswertungen zeigt, dass bei einem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis

- 1 : 1,6 ca. 105 g je cbm Nutzgas,
- bei 1 : 1,7 " 110 g je cbm "
- " 1 : 1,8 " 120 g je cbm "
- " 1 : 1,9 ein Maximalwert von 130 g je cbm Nutzgas,
- " 1 : 2,05 schon wieder ein Abfall von 120 g je cbm Nutzgas eintritt.

Ich erwähne diese Beobachtungen im Rahmen meines Referates nur, um zu zeigen, bis zu welchen Aussagen die auf Gasanalysen aufgebaute Bilanzrechnung uns befähigt.

Da die Richtigkeit solcher Aussagen nur von der Zuverlässigkeit der Probenahmen und von der Genauigkeit der Gasanalyse abhängt, und beide Forderungen heute keine Probleme mehr sind, sind die Fehlernöglichkeiten in solcher Art der Ausbeutemessung nicht grösser als auf dem üblichen Wege, bei dem Gasmengemessungen und Messungen des Produktemfalles notwendig sind.

Während die Auswirkung irgendeiner Massnahme auf die Synthese auf andere Weise nur mit viel Umstand, beispielsweise durch die Gesamtproduktionsmessung oder mittels Versuchsaktivkohleanlage, und vor allem nur über grössere Zeiträume möglich ist, sehen wir in der kombinierten $\text{CO} + \text{H}_2$ -Bilanzrechnung ein geeignetes Hilfsmittel, um fast momentan über Zustand und Verlauf der Synthese Aussagen machen zu können.

Weingärtner bestätigt die guten Ergebnisse, die mit Gasanalytischen Bilanzen erzielt wurden. Langfristige Versuche haben gezeigt, dass mittels einer Versuchaktivkohle keine so gleichbleibende Werte wie mit der Stockanalyse erhalten werden.

Ritter weist darauf hin, dass Wassergehalte von 70 bis 90 g/m³ Synthesegas zu einer deutlichen Erhöhung der Konvertierungsreaktion also zu erhöhten Kohlendioxydbildung führen. Ferner macht er auf die bei Krupp-Benzin bestehenden Schwierigkeiten der Gasprobenahme aufmerksam. Diese Schwierigkeiten haben zur Anwendung der Dampfbilanz, wie sie im 2. Referat geschildert wurde, geführt.

Ohme hat für Hoesch-Benzin eine Konventionsmethode ausgearbeitet, die bei dieser Anlage recht brauchbare Ergebnisse zeigte. Zu dieser Art der Bilanzierung sind nur Orsatanalysen des Synthesegases und der Endgase nötig. Die Übereinstimmung der so errechneten spezifischen Ausbeute mit den gemessenen Ausbeuten beträgt im Jahresdurchschnitt 0,6 %.

Nach der von Grimme geschilderten Methode werden z.Z. Untersuchungen bei Ruhrbenzin und Victor durchgeführt.

Da durch betriebliche Verschiedenheiten die Erfassung der Monatsmittelwerte bei den einzelnen Werken immer noch Abweichungen aufweist, war schon lange beabsichtigt die spezifischen Ausbeute der Synthese von den betrieblichen Erfassungsmöglichkeiten abzulösen und ihre Feststellung aufgrund einer zuverlässigen Bilanzierungsmethode vorzunehmen. Da jetzt die Vorarbeiten hierzu genügend weit gediehen sind, soll von den Sachbearbeitern der einzelnen Werke im Anschluss an diese Arbeitstagung untersucht werden, auf welche Weise eine sichere Aufstellung der Monatsmittelwerte erreicht werden kann.

7. Referat: Dr. Meyer, Dr. Bräsig, Schwarzeide

Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Eisenkontakte

Einleitung.

Als wir Anfang 1940 die Untersuchungen über die Entwicklung von Eisen-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aufnahmen, stellten wir uns die Aufgabe, Eisenkontakte aufzufinden, mit deren Hilfe man je nach Wahl des Katalysators die Synthese in beliebiger Richtung lenken konnte. Darüberhinaus war es unser Bestreben, Eisenkontakte zu entwickeln, die es möglich machten, mit einem bestimmten Kontakt unter bestimmten Vorbehandlungs- bzw. Anfahrtsbedingungen entweder überwiegend Benzin oder Paraffin zu produzieren.

Mit Kobaltkontakten ist es meines Wissens bisher noch nicht gelungen, unter gegebenen Druckverhältnissen den Syntheseverlauf in Bezug auf die Siedelage der Produkte wahlweise entscheidend zu lenken. Bei der Normaldrucksynthese mit Kobaltkontakten tritt die Benzinbildung in den Vordergrund, während die Bildung von Paraffinkohlenwasserstoffen nur untergeordneter Natur ist. Bei der Mitteldrucksynthese mit Kobaltkontakten ist die Paraffinbildung mehr vorherrschend und die Möglichkeiten einer Reaktionslenkung nach der Benzineseite sind verhältnismässig eng begrenzt.

Da das Eisen hinsichtlich seiner Hydrierungsfähigkeit in der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel an letzter Stelle steht und deswegen auch höhere Reaktionstemperaturen benötigt, so war vielleicht zu erwarten, dass man mit Eisen in erhöhtem Masse die Richtung der Synthese bestimmen kann, sofern es gelingen würde, das Hydrierungsvermögen des Eisens durch bestimmte Massnahmen nach der positiven oder negativen Seite zu beeinflussen und damit auch das Polymerisationsvermögen mal mehr und mal weniger in Erscheinung treten zu lassen. Natürlich ist es möglich, durch Temperaturerhöhung die Hydrierungsgeschwindigkeit

keit von Katalysatoren zu erhöhen, denn bekanntlich nimmt die Bildung von Methan, das das Endprodukt einer vollständigen Hydrierung des Carbidkohlenstoffs darstellt, mit zunehmender Reaktionstemperatur zu. Gleichzeitig erfolgt damit eine zunehmende Bildung von leichtsiedenden Produkten auf Kosten der höher siedenden Anteile. Eine derartige Reaktionslenkung durch Temperaturerhöhung ist jedoch nur in beschränktem Masse anwendbar, da erstens die unerwünschte Methanbildung begünstigt wird und zweitens, was noch viel wichtiger ist, die Gefahr des Kohlenoxydserfalls unter Bildung von elementarem Kohlenstoff besteht.

Nun hat sich zwar beim Eisen gezeigt, dass man im Vergleich zum Kobalt in einem weit grösseren Temperaturintervall noch mit guten Ausbeuten arbeiten kann, d.h. also, dass die Methanbildung beim Eisen mit steigender Temperatur nur sehr langsam zunimmt im Gegensatz zu Kobalt. Die Möglichkeit einer Abscheidung von elementarem Kohlenstoff ist jedoch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beim Eisen ebenso wie beim Kobalt gegeben.

