

Holten, den 7. 12. 1940
Schu/Mi.

B. 25

3445 - 30/5.01 - 47

000108

Herrn Dir. Alberts.

Str.: Vorläufige Ergebnisse mit dem Injektorkreislauf.

Im Zusammenhang mit der Kreislaufsynthese, speziell der für die vermehrte Produktion von Primärölefinen vorgesehenen Kreislaufwassergassynthese und der Frage des schonenden Anfahrens von Neukontakten sowie nach Stillständen in der Mitteldruckanlage, hat das früher vorgeschlagene Injektorprinzip wieder besonderes Interesse gewonnen. Da hierbei die dampfförmig aus dem Ofen austretenden Produkte im rückgeführten Endgas verbleiben, hat man die Bezeichnung "nasser Kreislauf" eingeführt. Bei dieser Ausführungsform des Kreislaufes ergeben sich eine Reihe von Fragen, die für den "trockenen Kreislauf" - nach Herausnahme praktisch sämtlicher kondensierbarer Bestandteile des Endgases einschliesslich Gasol - ohne Bedeutung sind. Hierzu zählen z.B. Kontaktschädigungen, Aufhydrierung, bzw. Polymerisation von Olefinen, erforderliche Temperaturlage für das durch Dämpfe stark verdünnte Mischgas und Gefahr der Konvertierung infolge des hohen Wasserdampfgehaltes im Mischgas.

Es wurden zunächst die Öfen 131 u. 132 mit Injektoren ausgerüstet und Ende Mai bzw. Ende Juli in Betrieb genommen. Bald darauf wurde beschlossen, allein im Hinblick auf das Anfahren von Neukontakten und nach Stillständen, nacheinander alle Mitteldrucköfen mit Injektoren auszurüsten. So kamen im Oktober und November die Blöcke 31, 36, 21 u. 17 hinzu. In einer Betriebsbesprechung am 22.11. wurde kurz die Frage erörtert, ob es bei der augenblicklich gespannten Produktionslage zu verantworten ist, Kreislaufversuche in grösserem Umfang weiter zu führen. Da über längere Laufzeiten hierbei nur das Verhalten der Öfen 131 u. 132 heran gezogen werden konnte,

gerade hier aber eine Reihe von Vorgängen zur Kritik nötig, wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Dahm nochmals die Unterlagen genau durchgesehen und im Folgenden der Stand am 22.11. 1940 festgehalten.

1.) Ofen 131. (Normalgur/Konn-Nr.222/22.5.40) Mit $800 \text{ m}^3/\text{h}$. Frischgas ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,95 - 2,00$) und vollen Kreislauf bei 145° belastet. Aus den gemessenen Temperaturen von Frischgas, angesaugtem Endgas und Mischgas ergab sich ein Kreislauf von etwa $1 + 1,5$ (nass), aus den zugehörigen Analysen etwa $1 + 0,7$ (trocken). Bis zur Inbetriebnahme des am gleichen Oberkessel angeschlossenen Ofens 132 lag die Synthesetemperatur vom 3. - 57.Tag auf 190° , was zunächst als obere Grenze vorgesehen war. Beim Anfahren betrug der CO-Umsatz vorübergehend 90% und fiel innerhalb 10 Tagen auf etwa 70% ab. Mit Rücksicht auf den für den Kreislauf erforderlichen Treibdruck von etwa $0,8 \text{ atü}$ war der Ofen auf die Austrittsleitung Stufe II geschaltet. Deshalb wurde durch Drosselung der Frischgasmenge versucht, ob sich der volle Gasumsatz einstufig erreichen lässt. Mit $700 - 750 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischgas und voller Zirkulation wurden aber ^{auf} die Dauer durchschnittlich nur $70 - 75\%$ CO-Umsatz gefunden. Die CH_4 -Bildung betrug dabei etwa 17% bezogen auf den CO-Umsatz. Sämtliche Werte wurden unter Benutzung der H_2 -Kontraktion errechnet. Eine wesentliche Differenz zwischen H_2 - und CO_2 -Kontraktion wurde nicht beobachtet, sodaß keine nennenswerte CO_2 -Bildung vorlag.

