

1. Referat: Dr. Schuff, Ruhrbenzin A.G.Vergleich der Normaldruck- und Mitteldruck-Synthese mit Kobaltkontakten.  
-----

Bekanntlich führten die ersten Versuche zur Hydrierung von Kohlenoxyd bei Drucken um 100 atü und Temperaturen von 300-400° an Kontakten der Eisengruppe zu flüssigen Gemischen von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen (BASF 1913/ F.Fischer 1923, Synthol). Hiervon nahmen 2 groß-technisch durchgeführte Synthesen ihren Ausgangspunkt.

1.) Die Methanol-Synthese der BASF, indem es gelang, Mischkontakte aufzufinden, die eine Bildung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Körpern bis auf das Methanol ausschließen.

2.) Die Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe nach Fischer und Tropsch, die erkannten, daß es gelingt, die Bildung von sauerstoffhaltigen Körpern zu unterdrücken, wenn man in der Nähe des Atmosphärendruckes und in Gegenwart besonders aktiver Metalle der Eisengruppe arbeitet.

Die Normaldruck-Synthese läßt unter Verwendung der heute üblichen Kobaltkontakte durch Variation der Reaktionsbedingungen keine nennenswerten Verschiebungen in der Zusammensetzung der Produkte zu. So ist bekannt, daß bei niedrigen Temperaturen eine gewisse Verschiebung zu höhersiedenden Produkten stattfindet, bei höheren Temperaturen leichter siedende und mehr gasförmige Kohlenwasserstoffe einschliesslich Methan gebildet werden. Daß eine Erhöhung des Inertgehaltes im Synthesegas infolge Veränderung der Verweilzeit der aktiven Teilnehmer zu leichter siedenden Produkten führt. Daß bei Änderung des Wasserstoff-Kohlenoxyd-Verhältnisses zur Wassergasseite hin schwerer siedende olefinreichere Produkte entstehen.

Obwohl nach Auffindung der Normaldruck-Synthese noch häufiger in dem Übergangsbereich vom Synthol zur Benzin-Synthese - vornehmlich im Druckbereich 0 - 30 atü - gearbeitet wurde, wobei Eisen- und später auch Kobaltkontakte zur Anwendung gelangten

ergaben sich die günstigsten Resultate hinsichtlich der Ausbeute und Haltbarkeit der Kontakte nur bei Atmosphärendruck.

Aus den Kontakten konnten durch Extraktion hochschmelzende Paraffine isoliert werden, deren Ablagerung während der Synthese man als Ursache für das rasche Nachlassen der Aktivität der Kontakte annahm, was bei Normaldruck weniger der Fall ist.

Schon bald nach Übertragung der Kohlenwasserstoff-Synthese in die Großtechnik wurde vom KWI in Mülheim darauf hingewiesen, daß unter Anwendung der von der Ruhrchemie A.G. zu technischer Brauchbarkeit entwickelten Kobaltkontakte bei wenig erhöhtem Druck bis auf 10 - 15 atü eine Verschiebung in der Siedelage der Primärprodukte eintritt, wobei auf Kosten der leichten benzinartigen Kohlenwasserstoffe eine starke Bildung von hochmolekularen Paraffinen stattfindet, parallel damit die Gesamtausbeute gegenüber der Normaldruck-Synthese ansteigt und im Gegensatz zu den genannten früheren Erfahrungen kein Aktivitätsabfall, im Gegenteil eine beträchtliche Verlängerung der Lebensdauer der Kontakte beobachtet wird. Diese Reaktionslenkung durch Druckerhöhung kann nun wiederum durch die Wahl geeigneter Kontakte unterstützt werden. So haben Fischer und Pichler unter Verwendung von Ruthenium-Kontakten bis zu 70 % der Gesamtausbeute an kondensierbaren Produkten als festes Paraffin mit Schmelzpunkten bis zu 132° erhalten. Aber auch durch verschiedene Abwandlungen in der Zusammensetzung der Kobaltkontakte selbst ist es der Ruhrchemie kleintechnisch gelungen, unter Verwendung von Synthesegas die Paraffin-Ausbeute auf rund 50 % der Gesamtausbeute zu steigern.

Bei der Mitteldruck-Synthese führt die Anreicherung von Kohlenoxyd im Synthesegas zu einer weiteren Steigerung der Paraffin-Ausbeute, während die flüssigen Anteile olefinreicher werden. In der Anwendung von verdünntem Synthesegas und höheren Kontakttemperaturen hat man ein Mittel in der Hand, die Siedelage der Produkte wieder nach der Öl- bzw. benzinseite hin zu verschieben und bei Veränderung der Synthesegas-Zusammensetzung nach der Wassergasseite hin beträchtliche Olefinanreicherungen insbesondere in den mittleren Fraktionen zu erzielen. Diese Beweglichkeit in der Art der Produkte der Mitteldruck-Synthese läßt sie über das Gebiet der Kraftstoffindustrie hinaus von allgemeinerem Interesse erscheinen zur Schaffung von Ausgangsstoffen für eine Reihe chemischer Produkte.

