

rimregenerierung die bisher mit Kaliumchlorid durchgeführte Fällung des Doppelsulfates mit Kaliumsulfat vorgenommen werden kann, und dabei günstige Ergebnisse erzielt.

Es wurden 944 t Feinreinigungsmasse mit einer Körnung von 10 - 20 mm erzeugt.

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

Olefin-synthese

Der Wassergaskreislaufversuch in Ofen 10 über Kobalt-Mischkontakt sollte im abgelaufenen Monat zeigen, inwieweit eine wechselweise wöchentliche Schaltung mit und ohne Benzol in Kreislauf auf den Charakter des Gasols von Einfluss ist.

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass in beiden Fällen der Gesamtgehalt an $C_3 + C_4$ im wesentlichen unverändert bleibt. Innerhalb der Fraktionen macht sich jedoch eine Verschiebung bemerkbar. So wird bei der Fahrweise ohne Benzol im Kreislauf rd. 55 Gew.%, bzw. auf das Gesamtgasol, mehr C_4 gebildet, als bei der Fahrweise mit Benzol im Kreislauf. Das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten KW bleibt bei beiden Fahrweisen in der C_3 -Fraktion unverändert. In der C_4 -Fraktion geht der Anteil der Ungesättigten bei der Fahrweise mit Benzol im Kreislauf um 50 Gew.%, gegenüber der Fahrweise ohne Benzol im Kreislauf, zurück, während der Gesättigtenanteil konstant bleibt. Es ist im wesentlichen das C_4 -, welches bei der Fahrweise mit Benzol im Kreislauf zurückgeht. Im gleichen Masse steigen die C_3 -KW, ohne Änderung des Verhältnisses $C_3^- : C_3^+$, an.

Versuchsergebnisse

Fahrweise	mit Benzol i. Kreisl.	ohne Benzol i. Kreisl.
Temperatur	209°	211,4°
$C_3 + C_4$ $\frac{g}{Mn^3}$ Nutgas ($CO + H_2$)	12,3	13,9
$C_3 H_6$ Gew.%	17,5) 36	7,8) 37
$C_3 H_8$ "	31,0) 64	13,1) 63
$C_4 H_8$ "	28,9) 56	58,3) 74
$C_4 H_{10}$ "	22,6) 44	20,8) 26
	100,0	100,0

Katalyse

Für verschiedene Versuche unter veränderten Synthesebedingungen wurde ein Eisen-Nickel-Katalysator mit 50 Fe, 50 Ni entwickelt, welcher nicht bereits mehrfach bewährt hat. Für die Methanisierung wurde ein neuer Nickelkontakt entwickelt (100 Ni, 15 MgO, 50 Kgr). Dieser erwies sich als hoch aktiv. Er gab bei der drucklosen Prüfung während 331 Stunden mit Synthesogas bei 185° fast keine Methanbildung.

Mitteldruck-Synthese

Mehrere vorwiegend benzinbildende Eisen-Katalysatoren wurden in halotechnischen Versuchen mit Erfolg gefahren (z.B. 235°, 52 - 60 % Benzin, ca. 8 % Vergasung).

Bei diesen Versuchen wurde erneut die starke Abhängigkeit des Verbraucherverhältnisses von der Alkalität bzw. der Auswaschung festgestellt, wie folgende Übersicht zeigt:

Menge des Waschwassers, ccm:	600	1200 - 1800
Verbrauch von 1 CO zu x H ₂ :	0,9	1,3.

Wurden normale Eisen-Katalysatoren nach 500 Betriebsstunden 2 Tage lang bei 250° mit Wasserdampf behandelt und dabei vollständig oxydiert, so waren sie bei der erneuten Inbetriebnahme vollkommen inaktiv und nach darauffolgender Behandlung mit Wasserstoff nur wieder wenig aktiv.

Der Gefolgschaftsstand war im Monat August 1941 1794 Arbeiter, davon für die Vorladung tätig 75 Arbeiter.

gez. M a r t i n

Vorübergehende Ausfälle in den Produktionen wurden durch fünf Spannungsausbrüche im RWE-Netz hervorgerufen.

Es wurden 3.174 t N produziert. Durch Bedienungsfehler, vielfach neu eingearbeiteter Leute, an Kokswäsche IV geriet Lauge in mehrere Zerkleinerungsapparate, die vorübergehend ausser Betrieb genommen und aufgetaut werden mussten, so dass dadurch die Produktion eine Einbusse von ca. 100 t N erlitt.

Da keine Schwefelsäure verarbeitet werden durfte und andererseits auch Mangel an gemahltem Kalk war zur Herstellung von Kalkammonsalpeter, mussten 1.063 t fl. Ammoniak zur Verarbeitung auf Düngesalz an die I.G. versandt werden.

Die günstige Lebensdauer der angelieferten Kontakte hat zu einer verminderten Kontaktbestellung seitens der Lizenznehmer geführt. Daher lag die Produktion auch in diesem Monat verhältnismässig niedrig. Es wurden 102 Ofenfüllungen Kontaktmasse produziert und 102 Ofenfüllungen versandt.