Die Massnahmen zur Beeinflussung der Hydrierungsfähigkeit des Eisens durften demnach nicht mit einer Erhöhung der Versuchstemperatur verbunden sein. Vielmehr müsste der Eisenkontakt in einen Zustand überführt werden, dass bei gleicher Versuchstemperatur entweder die Benzin- oder die Paraffinbildung begünstigt wird.

Wie ich nachher näher ausführen werde, ist uns dies gelungen. Ich möchte gleich bemerken, dass es sich hier nicht um eine mehr oder weniger hohe Alkalisierung eines Eisenkontaktes handelt - dieser Weg ist auch gangbar-, auch nicht um verschiedene Herstellungsmethoden eines Kontaktes von sonst gleicher Zusammensetzung. Vielmehr handelt es sich hier um eine reine Gasvorbehandlung eines bestimmten Kontaktes, wodurch die Paraffinbildung begünstigt wird, während der nicht vorher behandelte Kontakt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nur etwa die Hälfte der Paraffinausbeute liefert zu Gunsten der niedrigsiedenden Produkte. Die Synthesebedingungen sowie die Sy-Gaszusammensetzung waren in beiden Fällen gleich.

Diese Methode der Vorbehandlung, die nur auf Kontakte von bestimmter Zusammensetzung und Herstellungsart anspricht, hat im Vergleich zu den anderen Möglichkeiten der Reaktionslenkung den Vorteil, dass man mit dem gleichen Kontakt unter gleichen Synthesebedingungen (Temperatur, Druck, Sy-Gas-Zusammensetzung) entweder die Benzinbildung oder die Paraffinbildung begünstigen kann. Die Umstellung dieses Kontaktes auf Paraffinbildung kann beispielsweise auch noch vorgenommen werden, wenn der Kontakt schon längere Zeit ohne Vorbehandlung unter Bildung von vornehmlich leichter siedenden Produkten in Betrieb war.

Es ist uns weiterhin gelungen, verschiedene Katalysator-Typen zu entwickeln, die sich entweder für die Benzin- oder für die Paraffinproduktion eignen.

Unter Verwendung eines eisenhaltigen Abfallproduktes war es möglich, ein besonders olefinreiches Benzin herzustellen, das unverbleit eine Oktanzahl von 82 und verbleit ($0,5 \text{ cm}^3$ Bleiteträthyl/l) eine solche von 91 aufwies.

In letzter Zeit wurde festgestellt, dass man die Olefinbildung, besonders auch im Siedebereich $175 - 320^\circ$, durch bestimmte Anfahrtsbedingungen erheblich erhöhen kann, ohne dass eine Änderung der Synthesebedingungen oder Alkalizusätze zum Kontakt erforderlich sind.

Eigene Ergebnisse.

Ich komme nun zu unseren Versuchsergebnissen im einzelnen. Das Verhalten von Eisenkontakten bei Normaldruck soll hier nicht erörtert werden, da die Ausbeuten bei Normaldruck niedriger sind und vor allem die Lebensdauer noch zu wünschen übrig lässt. Wir haben zwar auch bei Normaldruck einstufig bis zu $90 \text{ g flüss. Prod./Nm}^3$ Nutzgas erhalten, jedoch nur über verhältnismässig kurze Laufzeiten.

Das unterschiedliche Verhalten von Eisenkontakten bei Normaldruck im Vergleich zu Mitteldruck, ist auch nach unserer Ansicht auf den zu geringen H_2 -Partialdruck bei Normaldruck zurückzuführen. zumal, wenn man mit CO -reichem Sy-Gas arbeitet.

~~Dadurch wird das an und für sich schon schlechte Hydrierungsvermögen des Eisens weiter herabgesetzt und der Abbau des Carbidkohlenstoffs kann nicht mehr mit der Carbidbildungsgeschwindigkeit Schritt halten. Beim Kobalt ist festgestellt worden, dass während der Synthese stets nur ein Bruchteil des zur Verfügung stehenden metallischen Kobalts als Kobaltcarbid vorliegt. Man kann sich davor vorstellen, dass bei abnehmender Hydrierungsgeschwindigkeit die erhöhte Carbidbildungsgeschwindigkeit die Wirksamkeit des Kontaktes lähmt.~~

Hinzu kommt noch die Möglichkeit, dass bei Normaldruck das Hydrierungsvermögen des Eisens so zurückgedrängt wird, dass die Bildung von Diolefinen begünstigt wird und damit die Gelegenheit zur Harzbildung und Schädigung der Kontaktoberfläche gegeben ist. So sind auch häufig beim Arbeiten mit Eisenkontakten unter Normaldruck harzartige Zersetzungsprodukte im Kontaktrohr beobachtet worden.

Kontakte:

Im Laufe unserer Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich die verschiedenartigsten Eisenkontakte für die Mitteldrucksynthese eignen und dass vor allen Dingen die Lebensdauer ausserordentlich gut ist.

Bei einer Gasbeaufschlagung, die der Synthese mit Co-Kontakten entspricht (stündlich 1000 cbm/Ofen), waren die Ausbeuten teilweise besser als die bisher mit Co-Kontakten erzielbaren.

Wie schon eingangs erwähnt, ist bei Eisenkontakten der Temperaturbereich, in welchem man noch gute Ausbeuten erhalten kann, weit grösser als bei Kobaltkontakten.

Besonders wichtig ist die Tatsache, dass man den mengenmässigen Anfall von Paraffin, Benzin und Gasöl durch Wahl des Katalysators in weiten Grenzen bestimmen kann und dass darüberhinaus mit einem Kontakt die Richtung des Syntheseverlaufs weitgehendst gelenkt werden kann. Auch die Qualität der anfallenden Produkte lässt sich durch eine einfache Vorbehandlungsmassnahme günstig beeinflussen.

Wir haben weiterhin gefunden, dass Metall- oder Metalloxydzusätze in 2 oder 3 Stoffkontakten unter Mitteldruck nicht die Bedeutung haben wie bei der Verwendung unter Normaldruck. Aktivierungszusätze, die beim Kobalt die Wirksamkeit entscheidend beeinflussen, waren beim Eisen praktisch wirkungslos. Mit anderen Worten, man kann mit Eisen-Einstoffkontakten, die ausser Eisen nur noch eine bestimmte Menge Alkali enthalten, unter bestimmten Herstellungsbedingungen und richtiger Anfahrt ebenso hohe Ausbeuten wie mit 3-Stoffkontakten erhalten. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass allgemein Metall- bzw. Metalloxydzusätze auf Eisen keine Wirkung ausüben. Mit Hilfe von Zusätzen kann man die Synthese nach der Benzin- oder Paraffinseite lenken. Besonders ausgeprägt ist der Einfluss der Kieselgur, die eine offensichtliche Verschiebung der Produkte nach der leichtsiedenden Seite, insbesondere Benzin bewirkt. Man ist aber trotzdem auch bei kieselgurreichen Kontakten beispielsweise von der Zusammensetzung 1 Fe : 2 Gur (Gewichtsverhältnis) in der Lage, durch spezielle Zusätze die Benzinbildung zu Gunsten der Paraffinbildung herabzudrücken.

