

5. Referat: Dr. Ohme, Hoeschbenzin G.m.b.H.

## Fortschritte der Mitteldrucksynthese.

Für die Planung der Mitteldrucksynthese-Anlagen wurde im gro-  
Benganzien die gleiche Betriebsweise zugrunde gelegt, wie sie  
sich im Laufe der Jahre für die Normaldruck-Anlagen herausge-  
bildet hatte. Dies gilt erstens für die technische Durchführung  
des gesamten Verfahrens und zweitens auch für die Durchführung  
der Synthese an sich vom wissenschaftlichen Standpunkt der Kennt-  
nisse über die Vorgänge bei der Kohlenwasserstoffbildung. So kam  
es, dass wir als Mitteldruckwerk im März 1939 aufgrund der zu  
diesem Zeitpunkt vorliegenden Erfahrungen der Normaldruckwerke  
in Betrieb gingen. Es wurde als selbstverständlich betrachtet,  
dass sämtliche Bedingungen, die in bezug auf die Gaszusammen-  
setzung für die Normaldruckwerke galten, ebenso wichtig für  
das Mitteldruckverfahren seien. Es wurde deshalb in den ersten  
Monaten unsere Anlage mit einem Synthesegas betrieben, das sich  
im wesentlichen durch nichts von dem im allgemeinen üblichen  
Synthesegas der Normaldruckwerke unterschied. Unser Gas hatte  
etwa 81 % Idealbestandteile und ein  $\text{CO} : \text{H}_2$  - Verhältnis von  
1 : 2. Gleich in den ersten Wochen stellte es sich heraus, dass  
die Einhaltung des  $\text{CO} : \text{H}_2$  - Verhältnisses äusserst genau er-  
folgen musste. Geringe Überschreitungen über das Verhältnis 1 :  
hinaus brachten stets erhöhte Gasbildung mit sich. Es wurde auch  
nach kurzer Zeit erkannt, dass es für die Niedrighaltung der  
Gasbildung von Vorteil war, das Verhältnis unter 1 : 2 einzu-  
stellen, deshalb wurde äusserster Wert darauf gelegt, das  $\text{CO}:\text{H}_2$ -  
Verhältnis stets auf etwa 1 : 1,95 zu halten. Mit diesem mitt-  
leren Verhältnis wurde auch bei uns die Mitteldrucksynthese wäh-  
rend des ersten Jahres gleichmässig gefahren. Wir betrieben da-  
bei die Gesamtanlage in zwei Stufen, wobei im Mittel in der I.  
Stufe 64 % der Öfen und der Rest in der II. Stufe gefahren wur-  
de. Zur Beurteilung der im folgenden geschilderten Massnahmen,  
die eine wesentliche Verbesserung herbeiführten, seien die Er-  
gebnisse, die nach dem ersten Betriebsjahr im Mittel der 4 Mo-

nate April, Mai, Juni, Juli 1940 erzielt wurden, angeführt. Ich nenne hierbei nur Zahlen, die im Betrieb der Gesamtanlage erreicht wurden. Sämtliche Angaben über Ausbeuten, Gasbildung usw. sind nicht im Laboratorium analytisch ermittelt worden, sondern es sind stets die gewogenen Produkte zugrunde gelegt worden. Es sind auch stets die Zahlen für den Vergleich herangezogen worden, die nach unserer Meinung die zuverlässigsten Zahlen darstellen. Es ist dies der Koksverbrauch/kg Produkt, da auf unserem Werk die Gaserzeugung nur auf der Grundlage von Koks erfolgt. In dieser Zahl sind irgendwelche Messfehler auf der Gasseite ausgeschaltet, da nur gewogene Mengen miteinander in Beziehung gesetzt werden. Es seien kurz folgende Zahlen genannt:

Während der 4 Monate mit normaler Synthesefahrweise wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Umsatz	:	90,8 %
Verflüssigung	:	61,6 %
Gasolbildung	:	6,1 %
Gasbildung	:	23,1 %
Verflüssigungsgrad	:	67,9 %
Gasolbildung bez. auf Umsatz	:	6,7 %
Gasbildung bez. auf Umsatz	:	25,4 %
Ausbeute an flüssigen Pro- dukten g/Nm <sup>3</sup> Idealgas	:	126,2
Ausbeute an gewonnenem Treib- gas g/Nm <sup>3</sup> Idealgas	:	12,2
Mittlere Ofenbelastung	:	569 Nm <sup>3</sup> /h
Ofenbelastung an I-Gas	:	460 Nm <sup>3</sup> /h
Mittleres Ofenalter	:	4 015 h
Koksverbrauch/kg Flüssig- Produkt	:	5,47
Koksverbrauch/kg gewonne- nes Gesamt-Produkt	:	4,99

Im Hinblick auf die Qualität der erzeugten Produkte seien folgende Angaben gemacht:

Die Zusammensetzung des flüssigen Primärproduktes war folgende:

Es gingen über:	- 120°	22,9 %
	- 200°	48,3 %
	- 320°	75,2 %
	- 450°	8,9 %

Zu beachten ist hierbei, dass der Hartwachsanteil über 450° nur 8,9 % beträgt. Die Oktanzahl des Benzins bis 120° geschnitten war nur 46. Der Olefingehalt im Gasol war sehr niedrig mit 15 %. Diese angeführten Zahlen sind der Vergleichsmaßstab, auf den alle später erhaltenen Ergebnisse bezogen werden.