Das weitere Verhalten von Ofen 131 ist jetzt mitbestimmt durch die Massnahmen, die mit der Inbetriebnahme von Ofen 132 erforderlich wurden und kann daher für seine Beurteilung nicht mehr voll herangezogen werden.

Vom 94. - 142.Tag hat er gemeinsam mit Ofen 132 eine Temperatur von 195° und wird bis zum 158.Tag auf 200° gesteigert. Durch die Absenkung der Frischgasmenge bis auf $500 \text{ m}^3/\text{h}$ konnten in dieser Zeit etwa 60% Kontraktion nach CO_2 gehalten werden. Eine dann durchgeführte Zwischenextraktion (161.Tag) (40 m^3 Gasöl und 10 m^3 Schwerbenzin) brachte eine nur kurzzeitige Zwischenbeladung des Kontaktes. Nach dem Anfahren mit $800 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischgas

und voller Zirkulation wurden bei 197° CO₂-Kontraktionen von 60 - 65% erreicht, aber schon nach weiteren 8 Tagen konnten 60% nur gehalten werden, durch Absenkung der Frischgasmenge auf 600 m³/h, Drosselung des Kreislaufes und Steigerung der Temperatur auf 199° und schliesslich durch Einstellung der Betriebsbedingungen vor der Extraktion. Bei einer nach der Extraktion erforderlichen Reparatur musste der Ofen geöffnet werden. Der Kontakt war in Ordnung und es zeigten sich keinerlei Verstopfungen, sodaß ein Ausschlämmen von Kontakt durch Kondensate nicht vorlag.

2.) Ofen 132, (Rüstgur Oberohse/Kenn-Nr. 428/21.7.1940) angefahren wurde mit 850 m³/h Frischgas und vollem Kreislauf. Die Synthesetemperatur betrug am 2. Tag 181°, vom 3.-7. Tag 186°, am 8. Tag 188°, am 10. Tag 190° und vom 11. - 19. Tag 193°. Diese Temperatur war zunächst als obere Grenze vorgesehen. Kontraktionen und Umsätze basieren auf den CO₂-Werten. Der Ofen war ebenfalls an die Austrittsleitungen der Stufe II angeschlossen

Bis zum 10. Tag betrug der CO-Umsatz etwa 77% und stieg mit Erhöhung der Temperatur auf 85% an. Nach 18 Tagen Laufzeit deutete die starke Verschiebung des H₂/CO-Verhältnisses im Endgas auf eine Konvertierung hin. Es war dieses zwar auch schon einige Tage vorher der Fall gewesen. Da aber auch wieder normale Analysenwerte erschienen, wurde nicht sofort eingegriffen. Da als Ursache ein Wasserschaden in Frage kommen konnte, wurde der Ofen am 20. Tag stillgesetzt und geöffnet. Der Befund war negativ, der Kontakt einwandfrei in Ordnung. Es muss daher angenommen werden, dass eine mit stärkerer CH₄-Bildung verbundene Temperaturerhöhung im Kontakt, die u.A. durch eine vorübergehende Schwankung des H₂/CO-Verhältnisses bedingt sein kann, infolge des hohen Wasserdampfgehaltes im Mischgas rapid angestiegen ist.

Nach erneutem Anfahren stellte sich bei 185° ein CO-Umsatz von 76% ein, die CH₄-Bildung betrug hierauf bezogen nur 7 - 10% und die erhaltenen Analysenwerte waren wieder normal. Am darauf folgenden Tag (15.8.) wurde das H₂/CO-Verhältnis für die gesamte Mitteldruck-Anlage auf 1,60 herabgesetzt. Einen Tag später ergab sich als Auswirkung hiervon ein Abfall

des CO-Umsatzes auf 70%, sodaß von diesem 28. Tag an die Temperatur x) die Konvertierung eingeleitet hat und daß diese/ ratur

