

3. Referat: Dr. Ohme, Hoeschbenzin G.m.b.H.Die Anwendung von Kreislauf bei der
Mitteldruck-Synthese.

Zur Zeit der Planung unseres Mitteldruck-Werkes war das Mitteldruck-Verfahren kaum aus dem Laboratoriums- und Kleinversuchsmaßstabe heraus. Es bestand daher für uns die Verpflichtung, sogleich Arbeiten zur Vervollkommnung bzw. Weiterentwicklung dieses Verfahrens aufzunehmen. Schon damals war von verschiedenen Stellen in dieser Richtung weiter gearbeitet worden und Versuche über die Durchführung der Drucksynthese im Kreislaufverfahren angestellt worden. Eine Prüfung der Gedanken, die zu diesen Versuchen führten, und der bis dahin vorliegenden Versuchsergebnisse liess es berechtigt erscheinen, diese Versuchsrichtung weiter voran zu treiben. Aus diesem Grunde hatten wir uns bereits während des Baues unserer Anlage entschlossen, sofort eine Versuchsanlage mit zu errichten, um im Betriebsmaß auf unserem eigenen Werk Kreislaufversuche durchzuführen. Bereits $\frac{1}{4}$ Jahr nach Inbetriebnahme unserer Anlage war die Versuchsanlage betriebsbereit. Wir sehen daher nunmehr auf eine einjährige Betriebserfahrung mit Kreislauf zurück.

Die Anordnung der verwendeten Versuchsanlage war folgende: Das frische Synthesegas, das aus der Hauptleitung der Anlage entnommen wird, wird mit einem Drehkolbenmesser gemessen, danach wird das sogen. Kreislaufgas zugesetzt. Das Gemisch gelangt dann in einen normalen Synthesefofen und erfährt dort eine Aufarbeitung. Das Ofenaustrittsgas gelangt dann durch einen Neutralisator, der mit Sodalaugel besetzt wird. Hierbei findet die Neutralisation der niedrigen Fettsäuren statt. Gleichzeitig scheidet sich der Paraffin-Gatsch ab. Von dort aus gelangt das Gas zu einem Kühler, in dem Öl und Wasser kondensiert werden und wird dann von einem Kreislaufgebläse in die Aktiv-Kohle-Anlage gedrückt, wo das Benzin herausgenommen wird. Hinter der Aktiv-Kohle-Anlage teilt sich der Gasstrom. Ein kleiner Teil wird entspannt, mit einem Drehkolbenmesser gemessen und als

Restgas weggeführt. Der größte Teil davon wird als Kreislaufgas hinter dem Synthesegas-Drehkolbenmesser dem Synthesegas wieder zugemischt und gelangt wieder mit in den Kontaktofen. Ich möchte an dieser Stelle gleich kurz etwas über die Ausführung und Arbeitsweise der kleinen Versuchsanlage sagen. Der Neutralisator war praktisch eine Kolonne mit Kittelböden, über die die Sodalaugelauge herunterrieselte. Wir haben jedoch auch zeitweise den Neutralisator ohne Kittelböden nur mit Raschig-Ringen betrieben, wobei wir praktisch dieselben Neutralisationsergebnisse erreicht haben. Als Kühler wurde ein Lamellenkühler vom Typ Junkers benutzt. Die Aktiv-Kohle-Anlage bestand aus 2 Adsorbern in druckfester Ausführung, die wechselweise beladen, ausgedämpft und getrocknet wurden. Das Reaktionswasser, das vorwiegend in dem Junkers-Kühler anfällt, wird zum Ansetzen der Sodalaugelauge für den Neutralisator verwendet. Auf diese Weise gelangten praktisch keine Salze aus eventuellem Frischwasser mit in das System, was auch gewisse Vorteile bietet.

Die Ermittlung der Versuchsergebnisse geschah im einzelnen folgendermaßen:

Die Eintrittssynthesegas- und die Restgasmenge wurde durch geeichte Drehkolbenmesser, wie bereits oben erwähnt, gemessen. Der Druck wurde in einem geeichten Feinmeß-Manometer geprüft. Die Bestimmung der Kreislaufmenge erfolgte einmal durch Steuerung und 2. durch Auswertung der Gasanalysen. Die gasanalytische Überwachung geschah in der Form, daß bei normalem Betrieb pro Tag je 3 Stichproben des Synthesegases, des Kreislaufgases und des Restgases genommen wurden, die dann jeweils gemittelt wurden. Die anfallenden Benzin- Öl- und Paraffinmengen wurden sämtlich gewogen. Die Gasolproduktion wurde erfasst durch Addition der gemessenen und analysierten Ausdampfgasolmenge der Versuchs-Aktivkohle-Anlage und in dem im Restgas ermittelten Gasolgehalt. Die Aktiv-Kohle-Anlage war nur so groß bemessen worden, daß lediglich die flüssigen Produkte quantitativ gewonnen wurden, während auf eine restlose Erfassung des Gasols verzichtet worden war. Aus diesem Grunde befinden sich immer beträchtliche Gasolmengen im Restgas. Die geringe Unsicherheit in Hinsicht auf die Gasolproduktion, wenn man berücksichtigt, daß die Gasolbestimmungen immer kleine Schwierigkeiten in sich bergen, spielen aber keine Rolle, denn es wurde für die gesamten Beurteilungen der Versuchsergebnisse nur die Erzeugung an flüssigen Produkten zugrunde gelegt.

Ich komme jetzt zu den Betriebsbedingungen, unter denen wir die Versuche betrieben haben. Es wurde ein normaler Mischkontakt in den Ofen eingefüllt mit dem Verhältnis Thorium-Magnesium 5:8 und 2-3 mm Normalkorn. Der Ofen hatte einen getrennten Dampfsammler, dies war der einzige Unterschied gegenüber den anderen Öfen der Hauptanlage. Der Kontaktinhalt des Ofens betrug 2 660 kg, der für einen Druckofen als vollkommen normal zu bezeichnen ist. Der Kobaltinhalt des Ofens war nach analytischer Bestimmung nur 785 kg. Wir überzeugten uns auch, daß der Kontakt von vollkommen normaler Qualität war dadurch, daß wir zwei andere Kontakte von derselben Herstellungscharge der Katalysator-Fabrik in zwei Öfen einfüllten und normal in geradem Durchgang betrieben haben. Nur wurde das Endgas der Öfen durch die Versuchskondensation und Aktivkohle-Anlage geleitet, wobei die Produkte gesondert gewonnen und gewogen wurden. Es zeigte sich hierbei, daß diese Vergleichskontakte keine normalen Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Betriebstemperatur gegenüber den sonst damals üblichen Kontakten zeigten. Die Ergebnisse des Kreislaufofens sind dann den Ergebnissen, die mit diesen Vergleichsöfen erzielt wurden, gegenübergestellt, um ein besonders klares Bild zu bekommen.

Der oben erwähnte Ofen ist 2 764 Stunden ununterbrochen im Kreislauf in Betrieb gewesen. Für diese Zeit sind sämtliche Ergebnisse gemittelt worden. Insgesamt ist der Ofen 3 650 Stunden gelaufen, wenn auch dann während des letzten Teiles der Fahrzeit verschiedenartigste Versuche durchgeführt wurden, unter anderem Ein- und Ausschalten des Kreislaufes, Temperatursteigerung usw. Über diese Ergebnisse werde ich später noch einiges sagen. Für die Beurteilung des Verfahrens an sich habe ich nur die erste ununterbrochene Periode herangezogen. Die Ofentemperatur betrug während der ganzen Zeit - das sind nahezu 4 Monate - konstant 195°. Diese Temperatur wurde bereits am 2. Betriebstage erreicht. Der Druck wurde stets auf 7 atü gehalten. Die normale Gasbelastung eines Druckofens beträgt 1 000 Nm³/h. Dieser Kreislaufofen wurde die ersten Tage mit 1 500 Nm³/h gefahren und dann etwa 1 Monat lang mit 1 200 Nm³/h, den Rest der Zeit wurde der Ofen mit 1 000 Nm³/h betrieben. Es ergibt