Es seien an dieser Stelle auch die Analysen vom Sy-Gas I., Sy-Gas II. und Endgas angeführt, um einen Überblick über die Aufarbeitung und Gasbildung vom gasanalytischen Standpunkt aus zu geben.

	Sy-Gas I.	Sy-Gas II.	Endgas II.
CO <sub>2</sub>	14,4	30,9	47,4
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0	10,8	1,2
CO	27,5	20,0	12,4
H <sub>2</sub>	54,2	31,8	12,3
CH <sub>4</sub>	0,4	8,9	15,2
N <sub>2</sub>	3,5	7,6	11,5

Diese Analysen stellen die gemittelten Werte sämtlicher Gasanalysen während der 4 Monate dar. Die wesentlichsten Merkmale sind folgende:

Idealgehalt im Sy-Gas I.	= 81,7 %
CO:H <sub>2</sub> -Verhältnis im Sy-Gas I.	= 1 : 1,96

Die Aufarbeitung im Endgas geht bis zu 24,7 % CO + H<sub>2</sub> mit einem Verhältnis von etwa 1 : 1. Es ist hieraus ersichtlich, dass der Idealgehalt im Endgas noch ziemlich hoch ist, und dass eine weitere Aufarbeitung noch möglich erscheint. Die Gesamtkontraktion beträgt rd. 70 %, wobei im Endgas ein Methanwert von 15,2 % erreicht wird.

Es hatte sich gezeigt, dass vor allem bei geringen Störungen, die zu einem niedrigeren  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis führten, stets eine geringe Gasbildung auftrat. Aufgrund von vorangegangenen Überlegungen wurde daher, nachdem bereits kurzzeitig wegen Störungen in der Konvertierungsanlage des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis auf 1 : 1,8 im Januar 1940 abgesunken war, vom August 1940 ab bewusst das Verhältnis von 1 : 1,8 eingestellt. Es war uns klar, dass bei diesem Wasserstoffüberschuss vielleicht ein etwas geringerer Umsatz in Kauf genommen werden musste, da ja zum restlosen Umsatz des Kohlenoxyds die restlichen Wasserstoffmengen fehlen. Aber schon diese einzige Massnahme, die Absenkung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses auf 1 : 1,8 brachte eine wesentliche Verbesserung in sämtlichen Zahlen. Die Synthese wurde in diesem Zustand mehr als 2 Monate gleichmässig durchgeführt. Als Grundlage für die Beurteilung der Fahrweise wurden die Durchschnittsergebnisse der Monate August/September 1940 genommen. Die entsprechenden Ergebnisse während dieser zwei Monate sind:

Umsatz	: 91,0 %
Verflüssigung:	64,7 %
Gasolbildung :	6,3 %
Gasbildung :	20,0 %
Verflüssigungsgrad:	71,1 %
Gasolbildung bez. auf Umsatz :	6,9 %
Gasbildung bez.. auf Umsatz :	22,0 %
Ausbeute an flüssi- gen Produkten $\text{g/Nm}^3$ Idealgas :	133,2
Ausbeute an gewonne- nem Treibgas $\text{g/Nm}^3$ Idealgas :	12,6
Mittlere Ofenbe- lastung :	581 $\text{Nm}^3/\text{h}$
Ofenbelastung an I-Gas :	485 $\text{Nm}^3/\text{h}$
Mittl. Ofenalter :	2 306 h
Koksverbrauch/kg Flüssig-Produkt :	5,18
Koksverbrauch/kg Gesamt-Produkt :	4,73

Beim Vergleich mit den weiter vorn genannten Zahlen für die alte Synthesefahrweise fällt auf, dass der Umsatz praktisch der gleiche geblieben ist, dass jedoch die Verflüssigung auf Kosten der Gasbildung angestiegen ist. Der Verflüssigungsgrad ist von 67,9 auf 71,1 heraufgegangen. Auffallend ist, dass wohl die Gasbildung gefallen ist, dass aber die Gasolbildung zumindest gleich, wenn nicht gering gestiegen ist. Bei Betrachtung der Ofenbelastung ergibt sich, dass diese im Mittel an Idealgas um 5,5 % grösser ist. Diese gesteigerte Idealgasbelastung müsste an sich einer Steigerung der Ausbeute entgegenwirken. Allerdings ist das Ofenalter wesentlich herunter gegangen. Ich möchte aber über den Einfluss des Ofenalters erst an späterer Stelle etwas aussagen. Bei Gegenüberstellung dieser beiden Vergleichsperioden könnte sonst der Eindruck entstehen, dass die um 7 g gesteigerte Ausbeute vielleicht nur auf die Absenkung des Ofenalters zurückzuführen ist. Auf der Produktseite konnte folgendes festgestellt werden:

Bei der Siedeanalyse des gesamten flüssigen Primärproduktes gingen über:

- 120°	19,2 %
- 200°	39,8 %
- 320°	68,8 %
450°	13,5 %

Gegenüber der ersten Periode ergibt sich also, dass die Siedelage stark nach der hochsiedenden Seite verschoben ist. Der Hartwachsanteil ist von 8,9 auf 13,5 % angestiegen. Dies liegt in der gleichen Richtung wie die Verschiebung der Gesamtausbeute von den gasförmigen Produkten zu den flüssigen Produkten. Auch in der Qualität konnten Veränderungen festgestellt werden. Der Olefingehalt des Gasols stieg von 15 % auf 22 %, und die Oktanzahl des bis 120° geschnittenen Benzins verbesserte sich, wie aufgrund von eindeutigen Messungen sich ergab, im Mittel von 46 auf 48. Man könnte annehmen, dass die geringe Differenz von zwei Oktanzahlen eine Messdifferenz darstellt. Es muss jedoch dabei betont werden, dass es sich bei den angegebenen Zahlen um Durchschnittszahlen aus grossen Serien von Klopfzahlbestimmungen handelt.

Die mittleren Gasanalysen für diese Periode waren:

	Sy-Gas I.	Sy-Gas II.	Endgas
CO <sub>2</sub>	13,2	32,6	46,6
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0	0,9	1,4
CO	29,5	22,1	16,7
H <sub>2</sub>	53,8	27,0	9,8
CH <sub>4</sub>	0,4	9,5	14,2
N <sub>2</sub>	3,1	7,9	11,3

Es wurde demnach die Synthese mit einem Idealgehalt von 83,3 gefahren. Der erhöhte Idealgehalt gegenüber der ersten Periode ist durch die geringere Konvertierung bedingt, da das Gesamt-CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis im Mittel nur auf 1,82 gehalten wurde. Entsprechend dem hohen Idealgehalt ist die Kontraktion auch auf 71,6 % angestiegen. Der Methangehalt im Endgas beträgt nur 14,2 %, obwohl die Kontraktion grösser ist.

Als Ergebnis der Fahrweise mit einem Verhältnis von rd. 1 : 1,8 muss demnach festgestellt werden, dass die Vergasung, auf den Umsatz bezogen, um reichlich 3 % zurückgegangen ist, und dass damit die Ausbeute um 7 g angestiegen ist. Ferner ist als charakteristisches Ergebnis der Anstieg der hochsiedenden Anteile im Gesamtprimärprodukt zu beobachten.

Bei Betrachtung der Ergebnisse, die durch die Absenkung des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisses erzielt wurden, war es naheliegend, die Verbesserung in der Verflüssigung der Synthese durch weiteres Absenken des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisses auf z.B. 1 : 1,6 weiterzutreiben. Aufgrund einfacher Überlegungen war es aber dabei klar, dass dann natürlich in der II. Stufe der notwendige Wasserstoff für die Umsetzung des vorhandenen Kohlenoxyds weitgehend fehlt, da das Verbrauchsverhältnis für die erzeugten Produkte im Mittel mindestens 1 : 2,15 ist. Dies geht aus einem Vergleich der beiden Endgasanalysen hervor. Bei der ersten Periode ist CO + H<sub>2</sub> im Endgas noch im Verhältnis von 1 : 1 enthalten, bei der zweiten Periode ist dies Verhältnis nur noch 1 : 0,59. Bei noch weiterer Verringerung des Wasserstoffgehaltes müsste das CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis im Endgas noch unter diesen Wert absinken. Dann würde allerdings der notwendige Umsatz bei dem geringen Wasserstoffgehalt

nicht mehr erreicht werden können. Es war also eine zwingende Notwendigkeit, bei weiterer Herabsetzung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses in der I. Stufe den fehlenden Wasserstoff in der II. Stufe wieder zuzusetzen. Der Idealfall wäre der gewesen, wenn die Möglichkeit bestanden hätte, reinen Wasserstoff für diese Zwecke einzusetzen, da dieser jedoch in der erforderlichen Menge nicht zur Verfügung steht, blieb nur das wasserstoffreiche Konvertgas als Zusatzgas übrig. Dieses hat allerdings den Nachteil, dass wieder gewisse Mengen Kohlenoxyd und auch Inertbestandteile dem Sy-Gas II. zugegeben werden, die eine unerwünschte Belastung der nachgeschalteten Stufen mit sich bringen. Eine wesentliche Verbesserung des Zusatzgases für die II. Stufe würde durch Waschung des Konvertgases in einer Kohlensäuredruckwäsche erzielt, wobei der hohe Kohlensäuregehalt des Konvertgases auf rd. 3 % ermäßigt wird. Durch diese Waschung geht der Wasserstoffgehalt im Konvertgas von etwa 59 auf 71 % herauf. Dieses Gas ist dann als Zusatzgas in der II. Stufe schon etwas geeigneter.

