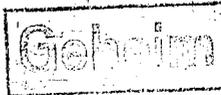


BAG No. 1

30/4.13

V. GASIFICATION

5. Misc. Reports



Gruppenweise Zusammenfassung
hintereinander arbeitender Aggregate
zu unabhängigen Produktionssträngen.

Beim Bau unserer Werke - ich spreche da von den Hochdruck-Hydrierwerken - sind die Betriebssicherheit und die hohe Produktion bei sparsamstem Materialverbrauch die Leitschnur gewesen. Da die Verbrüche an Wasserstoff, Heizgas und Wasser sowie die Durchsätze an Olen sehr groß sind, sind Speichermöglichkeiten bei den größeren Werken für längere Zeiträume nicht möglich und die eingangs erwähnte Forderung nach möglicher Sicherung hat es nötig gemacht, daß die Betriebe besonders hinsichtlich der Energie-, Dampf- und Wasserversorgung durch Ringleitungen und mehrfache Einspeisung gesichert worden sind. Daher sind in einem Hydrierwerk die Straßen - damit meine ich das Gelände von Gebäudeflucht bis zur gegenüber liegenden Gebäudeflucht - von Starkstrom- und Schwachstromkabeln, Gebrauchs- und Trinkwassernetzen, Abwasserkanälen, verölten Schmutzwasser- und Fäkalwasserleitungen sowie von Rohrbrücken sehr weitgehend ausgefüllt. Infolge ihrer großen Ausdehnung bieten diese Teile eine so große Angriffsfläche und erleiden so starke Beschädigungen.

Die Auswirkungen der Fliegerangriffe haben dann auch gezeigt, daß der Termin der Wiederinbetriebnahme vor allem durch die umfangreichen Reparaturarbeiten der Kabel-, Wasser- und Abwassernetze bestimmt wird, während die maschinellen Teile wenigstens zu einem bestimmten Prozentsatz allgemein schneller betriebsbereit sind. Die Reparaturen gestalten sich weiterhin so zeitraubend, da zunächst umfangreiche Erdarbeiten geleistet werden müssen und bei den Kabeln gleich Stränge von 10 und mehr durchschlagen sind und bei den Rohrleitungen und Kanälen die großen Dimensionen so viel Zeit erfordern. Sobald die Leitungs- und Kabelnetze wiederhergestellt sind, wäre in den meisten Fällen kurzfristig eine relativ hohe Produktion, sagen wir 50 % möglich, die dann vielfach noch nicht erreicht wird,

weil nun die Betriebe zu dem gleichhohen Prozentsatz noch nicht fertig sind. Für die reine Hydrieranlage kommt erschwerend hinzu, daß alle Betriebsteile zu einem gleichen Prozentsatz fertig sein müssen, weil die ganze Anlage einen zusammenhängenden Betriebsgang darstellt. Daraus ist die Folgerung zu ziehen, daß versucht werden muß, den zusammenhängenden Gesamtbetrieb in mehrere selbständige Einzelbetriebe aufzuteilen.

Dabei ist zu unterscheiden

1. zwischen den Betrieben, die keinen Wasserstoff benötigen und
2. den Betrieben, die Wasserstoff gebrauchen.

Für die erste Gruppe der Betriebe haben wir in Pölitze diesen Weg bereits besprochen, und zwar für die

DHD-Anlage,
Krackanlage,
Destillation und
AT-Anlage.

Zu dem Zweck werden unabhängige kleine Versorgungsleitungen (200er bis 300er Rohrleitungen) vom Wasserwerk direkt in diese Betriebe geführt. Die kleinen Leitungen, die nur eine Erdüberdeckung von etwa 20 cm erhalten, bieten den Vorteil, daß sie bei Beschädigung in wenigen Tagen wieder repariert sind. In analoger Weise wird bezüglich der Kabel vorgegangen, und hier bringt die Verlegung von 6 kV-Freileitungen zu den einzelnen Unterstationen eine weitere Zeiteinsparung gegenüber der Verlegung von Kabeln. Das benötigte Heizgas soll durch provisorische Erstellung einiger Generatoren neben den Vorheizern gleichfalls an Ort und Stelle erzeugt werden, um das weitverzweigte Heizgasnetz zu vermeiden. Für die Betriebe, wie die DHD-Anlage und die Krackanlage, die selbst Überschußgas erzeugen, wird die Möglichkeit geschaffen, dieses Gas nach Verdünnung in den eigenen Vorheizern zu verbrennen.