Bei der technischen Durchführung der Mitteldruck-Synthese werden feingereinigtes Wassergas und das aus einem Teilstrom hergestellte Konvertgas getrennt oder gemeinsam komprimiert als Mischgas oder auch das komprimierte fertige Synthesegas aus dem Wassergas-Koks gas-Spaltprozess der Syntheseröfen zu geführt. Die Abscheidung der höher siedenden Produkte erfolgt soweit sie nicht schon verkondensiert aus den Öfen über die Endgasleitungen ablaufen und gesondert weggeführt werden. In einer Druckkondensationsanlage mit der Einfachheit halber in direkter Kühlung. Die Ausführung dieser Anlage in Eisen erfordert eine Entsäuerung der mit dem Endgas ankommenden Dämpfe. Vor jeder Kondensationsstufe befinden sich daher Wascher und Neutralisator, die mit Sechselektrolyt befüllt werden. Das Synthesegas für die II. Stufe wird nicht von Benzin befreit. Das Endgas wird nach der II. Kondensationsstufe über einen Klopfer zur drucklos arbeitenden N.K. Anlage überführt, die sich ebenfalls drucklos über eine Ölwanne geführt.

Während für die Normdruck Synthese das System der rechteckigen Kammeröfen mit horizontal laufenden Wasserrohren und vertikal laufenden Lamellenblechen beibehalten wurde, hat man für die Mitteldruck-Synthese zylindrische Kammern geschaffen, die von vertikal angeordneten Doppelrohrelementen durchzogen sind. Mit dieser Konstruktion wurde eine wesentliche Verbesserung der Abführung der Reaktionswärme geschaffen. Während nämlich bei dem Normdruck-Ofen etwas weniger als 1% der gesamten Wärmeleitfläche von Kühlwasser berührt sind, sind die Doppelrohrelemente des Mitteldruck-Ofens zu 100% davon berührt.

Im Folgenden werden einige Beobachtungen und Ergebnisse aus der Mitteldruck Synthese mitgeteilt, die im Vergleich zur Normdruck Synthese allgemeineres Interesse haben.

1.) Versuche über den Einfluss des Druckes Wie aus systematischen Versuchen bei uns im halbertechnischen Maßstab hervorgeht, ändert sich die Siedetemperatur des Gesamtproduktes ziemlich sprunghaft bei etwa 3 atü. Über 35 Tage wurde ein Ofen bei 0 bzw. 1 und 2 atü gefahren. Dabei musste die Temperatur zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Gasumsatzes ernd gesteigert werden. Bei Erhöhung des Druckes auf 3 atü

musste, um ein zu starkes Ansteigen des Gasumsatzes zu verhindern, die Temperatur beträchtlich gesenkt werden. Gleichzeitig stieg der Verflüssigungsgrad um 15% und vermehrten sich die oberhalb  $320^{\circ}$  siedenden Anteile ausserordentlich stark. Bei weiterer Drucksteigerung auf 4 atü nach 46 Tagen und 5 atü nach 64 Tagen musste die Temperatur jedesmal um einige Grade abgesenkt werden. Während des Arbeitens mit konstantem Druck musste die Temperatur allerlinge ständig etwas gesteigert werden, im Intervall 3 - 5 atü aber nur soweit, dass die durchschnittliche Temperatur konstant und mehrere Grade unterhalb der im Intervall 0 - 3 atü lag. Bei einem anderen Versuch ergab sich, dass auch bei Steigerung von 5 auf 7 atü trotz gleichzeitig erhöhter Temperatur der Verflüssigungsgrad und die oberhalb  $320^{\circ}$  siedenden Anteile noch etwas anstiegen. Ähnliche Beobachtungen wurden an einem Versuchsofen der Großanlage gemacht, der während der Steigerung des Gasdruckes von 5 auf 10 atü genauanalytisch kontrolliert wurde.

In diesem Zusammenhang sei kurz auf die Versuche von Fischer und Pichler über den Einfluss des Druckes hingewiesen, die bis zu 150 atü ausgedehnt wurden. Hiernach liegt der sprungartige Anstieg der Paraffin- und Gesamtausbeute zwischen 1,5 u. 5 atü und das Maximum zwischen 10 und 20 atü. Bei 50 atü sinken beide wieder ab, während bei 150 atü wahrscheinlich infolge Carbonyl-Bildung die Kontaktaktivität sehr rasch vernichtet wird. Hier werden bereits auch erhebliche Mengen sauerstoffhaltiger Produkte erhalten.

2.) Die Zusammensetzung der Produkte ist u. a. abhängig von der infolge Alterung der Kontakte erforderlichen Temperaturlage. Die Ergebnisse von Fischer und Pichler erscheinen besonders günstig, da sie einen Durchschnitt der 4 ersten Betriebswochen darstellen. Im Großbetrieb werden mit den neuen Kontakten bis zu 30% Anteile oberhalb  $320^{\circ}$  siedend gefunden. Diese Mengen sind natürlich druckabhängig, so daß eine Anlage bei 7 atü betrieben weniger, bei 10 - 15 atü aber mehr produzieren wird. Der Anteil an Hexan über  $460^{\circ}$  siedend macht etwa 12% aus und wird bei verschiedenen Betriebsdrücken etwas schwanken.