Bei Betrachtung der Endgasanalyse nach der II. Stufe, sowohl während der ersten als auch bei der zweiten Periode, sieht man, dass der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehalt in beiden Fällen etwa 24 - 26 % ausmacht. Eine noch weitere Aufarbeitung wäre erwünscht, konnte jedoch in den bisherigen zwei Stufen nicht erreicht werden. Es wurde deshalb aufgrund von Vorversuchen in unserer Anlage eine III. Stufe eingerichtet. Diese III. Stufe wurde dann mit dem inertreichen Endgas der II. Stufe betrieben, das durch Wasserstoffzusatz wieder für die Kohlenwasserstoffumsetzung geeignet gemacht wird. Das inertreiche Sy-Gas III. bringt den Vorteil mit sich, dass die Synthese bei wesentlich höherer Temperatur betrieben werden kann als in der I. und II. Stufe. Es ist sogar notwendig, die Temperatur wesentlich höher zu halten. Gleichzeitig mit der hohen Temperatur ist aber die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Öfen sehr stark zu belasten. Durch diese Möglichkeit ist es nicht notwendig, eine grössere Anzahl von Öfen in der III. Stufe zu betreiben, sondern es genügt ein verhältnismäßig kleiner Anteil der Gesamtöfen, der der I. bzw. II. Stufe entzogen werden muss, um in der III. Stufe gefahren werden zu können. Es sind dies etwa 10 - 12 % der Öfen.



Der Grundgedanke für die gesamte Umstellung der Anlage war nun kurz zusammengefasst folgender:

Die Herabsetzung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses im Eintrittsgas bringt eine Verbesserung der Verflüssigung mit sich. Eine weitere einfache Herabsetzung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses würde zu einem abfallenden Gesamtumsatz geführt haben. Aus diesem Grunde ist Wasserstoffzusatz in den nachgeschalteten Stufen notwendig. Für diesen Zweck stand nur Konvertgas zur Verfügung. Damit keine allzu grosse zusätzliche Belastung durch das Zusatzgas in den nachfolgenden Stufen auftritt, wurde das Konvertgas unter Druck gewaschen und dann erst der II. Stufe zugesetzt. Ferner wurde eine III. Stufe den beiden vorhandenen Stufen nachgeschaltet, damit der Umsatz möglichst weit gesteigert werden kann. Da dies in zwei Stufen über ein gewisses Mass hinaus nicht möglich war, blieb nur die Möglichkeit einer III. Stufe. Diese kann jedoch verhältnismässig klein gehalten werden, da die Ofenbelastungen der III. Stufe sehr gross sein können, weil infolge des inertreichen Sy-Gases III. die Temperaturen ohne Gefahr wesentlich höher gefahren werden können.

Zur Beurteilung der Fahrweise mit diesen Umstellungen sei die Periode von März-Juli 1941 herangezogen. Es ergaben sich für diese 5 Monate im Durchschnitt folgende Zahlen. Zum Vergleich seien die Zahlen der ersten und zweiten Periode nochmals aufgeführt:

	I.	II.	III.
Umsatz	: 90,8 %	91,0 %	95,0 %
Verflüssigung	: 61,6 %	64,7 %	70,2 %
Gasolbildung	: 6,1 %	6,3 %	6,7 %
Gashildung	: 23,1 %	20,0 %	18,1 %
Verflüssigungsgrad	: 67,9 %	71,1 %	73,9 %
Gasolbildung bez. auf Umsatz	: 6,7 %	6,9 %	7,1 %
Gasbildung bez. auf Umsatz	: 25,4 %	22,0 %	19,1 %
Ausbeute an flüssigen Produkten $\text{g/Nm}^3$ Idealgas	: 126,2	133,2	144,4
Ausbeute an gewonnenem Treibgas $\text{g/Nm}^3$ Idealgas	: 12,2	12,6	12,2
Mittlere Ofenbelastung	: 569 $\text{Nm}^3/\text{h}$	581 $\text{Nm}^3/\text{h}$	607 $\text{Nm}^3/\text{h}$
Ofenbelastung an I-Gas	: 460 $\text{Nm}^3/\text{h}$	485 $\text{Nm}^3/\text{h}$	528 $\text{Nm}^3/\text{h}$



Mittleres Ofenalter	: 4 015 h	2 306 h	2 745 h
Koksverbrauch/kg Flüssig- Produkt	: 5,47	5,18	4,72
Koksverbrauch/kg gewonnenes Gesamt-Produkt	: 4,99	4,73	4,35