Der Gesamteinsatz in die Regenerierung beträgt:

94 t Kobalt
4,4 t Thoriumoxyd
7,1 t Magnesiumoxyd

Zur Steigerung der Genauigkeit in der Erfassung des Kobalteinsatzes aus den ausgebrauchten Kontaktmassen wurde ein gesonderter Messbehälter zur Aufstellung gebracht, so dass die Erfassung des Kobalteinsatzes jetzt doppelt erfolgt.

Es wurden 843 t Feinreinigungsmasse mit einer Körnung von 10 - 20 mm erzeugt und versandt.

Über die Tätigkeit unserer Laboratorien ist folgendes zu berichten:

Isaltrische Mineralölsplattung

In der halbtechnischen Versuchsanlage wurden neben Dauerversuchen mit Granusil-Borsäure-Kontakt bei Einsatz von Dieselöl eine Reihe von Versuchen mit Herag-Paraffin gefahren, und zwar wurde bei einer Mitteltemperatur von nur 440° mit 15, 30, 40 und 70 % Kontaktbelastung gearbeitet.

Die Umwandlung war 80, 70, 60 und 50 % pro Durchgang. Der Benzolanteil stieg von 47 auf 77 % einschliesslich C_5 . Die Gasverluste sind sehr niedrig, wenn man von O_3 O_4 absieht, die ja ausgezeichnet polymerisierbar sind. Die über 200° siedenden Produkte enthalten noch ca. 60 % Dieselöl mit einem Siedepunkt von -10° oder 50 % mit einem Siedepunkt von -50° . Mit Recycle ist unter nur geringem Abfall der Umwandlung möglich. Das Gesamtbenzin bis 200° hat bei einem Reiddruck von 0,7 und einer Siedekennziffer von 115 eine R.O.Z. von ca. 65. Die Fraktion 50 bis 165° hat unhydriert eine M.O.Z. von ca. 77. In Labormessungen zeigte das Rohöldestillat Pechelbronn in einer zwischen 150 und 200° siedenden Fraktion eine sehr schwere Aufspaltbarkeit unter sehr starker Benzins- und sehr geringer Gasbildung. Bei 500° und 15 % Einsatz konnte Mesag-Paraffin in einem Durchgang zu 88 % aufgespalten werden.

Polymerisation

Nachdem in Gegensatz zu amerikanischen Anschauungen die Möglichkeit der gemeinsamen C_4 - C_5 -Polymerisation festgestellt worden war, wurden die Oktanzahlen der hydrierten so hergestellten Polybenzine in der Siedelage von 50 bis 165° und 0 bis 165° mit über 100 gemessen. Es wurden Versuche durchgeführt, die C_6 -Fraktion aus der Dubbsanlage zu polymerisieren. Die Fraktion hatte 65 bis 70 % Olefine. Das Produkt zeigte interessanterweise als Siedeanalyse - 0 bis 60° 28 %, von 60 bis 165° 36 %, von 165 bis 200° 20 %, über 200° 16 %, trotzdem man schon bei einer Dimethylierung von C_5 C_{12} -Kohlenwasserstoffe erwarten sollte, die bekanntlich schon bei ca. 200 und über 200° siedend. Auch eine C_6 -Fraktion aus der katalytischen Spaltung mit 87 % Olefinen wurde polymerisiert. Bis 165° siedeten 61 %, bis 200° 90 %, über 200° nur 10 %. Die Oktanzahlen dieser Produkte liegen noch nicht vor. Es wurden eine Reihe weiterer Polymerisationskontakte geprüft. Mit Granusil konnten verhältnismässig gute Polymerisationsausbeuten erzielt werden. Bei 58 %iger Polymerisation gingen 80 % des Polybenzins bis 200° über. Dies nach einer Patentanmeldung nach Vioter hergestellter

Phosphorsäurekontakt hatte nur geringe Aktivität. Trockene Schwefelsäurekontakte durch Aufbringen von Schwefelsäure auf entsprechende Träger ergaben in gewissen Umfange günstige Resultate.

Eisenkontaktsynthese / Stadtgasverzeugung

Nach Abschluss des eigentlichen Versuches in Ofen 11 sollte durch Belastungserhöhung, wodurch gleichzeitig eine Erhöhung des effektiven $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatzes bedingt war, festgestellt werden, inwieweit es in bezug auf Produktion, Vergasung und Verbrauchsverhältnis möglich ist, einen im normalen Betrieb gefahrenen Eisensynthesofen auf die Erzeugung von Stadtgas umzustellen.

In ersten Versuchsabschnitt wurde deshalb die Belastung auf das 3-fache erhöht, der Kreislauf auf 1 + 2 gefahren, um zur Beibehaltung des gleichen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatzes, die Temperatur auf 280°C gesteigert. Hierbei zeigte sich jedoch, dass unter diesen Verhältnissen eine nur relativ niedrige CH_4 -Bildung, d.h. ein noch verhältnismäßig guter Verflüssigungsgrad erreicht wurde, der es ermöglichte, die Produktion, d.h. die in der Zeiteinheit erzeugte Menge an Produkten, auf das Doppelte gegenüber Normalbetrieb zu steigern. Allerdings konnte festgestellt werden, dass in Laufe der Betriebszeit ein starker Abfall des Umsatzes eintrat, eine Tatsache, die besonders durch einige Stillstände gefördert wurde.