Zur Charakterisierung der Produkte interessieren folgende Daten. Die Benzine mit einem Siedepunkt von  $150^{\circ}$  machen in der Normaldruck-Synthese 50%, in der Mitteldruck-Synthese 30% der flüssigen Produkte aus, enthalten 33 bzw. 19% Olefine und weisen Oktanzahlen von 57 bzw. 38 auf. Für ein Siedende von  $200^{\circ}$  ergeben sich Oktanzahlen von 43 bzw. 25. Die Dieselölfraction  $200 - 320^{\circ}$  macht bei beiden Synthesen etwa 30 Gew.-% aus, die Cetanzahl beträgt ca. 100, der Siedepunkt bei schiefem Schnitt etwa  $-10^{\circ}$  und der Flammpunkt über  $55^{\circ}$ .

Erwähnenswert wäre noch, daß bei der Untersuchung von Tafelparaffin und Hartwachs grössere Mengen isoprenhaltiger Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden.

3.) Verbrauchsverhältnis  $H_2/CO$ . Vergasung. Aus der Zusammensetzung der Endgase geht hervor, daß bei der Mitteldruck-Synthese mehr Wasserstoff verbraucht wird, als bei der Normaldruck-Synthese. Man könnte zunächst annehmen, daß dieses einfach der Ausdruck dafür ist, daß im Gegensatz zur Normaldruck-Synthese mehr gesättigte Produkte entstehen. Eine überschlägige Rechnung, welche die mengenmässige Zusammensetzung der Produkte nach Kohlenwasserstoffgruppen und deren mittleres  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis berücksichtigt ergibt, daß sowohl für Normaldruck- als auch Mitteldruck das Gesamtverbrauchsverhältnis praktisch dasselbe ist und etwa 2,10 beträgt, mithin bei Mitteldruck nicht mehr Wasserstoff verbraucht wird. Es rührt das daher, daß sowohl die hochmolekularen Paraffine der Mitteldruck-Synthese als auch die vorzugsweise niedrig molekularen Olefine der Normaldruck-Synthese zum Aufbau praktisch  $CO$  u.  $H_2$  im gleichen Verhältnis 1:2,00 verbrauchen. Legt man nun bei einer angenommenen Synthesegaszusammensetzung einen bestimmten Kohlenoxyd-Umsatz und eine bestimmte Methanbildung zugrunde, wie sie praktisch bei zweistufigem Betrieb erzielt werden, so errechnet sich eine Restgasanalyse, deren  $H_2/CO$ -Verhältnis etwa 1,00 beträgt. Diesen Wert findet man auch praktisch im Restgas der Mitteldruck-Synthese. Grundsätzlich höher liegen die Werte des Restgases der Normaldruck-Synthese, meist zwischen 1,70 und 2,00, sodaß hier eine wasserstoffbildende Nebenreaktion verlaufen muss. Als solche ist die Konvertierungsreaktion  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  anzunehmen. Hiermit in

Übereinstimmung findet man in der Normaldruck-Synthese stets eine über die Kontraktion hinausgehende Kohlensäure-Neubildung, die in der Mitteldruck-Synthese nur von geringem Ausmass ist.

Von anderer Seite wurde auch schon mitgeteilt, daß von einem gewissen Wasserstoffgehalt an im Synthesegas die Kohlensäureneubildung in der Normaldruck-Synthese zunimmt und wir selbst haben beobachtet, daß auch in Mitteldruck-Öfen Konvertierung auftreten kann, wenn infolge undichter Schweisstellen im oberen Rohrboden grössere Mengen Speisewasser als Dampf dem Synthesegas zugemischt waren.

Inwieweit die geringere Kohlensäure-Bildung ausserdem im Wesen der Mitteldruck-Synthese selbst begründet liegt oder aber mit den verschiedenartigen Wärmeabfuhrverhältnissen der beiden Ofenkonstruktionen zusammenhängt, muss zunächst dahingestellt bleiben. Immerhin kann man sagen, wäre letzteres der Fall, so hätte man ohne Zweifel auch eine geringere Methan-Bildung bei der Mitteldruck-Synthese zu erwarten, was aber praktisch nicht beobachtet wird. Die Höhe der Methan-Bildung ist im Wesentlichen sicher eine Frage der erforderlichen Synthese-Temperaturen, die sich bei unseren derzeitigen Kontakten bei Normaldruck- und Mitteldruck nicht wesentlich unterscheiden.

Es soll noch kurz auf eine weitere Reaktion  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$  hingewiesen werden, bei der Kohlensäure und Methan nebeneinander entstehen. Es wird zwar kein Wasserstoff gebildet wie bei der Konvertierungsreaktion, dafür aber Kohlenoxyd und Wasserstoff nur im Verhältnis 1 : 1 verbraucht. Sofern diese Reaktion überhaupt an Co-Kontakten verläuft, wäre sie im Gegensatz zur Konvertierungsreaktion durch Druck zu begünstigen und im Gegensatz zur Erfahrung wäre gerade bei der Mitteldruck-Synthese eine stärkere Kohlensäure-Neubildung und Methan-Bildung zu erwarten. Man wird daher die Konvertierungsreaktion als die wahrscheinlichere Ursache für die Kohlensäure-Neubildung ansehen müssen.