Zu 2.

Aber auch in den Betrieben, die Wasserstoff benötigen, läßt sich in den größeren Werken eine Aufteilung durchführen, die mit Rücksicht auf die bisherigen Erfahrungen sehr notwendig erscheint. In unserem Werk z.B. sind in allen Betrieben mit mehreren Einheiten,

ob das die Konzentrierung ist oder die Kompression, die CO₂-Wäsche oder die CO-Reinigung, beim ursprünglichen Bau Gruppen geschaffen worden zu 2 oder 4 oder 6 Einheiten, die für Reparaturzwecke für sich herausgenommen werden können. Was also zu geschehen hat, ist die getrennte Verlegung von Wasserzuleitungen, Dampf- und Stromzuführungen. Außerdem müssen die in Gruppen aufgestellten Apparate, z.B. die Schalter- und Ringkabelfelder dezentralisiert werden in der Weise, daß an jeder Maschine der zugehörige Schalter unmittelbar steht. Dadurch ist es möglich, ein Werk wie Pölitz praktisch in 3 bis 4 Einzelwerke aufzuteilen. Wenn diese Arbeiten bisher noch nicht in Angriff genommen sind, so liegt das daran, daß der nächste Fliegerangriff erfolgte, sobald die notwendigsten Reparaturen für das 1. Wiederanfahren fertiggestellt waren. Außerdem wäre für diese Arbeiten Bauvolumen und Eisen, in besonderheit Rohrleitungen und Armaturen, zusätzlich zu dem Wiederaufbausektor zur Verfügung zu stellen. Wir schätzen, daß der Umfang dieser Arbeiten 1-2 % des Anlagekapitals



Stabilisierung der Abstreiferprodukte unter Druck
unter Fortfall der Zwischenentspannung
und Reichgaskompression.

Nach dem letzten Angriff war der technische Zustand unserer Fabrikationsbetriebe folgender:

Die Wasserstofferzeugung einschl. Wäsche und Kompressoren hatte schwere Schäden erlitten, jedoch war eine teilweise Inbetriebnahme dieser Anlagen in absehbarer Zeit möglich. Auch die Hochdruckbetriebe waren beschädigt, wobei die Schäden aber wenigstens bei einigen Kammern kurzfristig behoben werden konnten. Dagegen war die Nachverarbeitung des Hochdruckbetriebes in außerordentlichem Maße zerstört. Die Destillation und die zugehörigen Zwischentanklager, sowie Benzinswache, Stabilisation und Reichgasgewinnung befanden sich in einem solchen Zustand, daß mit einer kurzfristigen Reparaturzeit nicht zu rechnen war. Im gesamten Zwischentanklager für Gasphase- und Abstreiferprodukte waren von 39 Tanks nur noch 3 vollkommen in Ordnung und einer teilweise brauchbar. Von den vorhandenen 8 Destillationen waren 2 nach einer Reparaturzeit von 1 Monat wieder betriebsbereit herzustellen, während 4 6 Monate und die beiden restlichen ein 3/4 Jahr durch Reparatur ausfielen. Das Reichgassystem war für 2 Monate außer Betrieb und die Flüssiggasverarbeitung wäre frühestens nach 2 Monaten zu etwa 30 % und nach 5 Monaten zu 60 % möglich gewesen, wenn die Wiederherstellung der Hygaskompressoren zum gleichen Zeitpunkt erfolgen könnte.

Aus dieser Darstellung, vor allem der in der Nachverarbeitung der Hydrierung katastrophalen Lage, ergab sich, daß mit einer Wiederinbetriebnahme unserer Fabrikationsbetriebe mit einer einigermaßen tragbaren Produktionskapazität nach der bisher üblichen Arbeitsweise erst in einigen Monaten zu rechnen war. Wir haben dann einen Ausweg gesucht und durch Improvisationen einen Weg gefunden, der die Wiederinbetriebnahme nach einem Zeitraum von etwa 3 Wochen als möglich erscheinen ließ. Wir entschlossen uns zu einer völlig neuen Arbeits-

weise, indem wir für die Gasphase und die DHD-Anlage teilweise aus anderen weniger betroffenen Betrieben Drucktanks und Dampfdestillationen heranzogen, z.B. die Behälter aus dem Treibgaslager und die Druckstabilisationen aus der T 52-Anlage.