bis zum 31. Tag auf 191° und bis zum 37. Tag auf 195° gesteigert werden musste, ohne dass aber damit 75% CO-Umsatz überschritten werden konnten. In der nun folgenden Periode vom 37. - zum 70. Tage ergab sich bei 192° und einer Belastung von $700 - 750 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischgas eine CO_2 -Kontraktion von 60 - 63%, ein ziemlich konstanter CO-Umsatz von 75% und eine CH_4 -Bildung von 7-8%. Mittlerweile war am 7.9. (50. Tag Ofen 132) das H_2/CO -Verhältnis wieder erhöht worden und zwar auf 1,80. Trotzdem fiel in der Zeit vom 70. - 80. Tag die Kontraktion ab auf 55%. Es wurden daher Temperatursteigerungen vorgenommen und zwar am 87. Tag auf 195° , am 96. Tag auf 197° und am 101. Tag auf 200° . Trotz Absenkung der Frischgasbelastung von $700 - 750 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $600 - 650 \text{ m}^3/\text{h}$ konnte lediglich ein Abfall des CO-Umsatzes unter 65 - 70% aufgehalten werden, während die CH_4 -Bildung von 7 auf 15% anstieg.

Durch eine Umstellung auf geraden Durchgang sollte festgestellt werden, ob die starke Änderung des H_2/CO -Verhältnisses einen Regenerierungseffekt zur Folge hat. Vom 106. - 109. Tag ergab sich bei 197° und einer Belastung von $600 \text{ m}^3/\text{h}$ Sygas ein Kontraktionsanstieg von 58 auf 63%, während die CH_4 -Bildung etwa dieselbe blieb. Nach Rückschaltung auf vollen Kreislauf lag die Kontraktion mit 52% sogar noch unter der vorhergehenden.

Zusammenfassend ist folgendes zu sagen:

Nachteilig zur Beurteilung sind eine Reihe von Schwankungen in den Betriebsverhältnissen, die durch das nicht gleichzeitige Anfahren der beiden an einem Oberkessel angeschlossenen Öfen bedingt waren. Bei jeder für den einen Ofen erforderlichen Massnahme trat zwangsläufig eine Änderung in den Betriebsverhältnissen des anderen Ofens ein. Beide Öfen waren mit verschiedenen Kontakten gefüllt. Während ihrer Betriebszeit wurden stärkere Änderungen im H_2/CO -Verhältnis vorgenommen. Schliesslich kann die bei Ofen 132 vorübergehend aufgetretene starke Kontraktion und CH_4 -Bildung zu einer Mäßigung der Aktivität infolge Überhitzung geführt haben, die sich dann im späteren Verlauf der Betriebszeit ausgewirkt hat. Berücksichtigt man, dass uns die optimalen Betriebsbedingungen für den nassen Kreislauf noch wenig bekannt sind, - der Versuchsofen von H esch müsste bei trockenem Kreislauf in kürzester Zeit schon auf 195° gebracht werden - so muss man mit Rücksicht auf die angeführten Verhältnisse sagen, dass ein

eindeutiges Urteil noch nicht abgegeben werden kann und daß eine nachteilige Einwirkung des nassen Kreislaufes auf die Kontakte nicht erwiesen ist.

3.) Block 31. (Rüstgur BKW/Kenn-Nr. 728/14/13/31/-11.10.40) Angefahren wurde mit $900 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischgas ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,80$) und vollem Kreislauf. Der Block war nunmehr auf die Gasaustrittsleitung der Stufe I geschaltet. Die Temperatur wurde von 176° am 1. Tag auf 190° am 7. Tag gesteigert. Dabei ergaben sich CO_2 -Kontraktionen von 60-65%.

Im Zusammenhang mit den ab 3. Nov. aufgetretenen Schwierigkeiten in der Gaserzeugungsanlage und im Gasmaschinenhaus waren allgemein Belastungsenkungen und damit Temperatursenkungen erforderlich. Block 31 wurde für mehrere Tage mit nur $750 \text{ m}^3/\text{h}$ und bei 180° gefahren. Am 4. Tag wurde die Belastung auf $850 \text{ m}^3/\text{h}$ und die Temperatur auf 189° erhöht. Dabei ergab sich eine Kontraktion von 60 - 62%, ein Umsatz von etwa 75% und eine CH_4 -Bildung von 10%. Zu bemerken ist, daß nach bisheriger Erfahrung die Temperatur von 189° niedrig erscheint und wohl auf die Verwendung von Rüstgurkontakten zurückzuführen ist.