Der verhältnismässig hohe Wasserstoffverbrauch in der Mitteldruck-Synthese hemmt natürlich den Kohlenoxyd-Umsatz, insbesondere bei gleichzeitiger Anreicherung der Inerten in den weiteren Stufen. Höhere Temperaturen fördern zwar den Umsatz, aber auf Kosten der Verflüssigung. Man wird umso

günstiger arbeiten, je niedriger die Synthesegastemperaturen für den gleichen Umsatz gehalten werden können. Es ist daher zweckmässiger, dem Gas zwischen den einzelnen Stufen die fehlende Wasserstoffmenge zuzuführen. In der Praxis wird <sup>man</sup> hierfür das in einer Druckwasserwäsche von Kohlensäure befreite Konvertgas verwenden, um eine weitere Anreicherung von Inerten in den weiteren Stufen zu vermeiden.

Berücksichtigt man, daß auch die Bildung von Gasalkohlenwasserstoffen in der Mitteldruck-Synthese geringer ist und etwa nur 10% der flüssigen Primärproduktion ausmacht gegenüber 15-20% in der Normaldruck-Synthese, dann ergibt sich allein aus der geringeren Kohlensäure sowie Gasbildung eine um mindestens 10% höhere Ausbeute an flüssigen Produkten bei gleicher Aufarbeitung.

4.) Erfahrungen beim Anfahren der Kontakte. Unsere Erfahrungen in der Normaldruck-Versuchsanlage hatten schon frühzeitig dazu geführt, die Kontakte mit geringeren Gas-mengen anzufahren, um die Bildung größerer Wärmemengen beim Einsetzen der Reaktion in den oberen Schichten zu vermeiden. Infolge von Wärmestauungen waren nämlich Überhitzungen der Kontakte und infolge Kohlenoxyd-Zersetzung Kohlenstoff-Abscheidungen aufgetreten, die zu Verstopfungen führten, so daß die Gasverteilung ungleichmässig oder der Gasdurchgang überhaupt verhindert wurde. Man ist auch vielfach dazu übergegangen, mit einem inertreicheren Gas anzufahren, das als Synthesegas der Stufe II oder auch als Restgas zur Verfügung steht. Dieses geschieht auch heute noch oder erneut bei manchen Normaldruck- als auch Mitteldruck-Anlagen.

Man hat den Anfahrvorgang in Stufe I - immer bei geringer Anfangsbelastung - auch analytisch näher verfolgt und dabei festgestellt, daß beim Einsetzen der Reaktion in der Normaldruck-Synthese das Kohlenoxyd praktisch restlos umgesetzt wird und fast ausschliesslich Kohlensäure und Methan gebildet werden. Nach einer gewissen Zeit, während deren man die Formierung des Kontaktes d.h. die Bildung des Kobalt-Karbid an-nimmt, geht der Kohlenoxyd-Umsatz auf normale Werte zurück, desgleichen die Kohlensäure- und Methan-Bildung und die normale Verflüssigung stellt sich ein. Man kann alsdann ohne Gefahr die Gasbelastung erhöhen.

Weitere Einblicke in die Vorgänge beim Anfahren hat man durch Temperaturmessungen in den obersten Kontaktschichten erhalten, die bei der Brabag und später auch bei Krupp durchgeführt wurden. Bei dem Formierungsvorgang treten mit der Methan-Bildung ausserordentliche Temperatursteigerungen auf - bis zu  $350^{\circ}$  -, die zu mindesten in den obersten Kontaktschichten Schädigungen mit sich bringen. Man hat nun in der Beobachtung dieser Temperaturen ein Mittel in der Hand, plötzliche Wärmestauungen durch vorübergehendes Absetzen der Gasbelastung zu vermeiden. Damit verhindert man einerseits Kontaktschädigungen und andererseits eine unnötige Gasvergeudung. Während bisher etwa  $15000 \text{ m}^3$  Synthesegas pro Ofen während der Anfahrperiode praktisch nur zu wertlosen gasförmigen Produkten umgesetzt wurden, werden diese jetzt von Anfang an weitgehend zur Verflüssigung gebracht.

In unserer Mitteldruck-Versuchsanlage wurden eine Reihe von Anfahrversuchen durchgeführt, bei denen mit nur 25% der Normalbelastung durch entsprechende Temperatursteigerung absichtlich auf restlose Vergasung hingearbeitet wurde. Auch hier beobachtet man wie bei der Normaldruck-Synthese nach einer gewissen Zeit ein Absinken des anfangs fast 100% betragenden Kohlenoxyd-Umsatzes sowie Kohlensäure- und Methan-Bildung und die Einstellung der normalen Verflüssigung.

Im Großbetrieb beobachtet man beim Anfahren in Stufe I seltener den von der Normaldruck-Synthese her bekannten mit starker Vergasung verbundenen hohen Kohlenoxyd-Umsatz, wahrscheinlich infolge der besseren Wärmeabfuhr des Mitteldruck-Ofens. Dagegen tritt dies schon häufiger ein bei Umstellung auf die Normalbelastung. Diese erfolgt daher zweckmässig stufenweise.

Die infolge des Druckes höhere Konzentration der Reaktionssteilnehmer bzw. ihre längere Vorweilzeit bedingt, daß die obersten Kontaktschichten im Mitteldruck-Ofen beim Anfahren in Stufe I weit mehr durch Wärmestauungen gefährdet sind als im Normaldruck-Ofen. Es ist daher bei der Mitteldruck-Synthese besondere Vorsicht beim Anfahren am Platze.