Vor der Darstellung der neuen Arbeitsweise sei kurz auf die alte Arbeitsweise an Hand der Schemazeichnung eingegangen.

Es wurden bisher die Abstreifer der Vorhydrierungs- und Benzinierungskammern über die sogenannten Ameiseneier in die Entwässerungstanks entspannt und das Benzin in der Destillationsanlage herausgeschnitten. Während dieses Benzin nach der Natronlauge- und Wasser-Wäsche zusammen mit den C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen aus der Reichgasverlegung stabilisiert wurde und die dabei anfallenden Propan- und Butan-Kohlenwasserstoffe zum Treibgas gingen, wurden die Reichgase der Sumpf- und Gasphase gemeinsam in einem besonderen Arbeitsgang erfaßt und wie aus dem folgenden Schema ersichtlich, verarbeitet.

Das Reichsgas wird auf 5 atü und nach einer Alkaidwäsche bei diesem Druck in der 2. Stufe auf 25 atü komprimiert und das dabei anfallende Kondensat zusammen mit dem Kondensat der 1. Stufe in eine Druckdestillation bei 25 Atm. gebracht. Nach dem Austreiben des Methans und Athans wird das Sumpfprodukt mit Natronlauge und Wasser gewaschen und in einer 2. Kolonne bei 18 Atm. in Treibgas ($C_3 + C_4$) und C_5 - und höhere Kohlenwasserstoffe getrennt.

Bei der neuen Arbeitsweise werden die Abstreifer nicht mehr auf Atmosphären-Druck entspannt, sondern direkt von den 25 atü-Entspannungsflaschen unter Ausnutzung des Drucks in Druckbehälter mit einem Fassungsvermögen von 150 cbm, die bisher als Treibgasbehälter verwendet wurden, gebracht. In diesen Treibgastanks wird die Trennung von Wasser und Produkt vorgenommen, das Ammoniumsulfid-Ammoniakwasser mit Behälterdruck (14-18) atü entfernt und das wasserfreie Produkt mit eigenem Druck in Druckkolonnen (Butantrennanlage der T 52-Fabrikation) stabilisiert und ohne Zwischenbehälter in die dampfbeheizte Destillation der DHD II-Anlage gedrückt. Von dort wird das Benzin ohne Zwischenbehälter über die Natronlaugewäsche, Wasserwäsche und Nachstabilisation als Fertigprodukt abgezogen. Die nachträgliche Natronlaugewäsche, Wasserwäsche und Stabilisation der aus

den Abstreifern nach der Abstreiferstabilisation und Trennung in den Redestillationen erhaltenen Benzine mußte vorgenommen werden, da mit den uns zur Verfügung stehenden Anlagen eine vollkommene Stabilisation der Gasphase-Abstreifer bei hohen Durchsätzen nicht erzielt werden konnte.

Der aus der DHD-Kammer erhaltene Abstreifer dagegen gestattet, dieses Verfahren in vorhandenen gleichartigen Apparaturen infolge des hohen Benzingehaltes im Abstreifer unter besseren Voraussetzungen anzuwenden. Für die in der Druckdestillation erhaltenen Produkte ist hier eine Waschung und Nachstabilisation des erhaltenen DHD-Benzins nicht mehr erforderlich.

Auf eines sei hingewiesen:

Falls vorhandene Apparaturen zur Stabilisation der Gasphaseprodukte Verwendung finden, ist in jedem Fall zu empfehlen, diese Apparaturen durch Spülen mit Säure zunächst eisenoxydfrei zu machen, weil sonst durch den in den Abstreifern vorhandenen Schwefelwasserstoff Eisensulfid, welches zu allerlei Schwierigkeiten führen kann, gebildet wird.