Ein Vergleich mit der normalen Fahrweise zeigt folgendes Bild

<u>Beleuchtungs- tag</u>	<u>123 - 124</u>	<u>130 - 134</u>	<u>138 - 140</u>
Belastung in Nm^3 / Woch., Std.	<u>1,04</u>	<u>2,89</u>	<u>2,98</u>
Temperatur	247 $^\circ\text{C}$	280 $^\circ\text{C}$	280 $^\circ\text{C}$
Kreislauf	1 + 2,5	1 + 2	1 + 2
$\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz	66 %	68 %	61 %
CH_4 bzw. auf CO -Umsatz	12 %	22 %	24 %
$\text{H}_2 + \text{CO}$ in Restgas	1,11	1,54	1,44
Tertr.-Verhältnis	1,28	1,14	1,14
Produktion $\text{kg}/24$ Std.	26,2	54,8	48,4

Setzt man die bei der normalen Fahrweise erzielten Zahlen = 100, so wird das durch die Belastungserhöhung erzielte Ergebnis etwas deutlicher:

Betriebstag	123 - 124	130 - 134	138 - 140
Belastung	100	278	286
CO + H ₂ -Umsatz	100	290	267
Produktion	100	209	185

Die Differenz zwischen Umsatz und Produktion in Spalte 2 und 3 stellt die, gegenüber der Normalbelastung, erhöhte Vergasung dar und blieb bei den zwei verschiedenen Umsätzen praktisch gleich.

Das durch diese Massnahme erzielte Ergebnis war jedoch insofern auf die Methanbildung und auf den zu geringen H₂-Gehalt in Restgas, wodurch ein zu hohes spez. Gewicht gegeben war, nicht zufriedenstellend.

Der Ofen wurde deshalb anschliessend bei gleicher Belastung und einer Temperatur von 290°C in geraden Durchgang gefahren, hierdurch kann ja bekanntlich das Verbrauchsverhältnis gesenkt werden und eine Anreicherung des Wasserstoffgehaltes in Restgas erzielt werden, die ihrerseits wiederum zu einer erhöhten Methanbildung führen kann. Tatsächlich konnte auch in der Zeit von 146. - 151. Betriebstag diese Annahme bestätigt werden. Das Verbrauchsverhältnis fiel von 1,14 auf 0,92 ab, wobei das Verhältnis H₂ : CO im Restgas auf 1,55 anstieg. Die Methanbildung war schliesslich ebenfalls von 22 - 24 auf 29 - 30 % des umgesetzten CO angestiegen. Allerdings konnte, infolge des sich immer mehr zeigenden Inaktivwerdens des Kontaktes, der Umsetzungsgrad von 60 % nicht mehr gehalten werden, da die technischen Einrichtungen am Ofen keine weitere Temperatursteigerung über 290°C hinaus zulassen. So wurden die in geraden Durchgang erzielten Ergebnisse bei einem Umsatz von nur noch 47 % CO + H₂ erhalten; eine weitere Umsatzsteigerung hätte einen Anstieg der Methanbildung und eine weitere Anreicherung des H₂-Gehaltes in Restgas mit sich gebracht.

Im nächsten Versuchsabschnitt sollte durch Betrieb mit Synthesegas, (H₂ : CO = 2,0) im geraden Durchgang bei 290°C die Methan noch weiter gesteigert werden.

Bei einem $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von jetzt nur noch 25 % (wobei zu berücksichtigen ist, dass unter den sich einstellenden Verbraucherverhältnissen von 1,32 bei Betrieb mit Synthesegas nur ein Umsatz von 75 - 80 % theoretisch möglich ist) entfiel die Methanbildung auf 43 % bzw. auf CO -Umsatz an. Durch das weit unter dem $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesegas von 2,0 liegende Verbraucherverhältnis wurde eine starke Anreicherung des H_2 -Gehaltes im Restgas - $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,33$ - erreicht.

Somit war durch diesen Versuch die Richtung zur erhöhten CH_4 -Bildung gezeigt, und damit die Möglichkeit zur Verwendung des Restgases als Stadtgas gegeben. Allerdings war durch den geringen Umsatz der CH_4 -Gehalt im Restgas noch sehr niedrig. Durch eine Umsatzsteigerung würde gleichzeitig auch eine Anreicherung des nichtverbrauchten Wasserstoffes gegenüber dem verminderten CO -Gehalt (Steigerung des $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verhältnisses) zustande kommen.

Die beiden letzten Versuchsabschnitte, vornehmlich aber der mit Synthesegas, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) müssten daher noch einmal, und zwar sofort nach Abschluss der normalen Fahrweise in einem Eisensyntheseeofen durchgeführt werden.

Der Gefolgschaftsstand war im Monat Juli 1941 1704 Arbeiter davon für die Verladung tätig. 90 Arbeiter.

ges. M a r t i n