sich somit eine durchschnittliche Gasbelastung von $1\ 060\ \text{Nm}^3/\text{h}$. Das sind bei einem Ideal-Gehalt des Synthesegases von $81,2\ \%$ $861\ \text{Nm}^3\ \text{I-Gas}/\text{h}$. Das Verhältnis von Frischgas : Kreislaufgas betrug zu Beginn des Versuches $1 : 2$, wurde dann allmählich auf $1 : 2,5$ und bis $1 : 3$ gesteigert. Im Mittel der gesamten Berichtsperiode war das Kreislaufverhältnis $1 : 2,57$. Der Einfluß des Verhältnisses Frischgas : Kreislaufgas bei Schwankungen zwischen $1 : 2$ bis $1 : 3$ war ausserst gering. Die bisherigen Versuche ergaben, daß dieses Verhältnis bei Schwankungen in diesen Grenzen belanglos ist. Bei der angegebenen durchschnittlichen Gasbelastung von $1\ 060\ \text{Nm}^3\ \text{Sygas}$ erzeugte der Kreislaufofen im Mittel pro Tag $2\ 715\ \text{kg}$ flüssige Produkte, das sind $131\ \text{g}/\text{Nm}^3\ \text{I-Gas}$. Zur Orientierung über den Gasumsatz gebe ich Ihnen nachfolgend die wesentlichsten Zahlen betreffend Aufarbeitung an. Sämtliche Zahlen sind wieder über die $2\ 674$ Betriebsstunden gemittelt. Die Kontraktion betrug danach $69\ \%$. Es gelang, den CO-Wert von $27,6$ im Sygas auf $13,3$ im Restgas aufzuarbeiten. Der Methanwert stieg von $0,4$ im Sygas I auf $11,4$ im Restgas. Es ergibt sich aufgrund dieser Analysen ein CO-Umsatz von $85\ \%$ und ein CO + H_2 -Umsatz von $89\ \%$. Unter Berücksichtigung der gewogenen Ausbeuten ergibt sich damit ein Verflüssigungsgrad von $75\ \%$. Bei rein analytischer Ermittlung der Ausbeute ergab sich $133\ \text{g}/\text{Nm}^3\ \text{I-Gas}$ gegenüber $131\ \text{g}$ nach gewogenen Produkten. Es zeigt sich also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der analytischen Kontrolle der Umsätze und der tatsächlich erzeugten Menge. Betrachtet man die erzeugte Menge an Produkten im Zusammenhang mit der eingesetzten Kobaltmenge, so findet man folgendes:

Rechnet man bei dem Betrieb der Mitteldruck Synthese ohne Kreislauf mit einer Lebensdauer des Kontaktes von 200 Tagen, so werden in dieser Zeit bei $800\ \text{kg}$ Kobaltinhalt im Ofen und etwa $1,5\ \text{t}$ Tagesleistung pro Ofen der I. u. II. Stufe zusammengerechnet $375\ \text{kg}$ flüssige Produkte je kg Kobalt in beiden Stufen erzeugt, d.h. $1\ \text{kg}$ Kobalt ist in der Lage, bei der Drucksynthese etwa $375\ \text{kg}$ flüssige Produkte zu erzeugen, bevor das Kobalt regeneriert werden muss. Der Kreislaufofen hatte bereits während der betrachteten Berichtszeit $385\ \text{kg}$ flüssige

Produkte/kg Kobalt produziert, ohne dass ein wesentliches Absinken der Kontaktaktivität bemerkbar gewesen wäre. Wie ich schon erwähnte, ist der Ofen ja noch weitaus längere Zeit in Betrieb gewesen und hatte bei seiner Entleerung 615 kg flüssige Produkte/kg Kobalt erzeugt. Diese Zahlen beweisen eindeutig die Heraufsetzung der Lebensdauer der Kontakte durch die Kreislaufsynthese.

Um Ihnen die Ergebnisse des Kreislaufversuches besonders augenfällig zu zeigen, möchte ich Ihnen jetzt kurz die erhaltenen Zahlen beim Kreislaufversuch gegenüber den erwähnten zwei Vergleichsöfen, die vor der Inbetriebnahme des Kreislaufofens auf die Versuchsanlage geschaltet waren, gegenüberstellen. Die erst genannten Zahlen sind stets die Kreislaufzahlen, die zweiten die bei geradem Durchgang. Es wurde danach folgendes gefunden:

	<u>Kreislauf-Ofen</u>	<u>Vergleichs-Ofen</u>
Sy-Gas Belastung	1 060 Nm ³ /h	1 015 Nm ³ /h
I-Gas Belastung	861 "	827 "
Sy-Gas Belastung/kg Kobalt	1,35 "	1,23 "
Der Kreislaufofen ist also etwas stärker belastet.		
Die Kontraktion betrug	69 %	57 %
CO-Umsatz	85 %	69,5 %
CO+H ₂ -Umsatz	89 %	74,3 %
Ofentemperatur	195,0°	189,0°
Durchschnittl. Tagesproduktion an flüssigen Produkten	2 715 kg	1 935 kg
Ausbeute g/Nm ³ I-Gas	131	98
Verflüssigungsgrad nach gewogener Menge	75 %	68 %

Wenn man die Ausbeute auf einen CO Umsatz von 92%, wie er für einen 2-Stufenbetrieb angenommen werden kann, extrapoliert, so ergibt sich für den Vergleichsofen 130 g und für den Kreislaufofen 142 g.