Bei einem Vergleich der alten und der neuen Arbeitsweise darf natürlich nicht verkannt werden, daß die alte Arbeitsweise mit den umfangreichen Fabrikationsanlagen und großen Tankräumen eine größere Elastizität in der Produktion und eine bessere Beeinflussungsmöglichkeit der max. Ausbeute gerade mit Rücksicht auf die große Zahl der in Pölitze zur Verarbeitung stehenden Rohprodukte bot. Bei der neuen Arbeitsweise ist durch das Hintereinanderstellen der Apparaturen ohne Zwischentanks eine Stapelmöglichkeit während des Betriebes kaum gegeben, und es ist daher damit zu rechnen, daß bei Betriebsstörungen die ganze Anlage des Öfteren abgestellt werden muß. Da bei der neuen Arbeitsweise die Fertigprodukte schon durchschnittlich nach 5 - 6 Stunden anfallen, muß zur Gewinnung einwandfreier Produkte eine noch schärfere analytische Überwachung des Betriebes erfolgen, da ein Aufmischen der Anfallprodukte zur Ersie- lung einwandfreier Test nur schwierig möglich ist. Natürlich wird in den in den Abstreifer-Stabilisationen anfallenden Flüssiggas

und im Restgas vom Druckabstreifer der gesamte Schwefelwasserstoff des Abstreiferproduktes erscheinen. Es muß also das Flüssiggas, wenn es zur Ablieferung kommen soll, vorher gewaschen werden. Dadurch wird bei der Flüssiggaswäsche mehr Natronlauge gebraucht als beim normalen Arbeitsgang. Es sind bereits Versuche gemacht, die Wäsche des Flüssiggases mit Alkacid durchzuführen. Bei einem Treibgas mit 20 g H₂S/1 Treibgas flüssig wurde durch Waschen mit Alkacidlauge folgender Effekt erzielt:

1 Vol. Alkacidlauge	:	1 Vol. Treibgas	99 % des H ₂ S	ausgewaschen
1 " " "	:	3 " " "	98 % " " "	" " "

Demgegenüber hat die neue Arbeitsweise den Vorteil, daß sie einen erheblich kleineren Aufwand an Treibgas-Destillationen, Pumpen, Tanks, Gasometern und Gasleitungen mit geringerem Rohrdurchmesser bedingt. In der Gasphase- und in der DHD-Anlage kommt außerdem die Reichgasverarbeitung in Fortfall. Schon allein durch die räumliche Beschränkung und der dadurch verringerten Omenge in dem Arbeitsprozeß, ebenso wie durch die unterirdische Lagerung der als Zwischentanks verwendeten Treibgasbehälter ist eine Erhöhung der Sicherheit gegen Fliegerangriffe erreicht. Für unterirdische Verlagerungen ist diese Arbeitsweise gleichfalls mit Rücksicht auf den wesentlich geringeren Platzbedarf besonders geeignet. Das Verfahren hat in Pölitz in kurzer Zeit eine relativ hohe Produktion von testgerechtem VT- und DHD-Benzin ermöglicht. Bei der direkten Stabilisation werden 70 - 85 % des vorhandenen Flüssiggases sofort flüssig erhalten. Das unter Druck anfallende Restgas gibt infolge des Fehlens von C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen durch Herausnahme des Hauptanteils des darin enthaltenen Propans und Butans keine Kondensation in den Leitungen. Der Gehalt dieses Restgases an freiem Ammoniak ist durch Abscheidung des Abstreiferwassers unter Druck außerordentlich klein, so daß eine Wäsche zur restlichen Entfernung des Ammoniaks sich erübrigt. Der Einsatz von Dampfdestillationen in der Gasphase anstatt gasbeheizter Destillationen hat die Fahrweise wesentlich erleichtert, da die Anlaufzeit einer Dampfdestillation mit 2 Stunden gegenüber einer gasbeheizten Destillation

Behelfsmäßiger Einsatz stillliegender Apparaturen
für die Treibstoffherzeugung

Nach Fliegerangriffen hat sich bisher in unserem Werk immer wieder gezeigt, daß eine ganze Reihe von Apparaturen praktisch unbeschädigt sind, daß sie aber nicht betrieben werden können, da entweder die davor oder dahinter liegenden Betriebe nicht betriebsbereit sind. Es sind z.B. von den in Pölitz vorhandenen 10 betriebsfähigen Schwelöfen erst beim letzten Angriff 2 mittelschwer beschädigt worden, während die überwiegende Zahl mit kurzen Unterbrechungen seit einem halben Jahr stillliegt. In analoger Weise sind unsere 700 at-Hochdruckkammern selbst nur wenig beschädigt, aber es fehlt an Wasserstoff oder Destillationskapazität oder der Kohleaufbereitung, so daß sie nicht alle betrieben werden können. Wir haben uns daher überlegt, auf welchem einfachen Weg es in provisorischer Form möglich ist, solche stillliegenden Apparaturen für die Treibstoffherzeugung einzusetzen, wenn als Rohstoff Erdölrückstand oder Teer zur Verfügung stehen.

