

Brabag
Böhlen

Reparaturbericht Kammer 5.

07985

S. 2

Das Haarnadelrohr Nr. 44 wurde mit Mesothor durchleuchtet und die Vermutung einer Verengung durch Mesothorbild bestätigt. Nach dem Zersägen stellte sich heraus, daß der Ansatz nicht vom Schwefeleisen herrührt, sondern daß an dieser Stelle Rohre mit verschiedener Wandstärke verschweißt wurden. Das Haarnadelrohr Nr. 44 wurde im Jahr 1936 in Kammer 3 eingebaut und hatte ursprünglich eine elektrische Länge von 8500 mm. Durch Umbau der Vorheizter war es notwendig geworden, das Haarnadelrohr auf 11 m elektrische Länge durch Zwischenschweißen zu vergrößern. Das Rohr wurde nach Leuna gesandt und kam am 23.7.41 nach Böhlen zurück. Die Betriebsperiode des Haarnadelrohres beträgt 1983 Betriebstage. Nach dem Zersägen wurde im alten Rohr eine Wandstärke von 14 mm und in den angeschweißten Enden eine Wandstärke von ca. 18,5 mm festgestellt. Bild Nr. 1 zeigt den Schnitt axial durch die Schweißstelle.

Der Gaskühler wurde abmontiert und sämtliche Vorheizterrohre herausgezogen. Wie die Bilder 2 und 3 zeigen, befanden sich an den 70er Hochdruckrohren starke Verschmutzungen. Der Gaskühler wurde gesäubert und wieder zusammengebaut.

3.) Neuaufbau der Kammer:

Ofen 1 1018/230 E 46

Betriebszeit des Ofenmantels	100	Betriebstage
" der Isolation	100	"
(Schamotteleichtstein LL)		
des Kontaktrohres	100	"
(N5 mit Remanit plattiert		
860/884 x 17500 lg. aus drei		
Schüssen zusammengesetzt)		

Der Ofen hat 6 Blenden, alle Blenden wurden eingebaut. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kaltgas 2820 lang	80/28	mm H ₂	Widerstand
4150 "	80/48	"	"
7480 "	80/61	"	"
9870 "	80/62	"	"
13350 "	80/80	"	"
14400 "	80/92	"	"

POOR
COPY 12

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht: Kammer 5.

07986
S. 3

Ofen 2 1018/7 E 1/239

Betriebszeit des Ofenmantels	2194	Betriebstage
" der Isolation	2194	"
(Zementasbest)		
" des Kontaktrohres	100	"
(N5 mit Remanit 1880 S plattiert 857,6/884 ϕ x 16500 lg. 1,2 mm Plattierung)		

Der Ofen hat 6 Blenden, alle Blenden wurden gesetzt, an Kaltgas wurden 6, 10, 13 und 15 m angeschlossen. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung hatte folgendes Ergebnis:

Kaltgas 6750 lang	= abgeblindet
6070 "	80/44 mm Hg Widerstand
8390 "	= abgeblindet
10710 "	80/86 mm Hg Widerstand
13030 "	80/85 " " "
15350 "	80/90 " " "

Ofen 3 1018/117 E 43

Betriebszeit des Ofenmantels	513	Betriebstage
" der Isolation	513	"
(Schamotteleichtstein LL)		
" des Kontaktrohres	513	"
(N5-Material 860/884 ϕ x 17500 lg. aus drei Schüssen zusammenge- schweißt und geglüht)		

Der Ofen hat 6 Blenden, es wurden 5 Blenden eingebaut und 4 Kaltgasrohre (5, 7, 9 und 14 m) angeschlossen. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kaltgas 2610 lang	= abgeblindet
5140 "	80/47 mm Hg Widerstand
7460 "	80/52 " " "
9760 "	80/113 " " "
12195 "	defekt abgeblindet
14400 "	80/98 mm Hg Widerstand