Wenn man die wichtigsten Zahlen zusammenfasst sieht man, daß der Kreislaufofen trotz etwa 4,5 % stärkerer Ofenbelastung mit 89 % einen wesentlich höheren CO+H₂-Umsatz hat, als bei normalem Betrieb, wo dieser nur 74,3 % beträgt. Nicht nur der höhere Umsatz bringt mehr Flüssigprodukte, sondern auch der um 7 % gestiegene Verflüssigungsgrad steigert die Ausbeute an

flüssigen Produkten. Die Zahlen sind ^{10%}waso beachtlicher, als auf Kobalt bezogen der Kreislaufofen sogar stärker belastet war. Entsprechend den Zahlen wurde gefunden, daß bei unserem normalen Verfahren in einer Stufe 98 g Flüssigprodukte erzeugt werden. Wie sich aus den Gasanalysen ergibt, kann man unter diesen Umständen erwarten, daß, falls eine Anlage zweistufig betrieben wird, sich etwa 130 g ergeben werden. Das stimmt mit den Beobachtungen an unserer Gesamtanlage sehr gut überein. Wir haben deshalb für die weiteren Vergleiche eine Ausbeute von 130 g Flüssigprodukten im geraden Durchgang und Zweistufenbetrieb zugrunde gelegt. Bei Betrachtung der 130 g Ausbeute ist zu berücksichtigen, daß der Ofenraum eines Druckofens etwa 2% kleiner als der eines Normaldruckofens ist, die normale Gasbelastung in beiden Fällen aber gleich ist. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß der Kreislaufofen mit mindestens 130 g in einer Stufe genau so viel flüssige Erzeugnisse bringt wie der Normalbetrieb in zwei Stufen. Aufgrund von Menge und Zusammensetzung des Restgases darf angenommen werden, daß eine dem Kreislaufofen nachgeschaltete zweite Stufe weitere 10 g an Ausbeute ergeben würde. Dies ergibt sich ausserdem durch eine Extrapolation der gemessenen Ausbeute von 131 g auf einen CO-Umsatz von 92%, der im 2-Stufenbetrieb bestimmt erreicht werden wird. Insgesamt darf also bei Einführung der Kreislaufsynthese in einer Großanlage mit einer um mindestens 10 g höheren Ausbeute/Nm³ I-Gas gerechnet werden. Die Erzeugung an Gasol ist beim Kreislaufverfahren etwa die gleiche wie bei der normalen Mitteldrucksynthese. Es sind das etwa 10 % der flüssigen Primärerzeugung. Nachdem ich nun die quantitativen Ergebnisse Ihnen dargelegt habe, seien einige Worte über die Qualität und Zusammensetzung der Erzeugnisse gesagt. Aus der Siedeanalyse des Gesamtproduktes seien einige Zahlen vom Kreislauf-versuchsbetrieb den Zahlen der Mitteldrucksynthese im geraden Durchgang gegenübergestellt. Es werden dabei erhalten:

	Beim Kreislauf	Beim geraden Durchgg.
bis 120°	25 %	20 %
" 175°	43 %	40 %
" 220°	58 %	55 %
" 320°	78 %	75 %
320° ^m 450° also Fettsäure- gatsch	16 %	17 %
über 450° also Hartwachs	6 %	8 %

Es zeigt sich hierbei eine Verschiebung der Produkte nach der leichteren Seite. Diese Verschiebung wird immer größer, je älter die Kontakte werden. Diese Erscheinung trifft für beide Verfahren gleichmässig zu. Es wird also eine größere Prozentzahl an leichten Kohlenwasserstoffen gebildet. Desweiteren kommt hinzu, daß auch die Qualität des Benzins besser wird, da die Olefinzahl des Produktes wesentlich höher liegt. Die Oktanzahl liegt bei demselben Siedepunkt des Benzins beim Kreislaufbetrieb höher. Die Verhältnisse liegen ungefähr so, daß unter Voraussetzung gleicher Oktanzahl der Siedepunkt des Benzins etwa so viel höher gewählt werden kann, daß damit 7 % mehr des Primärproduktes als beim normalen Mitteldruck-Verfahren ohne Spaltung als Autobenzin verwendbar sein dürften. Da der prozentuale Anfall aufgrund der Siedekurve bis zum gleichen Siedepunkt noch dazu 5 % mehr ergibt, so kann insgesamt beim Kreislaufverfahren also 12 % mehr der Primärproduktion als beim normalen Mitteldruckverfahren direkt als Autobenzin Verwendung finden. Die Tatsache ist von ausserordentlich wichtiger Bedeutung, wenn man berücksichtigt, daß gerade an der schlechten Oktanzahl des Benzins das Mitteldruckverfahren bis jetzt noch krankt.

