

Holtten, den 13. September 1939.

Sekretariat Hg.

Eingang: 15.9.1939

Lfd. Nr.: 2325

Beantw.: /

Herrn Professor Martin

durchlaufend bei Herrn Direktor Hagemann

Betr.: Leistungsbericht für die Zeit vom 1.7.1938 - 30.6.1939.

Weitaus der Hauptteil der Arbeiten des Betriebslaboratoriums I entfällt auf die laufende Überwachung des Betriebes. Diese bestand in folgenden periodischen Untersuchungen:

1. Wassergasanlage:

a) Koksuntersuchung auf Wassergehalt und Asche; b) Schlackeuntersuchung auf Wasser und brennbare Substanzen; c) Dauer- und Stichproben von Wassergas; d) Gasstichproben von jedem Generator zu verschiedenen Blase- und Gasungszeiten; e) Schwefelgehalt und pH-Wert des Skrubber-Umlaufwassers; f) Überwachung der Abschlämmung der Mäntel und Abhitzeessel.

2. Grobreinigung:

a) Schwefelwasserstoffbestimmung im Wassergas während der Reinigung; b) Sauerstoffbestimmung im Wassergas während der Reinigung; c) Untersuchung von Grobreinigungsmasse auf ihre Wirksamkeit; d) Untersuchung von ausgebrauchter Grobreinigungsmasse auf ihren Schwefel- und Wassergehalt

3. Feinreinigung:

a) Org. Schwefel- und Schwefelwasserstoffbestimmung sowie Sauerstoffbestimmung vor, Mitte und nach den einzelnen Systemen; b) Porosität, Wasser- und Sodagehalt neuer Feinreinigungsmasse; c) Sulfid- und Gesamtschwefelgehalt ausgebrauchter Feinreinigungsmasse.

4. Konvertierung:

a) Stichproben von Konvertgas nach den einzelnen Öfen und Kühlern; b) Schwefelwasserstoffbestimmungen an den gleichen Stellen; c) zeitweise org. Schwefelbestimmungen vor und nach Konvertierung; d) Dampfbestimmungen im Gas vor und nach der Konvertierung; e) Untersuchung neuer Konvertierungsmasse auf Wirksamkeit und Schwefelgehalt.

5. Normaldruck- und Mitteldrucksynthese:

a) Dauer- und Schichtproben von Synthesegas I und II, Endgas II und Restgas mit Heizwert und Litergewicht; b) Stichproben der Endgase einzelner Öfen nach einem mit dem Betrieb vereinbarten Plane; c) Überwachung der Abschlämzung der Oberkessel; d) Katalysatoruntersuchung bei Ofenneufüllung auf Reduktionswert, Cobaltgehalt und Schüttgewicht sowie Stichproben auf Aktivitätsprüfung; e) Untersuchung des ausgebrauchten Katalysators auf Paraffingehalt und Kohlenstoffabscheidung; f) Analyse und Wassergehalt des Hydrierwasserstoffes; g) Siedeanalyse der Extraktionsöle.

6. Kondensations- und Aktivkohle-Anlagen:

a) Siedeanalyse, spez. Gewicht, Säuresahl und Olefingehalt der anfallenden Rohprodukte; b) Überwachung der Laugenwäsche der Druckkondensation; c) Olefin- und Benzingehalt der Restgase; d) Paraffinnebelgehalt der Restgase; e) Wasserbestimmung und Restbeladung der Aktivkohle; f) Wirkungsgrad der Gasolgewinnung.

7. Gasolgewinnung:

a) Analyse mit Litergewicht des Rohgasols; b) Dichte der Gasole während der Verarbeitung in den beiden Stabilisationsanlagen, Bestimmung der über 20° siedenden Bestandteile, Prüfung auf Harzgehalt; c) Benzinbeladung des Rohgasols; d) Trennung der Kohlenwasserstoffe des Verkaufsproduktes gleichzeitig mit dem Benzolverband und als 2-wöchige Durchschnittsprobe.