Es ergibt sich aus diesen Zahlen folgendes Bild:

Die Ausbeute an flüssigen Produkten ist aufgrund der eingeführten Änderungen von 126,2 über 133,2 auf 144,4 angestiegen. Das ist eine Steigerung um rd. 15 %. Der Koksverbrauch ist von 4,99 über 4,73 auf 4,35 kg heruntergegangen. Das ist ebenfalls eine Verbesserung um 15 %. Dieser Steigerung in der Ausbeute geht gleichzeitig eine Steigerung in der Belastung der einzelnen Öfen parallel. Die Idealgasbelastung der Öfen ist von 460 Nm<sup>3</sup>/h über 485 auf 528 Nm<sup>3</sup>/h angestiegen. Diese Belastungssteigerung beträgt ebenfalls 15 %. Die Ausbeutensteigerung um 15 % ist also noch weit stärker zu bewerten, als wenn sie bei gleicher Ofenbelastung erzielt worden wäre. Allerdings ist das Ofenalter, wie weiter vorn erwähnt, von der 1. bis zur 2. Vergleichsperiode stark heruntergegangen, wohingegen von der 2. zur 3. Periode wieder ein Anstieg zu verzeichnen ist. Da aber zwischen der 2. und 3. Periode nochmals eine wesentliche Verbesserung in bezug auf Ausbeute und Belastungsmöglichkeit erreicht worden ist, werden auch für die Verbesserungen von der 1. zur 2. Periode die angegebenen Massnahmen massgeblich gewesen sein. Besonders auffallend ist der enorme Rückgang der Gasbildung bezogen auf den Umsatz. Dieser ging zurück von 25,4 über 22,0 auf 19,1 %. Auch in der Gasolbildung bei Betrachtung in Zusammenhang mit dem Umsatz ergibt sich eine gewisse Steigerung. Allerdings ist sie nur sehr geringfügig, so dass die Ausbeute an Treibgas in etwa konstant geblieben ist. In kurzen Worten nochmals zusammengefasst ist es so, dass es die angewandten Massnahmen auf unserem Werk gestattet haben, den Umsatz um mehr als 4 % zu steigern bei gleichzeitiger Heraufsetzung des Verflüssigungsgrades um 6 %. Dieser quantitativen Verbesserung steht auch noch eine qualitative Verbesserung der erzeugten Produkte gegenüber. Bei der Siedeanalyse des gesamten flüssigen Primärproduktes gingen über:

- 120°	21,7 %
- 200°	42,8 %
- 320°	68,6 %
> 450°	14,6 %

Es zeigt sich, dass gegenüber den Ergebnissen der zweiten Periode keine allzu wesentlichen Unterschiede mehr aufgetreten sind, dass aber die Differenzen gegenüber der ersten Periode im großen ganzen bestehen geblieben sind, d.h. also, dass die Einführung einer III. Stufe, der Kohlensäuredruckwäsche und Absenkung des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisses in der I. Stufe auf 1,6 und Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe kein anderes Ergebnis in der Siedelage des Gesamt-Produktes ergibt. Der Hartwachsanteil von 14,6 % vom Gesamtprodukt muss als ein sehr wesentlicher Vorteil der gesamten Massnahmen betrachtet werden. Bei der Betriebsweise, wie sie auf unserem Werk durchgeführt wurde, ergab sich jedoch für die Qualität des Benzins eine weitere Verbesserung. Die Oktanzahl stieg auf 54 im bis 120° geschnittenen Primärbenzin. Der Olefingehalt des Treibgases stieg auf 25 %. Die Verbesserung in der Oktanzahl beträgt gegenüber der früheren Fahrweise 8 Einheiten. Es muss hierzu betont werden, dass diese Steigerung der Olefingehalte im Benzin als auch im Treibgas jedoch nur erreicht wird, bei Einhaltung ganz bestimmter CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisse in sämtlichen drei Stufen. Aus diesem Grunde seien noch die mittleren Analysen w.d. 5 Mon. angef.:

	Sy I.	E. I.	SyII.	E.II.	SyIII.	E.III	Zus. Gas	Hyp. Sy I.
CO <sub>2</sub>	8,6	20,2	16,3	30,8	27,3	37,9	5,0	7,9
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-	1,1	0,9	1,6	1,3	2,0	-	-
O <sub>n</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	33,0	29,7	27,1	20,7	20,5	14,5	18,8	30,8
H <sub>2</sub>	53,5	30,6	40,5	15,7	22,8	6,5	70,6	56,3
CH <sub>4</sub>	0,4	7,4	5,7	13,6	12,3	17,4	0,4	0,4
N <sub>2</sub>	4,5	11,0	9,5	17,6	15,8	21,7	5,2	4,6
	Sa.:100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
N <sub>2</sub> -fein	4,58	10,95	9,50	16,54	14,90	21,75	5,20	4,68
C <sup>2</sup> -Zahl	-	1,41	1,38	1,50	1,48	1,56	-	-
Idealgehalt	86,5	-	67,6	-	43,3	-	89,4	87,1
Verh.CO:H <sub>2</sub>	1,62	1,04	1,49	0,46	1,11	0,45	3,76	1,83