Bei gleichem Siedepunkt des Primärbenzins liegt das Kreislaufbenzin etwa 6 - 8 Punkte in der Oktanzahl besser als das normale Druckbenzin. Um diese wesentliche Verbesserung der Benzinqualität beim Kreislaufverfahren zu erreichen, ist es nach unseren Untersuchungen unbedingt notwendig, das Kreislaufgas, das vor dem Ofen wieder zugemischt wird, mit Aktivkohle zu entbenzinieren. Wir haben bei einem zweiten Kreislaufversuch eine Vergleichsperiode von vier Wochen unter Ausschaltung der Aktivkohle aus dem Kreislaufverfahren gefahren. Dabei

zeigte sich, daß die Qualität des Benzins von der normalen Kreislaufqualität sehr stark abweicht und sich stark dem Typus des normalen Drucksynthesebenzins nähert. Es liegt dann praktisch genau in der Mitte zwischen normalem Drucksynthesebenzin und Kreislaufbenzin mit Einschaltung einer Aktivkohle in den Kreislauf. Es zeigte sich ausserdem noch bei diesem Versuch ohne Aktivkohle im Kreislauf, daß auch der Umsatz stark zurückgeht. Dieser Rückgang ist sowohl durch die gewogenen Produktmengen festgestellt worden, als auch durch die analytischen Daten. Über den zahlenmässigen Rückgang möchte ich im Augenblick noch nichts genaues angeben, da wir diesen Versuch noch einmal wiederholen werden. Der Umsatzrückgang liegt aber mindestens in der Grössenordnung von 5 - 10 %.

Aus dem bisher gesagten ergibt sich danach, daß durch eine 2-3-fache Gasführung des entbenzinierten Austrittsgases der I. Synthesestufe in das Ofeneintrittsgas die verschiedensten Vorteile gegenüber der normalen Mitteldrucksynthese erreicht werden. Die Wirkungen, die durch diese Gasrückführung auftreten, sind etwa folgende:

Es erfolgt eine starke Verdünnung des Eintrittsgases beim Kreislauf. Hierdurch werden Überhitzungserscheinungen vermieden. Die erhöhte Gasgeschwindigkeit im Kontaktofen verbessert die Ableitung der Reaktionswärme, sodaß bei entsprechend eingestellter Temperatur eine höhere Gasaufarbeitung erzielt wird, ohne unzulässige Methanbildung. Die grössere Ofenaustrittsgasmenge trägt einen grösseren Anteil der Reaktionswärme aus dem Ofen aus. Dies kann so weit gehen, daß bei entsprechend grossem Kreislaufverhältnis jede Dampfabgabe aufhört. Die verstärkte Wärmeabfuhr durch Gas schont die Kontakte und schützt diese ebenfalls vor Überhitzungen. Die grössere Gasmenge und höhere Geschwindigkeit sichert ferner eine bessere Gasverteilung im Ofen.

Die Spülwirkung des Kreislaufgases verbessert die Desorption und den Austrag der Reaktionsprodukte und vermindert dadurch die Hydrierung der primärgebildeten Olefine zu Paraffin. Es erhöht sich deshalb die Olefinzahl und damit die Klopfestigkeit der Kohlenwasserstoffe. Zusammengefasst treten im einzelnen folgende Wirkungen auf:

1. In Kreislauf lässt sich ein Ofen sehr leicht innerhalb weniger Stunden anfahren. Das Anfahren geschieht folgendermaßen. Der Synthesegaseintrittsschieber wird etwas geöffnet, während der Restgasaustrittsschieber noch geschlossen bleibt. Auf diese Weise wird der Ofen langsam unter Druck gesetzt, gleichzeitig wird das Kreislaufgebläse in Betrieb gesetzt. Dies geschieht etwa bei einer Ofentemperatur von 100° . Nun wird die Temperatur gleichmässig langsam gesteigert, wobei die Reaktion ganz langsam in Gang kommt. In dem Masse wie das umlaufende Gas aufgearbeitet wird, wird der Synthesegasschieber mehr geöffnet und es wird so viel Frischgas zugegeben, bis sich das ganze System bei dem Betriebsdruck mit verdünntem Restgas gefüllt hat. Dies dauert etwa 2 Stunden. Anschliessend wird durch langsames Öffnen des Restgasventils die Eintrittsgasmenge zunächst auf 500 und dann auf 1 000 - 1 500 Nm^3/h gebracht, was wieder ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nimmt. Die Temperatur ist inzwischen auf 190° gestiegen. Ein Kreislaufofen ist also praktisch nach einer derartig kurzen Zeit voll in Betrieb. Wir haben bisher schon mehrere Öfen nach dieser Methode angefahren und nie einen Fehlschlag erlebt.
2. Die Ausbeute/ Nm^3 wird gesteigert. Es ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, ohne weiteres möglich, in einer Stufe bereits die gleiche Ausbeute zu erzielen, wie bei der normalen Mitteldrucksynthese in zwei Stufen. Das Nachschalten einer zweiten Stufe, die dann im geraden Durchgang gefahren werden kann, wird die Ausbeute um mindestens 10 g steigern.
3. Beim Kreislaufverfahren können die Kontaktöfen in ihrer Gesamtheit stärker belastet werden. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, arbeitet ein Kreislaufofen $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ in demselben Masse auf wie eine normale Mitteldruckeranlage in zwei Stufen. Das Verhältnis der Belastbarkeit der Kontaktöfen bei geradem Durchgang zum Kreislaufverfahren verhält sich etwa wie 3 : 2, wenn die normale Ofenverteilung der I. und II. Stufe beim geraden Durchgang vorausgesetzt wird. Ein Beispiel möge dieses erläutern. Zwei Öfen in der ersten Stufe verarbeiten je $1000 \text{ Nm}^3 \text{ Sygas}/\text{h}$, d.h. zusammen $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, und als II. Stufe ist

hierfür noch ein Ofen notwendig. Es sind also bei geradem Durchgang 3 Öfen notwendig um 2 000 Nm³/h Sy-Gas zu bearbeiten. Zur Verarbeitung von 2000 Nm³/h im Kreislaufverfahren sind dagegen nur 2 Öfen notwendig. Ich brauche also um eine bestimmte Produktionsleistung zu erreichen nur rund gerechnet 2/3 der Anzahl Kontaktöfen wie beim geraden Durchgang. Es ergibt sich hieraus ein geringer Kapitaldienst für die Öfen.

4. Beim Kreislaufverfahren tritt eine Verbilligung der Kontaktkosten auf. Da ich für die Erzeugung derselben Produktmengen weniger Öfen benötige, benötige ich auch weniger Kobalt. Dies führt zu einer Herabsetzung der Kobaltkosten. Desweiteren führt zu einer nochmaligen Verbilligung der Kobaltkosten, daß, wie bereits erwähnt, eine Verlängerung der Lebensdauer der Kontakte eintritt. Wie bereits gesagt, nehmen wir an, daß bei einer normalen Drucksynthese/kg Kobalt etwa 375 kg flüssige Produkte erzeugt werden. Die Zahl geht beim Kreislaufofen wesentlich herauf. Die beiden Faktoren setzen die Kontaktkosten herab.
5. Das Kreislaufverfahren ist gegen Betriebsstörungen ziemlich unempfindlich. Wie vorn bereits erwähnt, haben wir den Einfluss von Ausfällen des Kreislaufgebläses und Ausfällen des Synthesegaskompressors Gelegenheit gehabt zu studieren. Die Öfen sind danach stets wieder anstandslos in Betrieb gekommen, was bei der Drucksynthese unter bestimmten Voraussetzungen nicht der Fall zu sein braucht. Kreislauföfen sind stets besser zu entleeren. Wenn wir jetzt nach anfänglichen Entleerungsschwierigkeiten für einen Ofen vom Gasabstellen bis zum Wiederanfahren im Durchschnitt 3 Tage benötigen, liegt diese Zeit beim Kreislaufofen wahrscheinlich noch darunter.
6. Es tritt beim Kreislaufverfahren eine Erhöhung des Benzinsanteils in den Reaktionsprodukten auf. Dieser größere Benzinsanteil setzt den Durchschnittserlös der Primärproduktion herauf, da für das Benzin immer noch der höchste Erlös erzielt wird.