8. Dampferzeugung (Gaskessel):

a) Heizgasprobe; b) Speisewasser- und Abschlämzwasser-Untersuchungen; c) Dampfuntersuchung auf Sprühanteile.

9. Wasserhaltung:

a) Analytische Überwachung des Rohwassers; b) analytische Überwachung der Permutitanlage und der Speisewasser-Entgasungsanlage; c) Überwachung des Rückkühlwasserkreislaufes.

10. Verschiedenes:

a) Analyse mit Litergewicht des Heizgases und des Abgases zur GHH.

005749

Neben diesen laufenden Untersuchungen wurden folgende Fragen eingehend bearbeitet:

1. Gasreinheit:

Eine neue Bestimmungsmethode für organischen Schwefel in Gasen wurde ausgearbeitet. Hierdurch ist eine dauernde visuelle Überwachung, vor allem der Feinreinigung, möglich, während die quantitativen Untersuchungsergebnisse kurze Zeit nach Beendigung der Untersuchung feststehen.

Durch Tiefkühlung mit flüssiger Luft konnte rohes Wassergas bis auf unter 0,2 g Gesamtschwefel/100 m³ gereinigt werden. Vor der Reinigung betrug der Schwefelgehalt des Gases 250 - 350 g/100 m³.

Versuche, aus dem feingereinigten Synthesegas durch Tiefkühlung neben Schwefelverbindungen andere aktivitätsschädigende Gasbestandteile (Harzbildner) zu entfernen, hatten keinen Erfolg, da, wie aus früheren Untersuchungen schon bekannt, in unserem Synthesegas keine kondensierbaren Bestandteile enthalten sind.

Durch Zugabe von Schwefelwasserstoff bzw. Schwefeldioxyd zum Synthesegas bzw. Wassergas konnte gezeigt werden, daß diese beiden Verbindungen, in den im Betrieb möglichen Mengen zugesetzt, keine Störungen bei der Feinreinigung der Gase hervorrufen.

Nachdem sowohl bei Schwarzheide als auch bei Rheinpreußen die starke Schädlichkeit der aus dem Synthesegas gewonnenen Kondensate nachgewiesen war, konnte gezeigt werden, daß diese Kondensate, unserem feingereinigten Synthesegas zugesetzt, die gleichen schädigenden Wirkungen haben. Daß diese Kondensate nicht aus der Feinreinigung stammen und daß die unter ungünstigen Temperaturbedingungen in der Feinreinigung entstehenden Kondensate keine Kontaktschädigungen hervorrufen, war das eindeutige Ergebnis weiterer Versuche.

Andere zur Polymerisation neigenden Verbindungen, wie Cyclopentadien, Acetylen u.ä., sind ebenfalls ohne Einfluß auf die Kontaktaktivität.

Der Eisenkarbonylgehalt im Wassergas und Synthesegas bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wurde festgestellt. Selbst die bei 10 atü gefundenen Höchstwerte von 0,02 g Eisen/100 m³ dürften ohne Bedeutung für Korrosion und Aktivität des Kontaktes sein.

An einem Versuchsreiniger (Gasdurchsatz 10 - 20 m³/Stunde) wurde gezeigt, daß unter normalen Betriebsbedingungen in einem Durchgang der erwünschte Schwefelgehalt von unter 0,2 g/100 m³ in unserem Synthesegas bzw. Wassergas bei einer Endaufsättigung der Masse auf 8 % Schwefel erreicht werden kann. Wird eine als Eirichkorn verformte Feinreinigungsmasse verwendet, so ist die Reinigung schlechter und die Aufsättigung der Masse geringer.

Regenerationsversuche mit ausgebrauchter Feinreinigungsmasse durch Behandeln mit Wasserdampf bei 200 - 400° C hatten keinen Erfolg.