Allgemein kann gesagt werden, dass Kontakte mit hoher Eisendichte, also ohne Träger, dazu berufen sind, die Mitteldrucksynthese nach der Paraffinseite zu lenken, während trägerhaltige, speziell gurhaltige Kontakte mehr die Neigung besitzen, leichtsiedende Produkte zu bilden, auch wenn sie größere Mengen Alkali enthalten.

Bei trägerfreien Eisenkontakten spielen Alkaligehalt, Vorbehandlung und Anfahrt des Kontaktes eine ausschlaggebende Rolle hinsichtlich der Reaktionslenkung.

Die Herstellung unserer Kontakte erfolgte fast ausschliesslich durch Fällung; Nitratzersatzungskontakte brachten nicht so gute Erfolge, insbesondere bezüglich der Dauerwirkung. Als Ausgangsprodukt benutzten wir techn. Eisen, das in Salpetersäure oder anderen Säuren gelöst und anschliessend mit Soda oder anderen Fällungsmitteln gefällt wurde.

M₁- und M₂-Kontakt.

Aus der grossen Anzahl von untersuchten Eisenkontakten haben

wir besonders auch mit 2 kupferhaltigen Kontakten gute Erfolge erzielt. Mit diesen Kontakten, die wir mit M_1 und M_2 bezeichnet haben, war es möglich, mit Hilfe einer thermischen Vorbehandlung unter sonst gleichen Synthesebedingungen die Bildung von Benzinkohlenwasserstoffen stark nach der Paraffinseite zu verschieben. Der M_2 -Kontakt unterscheidet sich von dem M_1 -Kontakt dadurch, dass er ausser Eisen und Kupfer noch einen dritten Stoff enthält, der die Kornfestigkeit des Kontaktes ganz bedeutend erhöhte. Beide Kontakte enthielten noch eine sehr geringe Menge Alkali.

Einfluss der thermischen Vorbehandlung.

Werden diese Kontakte, zweckmässig nach einer 1-tägigen Anfahrt bei Normaldruck, anschliessend bei Mitteldruck mit CO-reichem Synthesegas betrieben so erhält man bei Temperaturen, die zwischen 220 und 250° C liegen, gute Ausbeuten an leichtersiedenden Produkten, während die Paraffinausbeute nur bis zu 30 % der flüssigen Produkte beträgt.

Nach einer thermischen Vorbehandlung der Kontakte, die bei erhöhter Temperatur in den üblichen Reduktionströgen vorgenommen werden kann, jedoch nicht mit Wasserstoff, sondern mit Luft erfolgen muss, werden unter sonst gleichen Anfahrts- und Synthesebedingungen bis zu 60 % der Ausbeute an Paraffin erhalten, während die Benzinbildung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ausser dieser Reaktionslenkung mit Hilfe der thermischen Behandlung in Richtung der Paraffinbildung kommt noch ein weiterer Vorteil hinzu: Die Methanbildung wird weitgehendst herabgedrückt, so dass hohe Verflüssigungsgrade erreicht werden. Die vorteilhafte Wirkung der thermischen Vorbehandlung konnte auch durch kleintechnische Versuche bestätigt werden.

Im Laufe der Betriebszeit geht der Paraffinanteil allmählich zu Gunsten der Benzinbildung zurück. Durch Extraktion bzw. erneute thermische Behandlung kann dann der Grad der ursprünglichen Paraffinbildung nicht mehr vollständig wieder hergestellt werden. Dies ist jedoch nach einer erneuten Imprägnierung mit geringen Mengen Alkali möglich.

Anfahrt der Kontakte.

Wie schon erwähnt, wird bei einer Normaldruckanfahrt mit Sy-Gas die beste Wirkung erzielt. Bei sofortiger Inbetriebnahme bei Mitteldruck sind längere Anfahrtszeiten erforderlich; ausserdem wird durch diese Anfahrtsweise die Gasolbildung begünstigt. Bei anderen kupferfreien Kontakttypen hat sich inzwischen ergeben, dass bei der Druckanfahrt die Qualität der Produkte verbessert werden kann.

Eine vorherige Reduktion des M_1 - und M_2 -Kontaktes mit Wasserstoff bringt keine Vorteile.

Sy-Gas-Zusammensetzung.

Für die Mitteldruckversuche mit Eisenkontakten verwandten wir CO-reiches Gas vom Verhältnis etwa 1,6 - 1,7 $CO : H_2$, da die meisten unserer entwickelten Eisenkontakte ein entsprechendes CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis aufweisen. Es sind zwar auch bei uns Eisen-Mischkontakte hergestellt worden, die Wassergas ideal aufarbeiten: Die Wasserbildung ist mit unseren M_1 - und M_2 -Kontakten gering; bei Verwendung vonkieselgurhaltigen und insbesondere auch alkalifreien Kontakten kann die Reaktion zum erheblichen Teil unter Wasserbildung erfolgen; so dass auch CO-armes Sy-Gas bzw. Wassergas benutzt werden kann.

Ausbeuten und Lebensdauer.

Im kleintechnischen Versuch konnten mit dem M_2 -Kontakt bis zu 180 g flüss. Produkte einschl. Gasol/ Nm^3 umgesetztes Nutzgas erhalten werden bei einem CO-Umsatz von ca. 75 - 85 Vol.%. Die durchschnittliche Ausbeute über eine Laufzeit von 3 Monaten, während welcher Zeit keinerlei Regeneration stattfand, betrug bei einem CO-Umsatz von 84 % 143 g flüss. Produkte einschl. Gasol/ Nm^3 Nutzgas (davon 31 g Gasol); bezogen auf 100 %igen Umsatz 170 g ohne Berücksichtigung der Verluste sowie des Kontaktparaffins.

Ein anderer kleintechnischer Versuch mit dem M_2 -Kontakt war 7 Monate in Betrieb und wurde während dieser Zeit nur 2 mal extrahiert und nach der 2. Extraktion im Ofen oxydiert. In der 3. Betriebsperiode liefert dieser Kontakt nach 6 Monaten Gesamt-

laufzeit einstufig bei einem CO-Umsatz von 85,5 Vol.-% immer noch 180 g flüss. Produkte einschl. Gasol/Nm³ ~~umgesetztes~~ Nutzgas. Die Ausbeuten und auch die Lebensdauer des M₂-Kontaktes sind also ausgezeichnet.

Einfluss der Temperaturerhöhung.

Nach 7 Monaten betrug die Ofentemperatur des zuletzt erwähnten kleintechnischen Versuchs 253° C. Eine vorübergehende Erhöhung der Ofentemperatur auf 295° während 2 Tage liess den CO-Umsatz auf ca. 98 % ansteigen. Die Gesamtausbeute einschl. Gasol blieb praktisch unverändert, denn die Mothanbildung war nur unwesentlich gestiegen. Die Gasolausbeute hatte sich auf Kosten der flüssigen Produkte um 20 g/Nm³ umgesetztes Nutzgas vermehrt; ausserdem war eine Verschiebung der flüssigen Produkte von der Paraffin- nach der Benzineseite eingetreten.

