

Schuff berichtet:

Seit 1.7.1938 liefert die Katorfabrik Holten ausschließlich Th/Mg-Kontakte, kurz Mischkontakte genannt.

Die als günstig erkannten Herstellungsbedingungen bei Fällung und Reduktion wurden unverändert beibehalten. Dementsprechend weisen die Reduktionswerte verhältnismäßig geringe Schwankungen auf und 75 % aller Mischkontakte liegen im Bereich 55 - 65 % Reduktionswert. Aus dem Verhalten im Betrieb ergeben sich keine Anhaltspunkte dafür, daß innerhalb dieses Bereiches die Aktivität dem Reduktionswert parallel sich ändert.

Der Anteil der Mischkontakte an den in Betrieb befindlichen Kontakten beträgt jetzt bei Schwarzheide etwa 20 %, Rheinpreußen 60 %, Rauxel 75 % und Ruhrbenzin 100 %.

Die physikalische Beschaffenheit der Mischkontakte ist durchweg besser zu bewerten als die der Th-Kontakte, was sich bezüglich der Gasbelastbarkeit und Entleerung auswirkt. Entleerungsschwierigkeiten bestehen nicht, soweit die Mischkontakte in vorher einwandfrei entleerten Öfen eingefüllt waren. Es wird nochmals festgestellt, daß eine an sich vorhandene gute Aktivität sich im Betrieb nur voll auswirkt, wenn die Kornbeschaffenheit der Kontakte gut, Staubfreiheit vorhanden ist und die Einfüllung in absolut saubere Öfen geschieht. Der sorgfältigen Säuberung entleerter Öfen muß und wird daher die größte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Insbesondere das Ausblasen der Öfen mit Druckluft nach der Entleerung hat sich übereinstimmend bei allen Werken als wirksamste Nachreinigung erwiesen. Der Erfolg ist daraus zu ersehen, daß für derart behandelte Öfen die bisher gelieferte, als normal angesehene Kontaktmenge zur Ofenfüllung nicht mehr ausreicht.

Die günstigen physikalischen Kontakteigenschaften und die Säuberungsmaßnahmen bei den Öfen bewirken gute Gasverteilung und gute Gasaufarbeitung, sowie wirksamere Regenerierung.

Die systematischen Vergleichsversuche der Brabag, Schwarzheide, zur Regenerierung von Kontakten mit H₂ und Benzin als Extraktionsmittel haben ebenfalls den außerordentlich nachteiligen Einfluß einer ungenügenden Füllmenge in schlecht entleerten Öfen gezeigt.

Hinsichtlich der Kontaktregenerierung mit H₂ soll wie-

derholt werden, daß bei den von den Lizenznehmern aufgewandten stark unterschiedlichen H_2 -Mengen nicht gesagt werden kann, daß sich größere H_2 -Mengen oder häufigeres Hydrieren auf die Kontakteigenschaften besonders günstig ausgewirkt hätten. Wohl wird man sagen können, daß bei dem ausgeprägten Aufspeicherungsvermögen der Th-Kontakte für Paraffin ein intensives und häufiges Hydrieren auch bei fortschreitendem Alter immer noch einen kleinen Vorteil bringen kann und ihn insbesondere bei den stark staubhaltigen Kontakten auch noch gebracht hat, sodaß die Werke, bei denen die Beschaffung des H_2 keine Schwierigkeiten bereitete, sicher einen gewissen Vorsprung in der Ausbeute ihrer Anlage in den vergangenen Monaten hatten.

Die Monatsmittelwerte ergeben im Mittel von 5 Monaten dieses Jahres pro Ofen einen Aufwand an Rein- H_2 von 2550 m^3 bei Ruhrbenzin, 4400 m^3 bei Brabag-Schwarzheide, 5100 m^3 bei Rheinpreußen und 11000 m^3 bei Gewerkschaft Viktor. Bezieht man die Mengen auf durchgesetztes Synthesegas, so sind davon in gleicher Reihenfolge der Werke an H_2 aufzuwenden: 0,33 %, 0,84 %, 1,44 % und 2,06 %. Es ist dabei erwähnenswert, daß die drei erstgenannten Werke die Kreislaufregenerierung mit Einspeisung von Frisch- H_2 verwenden, daher auch weniger davon verbrauchen als Viktor, wo die eigentliche Hydrierung im direkten Durchgang mit großen H_2 -Mengen und anschließend eine Schlußhydrierung mit Kreislaufgas erfolgt. Nur in diesem Falle und zwar entsprechend der Arbeitsweise von Viktor mit heißem, hochprozentigem H_2 beobachtet man den exothermen Charakter der Hydrierreaktion, indem über mehrere Stunden die erzeugte Wärme die Ofentemperatur ohne Zusatzheizung hält.