Die Erdölindustrie verwendet zur Treibstoffgewinnung Krackverfahren, die Wasserstoff nicht benötigen. Erdölprodukte werden unter Druck in der Flüssigphase oder drucklos in der Gasphase gespalten. Über die Krackung von Teeren liegen dagegen keine nennenswerten Erfahrungen vor.

Kracken unter Druck

Zum Cracken unter Druck ist neben Abscheidern, Kühlern, Wärmeaustauschern und Fraktionskolonnen hauptsächlich ein Röhrenofen zur Aufheizung erforderlich. Das Rohmaterial muß bei einem Druck von 70 at Temperaturen bis zu 500°C zulassen. Röhrenerhitzer mit äußerst guter Wärmeübertragung, da die Verbrennungsgase umgewälzt werden, stehen in den Vorheizern der Hochdruckkammern zur Verfügung. Eine Kohlekammer, die für längere Zeit nicht eingesetzt werden kann, wird daher versuchsweise für das Cracken unter Druck umgebaut.

Hierbei wird wie folgt verfahren:

Der Vorheizer erhält in der kalten und mittleren Gasse die 7 Haarnadeln von 90 mm \emptyset und im heißen Teil 10 Haarnadeln von 45 mm \emptyset . Ferner werden 2 Hochdrucköfen eingesetzt, die als Reaktionsgefäße dienen und während des Betriebes umschaltbar sind. Den Reaktionsgefäßen ist als Heißabscheider ein 25 m³ Behälter nachgeschaltet, der Temperaturen von 400° C zuläßt. Im übrigen sind die Regeneratoren, Kühler und Abstreiferflasche, die normalerweise in der Hochdruckkammer vorhanden sind, sämtlich verwandt. An die Krackkammer wird eine Destillation für das Abstreiferprodukt angeschlossen, um unabhängig von einer räumlich entfernt liegenden Destillation zu sein. Zu diesem Zweck wird ein mit Raschigringen gefüllter Hochdruckofen als Destillationskolonne eingesetzt, in der Benzin und Mittelöl als Kopfprodukt und das in die Krackung zu führende Schweröl als Sumpfprodukt abgezogen wird. Dieses Schweröl wird durch Breipressen auf etwa 50 at gedrückt, in 2 Regeneratoren vorgewärmt und tritt mit etwa 400° C in den mittleren und anschließend an den heißen Teil des Vorheizers. Es verläßt den Vorheizer mit 500° und tritt in einen der beiden Reaktionsöfen ein und von dort nach Entspannung auf 7 at in den Heißabscheider. Es ist darauf zu achten, daß nur Destillate durch die Krackzone des Vorheizers geschickt werden, um eine Verkokung der Vorheizerrohre zu vermeiden. Es ist vorgesehen, daß stündlich 14 to Rückführung und 7 to Frischprodukt gefahren werden. Bei der Bildung von 20 % Benzin und Mittelöl bei einmaligem Durchgang durch die Krackapparatur entspricht das einer Neubildung von 4 to/h oder 3000 to Benzin und Dieselöl pro Monat. Der Umbau der Kammer ist weitgehend beendet, so daß der Versuch in Bälde durchgeführt werden kann.