Es konnte noch festgestellt werden, dass die Temperaturerhöhung den Kontakt nicht geschädigt hatte. Nach Herabsetzung der Temperatur auf 253° wurden wieder der ursprüngliche CO-Umsatz und die früheren Ausbeuten erreicht. Eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff im Kontakt war nicht festzustellen.

Der Kontakt hatte nach der Laufzeit von 7 Monaten trotz der zwischen durch erfolgten Oxydation seine Form vollständig behalten.

Qualität des mit M₂-Kontakt hergestellten Benzins.

Das bei diesen kleintechnischen Versuchen mit dem M₂-Kontakt angefallene stabilisierte Benzin (bis 160° C) hatte die Oktanzahl 73; das Benzin enthielt 56 Vol.-% Olefine.

Einfluss des Druckes.

Es wurde festgestellt, dass zwischen 10 - 15 atü ein Optimum der Wirksamkeit erreicht wird. Mit steigendem Druck vermehrt sich der Paraffinanteil; zwischen 15 - 20 atü trat jedoch keine Vermehrung der Paraffinausbeute mehr ein, sondern lediglich eine geringe Erhöhung des CO-Umsatzes.

Abschliessend kann gesagt werden, dass sich der M₂-Kontakt sowohl für die Benzin- als auch die Paraffinproduktion eignet und bei

hohen Ausbeuten eine gute Lebensdauer aufweist.

M₃-Kontakt (Paraffinkontakt).

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir gefunden, dass auch Eisen allein ohne sonstige Aktivatoren ausgezeichnete katalytische Eigenschaften bei Mitteldruck besitzen kann. So eignet sich unser M₃-Kontakt, dessen Herstellung sehr einfach ist, besonders zur Herstellung von Paraffin. Der M₃-Kontakt enthält ausser Eisen nur noch eine geringe Menge Alkali, die unter 1 % liegt. Bei Alkaligehalten (K₂CO₃) über 1 % tritt zwar noch eine Steigerung der Paraffinausbeute auf; die Dauerwirkung des Kontaktes ist jedoch nicht so gut, anscheinend infolge Schädigung der Oberfläche durch Paraffinzersetzungsprodukte.

Ein M₃-Kontakt mit 1/4 % K₂CO₃ vermag bis zu 60 Gew.% Paraffin, bezogen auf die Gesamtausbeute zu reduzieren. Der Verflüssigungsgrad ist sehr gut, da nur wenig Methan und Gasol gebildet wird.

Im kleintechnischen Versuch wurden einstufig mit einer Kontaktschicht von 5 m Länge als Durchschnitt über eine Laufzeit von 30 Tagen bei einer mittleren Ofentemperatur von 228° C und einer Gasbeaufschlagung von 100 l/l Kontaktraum 85 Vol.% des eingesetzten Kohlenoxyds umgesetzt. Dabei wurden 141 g flüss. Prod. aussch. und 160 g Produkte einschl. Gasol/Nm³ Nutzgas gewonnen, bei 100 % CO-Umsatz demnach 166 g aussch. und 188 g einschl. Gasol. An Methan wurden nur 8 g/Nm³ Nutzgas gebildet, bei 100 % CO-Umsatz also 10 g/Nm³ Nutzgas. Der Verflüssigungsgrad betrug demnach 84 % aussch. und 95 % einschliesslich Gasol.

57 Gew.% der flüssigen Produkte fiel als Paraffin an, davon 1/4 als Paraffingatsch (320 - 450° C) und 3/4 als Hartparaffin (über 450° C) vom Schmelzpunkt 94° C.

Die Paraffinausbeute betrug demnach 80 g/Nm³ Nutzgas, je cbm umgesetztes Nutzgas also 95 g ohne Berücksichtigung des Kontaktparaffins.

Die Aktivität bleibt auch über 30 Tage hinaus vollständig erhalten; nur verringert sich die Paraffinausbeute etwas zu Gunsten der leichter siedenden Produkte.

Die Lebensdauer des M_3 -Kontaktes kann mit mindestens 6 Monaten angegeben werden.

Anfahrt des M_3 -Kontaktes.

Die vom Mülheimer Institut als besonders wirksam angegebene Kohlenoxyd-Vorbehandlung für Cu-freie Eisenkontakte hat sich bei unserem M_3 -Kontakt nicht bewährt, ganz abgesehen davon, dass diese Art der Formierung, deren bester Effekt bei etwa 320° auftreten soll, sich nicht im Syntheseofen durchführen lässt.

Die CO_2 -Vorbehandlung bei 320° führte bei uns zu erhöhter Methanbildung und vorzugsweiser Bildung von leichtsiedenden Produkten.

Wir haben gefunden, dass auch der M_3 -Kontakt seine optimale Dauerwirkung nach einer Normaldruckanfahrt erreicht, wenn auch die Druckanfahrt, abgesehen von der längeren Anfahrtszeit, ähnliche Ergebnisse hervorruft. Allerdings übt die Druckanfahrt auf M_3 - und andere Eisenkontakte auf die Qualität der Produkte eine besondere Wirkung aus, auf die ich nachher noch zu sprechen komme.

Eine vorangehende Reduktion mit Wasserstoff bei höherer Temperatur verbessert die Wirksamkeit des M_3 -Kontaktes nicht. Es wird vielmehr eine vermehrte Bildung von Gasol sowie leichter siedenden flüssigen Produkten auf Kosten des Paraffins hervorgerufen.

Andererseits wird jedoch bei vorangehender Reduktion mit H_2 die Qualität der Produkte ähnlich wie bei der Druckanfahrt beeinflusst.

Eine thermische Behandlung, die, wie ich zeigen konnte, auf den M_1 - und M_2 -Kontakt günstig wirkt, verändert die Wirksamkeit des M_3 -Kontaktes nicht und ruft auch keine weitere Steigerung der Paraffinausbeute hervor.

Kieselgurhaltige Kontakte.

Die bisher behandelten Eisenkontakte waren trägerfrei. Wir haben uns jedoch auch mit kieselgurhaltigen Eisenkontakten beschäftigt und auch auf diesem Gebiet recht brauchbare Kontakte

aufgefunden, die sich in erster Linie für die Herstellung von Benzin eignen.