Die Aufladung des Kontaktes mit Paraffin erfordert etwa 4-5 Tage. Erst dann tritt das hochschmelzende Paraffin im Ablauf der Ofen auf. Gleichzeitig hiermit wird ein Abfall des

Umsatzes beobachtet, sodaß nach dieser Zeit die Synthesetemperatur meist um einige Grade gesteigert werden muss, um wieder den normalen Gasumsatz zu erreichen.

5.) Belastbarkeit der Kontakte. Die Ofenbelastung wurde in der Projektierung der Mitteldruck-Anlagen gleich der in den Normaldruck-Anlagen eingesetzt. Es wird von der Leistungsfähigkeit der Kontakte abhängen, ob man mit höheren Belastungen arbeiten kann. Eine Erhöhung der Belastung in dem Ausmaße der mit dem Druck proportional steigenden Verweilzeit des Gases am Kontakt ist nicht möglich bzw. geht nur auf Kosten des Umsatzes. Das hängt damit zusammen, daß für den Gasumsatz in erster Linie die Geschwindigkeit maßgebend ist, mit der die Desorption der am Kontakt gebildeten Produkte stattfindet.

6.) Haltbarkeit und Zwischenbelegung der Kontakte. Die aus dem Laboratorium und den halbertechnischen Versuchen her schon bekannten Tatsachen, daß im Vergleich zur Normaldruck-Synthese die Haltbarkeit der Kontakte eine größere, eine Zwischenbelegung während der gesamten Laufzeit nicht erforderlich ist und, falls Wasserstoff zur Anwendung gelangt, auch nicht den Erfolg wie bei der Normaldruck-Synthese hat und daß schließlich die Arbeitstemperatur anfänglich niedriger liegt und nur über verhältnismässig lange Zeitabschnitte gesteigert werden braucht, wobei im Wesentlichen das Intervall  $180 - 195^{\circ}$  durchfahren wird, haben sich praktisch im Großbetrieb bestätigt. Ohne Zweifel steht dieses unterschiedliche Verhalten zur Normaldruck-Synthese damit im Zusammenhang, daß bei der Mitteldruck-Synthese bereits eine beträchtliche Menge der gebildeten Produkte im Ofen selbst kondensiert und ein großer Teil des Kontaktes die an ihm gebildeten hochmolekularen Produkte dauernd an die extrahierende Flüssigphase abgibt und daß weiterhin diese Flüssigphase den Kontakt vor Überhitzungsschädigungen schützt. Bei staubhaltigen oder nicht formbeständigen Kontakten besteht natürlich die Gefahr, daß mit den abfließenden Produkten besonders bei Stillständen sich ausgeschlammter Kontaktstaub auf den Sieben absetzt und den Austritt der Syntheserohre verstopft. Solche Rohre sind dann für die weitere Synthese verloren und der Ofen arbeitet infolge Überlastung der übrigen Rohre schlechter.

Es wird ohne Zweifel gelingen die Haltbarkeit der Kontakte durch eine extraktive Zwischenbelegung noch zu erhöhen, doch haben die bisher durchgeführten Versuche noch kein eindeutiges Ergebnis geliefert. Die unbedeutende zwischenbelebende Wirkung von Wasserstoff hängt wahrscheinlich mit der Struktur des im Kontakt aufgespeicherten Paraffins zusammen.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang noch der Wiederbelegungseffekt nach Stillständen, der so ausgeprägt ist, daß man schon erwogen hat, in gewissen Zeitabständen die gesamte Anlage kurz abzusetzen und dann wieder in Betrieb zu nehmen. Anscheinend hinterlässt das abfließende Material einen teilweise extrahierten Kontakt und infolge der bei Stillständen vorgenommenen oder von selbst eintretenden Entspannung werden Produkte von der Kontaktoberfläche verdampft und diese dadurch freigelegt und einer weiteren Reaktion besser zugänglich. Der Effekt ist derart stark, daß junge Kontakte, die erst wenige Tage in Betrieb sind oder bei denen der Paraffindurchbruch noch nicht eingetreten ist, nochmals regelrecht angefahren werden müssen. Bei älteren Kontakten ist meist eine Temperatursenkung erforderlich und es vergehen mehrere Tage und oft Wochen bis die ursprüngliche Temperatur wieder erreicht wird.

#### Zusammenfassung:

1.) Als man sich dazu entschloss Mitteldruck-Anlagen zu bauen, war in erster Linie entscheidend die Tatsache, daß gegenüber der Normaldruck-Synthese für die Fettsäure-Herstellung sowie Gewinnung wertvoller Paraffine verschiedenen Schmelzpunktes die wichtige Fraktion über  $320^{\circ}$  siedend in beträchtlicher Menge anfällt. Die halbtechnischen Versuche hatten weiterhin ergeben, daß die Haltbarkeit der Kontakte eine weit größere ist und die Einsparung an Kosten hierfür war ausreichend, um die Kompressionskosten für das Gas zu decken. Gleichzeitig hatten diese Versuche auch höhere spez. Ausbeuten ergeben gegenüber den derzeit in den Normaldruck-Anlagen erreichten. Das bedeutete einen weiteren Anreiz, die Synthese in die Praxis zu übertragen. Wie s.Zt. in der Normaldruck-Synthese, so waren auch in der Mitteldruck-Synthese im Großbetrieb zunächst

mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, ehe man zu brauchbaren Ergebnissen gelangte. Man kann heute feststellen, dass in weit kürzerer Zeit als nach Inbetriebnahme der ersten Normaldruckanlagen die Hauptschwierigkeiten überwunden sind, und die erwarteten Ergebnisse bzgl. der Art der Produkte im Grossen erreicht wurden, dass aber auch die Ausbeuten im Vergleich mit den Normaldruckanlagen etwähöher liegen.