Ofen 4 1018/102 E 31

Betriebszeit des Ofenmantels	860	Betriebstage
" der Isolation	860	"
(Schamotteleichtstein LL)		
" des Kontaktrohres	860	"
(N5 mit Alu und Zink gespritzt und geglüht)		

POOR
COPY 12

Der Ofen hat 6 Blenden, es wurden 4 Blenden eingebaut und 4 Kaltgasrohre angeschlossen. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kaltgas 2800 lang	80/375 mm Hg Widerstand
5130 "	defekt abgeblindet
7440 "	80/53 mm Hg Widerstand
9760 "	80/49 " " "
12270 "	80/50 " " "
14460 "	defekt abgeblindet

Regenerator 1 618/25 E 43

Betriebszeit des Mantels	1302 Betriebstage
" des Einsatzes	328 "

Rohrzahl 241, Wärmeübergangsfläche 229 m², Bündel und Stopfbüchse waren dicht. Das Bündel wurde der Zentralwerkstatt mit Auftrag 17/96 vom 5.10.1942 in Reparatur gegeben und nach der Fertigstellung von der Zentralwerkstatt in den Mantel 618/25 eingebaut.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg:	150/6 mm Öl Widerstand
Außenweg:	150/6 " " "

Regenerator 2 ML 618/1 E 44

Betriebszeit des Mantels—	513 Betriebstage
" des Einsatzes	513 "

Das Bündel hat 241 Rohre mit 29,5 Teilung. Die Wärmeübergangsfläche beträgt 231,5 m², Bündel und Stopfbüchse waren dicht.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg:	150/27 mm Öl Widerstand
Außenweg:	150/60 " " "

Der Vorheizer wurde mit angelieferten N8-Haarnadelrohren von ca. 11 m elektrischer Länge ausgerüstet. Näheres über den Aufbau ist aus Skizze 2 zu ersehen. Die Rohre wurden mit Stickstoff durchgeblasen und auf Durchgang geprüft.

Die Prüfung hatte folgendes Ergebnis:

150/245 mm Öl Widerstand

Auf Grund der vorhandenen Rohrweiten ist an den aufgebauten Elementen eine Temperatur von 24,0 mV zulässig bezogen auf 40° Elementtemperatur.

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht Kammer 5.

07988

S. 5

Der gereinigte Gaskühler wurde auf Durchgang geprüft und hatte folgenden Widerstand:

oberer Kühler Ost	80/30 mm Öl
oberer Kühler West	80/26 " "
unterer Kühler Ost	80/11 mm Öl
unterer Kühler West	80/40 " "

4.) Sonstige Arbeiten:

Die Produktentspannung wurde mit einem zweiten Patronenventil ausgerüstet. Den Aufbau zeigt Skizze Nr. 2.

Rep.-Betrieb Hy.-Hochdruck

[Handwritten signature]

Verteiler:

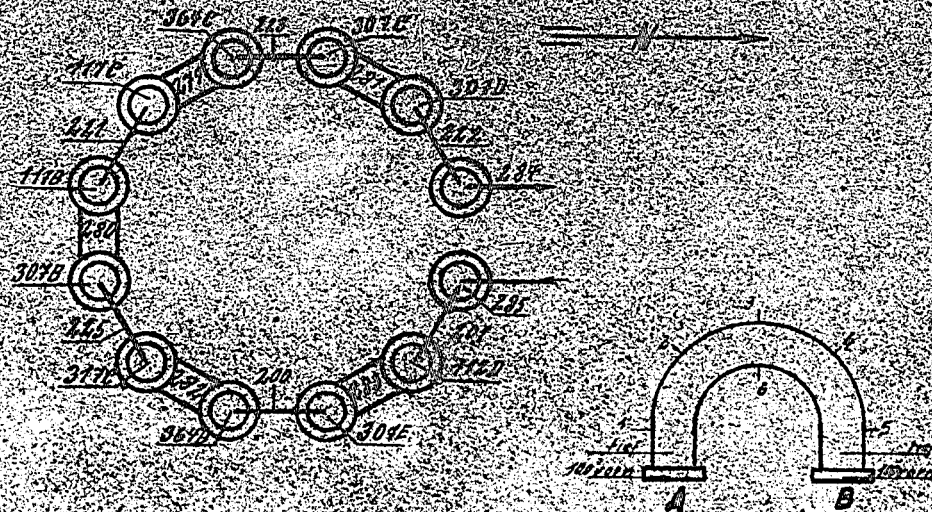
- Exemplar Nr. 1: RH
2: BA/Dr.Schwitzer
3: Ing.2./D.I.Graichen
4: Ing. Deutloff