Kracken bei atmosphärischem Druck

Für druckloses Kracken werden Temperaturen von 500 - 600° und nur kurze Reaktionszeiten benötigt. In den Kugelöfen der Rückstandsarbeitung stehen Apparate zur Verfügung, die solche Temperaturbeanspruchung zulassen. In ihrer jetzigen Ausführung sind sie durch die Hochdruckversuche der I.G. in Ludwigshafen entwickelt und gestatten, die Kohlenwasserstoffdämpfe schnell aus der hohen Temperaturzone abzuführen. Einer der vorhandenen Kugelöfen wurde für Krackversuche umgebaut, derart, daß die bei den Reaktionstemperaturen gasförmigen Produkte gezwungen werden, den Ofen zu durchströmen. Das beigefügte

Schema zeigt den normalen und den zum Kracken abgeänderten Schmelofen. Bei letzterem ist der Wascherkopf entfernt und am Schneckengehäuse befindet sich gegenüber dem Austragskasten für Koks der Abzug für die gasförmigen Krackprodukte, die über einen Teerfänger zur Kondensation geführt werden. Mit diesem Ofen wurde nach einem Umbau von ca. 10 Tagen am 2. November der erste Krackversuch ausgeführt. Folgende Arbeitsweise wurde angewandt:

Erdölrückstand, von dem 20 % unter 350°C sieden, wird dem Vorheiz-er zugepumpt und dort bei einem Druck von 4 - 8 at auf $300 - 350^{\circ}$ aufgeheizt. Unter Zusatz von Dampf wird das aufgeheizte Öl in den Kugelofen entspannt. Der Ofen ist mit Mahlkörpern gefüllt und rotiert. Er wird mit einer Gasheizung, bei der die Heizgase umgewälzt werden, bei Wandtemperatur von 550°C gehalten. Das eingebrachte Öl durchströmt den Ofen, wobei durch Kontakte, die mit dem Rohprodukt eingebracht werden, die Umsetzung beeinflusst werden kann. Die Reaktionsprodukte verlassen den Ofen gasförmig am Austragsende der Schnecke. Sie gelangen in einen Teerabscheider, in dem sich mitgerissener Koksstaub und Teer abscheiden, die durch eine Schleuse aus dem Teerabscheider abgelassen werden. Vom Teerabscheider strömen die gasförmigen Produkte zur Vorkühlerkolonne. Durch Berieselung mit anfallendem Vorkühleröl werden hier die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe niedergeschlagen. Das erhaltene Vorkühleröl ähnelt im Siedeverhalten dem eingesetzten Rohprodukt. Die gasförmigen Produkte aus der Vorkühlerkolonne treten in den Nachkühler und werden hier mit gekühltem im Nachkühler anfallendem Öl berieselt. Das erhaltene Nachkühleröl enthält 30 % Benzin und 80 % unter 350° siedende Anteile, wovon der Überschuß als Produktion die Anlage verläßt. Die Restgase werden über eine Vorlage, in der weiteres Benzin anfällt, das dem Nachkühleröl zuläuft, mittels eines Gebläses ins Freie gedrückt. Durch die Mahlkörper wird der während der Krackung in der Trommel entstehende Koks zerkleinert. Der Koks wird von den Schaufeln in den Schneckenaustrag geworfen und ausgebracht. Bei einem Durchsatz von 2 m^3 Rohölrückstand/h wurde in 24 Stunden folgende Tagesbilanz erhalten:

Eingebracht: Rohöl	100 Gew. %
Benzin bis 200°C	13,4 Gew. %
Gasöl 200 - 350°C	31,1 "
Produkte über 350°C	45,8 "
Koks	1,9 "
Restgas	5,5 "
Teer und Verlust	2,3 "

Es wird geschätzt, daß bei Rückführung der über 350° siedenden Produkte und deren Krackung auf Koks folgende Ausbeuten erreicht werden:

70 %	Benzin und Gasöl
7-8 %	Koks
20 %	Restgas
2 %	Teer und Verlust

Die Produktion an Benzin und Gasöl wird 500 moto pro Kugelofen betragen, d.h. eine Jahresproduktion von 6.000 to.

Somit ist eine Arbeitsweise gegeben, die ein kontinuierliches Kracken auf Koks gestattet, der während des Prozesses glatt ausgetragen wird. Da Teere infolge ihres geringen Wasserstoffgehaltes auf Koks gekrackt werden müssen, wird erwartet, daß auch diese in der oben beschriebenen Apparatur gespalten werden können. Ein Versuch mit Schwelteer ist für die nächste Zeit vorgesehen.

NS.: Die oben mitgeteilten Versuche stellen naturgemäß erst den Anfang dar. Inzwischen läuft der Kugelofen z.B. mit einem Durchsatz von 3 m^3 /h. Die Belastungsgrenzen hinsichtlich Durchsatz und Temperatur werden im weiteren Verlauf der Versuche ermittelt werden.