Die Erfahrungen mit Mischkontakten haben gezeigt, daß die einzelnen Fahrperioden so viel länger sind als bei den Th-Kontakten, daß nur viel seltener Hydrierungen notwendig sind. Bei einer Laufzeit von 4 Monaten wird man mit 2 - 3 Hydrierungen zu rechnen haben. Hinsichtlich der Hydrierdauer dürfte heute feststehen, daß man mit 12 Stunden auskommt. Das bedeutet z.B. für die bei der Ruhrbenzin geübte Kreislaufhydrierung einen Aufwand von 2500 m^3 Frisch- H_2 pro Ofen und bei insgesamt 3 Hydrierungen $7500\text{ m}^3\text{ H}_2$ für die gesamte Laufzeit des Kontaktes. Für die Synthese ist die Tatsache des geringeren Speicherungsvermögens für Paraffin und der sehr weit-

gehenden Entfernung desselben durch Hydrierung eine zusätzliche vorteilhafte Eigenschaft der Mischkontakte gegenüber den Th-Kontakten. Während Th-Kontakte bei der 1. Hydrierung 1200 - 1500 kg, bei weiteren 2 Hydrierungen oft nur 500 und 100 kg Paraffinöl geben, findet man in gleicher Reihenfolge bei Mischkontakten etwa nur noch die Hälfte davon (Ruhrbenzin). Die Menge des gleichzeitig anfallenden CH_4 steht zur Flüssigproduktenmenge im Verhältnis 16 : 14, was auch stets beim Rauxeler Versuchsofen gefunden wurde und was nur möglich ist bei einem hälftigen Abbau der Paraffinmoleküle, eine Reaktion, die alsdann ohne Kontraktion verläuft.

Die Untersuchung der ausgebrauchten Mischkontakte bei Rücklieferung in die Katorfabrik Holten haben 20 - 30 % Paraffin ergeben, während früher bei Th-Kontakten 40 - 50 % gefunden wurden. Dieses Restparaffin ist weder durch H_2 noch durch andere Gase, wie sie bei einzelnen Werken als Vorbehandlung benutzt werden, zu entfernen, auch nicht bei Temperaturen bis 220° . Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Wiederverarbeitung der alten Kontakte, die laut früheren Angaben zur direkten Auflösung nicht mehr als 15 % Paraffin enthalten sollten. Andernfalls müssen sie vor der Wasserdampfentparaffinierung brikettiert werden, was aber voraussetzt, daß sie vorher inaktiviert und nicht mehr pyrophor sind. Eine vollständige Entparaffinierung erlaubt bis heute nur die Extraktion mit geeigneten Kohlenwasserstoff-Fractionen der Synthese. Eine Methode zur Inaktivierung durch Oxydation wäre erwünscht. Einen entsprechenden Versuch wird die Ruhrbenzin durchführen.

Die früher angeschnittene Frage der Produkteigenschaften bei Verwendung von Mischkontakten zur Synthese ist von Rheinpreußen und Ruhrbenzin bearbeitet und geklärt worden. Von Interesse war in erster Linie das motorische Verhalten der verschiedenen stabilisierten Benzine, die aus einer Reihe junger und alter Th- und Mischkontakte gewonnen wurden. Außerdem lagen dauernd die Eigenschaften der zum Versand gehenden Stabilbenzine vor, bei denen entsprechend der immer mehr zunehmenden Zahl der Mischkontakte ebenfalls eine Änderung hätte beobachtet werden müssen. Es hat sich ergeben, daß z.B. der zwischen 35 und 45 % schwankende Olefingehalt der Benzine keinen Einfluß auf die Oktanzahl ausübt, die in erster Linie