POOR
COPY 12

Brabag
Böhler

Elektrovorwärmer Kammer 2. Vorwärmer

07989
Skizze 1



Rohre					Rohre						
Sa. Nr.	Schenkel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser vorn	Innendurchmesser hint.	Bisherige Betr. Tage	Sa. Nr.	Schenkel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser vorn	Innendurchmesser hint.	Bisherige Betr. Tage
234	307F	N8	886	887	0	480	305B	N8	887	886	0
235	444A	N8	886	886	0	480	307D	N8	886	889	0
233	116D	N8	886	888	0	279	177D	N8	887	882	0
	307E		907	907			887		890		
232	364Z	N8	887	900	0	287	307C	N8	880	887	0
	307G		884	900			889		880		

Doppelbogen

Sa. Nr.	Schenkel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser		Messstellen der äuß. Wandstärke					inn. Hal.	Bisherige Betr. Tage
			vorn	hint.	1	2	3	4	5		
201	A	N7	94,1	96,1	21,1	20,8	21,0			18,0	1404
	B		94,8	96,7							
200	A	N7	93,1	95,4	20,8	21,0	20,9			20,6	1420
	B		93,1	95,4							
225	A	N7	93,3	94,1	21,7	20,9	21,6			20,0	1027
	B		94,1	94,5							
221	A	N7	93,6	94,4	20,8	21,0	20,9			20,6	870
	B		93,4	94,2							
223	A	N7	94,0	94,7	21,1	21,9	20,9			19,8	2156
	B		93,3	94,5							
222	A	N7	95,1	97,6	24,8	22,8	21,0			18,7	1947
	B		94,4	95,2							