2. Die Aufteilung der flüssigen Produkte der beiden Synthesen ergibt, dass die zwischen  $150^{\circ}$  bzw.  $200^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  liegende Fraktion mengenmässig etwa dieselbe ist und dass der wichtige oberhalb  $320^{\circ}$  siedende Anteil auf Kosten der leichten Kohlenwasserstoffe von 6% auf etwa 30% ansteigt. Von dieser Fraktion macht die für die Fettsäuresynthese brauchbare Gutschmenge allein das Dreifache der Normaldruck-Synthese aus, während der bei Mitteldruck anfallende hartparaffinische Anteil etwa 12% vom Gewicht der flüssigen Produkte beträgt.

Zur Charakterisierung der Produkte interessieren folgende Daten. Die Benzine mit einem Siedepunkt von  $150^{\circ}$  machen in der Normaldruck-Synthese 50%, in der Mitteldruck-Synthese 30% der flüssigen Produkte aus, enthalten 33 bzw. 19% Olefine und weisen Oktanzahlen von 57 bzw. 38 auf. Für ein Siedende von  $200^{\circ}$  ergeben sich Oktanzahlen von 43 bzw. 25. Die Dieselölfraktion von  $200 - 320^{\circ}$  macht bei beiden Synthesen etwa 30 Gew.% aus, die Cetanzahl beträgt ca. 100, der Stockpunkt bei scharfem Schnitt etwa  $-10^{\circ}$  und der Flammpunkt über  $55^{\circ}$ .

3. Die bessere Verflüssigung<sup>in</sup> der Mitteldruck-Synthese ist im Wesentlichen verursacht, durch die Verminderte Gasol- und Kohlensäurebildung. Hieraus allein lässt sich eine mindestens 10% höhere Ausbeute erklären.

4. Die gleichen Kontakte weisen in der Mitteldruck-Synthese eine wesentlich längere Haltbarkeit auf als in der Normaldruck-Synthese. Eine Zwischenbelegung scheint nicht erforderlich zu sein. Nach kurzzeitigen Stillständen beobachtet man eine über mehr oder weniger lange Zeit währende Wiederbelegung der Kontakte.

Martin stellt nochmals als besonderen Unterschied zwischen Druck- und Normal-Synthese die Mehrausbeute an Paraffin heraus. Dieses wird auf Kosten einer geringeren Benzin- und Kohlensäure-Bildung erhalten. Die  $\text{CH}_4$ -Bildung ist bei der Druck-Synthese wohl kleiner, konnte aber nicht beseitigt werden. Die Dieselölfraction ist bei beiden Synthesarten die gleiche. Das Primärbenzin hat einen gesättigten Charakter und daher eine niedrige Oktanzahl.

Ritter weist auf die Variationsmöglichkeiten in der Erzeugung von verschiedenartigen Produkten, vor allem durch Änderung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses hin. Vor allem in der Normaldruck-Synthese kann eine starke Erhöhung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erreicht werden, wenn das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis auf 1,8 - 1,7 erniedrigt wird. Eine Verschiebung der Siedegrenzen wurde bei beiden Synthesarten nicht beobachtet, dagegen wurde bei der Druck-Synthese eine Gelbfärbung der Produkte festgestellt. Diese Erscheinung kann aber eine gewisse Gefahr für die Aktivität der Kontakte bedeuten, sodaß eine genaue Untersuchung, vor allem über des Harzbildnertestes der erhaltenen flüssigen Produkte noch durchgeführt werden muß.

Ohme: Wird bei der Druck-Synthese ein  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1,8 angewandt, so erhöhen sich die Olefine im Benzinteil um rund 8%, was 4 Punkte Oktanzahlerhöhung ausmacht. Die Siedelage des Gesamtproduktes ist etwas zu den hohen Paraffinen hin verschoben. Das Wasserstoffverbrauchsverhältnis wurde mit 2,15 gefunden. Im Bereich der möglichen Temperaturen wurde bei niedrigen Temperaturen keine bessere Verflüssigung festgestellt.

Martin bemerkt zu den Ausführungen Ritters, daß die Gelbfärbung der Produkte durch Olefin-Kohlenwasserstoffe bedingt ist und nicht durch Lösung von Metallen. Die Färbung ist leicht zu entfernen. Allgemein bringt das Arbeiten mit  $\text{CO}$ -reicheren Gasen folgende Vorteile: Der Benzin- und Ölanteil weist höhere Olefingehalte auf. Nach Versuchen

der Ruhrbenzin tritt bei richtiger Einstellung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses eine höhere Verflüssigung auf, wobei gleichzeitig die  $\text{CH}_4$ - und Gasol-Bildung zurückgedrängt wird. S.E. sind bei Durchführung der Versuche in dieser Richtung eine weitere Verbesserung der Syntheseausbeuten zu erwarten, vielleicht auch bei der Normal-Synthese, doch ist zu empfehlen, die Veränderung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses stufenweise durchzuführen.