durch das Siedeverhalten des Benzins festgelegt ist. Der Olefingehalt eines Benzins aus Th-Kontakten scheint unter gleichen Synthesebedingungen höher zu sein als bei Mischkontakten, der Unterschied ist aber nicht größer als man ihn auch im Gange der Gesamtsynthese beobachtet, wo er hauptsächlich durch verschiedene Temperatur und verschiedenes Alter der Kontakte verursacht sein dürfte. Auch bei Rheinpreußen hat sich das Stabilbenzin mit zunehmender Verwendung von Mischkontakten in der Olefinzahl und dem Siedeverhalten praktisch nicht geändert. Der Vergleich der Benzine von 2 Ofengruppen, die je einen Th- und einen Mischkontakt enthielten, der noch ergänzt wurde durch Bestimmung der Menge und des Olefingehaltes der C₆-Fraktion, hat ergeben, daß sowohl Menge als auch Olefingehalt sich nur unwesentlich bei den verschiedenen Kontakten unterscheiden, etwas beeinflußt durch die verschiedenen Temperaturen und Gasbelastungen, größenordnungsmäßig mit den entsprechenden Werten von Stabilbenzin der Gesamtanlage übereinstimmen. Die Schwankungen der Olefingehalte betragen etwa 10 %, was nach dem vorher Gesagten ohne Einfluß auf das motorische Verhalten der Benzine ist. Abschließend kann heute gesagt werden, daß weder die Kontaktzusammensetzung noch das Kontaktalter einen bestimmenden Einfluß auf die motorischen Eigenschaften der Benzine haben.

Durch die Entwicklung des Mischkontaktes mit seinen guten physikalischen und chemischen Eigenschaften ist die Gewähr gegeben, daß die erreichten Produktionen und Ausbeuten gehalten und durch Steigerung der Gasaufarbeitung noch erhöht werden können. Die Tatsache, daß die Idealausbeuten aller Werke nunmehr zwischen 115 und 120 g/Nm³ liegen, gibt uns Veranlassung, rückschauend die Unterlagen zu betrachten, die beim Bau der Anlagen von der Ruhrchemie zugrundegelegt wurden. Diese Unterlagen entstammen den Ergebnissen der Versuchsanlage Holten und des sogenannten Rauxeler Ofens, der in Gemeinschaft mit der Gewerkschaft Viktor-Rauxel betrieben wurde. Es sei nebenbei bemerkt, daß es sich bei der Ofenfüllung um einen Th-Preßkontakt mit 1400 kg Co handelte, mit dem Verhältnis Co : Kieselgur = 1 : 2 und der Kieselgur S 11.

Den Projektierungen wurde damals ein Synthesegas mit 15 % Inerten und eine damit sicher erreichbare Ausbeute von

83 g/Nm³ Synthesegas, d.h. 98 g/Nm³ Idealgas an flüssigen Produkten bei 65 - 70 % Kontraktion und 1000 Nm³/h Ofenbelastung in einer Stufe zugrundegelegt, obwohl im Versuchsbetrieb teilweise auch wesentlich höhere Ausbeuten erhalten wurden. Dabei war eine Lebensdauer des Kontaktes von 6 Wochen eingesetzt worden. Bei diesem und einem inertreicheren Gas wurde das zweistufige Arbeiten für unbedingt erforderlich gehalten. Es wurde angenommen, daß die Synthesegasausbeute proportional dem Gehalt an Aktivgas (CO + 2H₂) ist. Diese Linearbeziehung gilt nach den Erfahrungen von Rheinpreußen auch bei Inertgehalten zwischen 20 und 40 %.

Der erste Großofen in Rauxel, der die Konstruktionsgrundlage für den Bau der Syntheseöfen darstellt, hat die Ergebnisse des Holtener Versuchsbetriebs bestätigt.