Stettin-Pölitz, 1. 12. 1944

Geheim

Erfahrungen mit unentschwefeltem Heizgas

Das Heizgas wird bei uns aus oberschlesischer Steinkohle (0,5-1 % S) in Drehrostgeneratoren mit Schwelaufsatz gewonnen. Seine Zusammensetzung ist etwa:

CO ₂	=	6 %
CO	=	26 %
H ₂	=	17 %
N ₂	=	45 %
KW	=	4 %
Hu	=	1550-1650 WE/nm ³

Der Gehalt an Schwefelwasserstoff beträgt 1-2 g/nm²; der Gehalt an org. Schwefel ca. 200-300 mg/nm³. Bei der Planung des Werkes war bereits die Frage erörtert worden, ob es zweckmäßig sei, das Heizgas zu entschwefeln, um Korrosionen an den Brennern usw. zu vermeiden. Da die Entschwefelung jedoch anlagemäßig die betriebskostenmäßig ziemlich teuer wurde, wurde davon abgesehen in der Überzeugung, auftretende Schwierigkeiten durch geeignete Maßnahmen überwinden zu können. Die Erfahrung der letzten 4 Jahre hat die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt. Im folgenden soll kurz berichtet werden, an welchen Stellen gewisse Schwierigkeiten durch den Schwefelgehalt des Heizgases aufgetreten sind und in welcher Weise sie beseitigt werden konnten.

In unserer Hygas-Spaltanlage sollte das Heizgas auf etwa 450° vorgewärmt werden, um die angestrebte theoretische Verbrennungstemperatur von 1750° in den Brennern zu erreichen, was bei dem verhältnismäßig niedrigen Heizwert ohne Vorwärmung von Luft und Heizgas nicht möglich gewesen wäre. Die Vorwärmung erfolgt in einem Wärmeaustauscher, der so dimensioniert ist, daß das Heizgas nicht nur bis 450° sondern bis etwa 500° aufgeheizt wird. Der Wärmeaustauscher selbst besteht aus Sichromal, die anschließenden Leitungen bis zu den Brennern aus gewöhnlichem Eisen. Es zeigte sich, daß die Leitungen (Schmiedeeisen) und die vor den Brennern sitzenden Regulierverschieber (Gußeisen) außerordentlich stark und schnell (2 Monate) korrodiert wurden, wobei sich gleichzeitig dicke Krusten an den Wänden bildeten. Diese bestanden

im wesentlichen aus Schwefeleisen, d.h. die Korrosion ist in erster Linie auf den im Heizgas vorhandenen Schwefelwasserstoff zurückzuführen. Begünstigt wird sie möglicherweise insbesondere nach Ansicht der Firmen Bamag und Krupp durch die im Heizgas vorhandenen geringen Mengen an Wasserdampf.

Da ein Ersatz der schmiedeeisernen Leitungen und gußeisernen Schieber durch hochlegiertes schwefelfestes Material wegen der Lieferungsschwierigkeiten und Mangellage nicht in Frage kam, wurde zur Behebung der Korrosion die Vorheizung des Heizgases nur noch bis 350° vorgenommen (praktisch wurde dies dadurch erzielt, daß eine entsprechende Menge kaltes Heizgas dem heißen Gas hinter dem Wärmeaustauscher durch einen Umgang zugegeben wurde). Bei dieser Temperatur ist der Schwefelangriff zwar noch nicht gänzlich behoben, ist jedoch so gering, daß es genügt, etwa alle $1/2$ bis $3/4$ Jahre die gußeisernen Schieber auszubauen, zu säubern und gangbar zu machen. Ebenso werden bei dieser Gelegenheit die in den Rohrleitungen gebildeten Schwefeleisenkrusten entfernt.

An allen übrigen Stellen des Werkes wird das Heizgas ohne Vorwärmung benutzt, wobei sich naturgemäß keine Schwierigkeiten durch den Schwefelwasserstoffgehalt ergeben haben.

Hingegen traten eine ganze Reihe Schwierigkeiten auf, die mit dem bei der Verbrennung des Heizgases im Rauchgas aus dem Schwefelwasserstoff gebildeten SO_2 und SO_3 zusammenhängen.