7. Desweiteren tritt eine Erhöhung der Klopfestigkeit des Primärbenzins in Erscheinung. Dies ist besonders wichtig, wenn man berücksichtigt, daß das Drucksynthesebenzin an sich eine schlechte Oktanzahl hat und deshalb Schwierigkeiten bei der Abnahme bereiten kann. Diese höhere Klopfestigkeit macht es möglich, entweder eine bessere Primärbenzinqualität abzuliefern oder eine höhere Menge Primärbenzin mit der gleichen Oktanzahl wie bei der Drucksynthese zur Ablieferung zu bringen. Die Vergrößerung der Menge beträgt etwa 7% bezogen auf die Primärproduktion.

Die jetzt kurz in 7 Punkten zusammengefassten Vorteile des Kreislaufverfahrens haben uns bewogen, die Einführung des Kreislaufverfahrens im Großbetrieb auf unserem Werk zu überprüfen. Wir sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Beim Kreislaufverfahren ist es möglich, mit derselben Ofenzahl und derselben Kontaktmenge eine Steigerung der Produktion um etwa 35% zu erreichen, wobei vorausgesetzt ist, daß die nötigen Synthesegasmengen zur Verfügung stehen. Der Gasdurchsatz steigert sich dabei um etwa 30%. Wir haben dann unter Zugrundelegung unserer heutigen Kosten und unter Berücksichtigung sämtlicher Kosten beim Kreislaufverfahren die Selbstkosten bei beiden Verfahren errechnet. Es ergibt sich hierbei eine Verringerung der Selbstkosten beim Kreislaufverfahren. Diese Verringerung kommt im wesentlichen durch den verringerten Kapitaleinsatz und durch die verbilligten Kontaktkosten. Dieser Verbesserung der Selbstkosten stehen verschiedene Faktoren gegenüber.

1. Geht die Dampfbildung der Synthesöfen zurück,
2. wird die Restgasmenge geringer,
3. sind Energieaufwendungen für das Kreislaufgebläse und die Kreislaufaktivkohle zu machen.

Insgesamt ergibt sich trotzdem eine Verbilligung der Selbstkosten.

Bei Errechnung des Durchschnittserlöses für das Primärprodukt ergibt sich eine Steigerung des Erlöses um RM 7.-/t, was darauf zurückzuführen ist, daß der als Benzin verkaufsfähige Anteil des Primärproduktes größer wird.

Wichtiger aber als die etwas geringeren Selbstkosten und die etwas günstigeren Erlöse ist die absolute Mehrerzeugung an Produkten. Denn bei Berücksichtigung, daß sich die geringen Selbstkosten und der höhere Erlös auf eine absolut höhere Jahrestonnenleistung auswirken wird es klar, daß die Vorteile des Kreislaufverfahrens nicht nur in der Selbstkostensenkung und in der Erhöhung des Erlöses liegt.

Aufgrund der Ihnen jetzt dargelegten Versuchsergebnisse und eingehenden Berechnungen, bei denen im Zweifelsfalle stets der ungünstigere Fall angenommen wurde, haben wir uns auf Wunsch des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau entschlossen, unsere gesamte Anlage auf das Kreislauf-Drucksyntheseverfahren umzustellen. Die Arbeiten hierzu sind bereits im Gange und wir hoffen, daß wir dadurch einen wesentlichen Schritt für die Weiterentwicklung der Fischer-Synthese getan haben.

Martin: Ein Vergleich dieser Kreislaufergebnisse bei der Normal- und Druck-Synthese zeigt, daß wirtschaftlich genommen die Vorteile bei der Drucksynthese grösser sind als bei der Normalsynthese, da einmal die Verflüssigung beim Druckkreislauf günstiger und zum anderen der Reaktionsverlauf insgesamt ein bedeutend gleichmässigerer ist. Auch die verschiedenen Siedelagen der Produkte sind günstig.

Hochschwender stellt zur Diskussion, ob eine Rückbildung von $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ zu $\text{CO} + \text{H}_2$ bei den im Kontaktkorn herrschenden Temperaturen möglich ist, da bei Versuchen bei 350° diese Rückbildung wohl im Ausmasse von 3 - 4 % festgestellt wurde, während bei 800° eine fast 100 %ige Umwandlung erreicht wurde. Ferner ist zu entscheiden, ob der Kreislauf sich hauptsächlich in einer Veränderung des Partialdruckes der aktiven Gasbestandteile oder als Wärmetransportmittel auswirkt.