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden demnach erzielt mit einem  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis von 1:1,61 in der I. Stufe, von 1:1,49 in der II. Stufe und von 1:1,11 in der III. Stufe. Wir haben kurzzeitig auch etwas höhere  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisse, vor allen Dingen in der II. und III. Stufe, gefahren. Es ergab sich dabei stets ein starker Einfluss des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses in der III. Stufe auf die Olefingehalte im Treibgas und im Benzin. Je höher das  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis in der III. Stufe war, desto niedriger waren die Olefinwerte. Diese starke Hydrierung der Produkte ist erklärlich da ja auf unserem Werk zwischen den einzelnen Stufen sich keine AK.-Anlage befindet, und daher das gesamte Ak.-Benzin und Gasol durch die III. Stufe hindurchgehen muss.

Wurde z.B. das  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis in der III. Stufe auf 1:1,40 erhöht, so fiel der Olefingehalt im Treibgas von 25 % auf 12 %, und die Oktanzahl des Primärbenzins sank um 3 Einheiten.

Vom Standpunkt der Erzeugung qualitativ möglichst guter Produkte ist es daher empfehlenswert, das  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis in sämtlichen Stufen in der etwa angegebenen Grössenordnung zu halten. Es ergibt sich damit ein Gesamt- $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis für die Gesamtanlage von 1:1,83. Dieser Wert erscheint zunächst zu niedrig, da für die Umsetzung des gesamten Kohlenoxyds mindestens das Verhältnis 1:2,15 erforderlich ist. Es ergibt sich jedoch, dass, wie aus den vorgenannten Zahlen hervorgeht, trotz des Mangels an Wasserstoff eine  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsetzung von 95 % erreicht wird. Es wäre wahrscheinlich möglich, beim erhöhten Wasserstoffzusatz in der II. oder III. Stufe den Umsatz noch etwas zu steigern. Nach unseren Erfahrungen jedoch steigt dann die Vergasung stärker an, so dass im Endeffekt eine geringere Produktausbeute erzielt wird.

Wir sind leider nicht in der Lage, zahlenmässig festbegründete Ergebnisse über den Einfluss der einzelnen Massnahmen zu geben. Wir können jedoch sagen, dass wir diesen günstigen Erfolg nur erzielt haben bei gleichzeitiger Anwendung der angeführten Massnahmen, dazu gehört also: Fahrweise mit einer III. Stufe, Herabsetzung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses in der I. Stufe und Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe in Form von Konvertgas, aus dem mit Hilfe einer Kohlensäuredruckwäsche die Kohlensäure herausgewaschen worden ist. Die Anwendung einer III.

Stufe bringt eine ganz wesentliche Steigerung des Gesamtumsatzes mit sich. Die Herabsetzung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses in der I. Stufe hat eine verringerte Vergasung zur Folge, die auch in der II. und III. Stufe zu beobachten ist. Die notwendige Höhe des Umsatzes in der II. und III. Stufe wird erreicht durch die erneute Wasserstoffzufuhr in diesen Stufen. Ob es notwendig ist, in jedem Falle dieses Konvertgas durch Druckwäsche von der Kohlensäure zu befreien, können wir nicht entscheiden. Wir können nur soviel sagen, dass es bei den auf unserem Werk vorliegenden Verhältnissen unbedingt notwendig ist. Wir sind gezwungen, aufgrund der Leistung unseres Konvertgaskompressors und aufgrund des Zustandes unserer Konvertierungsanlage die Konvertgasmenge möglichst hoch zu halten, d.h. auf einen hohen  $\text{CO}$ -Gehalt im Konvertgas zu konvertieren. Auf diese Weise ist das  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis im Konvertgas nicht besonders günstig. Es liegt bei uns im Mittel der Berichtsperiode bei 1:3,76. Wenn wir bei einem derartig niedrigen  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis im Konvertgas den nötigen Wasserstoffüberschuss in die II. und III. Stufe bringen wollen, so müssen wir absolut verhältnismässig grosse Zusatzmengen in diese Stufen einführen. Die dadurch sehr grosse mengenmässige Belastung der II. und III. Stufe wird durch die Druckwäsche infolge Herausnahme der Kohlensäure wieder stark vermindert. Andere Werke, die in ihrem Konvertgas ein wesentlich günstigeres  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis haben von z.B. 1:6, würden mit einer wesentlich geringeren Zusatzmenge dieselbe Aufbesserung des  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnisses in der II. und III. Stufe bekommen. In diesem Fall könnte evtl. die Druckwäsche entbehrlich sein.