Es wurde festgestellt:

- 1.) Mit zunehmendem Kieselgurgehalt in Kontakt sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, so dass gleichzeitig auch die Bildung von leicht siedenden Produkten zunimmt.
- 2.) Alkalizusatz wirkt günstig auf die Wirksamkeit und setzt die Methanbildung herab. Zur Erzielung einer optimalen Wirkung sind jedoch weit grössere Mengen Alkali erforderlich als bei trägerfreien Kontakten, da anscheinend ein grosser Teil des Alkalis infolge Silikatbildung für die Aktivierung verloren geht.
- 3.) Nach unseren Erfahrungen können grössere Paraffinmengen von 40 - 50 % mit kieselgurhaltigen Eisenkontakten vom Verhältnis Eisen : Gur = 1 : 2 nur erreicht werden, wenn sie extrem hohe Alkalimengen enthalten, worunter naturgemäss die Lebensdauer der Kontakte leidet. Beim Eisen-Gur-Verhältnis 1 : 1 genügen schon weit geringere Mengen Alkali, um reichliche Paraffinmengen zu erzeugen.
- 4.) Eisen-Gur-Kontakte, die vorwiegend die Benzinbildung katalysieren, besitzen eine ausgezeichnete Lebensdauer. Je geringer die Paraffinbildung dieser Kontakte ist, desto längere Zeiträume können ohne Regenerierung gefahren werden.
- 5.) Die Methanbildung ist im allgemeinen bei kieselgurhaltigen Kontakten ausgeprägter als bei trägerfreien.
- 6.) Bezüglich der Ausbeuten an flüss. Prod., die mit gurhaltigen Kontakten zu erzielen sind, können wir sagen, dass bisher die Ausbeuten, die mit trägerfreien Kontakten erhalten werden können, nicht ganz erreicht worden sind.

Lautmasse-Kontakte.

Die Erfahrungen, die wir bei der Entwicklung von hochaktiven Eisenkontakten machten, zeigten, dass Eisen in weit höherem Masse als dies beim Kobalt der Fall ist, in den verschiedensten Kombinationen mit anderen Metallen bzw. Metalloxyden, jedoch auch allein ohne besondere Aktivatoren, hohe katalytische Eigenschaften bei Mitteldruck besitzt.

Ausserdem ergab sich, dass die Herstellungsbedingungen für einen Eisenkontakt in weiteren Grenzen als dies beim Kobalt möglich ist, variiert werden können, ohne dass eine Herabsetzung der Wirksamkeit damit verbunden ist, abgesehen natürlich von einer Beeinflussung der Syntheserichtung.

Diese Tatsachen liessen hoffen, dass vielleicht auch ein stark mit Stoffen verunreinigtes Eisen, - die die Wirksamkeit von Kobaltkontakten erheblich schädigen - für die Mitteldrucksynthese brauchbar ist. So konnten wir dann auch feststellen, dass die Lautamasse, die ja als Abfallprodukt in der Aluminiumindustrie in grossen Mengen zur Verfügung steht, als Mitteldruckkontakt benutzt werden kann. Die Lautamasse enthält neben Eisenoxyd noch grössere Mengen an Aluminiumoxyd, Titanoxyd und Calciumoxyd und kleinere Mengen an Kieselsäure, Magnesiumoxyd, Manganoxyd, Sulfat und Phos hat, sowie noch geringe andere Verunreinigungen. Ausserdem enthält sie zwischen 10 - 15% Soda.

Die rohe Lautamasse zeigte schon lediglich nach Zusatz von einer geringen Menge K_2CO_3 bei Temperaturen, die zwischen $250 - 260^\circ C$ lagen, eine gute Wirksamkeit bei Mitteldruck. Es wurden 73 % CO umgesetzt und 135 g Produkte/ Nm^3 Nutzgas gebildet, berechnet auf 100 %igen CO-Umsatz also 185 g Methan wurde wenig gebildet, nämlich nur 3,7 % vom umgesetzten CO. Etwa die Hälfte der gebildeten flüssigen Produkte bestand aus Benzinkohlenwasserstoffen.

Der Olefingehalt der mit Lautamasse hergestellten Produkte, auch in den Fraktionen $175 - 230^\circ$ und $230 - 320^\circ C$, ist bedeutend höher als bei den mit anderen Eisenkontakten hergestellten Produkten.

Wird jedoch die in der Lautamasse vorhandene Soda weitgehendst ausgewaschen, so sinkt der Olefingehalt der mit der ausgewaschenen Masse hergestellten Produkte ganz erheblich, beispielsweise von 80 auf 50 Vol.%. Durch nachträglichen Zusatz von mehr als 5 % K_2CO_3 vermag auch die von Soda befreite Masse wieder olefinreiche Produkte zu bilden

Es wird daher zweckmässig sein, die Lautamasse zunächst mit Wasser zu waschen zwecks Entfernung der Hauptsodamenge und nachträglich bestimmte Alkalimengen zuzusetzen. Dadurch werden unkontrollierbare Einflüsse, die durch den wechselnden Sodagehalt in der Lautamasse hervorgerufen werden, ausgeschaltet.

Hinsichtlich der Olefinbildung hat Pottasche eine günstigere Wirkung als Soda.

Besonders bemerkenswert ist, dass die verhältnismässig hohen K_2CO_3 -Mengen von über 5 % (bezogen auf das Trocken-Gewicht der Lautamasse), die zur Erzielung olefinreicher Produkte erforderlich sind, noch keine Kontaktschädigung, vor allem hinsichtlich der Lebensdauer, hervorgerufen. Eine schädigende Wirkung tritt erst bei etwa 10 % K_2CO_3 ein. Im Gegensatz hierzu werden M_2 - und M_3 -Kontakte durch Zusatz von 5 % K_2CO_3 stark in ihrer Wirksamkeit herabgesetzt, was sich in erster Linie durch eine erhebliche Verschlechterung der Lebensdauer bemerkbar macht.

Besonders bewährt hat sich auch die hochporöse Masse mit einer Porosität von 70 - 80 % als Mitteldruckkontakt. Wir konnten sogar mit einer Masse arbeiten, die 20 % K_2CO_3 enthielt. Dem hohen Alkaligehalt entsprechend war jedoch über eine Laufzeit von 40 Tagen eine mittlere Ofentemperatur von $285^\circ C$ erforderlich. Es wurden bei einem CO-Umsatz von 71 % 131 g Produkte/Nm³ Nutzgas gebildet, davon 43 g Gasol, das 91 % Olefine enthielt. Der Olefingehalt der flüss. Produkte war:

Fraktion	40 - 175° C	=	90 %
"	175 - 230° C	=	87 %
"	230 - 320° C	=	80 %

Dazu ist jedoch zu sagen, dass mit steigendem K_2CO_3 -Gehalt auch sauerstoffhaltige Produkte, insbesondere Alkohole gebildet werden, die bei der Olefinbestimmung teilweise in die Schwefelsäure gehen und infolgedessen einen zu hohen Olefingehalt vortäuschen. So betrug der Alkoholgehalt (einschl. Aceton) des Benzins aus Lautamasse mit 5 % K_2CO_3 etwa 6 Vol.%, mit 10 % K_2CO_3 etwa 11 Vol.% und mit 15 % K_2CO_3 etwa 14 Vol.%. Die Hydroxylzahl des Benzins aus Lautamasse mit 15 % K_2CO_3 war 118; sie würde einem Alkoholgehalt von 12 Vol.% entsprechen unter

der Voraussetzung, dass die im Siedebereich des Benzins liegenden Alkohole anteilmässig in gleichen Mengen entstanden sind.