Martin glaubt, daß der Kreislauf hauptsächlich die Wärmeabfuhr übernimmt und daß dadurch eine Polymerisationsverhinderung bedingt ist, sodaß die primären Syntheseprodukte (Olefine) in erhöhtem Masse entstehen. Durch die günstigere Abfuhr der Reaktionswärme ist auch eine höhere Belastung des Katalysators möglich.

Von Löpmann, Ohme und Schuff wird auf die auffallenden Temperaturunterschiede zwischen beiden Kreislaufarten hingewiesen. Diese dürften dadurch bedingt sein, daß bei der Durchführung unter Druck ein stark verschobenes CO/H_2 -Verhältnis von rd. 1,48 zur Anwendung gelangt und daß das komprimierte Gas eine grössere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Es ist bekannt, daß das verschobene CO/H_2 -Verhältnis höhere Temperaturen zur Umsetzung benötigt und es ist anzunehmen, daß die Wasserumlauftemperatur bei der besseren Wärmeleitfähigkeit des komprimierten Gases der wahren Kontakttemperatur näher kommt.

Kowalski weist darauf hin, daß die Schwefelverbindungen und Harzbildner bei Kreislaufbetrieb mit Zwischenherausnahme des Benzins über Aktivkohle in dieser Anlage zum Teil herausgenommen werden, sodaß eine geringere Schädigung des Kontaktes und damit eine niedrigere Reaktionstemperatur möglich ist.

Weingärtner erklärt, daß Kreislaufversuche mit und ohne Vorreinigung des Sy-Gases durch Aktivkohle ein gleichlaufendes Ergebnis zeitigen.

Martin glaubt, daß der Kreislauf das Fahren von mehreren Stufen ersetzen kann, nur ist dem Kreislaufverhältnis eine Grenze bei 1 : 4 gesetzt, da über dieses Verhältnis hinaus die Syntheseöfen sich nicht mit eigener Reaktionswärme halten, also einer zusätzlichen Heizung bedürfen. Allgemein wird der Kreislaufofen bedeutend robuster gefahren werden können.

Weingärtner bestätigt dieses, da während der Kreislaufperiode von Schwarzheide I alle Betriebsstörungen viel leichter zu überwinden waren als bei der normalen Fahrweise.

Sauter weist nochmals darauf hin, daß der Anfall an C_5 , C_6 und C_7 -Kohlenwasserstoffen beim Kreislauf höher ist und zwar werden bis 150° 7% mehr flüssige Produkte erhalten während der Ölanteil im gleichen Maße abfällt.

Grimme betont die Zweckmäßigkeit der Benzinherausnahme im Kreislauf, da hierdurch eine Hydrierung der Olefine verhindert wird. Bei der zweistufigen Fahrweise bei Rheinpreussen, die keine Herausnahme der Benzinanteile nach der I. Stufe vorsieht, muß eine Hydrierung der Olefine angenommen werden.

Ohme betont, daß bei einem Kreislaufversuch, der ohne Zwischenherausnahme von Benzin gefahren wurde, die Gesamtausbeute an flüssigen Produkten niedriger lag als bei den Vergleichsversuchen mit Benzinherausnahme, doch sollten diese Ergebnisse, da sie nur auf einen Versuch beruhen, nochmals nachgeprüft werden.

Ritter fragt an, ob die Ergebnisse der bisherigen Kreislaufversuche eine Änderung der Ofenkonstruktion im Hinblick auf die Reaktionswärmeableitung zulassen.

Martin erklärt, daß hierüber bisher keine Versuche vorliegen. Er weist ferner darauf hin, daß bei Zwischenherausnahme des Benzins die hierzu nötige Druck-Aktivkohle ein verteuerndes Moment darstelle und bei einem so weit erhöhtem Kreislauf, bei dem erst ein Rückgang der Methanbildung zu erwarten ist, die Kondensationsanlagen so gross und teuer werden, dass der Gewinn der besseren Verflüssigung wirtschaftlich nicht ausreicht.

Die beiden Vorträge mit Eisen-Kontakten, die nun folgen, sollen in einer gemeinsamen Diskussion behandelt werden.

4. Referat Dr. Kölbel, Rheinpreussen,
5. Referat Dr. Roelen, Ruhrchemie A.G.