20.4.1941

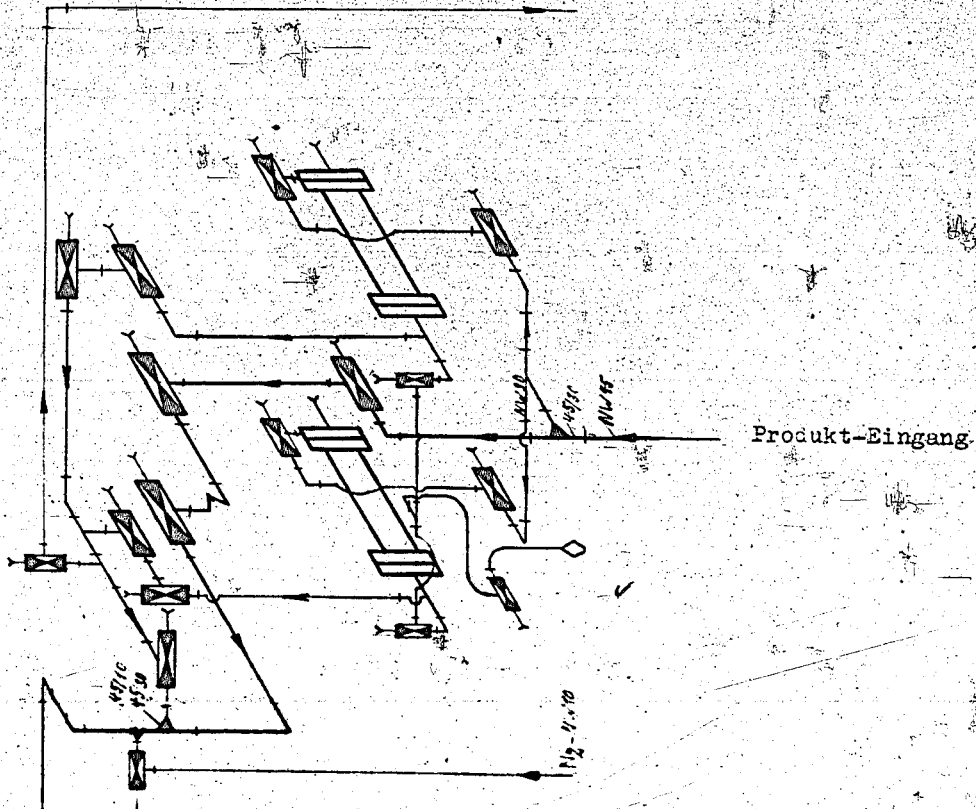
POOR COPY 12

**Brabag
Böhlen**

Produkt-Entspannung Kammer 5.

07990
Skizze 2

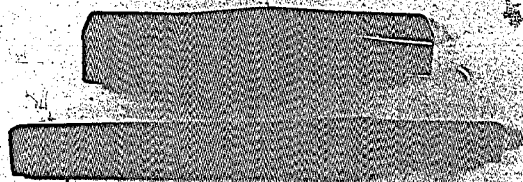
NW-30-Umgang-Zentral-Entspannung



Zentral-Entspannung

POOR
COPY 12

07991



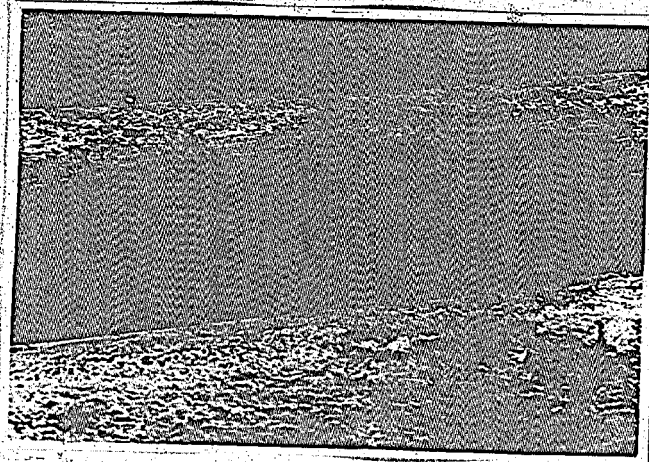
B i l d 1

Herausgesägte Schweiße des Haarnadel-
rohres Nr. 44-

POOR
COPY

12

07992



B i l d 2 u n d 3

Verschmutzung der Gaskühler.



POOR
COPY

12

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht Kammer 5

07993

Böhlen, den 17. März 1943
TA/RH/De/Ju

Bericht

über die Reparatur der Kammer 5.

(Reparaturzeit vom 23.2. bis 7.3.1943)

- Inhaltsübersicht:
- 1.) Betriebliche Vorgänge.
 - 2.) Ausbaubefund.
 - 3.) Neuaufbau der Kammer.
 - 4.) Sonstige Arbeiten.

Der Bericht umfaßt:

- 6 Seiten Beschreibung.
- 3 Abbildungen.
- 1 Skizze.

POOR
COPY 13

Böhlen, den 17. März 1943
TA/RH/De/Ju

Bericht

über die Reparatur der Kammer 5.

(Reparaturzeit vom 23.2. bis 7.3.1943)

Die Kammer war vom 11.5.42 bis 22.2.43 mit Einspritzung in Betrieb und hatte somit eine Betriebsperiode von 280 Tagen.

1.) Betriebliche Vorgänge:

Seit einiger Zeit war der K-Wert vom Reg. 1 bis auf $80 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ abgesunken und die Kaltgasanschlüsse hatten hohen Widerstand. Der Vorheizler hatte seine Betriebsperiode erreicht und mußte ausgebohrt werden. Die Kammer wurde, nachdem die 2 Reserveöfen mit Kontakt gefüllt waren, zur Reparatur und Kontaktwechsel abgestellt.