Zieht man die gesamte Alkoholmenge von den gefundenen Olefingehalten ab, so ergeben sich beispielsweise folgende Olefingehalte für das mit K_2 -Kontakt und hochporöser Masse mit 5, 10 und 15 % K_2CO_3 hergestellte Benzin.

K_2 -Kontakt	+ 1/8 % K_2CO_3	=	52 Vol.% Olefine
hochporöse Masse	+ 5 % "	=	72 " "
"	+ 10 % "	=	80 " "
"	+ 15 % "	=	78 " "

Die Unterschiede im Vergleich zu Olefingehalt des mit dem M_2 -Kontakt hergestellten Benzins sind also immer noch sehr beträchtlich; sie sind in Wirklichkeit grösser, da die Alkohole nur zum Teil von der Schwefelsäure bei der Olefinbestimmung aufgenommen werden.

Die beste Dauerwirkung besitzt nach unseren Erfahrungen eine hochporöse Masse mit etwa 5 - 6 % K_2CO_3 . Bei einer mittleren Ofentemperatur von $246^\circ C$ wurden während einer Laufzeit von fast 3 Monaten 81,2 Vol.% CO umgesetzt, davon nur 3,4 % zu Methan. Je cbm Nutzgas wurden einstufig 146 g Produkte gewonnen, davon 29 g Gasol; berechnet auf 100 % CO-Umsatz beträgt die Ausbeute demnach 180 g/Nm^3 Nutzgas.

Um die motorischen Eigenschaften des mit hochporöser Masse hergestellten Benzins zu untersuchen, wurde im kleintechnischen Massstab eine grössere Benzinmenge hergestellt mit einer Masse, die 15 % K_2CO_3 enthielt. Das Benzin mit einem Siedebereich von 38 und Siedepunkt von $166^\circ C$ hatte einen Olefingehalt von 82 % und die Hydroxydzahl von 118, was bei mengenmässig gleichem Anfall der einzelnen Alkohole einem Alkoholgehalt von 12 % entsprechen würde.

Unverbleit betrug die Oktanzahl dieses Benzins im I.G. Motor nach dem Research-Verfahren 82 und verbleit 91. Man sieht also, dass man auf diesem Wege ein recht kloppfestes Benzin herstellen kann, noch dazu mit einem Kontakt, der auf die denkbar billigste Weise herzustellen ist. Es fallen die Kosten für

die Auflösung und Fällung des Eisens fort.

Kunbetragen allgemein die Kontaktkosten bei Verwendung von Eisenkontakten infolge des billigen Ausgangsmaterials und der guten Lebensdauer nur einen Bruchteil der Kosten des Kobaltkontaktes und belasten damit die Gesamtkosten der Synthese nur minimal. Deswegen kann man sich beim Eisen den Luxus erlauben den wirksamsten Kontakt für die Drucksynthese zu verwenden ohne Rücksicht auf etwaige höhere Herstellungskosten. Ausschlaggebend für die Wahl des Eisenkontaktes ist ausserdem noch die Qualität der gebildeten Produkte. In dieser Hinsicht liefert gerade die hochporöse Masse ein Benzin, das eine ausgezeichnete Klopfestigkeit besitzt.

Auch die höheren Fraktionen von 175 - 230° und 230 - 320° sind wegen ihres hohen Olefingehaltes, der zwischen 70 - 80 Vol.% liegt, geschätzte Ausgangsprodukte für vielerlei Zwecke.

Zur Erzielung einer optimalen Aktivität ist auch bei der hochporösen Masse die Normaldruckanfahrt am geeignetsten. Eine Reduktion mit Wasserstoff bei höherer Temperatur ist unvorteilhaft. So benötigte eine hochporöse Masse mit 10 % K_2CO_3 nach einer vorangehenden Reduktion mit Wasserstoff eine Ofentemperatur von 273° C zur Erzielung eines CO-Umsatzes von 71,8 %, während einer Betriebszeit von 30 Tagen. Demgegenüber setzte der Vergleichskontakt, welcher bei Normaldruck angefahren wurde bei einer Ofentemperatur von 264° C 75,8 % CO um. Hinsichtlich der Methan- und Gasolbildung sowie der Endproduktenverteilung waren praktisch keine Unterschiede vorhanden.

Die mit H_2 reduzierte Masse zeigte einen schnelleren Aktivitätsabfall.

Auch die direkte Druckanfahrt der hochporösen Masse ist im Hinblick auf die Wirksamkeit der Masse der Normaldruckanfahrt unterlegen.

Beschaffenheit der Produkte.

Ich möchte zum Schluss noch einige Worte über die Beschaffenheit der mit Eisenkontakten unter Mitteldruck herstellbaren Produkte in Abhängigkeit von den Anfahrtsbedingungen sagen.

Der Olefingehalt der Produkte ist abgesehen von den Synthesebedingungen stark abhängig von der Zusammensetzung des Kontaktes, insbesondere von seinem Alkaligehalt. Ich konnte Ihnen zeigen, dass es mit Hilfe von stark alkalisierter hochporöser Masse gelingt, olefinreiche Produkte herzustellen, die gleichzeitig aber auch sauerstoffhaltige Produkte, in erster Linie Alkohole, enthalten.

Es wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, dass man auch mit Hilfe der Anfahrtsbedingungen einen weitgehenden Einfluss auf die Beschaffenheit der Produkte ausüben kann. So wurde festgestellt, dass bei einer Druckanfahrt mit hochporöser Masse, die etwa 6 % K_2CO_3 enthielt, die erzeugten Produkte eine höhere Dichte aufweisen als die bei einer Normaldruckanfahrt hergestellten Produkte. Die Benzinfraktion bis 175° zeigte eine Erhöhung der Dichte von 0,707 auf 0,749, während die Fraktion $175 - 230^\circ$ C eine Erhöhung von 0,754 auf 0,765 und die Fraktion $230 - 320^\circ$ eine solche von 0,774 auf 0,785 aufweisen.

Die Hydroxylzahlen der Fraktionen waren:

	Hydroxylzahlen bei:	
	<u>Normaldruckanfahrt</u>	<u>Druckanfahrt</u>
40 - 175°	38	160
175 - 230°	16	65
230 - 320°	9	20

Bei der Druckanfahrt werden also mehr Alkohole gebildet als bei der Normaldruckanfahrt. Der aus der OH-Zahl errechnete Alkoholgehalt beträgt in der Benzinfraktion bei Normaldruckanfahrt ca. 4 - 5 % und bei der Druckanfahrt ca. 16 %. In der Fraktion $175 - 230^\circ$ C beträgt der Alkoholgehalt bei der Druckanfahrt ebenfalls das 4-fache im Vergleich zur Normaldruckanfahrt und in der Fraktion $230 - 320^\circ$ C etwa das Doppelte.

Gleichzeitig ist auch der Olefingehalt in den höheren Fraktionen angestiegen, beispielsweise in der Fraktion $230 - 320^\circ$ von 55 auf 76 Vol.-%.