2. Konvertierung:

Konvertierungsmassen der Rütgerswerke und der I.G. Farbenindustrie wurden mit Massen von Kuhlmann verglichen. Die Aktivität dürfte allgemein die gleiche sein. Die Kornfestigkeit, vor allem bei Überhitzung bis 650° C, ist bei Kuhlmann- und Rütgers-Massen geringer als bei den I.G.-Massen. Die I.G.-Masse war stark schwefelhaltig und gab daher während des Betriebes Schwefelwasserstoff an das Gas ab.

Unsere Feinreinigungsmasse, als Konvertierungskontakt angewandt, zeigte eine um rd. 15 % schlechtere Aktivität, verglichen mit den oben genannten Konvertierungsmassen. Über seine Lebensdauer kann aufgrund dieser Laborversuche nichts berichtet werden.

Konvertierungsmassen der Viag, Wien, haben eine noch geringere Aktivität.

Versuche zur Aufklärung der Schwefelwasserstoffbildung im Konvertgas- und Wassergaskühler zeigten, daß diese nicht auf chemischem Wege erfolgen kann.

3. Synthese:

Die ^{erst} ~~loos~~malig früher festgestellte günstige Wirkung von Unterdruck bei der Reduktion des Katalysators wurde näher untersucht, ebenso der schädigende Einfluß eines wasserhaltigen Reduktionswasserstoffes.

Mischkontakt konvertiert Kohlenoxyd bei Anwendung eines 4-fachen Wasserdampfüberschusses bei 180 - 210° C zwischen 7 und 22 %. Werden Wasserdampfgehalte angewandt, wie sie günstigstenfalls in der Gasaustrittszone der Kontaktschicht vorliegen, so fallen diese Umsetzungen stark ab. Da die Anwesenheit von Wasserstoff das Gleichgewicht weiter stört, so dürfte ein Kohlenoxydverbrauch durch Konvertierung bei der Synthese kaum in Erscheinung treten.

Der Einfluß des Wasserdampfgehaltes des Synthesegases entspricht im Sättigungsbereich 0 - 40° C dem Verdünnungsgrad der wirksamen Gasbestandteile.

Vergleichsversuche zeigten, daß bei zweistufigem Betrieb die Herausnahme von Benzin - und Gasol-Kohlenwasserstoffen nach der 1. Stufe nicht erforderlich ist. Eine Beeinträchtigung der Umsetzung in der 2. Stufe durch Anwesenheit dieser Kohlenwasserstoffe konnte nicht festgestellt werden.

Belastungsversuche mit Cobalt-Thorium- und Mischkontakten zeigten im Laboratorium im halbertechnischen Maßstabe, daß ein Maximum der Ofenleistung bei rd. 5-facher Gasbelastung auftritt.

Versuche mit Feinkorn lassen eine bessere Verflüssigung aufgrund eines allgemein besseren Temperatenausgleichs auch im großen erwarten.

Durch Verringerung der Kontaktschichtdicke bis auf 1 mm bei zwangsweiser Anwendung eines Feinkornes konnte wohl eine bessere Verflüssigung erreicht werden, doch ist der Rückgang der gasförmigen Reaktionsprodukte verhältnismäßig gering.

Aktivierungsversuche an paraffinarmen (extrahierten) Katalysatoren unter betriebsmäßigen Bedingungen mit Wasserdampf bzw. Wasserdampf-Luft-Gemischen hatten nur negativen Erfolg.

Der Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die Aktivität und Lebensdauer von Cobalt-Thorium- und Mischkontakten wurde eingehend überprüft. Im Gegensatz zu organischen Schwefelverbindungen, vor allem Thiophen, ist die Tiefenwirkung bei Mischkontakten verhältnismäßig gering.

4. Verschiedenes:

Aktivkohlen der Vereinigten Farbwerke, Düsseldorf, wurden auf ihre Eignung für den Großbetrieb geprüft. Alle Kohlenarten hatten eine zu geringe Festigkeit.

Drei belgische Kohlenarten und ein Torf aus Finnland wurden auf ihre Verwendungsmöglichkeit zur Herstellung von Synthesegas untersucht.

Ddr. H. Dir. Alberts