Über die spezielle Auswirkung der Druckwäsche auf die Ausbeute, wenn keine weiteren Massnahmen gleichzeitig ergriffen werden, können wir keine zahlenmässig ganz sicher belegten Angaben machen. Wir können nur soviel sagen, dass nach unserer Ansicht bei vollkommen gleichmässigem Zustand der Synthese die Aufarbeitung des Gases immer bis zu etwa den gleichen  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehalten im Endgas geht. Wird daher das Synthesegas durch eine Druckwäsche von einem Teil Kohlensäure befreit, so steigt der Idealgehalt des Eintrittsgases bei uns z. B. stets um 5 - 6 %. Wenn die Aufarbeitung bei verschiedenen Eintrittsgasen gleich weit führt, so ist die Ausbeute bei Verwendung eines idealreicheren Synthesegases natürlich grösser. Anders ausgedrückt wird der Vorteil einer

Druckwäsche auch klar. Hat z.B. eine Syntheseanlage pro Stunde 13 000 Nm<sup>3</sup> Restgas mit 25 % CO + H<sub>2</sub>, so sind dies absolut 3250 Nm<sup>3</sup> Idealgas, die nicht umgesetzt worden sind. Wenn durch Druckwäsche 3 000 Nm<sup>3</sup> Kohlensäure ausgewaschen werden, so ist die Restgasmenge auch um 3 000 Nm<sup>3</sup> kleiner und die nicht umgesetzte Idealgasmenge ist bei wiederum 25 % im Restgas nur 2 500 Nm<sup>3</sup>. Es werden in diesem Falle demnach pro Stunde 750 Nm<sup>3</sup> Idealgas mehr umgesetzt. Dieser Mehrumsatz an Idealgas ist schon grösser als die auftretenden Idealverluste in der Wäsche. Ein anderer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass es die Anwendung einer Druckwäsche gestattet, die Spülzeiten in der Generatorenanlage zu verkürzen, da dann nicht mehr grösster Wert darauf gelegt zu werden braucht, ein idealreiches Wassergas zu erzeugen, weil durch die Herausnahme der Kohlensäure der Idealgehalt ja wieder beträchtlich ansteigt. Durch die Verkürzung der Spülzeiten ist es möglich, den Koksverbrauch für die Gaserzeugung stark herabzudrücken. Diese Vorteile sind so gross, dass die immerhin beträchtlichen Betriebskosten einer Kohlensäurewäsche mehr als gedeckt werden.

Die Beantwortung der Frage, ob eine weitere Absenkung des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisses im Sy-Gas I und vergrössertem Wasserstoffzusatz in der II. und III. Stufe zu noch besseren Ergebnissen führt, möchten wir dahingehend beantworten, dass denn die Erzielung des notwendigen Umsatzes in der I. Stufe stark erschwert wird, dass jedoch eine geringere Vergasung in dieser Stufe auftritt. In diesem Falle muss aber in der II. und III. Stufe der in der I. Stufe abgezogene Wasserstoff zugesetzt werden, so dass in diesen Stufen die CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisse soweit heraufgehen, dass die Vergasung in diesen Stufen stärker ansteigt als die Verringerung der Vergasung in der I. Stufe ausmacht. Wir haben es versucht, das CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis in der I. Stufe noch etwas abzusenken, sind aber bis jetzt noch nicht dazu gekommen, einwandfrei eine Verbesserung in den Ausbeutezahlen feststellen zu können. Vielmehr glauben wir, dass der augenblicklich erreichte Zustand mit den im Augenblick bekannten Mitteln nahe an der optimalen Grenze der Ausbeute liegt. Diese Ausbeute beträgt an flüssigen Produkten/Nm<sup>3</sup> Idealgas 145 g, an gesamten gewonnenen Produkten rd. 157 g. Bei Hinzurechnung der Gasolverluste in der

A-Kohle sind das rd. 160 g. Wir legen jedoch bei der Beurteilung der Anlage weit grösseren Wert als auf diese Ausbeute/Nm<sup>3</sup> Idealgas auf die Erzeugung an Produkten im Zusammenhang mit dem Koksverbrauch. Wie schon weiter vorn gesagt, scheidet bei diesen Bezugsgrössen jede irgendwelche Fehlmessung, wie es vor allen Dingen bei der Gasmessung sehr leicht vorkommen kann, aus, denn beim Inbeziehungsetzen von Koks und Produkt werden stets 2 Zahlen verglichen, die auf geeichten Waagen ermittelt worden sind. Durch die eben besprochenen Massnahmen, die einen sehr beachtlichen Fortschritt brachten, haben wir jetzt nach unserem Urteil sehr günstige Zahlen erreicht, denn wir benötigen jetzt im Durchschnitt des letzten halben Jahres nur 4,35 kg Koks/kg verkaufte Produkt, oder umgekehrt gerechnet, aus einem kg Koks erzeugen wir 230 g abgesetzte Produkte.