Bei den Dehydrieröfen unserer T 52-Anlage war die Vorwärmung der Verbrennungsluft durch die abgehenden Rauchgase in Wärmeaustauschern aus normalem Eisen vorgesehen. Dabei kühlten sich die Rauchgase auf etwa $200-250^{\circ}$ ab. Schon nach ca. 6 Monaten hatten sich bei dieser Temperatur große Mengen von saurem Eisensulfat zwischen den Rohren der Wärmeaustauscherbündel abgeschieden, so daß diese völlig verstopft waren. Das saure Eisensulfat hatte weiterhin die Rohre zu einem großen Teil zerfressen. Ähnliche Erfahrungen wurden an unseren gasbeheizten Destillationsöfen sowie an den gasbeheizten Ofen an anderer Stelle gemacht. In beiden Fällen trat Korrosion an den eisernen Rauchgaskaminen auf, wenn die Wandtemperatur unter etwa 275°

sank. Nachdem dies erkannt war, wird die Temperatur entsprechend hochgehalten. Seitdem sind Korrosionen an den Kaminen nicht mehr aufgetreten. Bei der T 52-Anlage wurde das Problem ebenfalls dadurch gelöst, daß der Wärmeaustauscher so bemessen wurde, daß das Rauchgas mit etwas über 310° abgeht und die Wandtemperatur nicht unter 275° lag. Um trotz der Anfangstemperatur des Rauchgases von etwa 580° mit normalem Eisen aus Baustoff auszukommen, wurde dabei der Kunstgriff gewählt, dem normalen Gegenstromvorwärmer einen kleinen Gleichstromvorwärmer vorzuschalten. Während einer Betriebsperiode von etwa 10 Monaten wurden keine Ablagerungen und keine Korrosionen festgestellt.

Die Abkühlung der Rauchgase unter 300° läßt sich jedoch nicht immer vermeiden, so z.B. bei der Entnahme von Rauchgasproben für automatische Analysengeräte, z.B. Ados-Schreiber. Hier setzte sich in den Zuleitungsröhrchen laufend Eisensulfat ab und führte zu dauernden Verstopfungen. Dieser Überstand konnte praktisch behoben werden durch Einschalten eines kleinen Aktivkohlefilters unmittelbar an der heißen Abnahmestelle. Ähnlich liegt der Fall bei der Herstellung von Inertgas durch neutrales Verbrennen von Heizgas und nachträgliches Auswaschen der gebildeten Kohlensäure. Hier treten bei der hinter dem Ofen erfolgenden Abkühlung zwar keine Ausscheidungen auf, da der in den Verbrennungsgasen enthaltene Wasserdampf kondensiert. Dafür ist das Kondensat durch SO_2 und SO_3 und in diesem Falle außerdem durch Stickoxyd sauer und gibt zu Korrosionen in den entsprechenden Anlageteilen insbesondere den Kompressoren Anlaß. Zur Behebung wurde hier die Entschwefelung des Heizgases mittels F-Kohle (H_2S -Entfernung) und anschließend M-Kohle (Entfernung des org. Schwefels) gewählt, während die gebildeten Stickoxyde mittels Aktivkohle aus den Verbrennungsgasen entfernt werden.

Kurz zusammengefaßt sind die Erfahrungen mit unentschwefeltem Heizgas daher folgende:

1. Das Heizgas kann nur bis etwa 350° vorgewärmt werden, wenn gewöhnliches Eisen als Apparatematerial verwendet werden soll. Bei höheren Temperaturen treten starke Korrosionen durch Schwefeleisenbildung auf.

2. Die Rauchgase dürfen nur so weit abgekühlt werden, daß die Wandtemperatur 275° nicht unterschreitet, andernfalls tritt Abscheidung von saurem Eisensulfat und entsprechend starke Korrosion auf. Die Temperatur von 275° ist dabei nur ein Anhaltswert, der mit dem Schwefelgehalt und dem bei der Verbrennung angewendeten Sauerstoffüberschuß schwankt.
3. Wo sich, wie bei der Herstellung von Inertgas aus Heizgas, die Abkühlung der Verbrennungsgase unter 300° nicht vermeiden läßt, ist eine Entschwefelung des Heizgases angebracht.

44/665.4.