2.) Ausbaubefund:

Ofen 1 1018/117 E 43

Der Ofen wurde entleert, Blenden und Thermrohr ließen sich einwandfrei entfernen. Alle Kaltgasrohre mußten freigedrückt werden. Eine Dichtprüfung der Kaltgasrohre ergab, daß das 12 195 mm lange Rohr bei 2 atü Probedruck undicht war.

Ofen 2 1018/102 E 31

Die Thermohülse wurde normal entfernt. Beim Blendenziehen wurden alle 6 Blenden zerrissen. Bild 1 zeigt die Roststäbe der 4. Blende. Wie ersichtlich, haben die Stäbe einen starken Schwefeleisenbelag, desgleichen ist das Drahtgewebe in üblicher Weise durch Schwefeleisenangriff aufgezehrt.+) Das 5 und 14 m lange Kaltgasrohr war an der Kröpfung hinterm Kontaktrohr abge-

+) obwohl V13F-Material

brochen. 3 m und 11 m Kaltgas sind verstopft und nur 7 und 9 m Kaltgas hatten Durchgang.

Ofen 3 1018/22 E 11

Thermohülse Nr. 806 riß beim Herausziehen ab. Der Einsatz zeigt die übliche Versprödung der V17F-Blenden und Schwefeleisenansatz wie Ofen 1 und Ofen 2. Kaltgasrohre mußten freigemacht werden.

Ofen 4 1018/115 E 41

Die Thermohülse Nr. 1065 ließ sich nicht ziehen und mußte, nachdem der Deckel abgekeilt war, durchgesägt werden. Bild 3 zeigt den Rost der 1. Blende im Vergleich zum Rost der Blende 4 aus obigem Ofen; offenbar muß der Rost nur teilweise, und zwar an den Angriffstellen, beaufschlagt worden sein. Die Kaltgasrohre wurden freigemacht und mit 3 atü auf Dichte und Durchgang geprüft. Hierbei wurde festgestellt, daß das 14 m lange Kaltgasrohr hinterm Kontaktrohr undicht war.

Die Durchgangsprüfung hatte folgendes Ergebnis:

Kaltgas	2800 mm lg.	=	80/90 mm Hg	Widerstand
"	5050 " "	=	80/100 " "	"
"	7500 " "	=	80/220 " "	"
"	9760 " "	=	80/270 " "	"
"	12195 " "	=	80/150 " "	"

Reg. 1 618/93 E 49

Der Regenerator wurde abgeschlossen und auf Dichte geprüft.

Ergebnis: Bündel - dicht
 Stopfbüchse - undicht

Der Außenweg wurde mit einer 30er N2-Leitung durchgeblasen und auf Durchgang geprüft. Der Außenweg hatte hohen Widerstand, der nach mehrmaligen Durchblasen immer noch 150/435 mm Öl betrug. Der Regenerator mußte gewechselt werden.

Reg. 2 ML 618/1 E 44

Die Dichteprüfung ergab eine undichte Stopfbüchse. Das Ergebnis der Durchgangsprüfung:

Innenweg: 150/20 mm Öl Widerstand
Außenweg: 150/0 " " " "

Der Elektrovorheizer hatte eine etwa 1 bis 1,5 mm starke Schwefeleisenschicht und wurde stehend ausgebohrt. Die aufgehängten Thermo-Elemente waren noch sämtlich in Ordnung.

3.) Neuaufbau der Kammer:

Ofen 1 1018/230 E 46

Betriebszeit des Ofenmantels = 0 Betr. Tage
 " der Isolation (Schamotteleichtstein LL) = 0 "
 " des Kontaktrohres (N5 mit Remanit plattiert 860/884° x 17500 lg. aus 3 Schüssen zusammengesetzt) = 0 "

6 Blendeneinsatz, alle Blenden wurden eingebaut. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung hatte folgendes Ergebnis:

Kaltgas 2820 mm lg.	=	80/62 mm Hg	Widerstand
" 4150 " "	=	80/45 " "	"
" 7480 " "	=	80/53 " "	"
" 9870 " "	=	80/62 " "	"
" 12100 " "	=	80/78 " "	"
" 14100 " "	=	80/75 " "	"

Eingebaut wurde Thermohülse Nr. 1063.