Diese Beobachtungen über den Einfluss der Anfahrtsbedingungen auf die Beschaffenheit der gebildeten Produkte bei Verwendung von hochporöser Masse wurden bestätigt bei analogen Versuchen mit dem N_3 -Kontakt.

Es wäre vorfrüht, schon Näheres über diese Versuche zu bringen. Ebenso können noch keine Angaben über die motorische Eignung des unter verschiedenen Anfahrtsbedingungen hergestellten Benzins gemacht werden, da entsprechende kleintechnische Versuche noch nicht durchgeführt wurden.

Abschliessend kann zu dem Stand der Entwicklungsarbeiten mit Eisenkontakten gesagt werden, dass wir für die verschiedensten Zwecke Eisenkontakte aufgefunden haben und dass wir z.Z. bestrebt sind, die Qualität der mit Eisenkontakten herstellbaren Produkte durch bestimmte Massnahmen zu verbessern.

Löpman fragt an, ob durch Lenkung der Synthese zur Veränderung der Produktenqualität die spezifische Ausbeute beeinträchtigt wird. Nach den Versuchen in Schwarzheide ist keine wesentliche Verminderung der Ausbeute hiermit verknüpft.

Roelen verweist auf sein Referat: Über die Kohlenwasserstoffsynthese mittels der Eisenkatalysatoren, das er auf der letzten Arbeitstagung in Berlin gehalten hat hin und glaubt nicht in allen Punkten den Ausführungen des heutigen Referenten zustimmen zu können. Eine Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse ist bei der Frage der Kohlenoxydvorbehandlung, und bei der Verwendung von Lux- und Lautamasse als Katalysator festzustellen. Dagegen müssen kieselgurreiche Katalysatoren nach seinen Versuchen nicht immer leicht siedende Produkte ergeben. Ferner kann nicht gesagt werden, dass bei Eisenkatalysatoren die Kontaktkosten immer geringer sind. Schon bei den Fällungskontakten übersteigen die Herstellungskosten bei weitem die Materialkosten. Ferner sind hierbei aufgrund der hohen Metalldichten grössere Herstellungsschwierigkeiten zu erwarten. Dies ist besonders bei der Kostenberechnung zu berücksichtigen.

~~Richter fragt an, ob über die bekannten Betriebsbedingungen der Eisenkatalysatoren hinaus andere abweichende Erkenntnisse erlangt wurden, die bei einer Neuplanung zu berücksichtigen sind. Meier bestätigt, dass die Temperaturbedingungen die gleichen geblieben sind, und dass sowohl die Normalelemente der Drucköfen wie auch Krupprohre erprobt wurden und sich in der Abführung der Reaktionswärme gleich gut bewährt haben.~~

Nach Kölbl können auch andere Träger als Kieselgur zur Darstellung von Eisenkontakten benutzt werden. Gasreinigungsmassen bieten wohl aufgrund ihrer geringen Kosten einen grossen Anreiz, doch haben Fällungskatalysatoren hiergegen bedeutende Vorteile. Kölbl ist es gelungen an Stelle von Salpetersäure auch Salzsäure und Schwefelsäure als Lösungsmittel bei der Kontaktherstellung verwenden zu können. Die Schwierigkeiten, die durch Quellungen des Kontaktes im Ofen auftraten und über die anlässlich der letzten Arbeitstagung berichtet wurde, sind heute überwunden. Weiterhin wurden gute Ergebnisse bei Rheinpreussen mit der Durchführung der Synthese mit Eisenkatalysatoren in der flüssigen Phase erzielt. Ein Versuchsofen läuft seit 1 1/2 Jahre. Auch hierbei wurden die gleichen Variationsmöglichkeiten der Betriebsbedingungen wie bei der Normal- bzw. Drucksynthese festgestellt.

Roelen macht darauf aufmerksam, dass wenn schon die Salpetersäure als Lösungsmittel verlassen wird nur Schwefelsäure als Ersatz infrage kommt. Versuche hierüber sind auch bei der RCH durchgeführt, doch stellen sich hierbei einige wesentliche Schwierigkeiten heraus.

Martin fasst noch einmal zusammen und betont, dass trotz der Verschiedenheit des Synthesablaufes an Eisen- und Kobaltkontakten eine ganze Reihe von Parallelen bestehen, so dass bei der Weiterentwicklung die reichen Erfahrungen mit Kobaltkatalysatoren verwertet werden können. In grossen Zügen kann gesagt werden, dass auch bei Eisenkatalysatoren kohlenoxydreiches Synthesegas zu höheren Kohlenwasserstoffen führt. In der gleichen Richtung wirkt sich eine Erhöhung der Metalldicke aus wogegen verdünnte Kontakte eine Verschiebung der Reaktions-

produkte zu den niedrigen Kohlenwasserstoffen also zur Benzin- und Gasolseite in bringen.

Martin schliesst hiermit die Debatte über die Referate und bittet die Frage der Steigerung der Paraffinsäureherzeugung zum Zwecke der Fettsäuresynthese zu besprechen. Das Reichsamt für Wirtschaftsausbau hat um die Behandlung dieser Frage gebeten, da nach dem Ausbau der Fettsäurewerke ein erhöhter Bedarf an Gatsch einsetzt, der mit der augenblicklich erzeugten Menge nicht befriedigt werden kann. Vor der allgemeinen Aussprache schlägt Martin die Entgegennahme eines Referates von Reelen über diese Frage vor.

Rapport: Dr. Roslyn, Ruhrchemie A.G.

Über die Vermehrung des Paraffinanteils in den Produkten der bestehenden Synthese-Anlage.

Bereits auf der Arbeitstagung in Berlin im September 1940 konnten wir darüber berichten, dass es mittels Eisen-Katalysatoren leicht möglich ist, die Synthese zu vorwiegend festem Paraffin zu lenken. An dem damals näher erläuterten Beispiel 12 war ersichtlich, dass Paraffinanteile von 64 % und mehr auf diese Weise erhalten werden können. Die jetzt gestellte Aufgabe sieht jedoch vor, dass die Vermehrung des Paraffinanteils mit den bereits bestehenden Synthese-Anlagen erzielt werden soll. Aus diesem Grunde kommt eine Benutzung von Eisen-Katalysatoren einstweilen nicht in Frage.

Wie zahlreiche Versuche von uns ergeben haben, ist auch die Anwendung von Nickel- oder nickelhaltigen Katalysatoren für die Erzeugung von vorwiegend festem Paraffin nicht möglich, im übrigen in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Stellen über nickelhaltige Katalysatoren.

Zur Lösung der vorliegenden Aufgabe bleiben nur Kobalt-Katalysatoren übrig. Da ausserdem hohe Paraffinanteile bei kontinuierlicher Arbeitsweise die Anwendung von erhöhtem Druck erforderlich machen, so beschränken sich alle nachfolgenden Ausführungen auf die Mitteldruck-Synthese mittels Kobalt-Katalysatoren.