Kowalski: Bei Schaffgotsch liegt das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis zwischen 1,97 u. 2,04. Je höher der Wasserstoffgehalt ist, desto schlechter wurde die Verflüssigung gefunden. So glaubt man in der 2. Stufe bei einem Verhältnis von 1 : 1,5 eine fast 100%ige Verflüssigung erreicht zu haben. Ein Einfluß auf die Zusammensetzung der Produkte ist bisher noch nicht festgestellt. Die 2. Stufe bringt die gleichen Paraffinmengen wie die 1. Stufe. Eine Erhöhung der Paraffinausbeute ist dagegen durch Erhöhung des Druckes von 7,3 Atmosphären aufwärts beobachtet, doch ist die Paraffinausbeute ebenfalls abhängig vom Ofenalter. Als unangenehm wird bei dem niedrigen Verhältnis in der 2. Stufe der nur 45 - 50%ige  $\text{CO}$ -Umsatz selbst bei höheren Temperaturen empfunden. Die Ofenbelastung beträgt  $1\ 300\ \text{m}^3/\text{h}$ . Bei besserem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis werden höhere Umsätze erreicht, doch besteht hierbei die Gefahr des Durchgehens des Ofens bzw. der Ofenverstopfung, da am Kontakt eine zu geringe Paraffinaufsättigung vorhanden ist. Bei Stillständen konnten nur 50 - 80 kg Paraffin pro Ofen als aus dem Kontakt abtropfend festgestellt werden. Es muß angenommen werden, daß die Paraffinbildung während des Stillstandes in dem unteren Kontaktteil sich verlagert und daher beim Wiederanfahren die oberen Kontaktteile eine höhere Aktivität zeigen. Diese höhere Aktivität fällt aber rasch wieder ab. Die bisher mit  $2\text{cc}^0$  angenommenen Temperaturen am Ende einer Kontaktfahrzeit werden als

zu niedrig angesehen, da bei höheren Endtemperaturen die Verflüssigung nicht merklich geringer wurde bzw. nur eine höhere Gasolproduktion festgestellt wurde. Es wäre daher wünschenswert, wenn die Drucksyntheseöfen bis  $215^{\circ}$  ausgefahren werden könnten.

Martin regt an, über die beiden bei Schaffgotsch nebeneinander in Betrieb befindlichen Ofenkonstruktionen zu sprechen.

Kowalski führt hierzu aus, daß die bei der Brabag in Betrieb gewesenen Versuchsöfen mit 70% CO-Umsatz in einer Stufe liefen und hierbei kein Unterschied zwischen dem Arbeiten der beiden Ofenkonstruktionen festgestellt werden konnte. Auch im Großbetrieb ist bis jetzt kein Unterschied festzustellen. Der Benzin- und Gasolgehalt ist bei einem Umsatz von 60 - 70% in beiden Fällen gleich, nur die im Wasserkreislauf gemessene Synthesetemperatur liegt bei dem Glattrohrofen anfangs  $8^{\circ}$ , auf die Dauer aber rd. 3 -  $5^{\circ}$  niedriger als bei dem Doppelrohrofen.

Martin regt an, über diesen Vergleich der Ofenkonstruktionen später einmal ausführlich zu berichten.

Kost fragt an, wie hoch die Idealausbeuten bei den Druckanlagen sind. Hierzu werden 130 g Stabil-Produkte ohne Gasol und 146 g Stabil-Produkte mit Gasol genannt. Nach Kost's Meinung sind also die Ausbeuten der Druckanlage kaum besser als die der Normaldruck-Synthese.

Drees gibt für Schaffgotsch 120 g flüssige Produkte + 15 % Gasol an, doch hierzu bemerkt Kowalski, daß die Erfassung der Produkte bei den einzelnen Werken nicht so erfolgt, daß ein absoluter Vergleich möglich ist. Drees fragt an, wie die Anfahrperiode der Synthese bei den übrigen Druckanlagen durchgeführt wird.

Ulrich bemerkt hierzu für Moesch, daß bei Inbetriebsetzung des Werkes die Kontakte in der ersten Stufe mit  $500 \text{ m}^3/\text{h}$  Belastung in Reaktion gebracht und dann sofort mit voller Belastung gefahren wurden. Es traten jedoch nach  $3/4$  Jahr,

vielleicht durch Veränderung der Kontakte, Schwierigkeiten auf, worauf alle Öfen in II. Stufe wie folgt angefahren wurden: Über die ersten 9 Betriebsstunden werden  $500 \text{ m}^3$  Sygas II auf den Ofen gegeben und hierbei die Temperatur so gesteigert, daß die in der II. Stufe übliche Aufarbeitung erreicht wird. Dann wird langsam die Belastung auf  $750 \text{ m}^3$  erhöht und so 24 Stunden belassen. Hiernach erfolgt die Erhöhung auf  $1000 \text{ m}^3$ . Nach 10 - 14 Tagen wird der Ofen dann auf die I. Stufe umgeschaltet. Diese Anfahrweise hat bessere Lebensdauer und grössere Gleichmässigkeit im Syntheseverlauf gebracht.