Martin stellt als Hauptmerkmal der in den beiden Referaten bekanntgegebenen Betriebsergebnissen die Ausbeutesteigerung sowie eine Erhöhung der Olefinbildung heraus. Weiterhin ist bemerkenswert, dass das Fahren in 3 Stufen bei besonderer Einstellung des CO/H<sub>2</sub> Verhältnisses im Ganzen genommen die gleiche spezifische Ausbeute wie der Kreislaufbetrieb bringt. Der hier beschrittene Weg wurde in den Versuchsabteilungen der Ruhrchemie seit längerer Zeit untersucht.

Während es bei der Normaldruck-Synthese nicht gelang ohne grössere Nachteile wie verkürzte Lebensdauer u.ä. ein dem Wassergas angenähertes CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis im Sy-Gas zur Anwendung zu bringen und auch die Rückführung von Endgas keine wesentliche Vorteile ergab, zeigten diese beiden Massnahmen bei der Mitteldrucksynthese besondere Erfolge. Die Ruhrbenzin A.G. wird daher in ihrer Mitteldruckanlage zum Wassergaskreislauf übergehen und so ein Benzin erhalten, das bis zu 70 % Olefine aufweist. Im Dieselöl werden 40 - 45 % Olefine erreicht.

Weitenhiller weist darauf hin, dass bei einem Kreislaufbetrieb mit normalem Synthesegas eine rund 30 % höhere Belastung der Anlage bei gleich guter Kohlenoxydaufarbeitung erreicht werden kann, so dass die Kapazität der Anlage bei gleichem K-



balteinsatz sich um 30 % erhöht. Gleichzeitig ist eine Ausbeutesteigerung aufgrund einer besseren Verflüssigung auf rund  $10 \text{ g/m}^3$  Idealgas zu erwarten.

Ritter weist auf den hohen Koksverbrauch je kg Produkt bei seinem Werk hin, und fragt an, wie diese Zahlen bei den anderen Anlagen liegen. Ohme erklärt hierzu, dass zwischen Koksverbrauch und Gasmengenmessung eine gute Übereinstimmung bei Hoesch-Benzin besteht, und dass die errechneten Ausbeuten von den gemessenen um etwa  $0,6 \text{ g/m}^3$  abweichen. Hierbei ist der Gasverlust der Druckwasserwäsche, auf den Löpman hinwies, einberechnet.

Kölbel erklärt seine Arbeitshypothese nach der verständlich wird, warum unter Druck ein kohlenoxydreiches Gas an Kobaltkontakt besser umgesetzt werden kann als bei Normaldruck. Sind die zur Zeit laufenden Versuche beendet, so soll hierüber näher berichtet werden.

Martin weist auf den günstigen Einfluss einer Paraffinbeladung der Kontakte hin, die offensichtlich den CO-Zerfall und damit eine Kohlenstoffabscheidung verhindert. Weitenhiller bestätigt ebenfalls, dass beim Anfahren mit Synthesegas I ein Kohlenoxydzerfall zu beobachten ist, während beim Anfahren mit Restgas diese unerwünschte Nebenreaktion vermieden werden kann. Wird ein so angefahrener Ofen auf die erste Stufe geschaltet, so ist durch die Paraffinbeladung des Kontaktes eine Kohlenoxydaufspaltung nicht mehr zu erwarten.

Grimme glaubt, dass auch bei der Normaldrucksynthese durch Aufbesserung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses nach der ersten Stufe eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen ist. Nur bei den Chemischen Werken Ess. Steinkohle wird eine solche Wasserstoffzugabe durchgeführt, da hier aufgrund der Gaserzeugung das Synthesegas ein schwankendes  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis aufweist. In wieweit aber die spez. Ausbeute hierdurch beeinträchtigt wird, kann nicht gesagt werden. Sauter gibt bekannt, dass in Schwarzhaid ebenfalls Versuche zur Verarbeitung kohlenoxydreichen Gases unter Normaldruck durchgeführt werden. Es gelang durch be-



sondere Versuchsführung über längere Zeit ein Gas mit dem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis 1 : 1 zu verarbeiten. Diese Versuche werden fortgesetzt. Bei Versuchen unter Druck konnten die in den Referaten geschilderten Vorteile ebenfalls festgestellt werden.

Martin macht darauf aufmerksam, dass bei diesen Versuchen besonders zu berücksichtigen ist, ob das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis bei der Vergasung unter wirtschaftlich tragbaren Bedingungen erreicht werden kann. Die untere Grenze des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses dürfte unter diesem Gesichtspunkt bei Herstellung eines Synthesegases auf Steinkohlenbasis bei dem Verhältnis des Wassergases liegen, während bei der Braunkohlenvergasung die Erreichung eines  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses von 1 : 1,2 schon schwierig ist.

Weingärtner fragt an, ob wie zu erwarten die Synthesetemperatur bei Anwendung eines niedrigen  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses höher gesetzt werden muss. Ohme gibt diese Erhöhung mit rund  $2^\circ$  an.