Schon vor mehreren Jahren haben wir im Laufe unserer Untersuchungen über Kobalt-Katalysatoren auch solche gefunden, welche max. Paraffinausbeuten bringen. Es hat sich damals gezeigt, dass dies Ergebnis mit Katalysatoren verschiedener Zusammensetzungen erreicht werden kann, insbesondere auch durch Anwendung verschiedenartiger Aktivatoren. Diese Versuche haben wir bereits gegen Ende 1939 abgeschlossen, weil das gesteckte Ziel damals bereits erreicht wurde. Über diesen Stand der Paraffin-Synthese seien nachfolgend einige Einzelheiten mitgeteilt.

Wir haben gefunden, dass bei der Mitteldruck-Synthese höhere Paraffinanteile erreicht werden können, wenn man konzentrierte Kobalt-Katalysatoren anwendet. Es kommen hier Kobaltdichten von beispielsweise 300 in Frage oder auch noch darüber wie z.B. 500. Als Aktivatoren haben sich vor allem Thorium sowie Mangan als vorteilhaft erwiesen. Ausserdem enthalten diese konzentrierten Kobalt-Katalysatoren noch in der üblichen Weise Kiesolgur, entsprechend ihrer Kobaltdichte.

Mit derartigen konzentrierten Kobalt-Katalysatoren lassen sich ohne weiteres Paraffinanteile von 50 - 80 % erzielen, und zwar unter sonst optimalen bzw. normalen Synthese-Bedingungen. Die Ausbeuten liegen also in der üblicher Höhe. Die Lebensdauer beträgt 6 Monate und mehr. Die Aktivität ist sehr hoch, was sich in niedrigen Betriebstemperaturen äussert. Diese liegen zwischen 165° und 180° .

Was den Druck und die Temperatur angeht, so kann also diese Paraffin-Synthese mittels Kobalt-Katalysatoren vom Standpunkt des Synthese-Betriebes aus auch im grossen in den vorhandenen Mitteldruck-Öfen verwirklicht werden.

Vorarbeiten wären jedoch noch für die Herstellung derartiger Katalysatoren im grossen zu leisten. Zunächst wäre festzustellen, welche Mengen an Kobalt bzw. Thorium zur Verfügung stehen. So dann wäre die Herstellung derartiger Katalysatoren in der Katorfabrik einzuleiten, insbesondere die Regeneration derselben. Hierüber liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor, insbesondere was manganhaltige Kontakte angeht. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich mit Erhöhung der Kobaltdichte auch die Kosten der Regeneration erhöhen werden, wenn auch nicht im gleichen Verhältnis.

Es ist dankbar, dass man aus dem einen oder anderen Grund die Zusammensetzung der Katalysatoren nicht sofort zu so äussersten Werten verändern will, wie sie zur Erreichung der Höchstmengen an Paraffin notwendig wären. In diesem Fall würde es auch möglich sein, mittlere Zusammensetzungen anzuwenden. Einzelne derartiger Katalysatoren haben wir bereits hergestellt und mit Erfolg geprüft. Wie gross allerdings die Zunahme des Paraffinan-

teile gegenüber der jetzigen Katalysatormischung ist, kann noch nicht für jede einzelne Zusammensetzung angegeben werden, nämlich in Abhängigkeit von der Art und Menge der Aktivatoren und Art und Menge der Kieselgur usw. Hierüber sind noch weitere Versuche erforderlich.

Zum Schluss seien noch die Paraffinausbeuten mitgeteilt, welche mit den konzentrierten Kobalt-Katalysatoren als Durchschnittszahlen während längerer Betriebsperioden in halbertechnischen Öfen erhalten wurden:

	Konz. Co-Th-kator	konz. Co-Mn-Kator
Weichparaffin (320 - 460°)	21 %	22 %
Hartparaffin (>460°)	33 %	42 %
Gesamtparaffin	54 %	54 %

Hieraus ersieht man, dass sich durch Kracken des erheblich vermehrten Hartparaffin-Anteils die Menge des für die Fettsäureerzeugung geeigneten Paraffins gegenüber jetzt wesentlich vermehren lässt. Aber auch die unmittelbar gewonnene Menge des primär gebildeten Weichparaffins ist mit 22 % gegenüber der z.Z. im Mittel mit 17 % erzeugten Menge um rund 30 % erhöht.

Martin bemerkt zu diesen Ausführungen, dass 1. der erhöhte Kobaltbedarf nach Ansicht der Reichsstellen im Verlauf dieses Krieges durch Neuzugänge wahrscheinlich gedeckt werden kann, 2. der erhöhte Hartparaffinanteil gekrackt und hydriert werden muss.

Meier empfiehlt die Verwendung von alkalisierten Kobaltkontakten, doch wird allgemein hierzu bemerkt, dass die durch die Alkalisierung erreichte Erhöhung der Paraffinausbeute nur kurze Zeiten anhält, und dass die Lebensdauer dieser Katalysatoren für den Betrieb zu gering ist.

Hochschwender glaubt, dass vor allem eine Durchführung der Synthese bei möglichst tiefen Temperaturen Vorbedingung für eine erhöhte Paraffinbildung ist. Gleichzeitig mit der Anwendung von tiefen Temperaturen müsste eine Verkürzung der Kontaktlebensdauer, eine Verminderung der Belastung und vermehrte Extraktion erfolgen.

Von verschiedenen Seiten wird auf die wirtschaftliche Frage hingewiesen. Die vorgeschlagenen Massnahmen bedingen einmal einen erhöhten Kontakt- und Betriebsaufwand, und zum andern erbringt der Paraffingatsch einen geringeren Verkaufserlös als alle anderen Syntheseprodukte. Vor allem wird sich die Spaltung von Hartparaffin wirtschaftlich sehr ungünstig auswirken.

Löpmann kann aus dem Grossbetrieb bestätigen, dass das Kontaktalter einen wesentlichen Einfluss auf die Paraffinproduktion hat. So fiel bei den Chemischen Werken Essener Steinkohle durch Erhöhung des Ofenalters die Paraffinmengen von 600 auf 480 moto also auf rund $\frac{1}{5}$ ab.

Allgemein wird darauf hingewiesen, dass eine Verschiebung der Syntheseprodukte nach den hohen Kohlenwasserstoffen hin vor allem eine Erhöhung der Hartwachsproduktion also des über 460° siedenden Anteils bringt, während die Gatschfraktion ($320-460^{\circ}$) nur geringfügig erhöht wird. Eine Erweiterung der Siedegrenzen der Gatschfraktion kommt nicht infrage, da die unten und oben anschliessenden Kohlenwasserstoffe für die Verarbeitung auf Fettsäure nicht geeignet sind.

Martin schlägt abschliessend vor, dass weitere Versuche zur erhöhten Gatschherstellung auf dem Gebiet der Normaldrucksynthese durch die Brabag und auf dem Gebiet der Mitteldrucksynthese durch die Ruhrchemie ausgeführt werden. Hierüber soll von beiden Stellen baldigst ausführlich berichtet werden.

gez. F e i s s t.