4.) Block 36. (Normalgur/Kenn-Nr. 780/81/82/83 - 26.10.40) Zu bemerken ist im Voraus, daß die Beschaffenheit dieser Normalgurkontakte nicht einwandfrei war, so daß schon vor dem Anfahren schriftlich bei der Ruhrchemie reklamiert wurde. Von einer Rücklieferung wurde mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten der Katorfabrik schliesslich verzichtet. Es ist wohl auf die Qualität dieser Kontakte zurückzuführen, daß schon innerhalb der ersten 5 Tage eine unverhältnismässig starke Temperatursteigerung von 187 auf 195° erforderlich war, um bei $900 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischgasbelastung und vollem Kreislauf 60% Kontraktion überhaupt zu halten. Ob mit dieser gegenüber Block 31 um 5° höhere Temperatur schon eine Stabilisierung der Verhältnisse im Ofen eingetreten war, muß dahingestellt bleiben, da ab 3.11., also am 9. Tag, eine allgemeine Absenkung der Belastungen und Temperaturen in der Mitteldruckanlage erfolgte. Nach Behebung der Gasversorgungsschwierigkeiten zeigten die Kontakte eine beträchtliche Widerstandserhöhung insbesondere im Ofen 364, sodaß trotz Erhöhung des Vordruckes

nur Belastungen von 800 bzw. 700 m³/h zu erzielen waren. Nach 27 Tagen Laufzeit ergaben sich dann bei 195° Kontraktionen von 61 - 65%.

Es erscheint ratsam, den Kreislauf zunächst beizubehalten und mit den niederen Belastungen vorlieb zu nehmen, da bei irgendwelchen Änderungen z.B. bei Umstellung auf geraden Durchgang ein Versagen dieser staubhaltigen Kontakte zu befürchten ist. Es ist nämlich in diesem Fall mangels Drosselschiebern im Kreislauf nötig, den Block stillzusetzen und Steckscheiben zu setzen.

5.) Block 21. (RStgur Oberhohe/Kenn-Nr. 379/78/30 - 12.11.40) Angefahren wurde mit 850 m³/h Frischgas (H₂/CO = 1,30) und vollem Kreislauf. Die Temperatur wurde von 170° am 1. Tag gesteigert auf 178° am 2. Tag, 184° am 4. Tag und 185° am 5. Tag. Bei diesem Block sollte sich der Kreislauf nur auf das Anfahren beschränken und nach Erreichen einer gewissen Grundtemperatur, die zunächst mit 185° angenommen wurde, die Kontraktion durch Drosselung des Kreislaufes gehalten werden. Praktisch ergab sich dabei, daß im Verlaufe des 6. Tages bereits vollständig auf geraden Durchgang umgestellt werden mußte. Bei 185° und 900 m³/h Belastung ergaben sich Kontraktionen von 60 - 64%. Am folgenden Tag war eine weitere Temperatursteigerung auf 187° erforderlich.

Zur Zeit dieser Zusammenstellung waren anfahrbereit bzw. in Vorbereitung:

6.) Block 17. (RStgur Oberhohe/Kenn-Nr. 882/99/91/92) Hier sind Ofen 172 + 174 für nassen Kreislauf, Ofen 171 + 173 für trockenen Kreislauf eingerichtet. Bei letzterem wird Synthesegas der Stufe II angesaugt.

7.) Block 13. Ofen 133 u. 134 sind mit RStgurkontakten gefüllt. Nach Entleerung der beiden anderen Ofen steht der Block zur Verfügung. (Mit Injektoren ausgerüstet.)

8.) Block 35. Die Ofen sind entleert und werden z. Zt. aufgedornt. RStgurkontakte sind zur Füllung reserviert. Der Liefertermin für die Injektoren steht noch aus.

Es wird beschlossen, die Blöcke 17/21/31 u. 36 über eine längere Zeit zu beobachten, ehe weitere Kontakte mit Kreislauf an bzw. durchgefahren werden. Die Ausrüstung der vorhandenen Ofen soll aber laufend weitergehen.

Dir. Dahn
Feist
Krüger
Meier
Neweling
Schuff.