Es sei bemerkt, daß während der Projektierung der Großanlagen und noch zurzeit der Inbetriebnahme der 2. Füllung des Rauxeler Ofens im September 1935 die kurz vorher gefundene Zwischenbelebung von Kontakten mit H₂ im Versuchsbetrieb Holtener erstmalig mit Erfolg durchgeführt und ausgearbeitet wurde, und damit die Aussicht auf eine beachtliche Steigerung der Lebensdauer der Kontakte vorhanden war. Am 18.11.1935 nach einer 1. Fahrzeit von 60 Tagen wurde die Rauxeler Füllung erstmalig hydriert. Aber erst eine 2. Hydrierung nach weiteren 14 Tagen hatte vollen Erfolg. In mehr als 4000 Betriebsstunden mit 13 Hydrierungen wurde mit einer Belastung von 960 m³/h Synthesegas bei 66 % Kontraktion und 75 % CO-Umsetzung eine Ausbeute von 100 g/Nm³ Idealgas erreicht. Das Synthesegas hatte 7 - 8 % Inerte. Rechnet man die Ausbeute ausschließlich der 1. Fahrzeit, so ergeben sich 104 g/Nm³ Idealgas bei gleicher mittlerer Kontraktion und CO-Umsetzung mit 1000 m³/h Belastung.

Wenngleich diese Laufzeit mit unseren heutigen Kontakten noch nicht erreicht ist, berechtigen die Erfahrungen mit den Mischkontakten, bei denen mit einer Lebensdauer von 4 Monaten und mehr gerechnet werden darf, zu der Hoffnung, daß dieses Ziel in Kürze erreicht wird.

Bei zweistufiger Verarbeitung des Gases mit sicherheits- halber 60 % Kontraktion in Stufe I und gleichen Belastungen in jeder Stufe ergibt sich für 1000 m³/h eine notwendige Ofenzahl von 1,4, d.h. eine Grundbelastung von 714 m³/h/Ofen.

Nimmt man in beiden Stufen gleiche CO-Aufarbeitung und Verflüssigung und diese wiederum sicherheitshalber zu 70 % d.h. einen Gesamtumsatz von ca. 90 % an, so folgt als Ausbeutezahl 120 g/Nm^3 Idealgas. Die Ofenleistung ist dann nur abhängig vom Inertgehalt des Synthesegases und beträgt für 15 % Inerte 1,75 tato.

Betrachtet man heute die Monatsmittelwerte in graphischer Darstellung (Anlage), so ist festzustellen, daß sich die Ergebnisse des Rauxeler Ofens den weitgehend linearen Beziehungen zwischen CO-Umsatz, Kontraktion und Ausbeute zwanglos einfügen und die von der Ruhrchemie angegebenen Ziffern praktisch erreicht sind. ---

Zu den einzelnen Punkten dieses Berichtes wird wie folgt Stellung genommen:

1.) Physikalische Beschaffenheit der Mischkontakte.

Alberts möchte die Mischkontakte in Fraktionen von 1-2 und 2-3 mm Korngröße aufgeteilt haben, um in der Großanlage untersuchen zu können, ob die beiden Kornarten Unterschiede in ihrer Wirksamkeit aufweisen.

Jung weist darauf hin, daß Schwarzheide über die Wirksamkeit solcher Kornfraktionen Beobachtungen gemacht hat, daß aber keine eindeutigen Ergebnisse dabei erlangt wurden. Wohl kann gesagt werden, daß alle Beobachtungen eine günstige Wirkung der Kornklassierung erwarten lassen. Die Katorfabrik Schwarzheide kann ebenfalls diese Kornklassierung durchführen.

In letzter Zeit wurden in Schwarzheide bei einzelnen Öfen bei Füllung mit Feinkorn hohe Widerstände gemessen. Dies kann aber hauptsächlich auf den Staubgehalt der kohlenensäuregetränkten Kontakte zurückgeführt werden, da ölgetränkte Kontakte in der Korngröße 1-3 mm Widerstände von 50-80 mm ergeben haben, während ölgetränktes 1-2 mm-Korn einen maximalen Widerstand von 100 mm aufwies.

Die bei der Ruhrbenzin in letzter Zeit gemessenen Widerstände bei 1-2 mm Korngröße liegen zwischen 120 und 200 mm. Alberts macht darauf aufmerksam, daß er die gesamte Anlage eine gewisse Zeit mit 1-2 mm-Kontakt und späterhin ebenfalls längere Zeit mit 2-3 mm-Kontakt betreiben will und daß daher auch den anderen Lizenznehmern diese Kornfraktionen zugesandt