Martin weist darauf hin, daß es allgemein günstiger ist, mit verdünnten Gasen die Inbetriebnahme vorzunehmen. Wie ja allgemein bekannt sein dürfte, muss die Formierungszeit des Kontaktes so schonend wie möglich durchgeführt werden, gleichgültig, ob der Betrieb ein Anfahren in I. oder II. Stufe ermöglicht.

Wagner möchte folgende praktische Schlußfolgerung ziehen: Soll Autobenzin hergestellt werden, so erreicht man das am besten in einer Normaldruck-Synthese, während Dieselöl und Paraffin als Hauptprodukte der Druck-Synthese anzusehen sind.

Martin führt, nochmals auf die Ausbeuten der Druck-Synthese zurückkommend, die Abweichungen der Werte aus den Großbetrieben gegenüber den Werten aus Versuchsbetrieben, vor allem auf die durch den Krieg bedingten Unregelmässigkeiten in der Betriebsführung zurück. Er weist hier vor allem auf die häufigen Stromausfälle und dergl. hin. Seiner Meinung nach sind bei normalem Betrieb die erwarteten höheren Ausbeuten ohne Frage zu erhalten.

Kölbel möchte über die Lebensdauer und die Schwierigkeiten bei der Ofenentleerung Auskunft haben. Hierzu bemerkt Schuff, daß bei der Entleerung sowohl bei Hoesch

als auch bei Ruhrbenzin keine Schwierigkeiten mehr vorhanden sind. Die früher aufgetretenen Schwierigkeiten waren durch Kohlenstoffabscheidungen beim Anfahren und bei der Inbetriebnahme nach Stillständen und durch Wasserundichtigkeiten in den oberen Rohrböden bedingt. Werden diese Mißstände beseitigt, bzw. wird die Anfahr- und Inbetriebnahme der Öfen sachgemäß durchgeführt, so treten keine Entleerungsschwierigkeiten mehr auf, zumal die Kontakte in ihren physikalischen Bedingungen besser geworden sind. Die Lebensdauer der Kontakte ist bei der Ruhrbenzin mit mindestens 6 Monaten anzusetzen; sie liegt aber niedriger als bei Hoesch.

Ohme gibt für Hoesch eine mittlere Lebensdauer von 8 Monaten an, doch muß hierzu bemerkt werden, daß die halbe Anlage schon mit einer Lebensdauer von über einem Jahr gefahren wurde. Hierbei traten Verschiebungen der Produkte auf, die sich vor allem in einer bis zu 10% betragenden Abnahme des Paraffinanteiles zeigten. Bei 8 Monaten Lebensdauer wird ein 90 %iger CO-Umsatz gehalten. Die Entleerungen machen keine Schwierigkeiten. Vom Abstellen bis zur Gasaufgabe des neugefüllten Ofens werden einschliesslich der Extraktion 72 Stunden gebraucht.

Löpmann: Da bei Essener-Steinkohlen nur 50% der Öfen in der II. Stufe anfahrbar sind, wurden Vorkehrungen getroffen, die ein Anfahren mit Restgas II ermöglichen. Dies ist hier vor allem deshalb notwendig, da das Sy-Gas 86 % aktive Anteile besitzt. Wird mit Restgas II angefahren, so wird diesem langsam Sy-Gas I zugegeben, sodaß nach 48 Stunden der Ofen mit Sy-Gas I voll in Betrieb ist. Seit dieser Maßnahme verlaufen die Entleerungen ohne Schwierigkeiten. Nach 14 Stunden ist der ausgebrauchte Kontakt versandbereit. Da diese Anfahrweise mit Restgas sich sehr gut bewährt hat, werden auch die Öfen in der II. Stufe auf die gleiche Weise in Betrieb genommen. Das Restgas enthält 8 - 10 % CO und 16 - 20 % Wasserstoff.

Kost kommt noch einmal auf die Ausbeuten bei der Druck- und Normaldruck-Synthese zurück. Seines Erachtens sind auch bei der Normalsynthese 16c g fl. Produkte + Gasol zu gewinnen, sodaß dann kein Unterschied zwischen Normal- und Druck-Synthese besteht.

Wagner stellt fest, daß im Mai 1940 auch auf Schwannsee bei 162 g fl. Produkte + Gasol gewonnen wurden.

Grimme gibt für Rheinpreussen an, daß heute 110 g fl. Produkte pro m<sup>3</sup> Sy-Gas und 22 - 23 g Gasol pro m<sup>3</sup> Sy-Gas, also über 20% Gasol, gewonnen werden.

Weingärtner weist auf den Unterschied zwischen erzeugten und gewonnenen Produkten hin. Nach seiner Meinung gehen heute in der Aktiv-Kohle 10 - 20 g C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe verloren, sodaß bei einer Gewinnung von rd. 30 g C<sub>3</sub> + C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen und 120 - 125 g C<sub>5</sub> und höheren Kohlenwasserstoffen eine Erzeugung von rd. 165 g anzunehmen ist.

Martin weist nochmals auf die in Vergleichsversuchen festgestellten Unterschiede in den Ausbeuten der beiden Synthesarten hin. Ferner ist bei solchen Vergleichen die Verschiedenartigkeit der Produkte und die Verwendbarkeit des Gasols in Rechnung zu setzen.

2. Referat Dr. Sauter, Brabag.