Ofen 2 1018/7 E 1/239

Betriebszeit des Ofenmantels = 2094 Betr. Tage
 " der Isolation (Zementasbest) = 2094 "
 " des Kontaktrohres (N5 mit Remanit 1880 S plattiert 857,6/884° x 16500 lg. 1,2 mm Plattierung) = 0 "

6 Blenden, alle Blenden wurden gesetzt, an Kaltgas wurden 6 m, 10 m, 13 m und 15 m angeschlossen. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung hatte folgendes Ergebnis:

Kaltgaslänge 3750 mm	=	80/37 mm Hg	Widerstand (abgeblindet)
" 6070 " "	=	80/38 " "	"
" 8390 " "	=	80/55 " "	"
" 10710 " "	=	80/56 " "	"
" 13030 " "	=	80/62 " "	"
" 15350 " "	=	80/76 " "	"

Eingebaut wurde die Thermohülse Nr. 1067.

Ofen 3 1o18/117 E 43

Betriebszeit des Ofenmantels = 413 Betr. Tage
 " der Isolierung = 413 "
 (Schamotteleichtstein LL)
 " des Kontaktrohres = 413 "
 (N5-Material 86o/884^o x 175oo lg. aus
 3 Schüssen geschweißt und geglüht)

6 Blendeneinsatz, es wurden 5 Blenden eingebaut und 4 Kaltgas-
 rohre (5 m, 7 m, 9 m und 14 m) angeschlossen. Fahrweise von
 oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kaltgasrohr 281o mm lg.	= 8o/27 mm Hg Widerstand (abgeblind.)
" 514o " "	= 8o/34 " " "
" 746o " "	= 8o/54 " " "
" 976o " "	= 8o/1o5 " " "
" 12195 " "	= ----- defekt (")
" 144oo " "	= 8o/95 mm Hg " "

Eingebaut wurde Thermohülse Nr. 479.

Ofen 4 1o18/1o2 E 31

Betriebszeit des Ofenmantels = 76o Betr. Tage
 " der Isolierung = 76o "
 (Schamotteleichtsteine LL)
 " des Kontaktrohres = 76o "
 (N5 mit Alu u. Zink gespritzt u. geglüht)

6 Blendeneinsatz, es wurden 4 Blenden eingebaut und 4 Kaltgas-
 rohre angeschlossen. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kaltgasrohr 28oo mm lg.	= 8o/65 mm Hg Widerstand
" 513o " "	= defekt (abgeblindet)
" 744o " "	= 8o/58 mm Hg Widerstand
" 976o " "	= 8o/42 " " "
" 1227o " "	= 8o/6o " " "
" 1446o " "	= defekt (")

Eingebaut wurde Thermohülse Nr. 1o85.

Regenerator 1 618/16 E 13 a

Betriebszeit des Mantels = 1427 Betr. Tage
 " des Einsatzes (13 und 13 a) = 15oo "

Rohrzahl 241, Wärmeübergangsfläche 229 m², Bündel und Stopfbüch-
 se waren dicht.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg = 15o/ o mm Öl Widerstand
 Außenweg = 15o/-8 " " "

Regenerator 2 ML 618/1-B 44

Betriebszeit des Mantels = 413 Betr. Tage
des Einsatzes = 413 "

Das Bündel hat 241 Rohre mit 29,5 Teilung. Die Wärmeübergangsfläche beträgt 231,5 m², Bündel und Stopfbüchse waren dicht. Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg = 150/18 mm Öl Widerstand
Außenweg = 150/-5 " " "

Der Vorheizler wurde unverändert beibehalten. Sein Aufbau ist aus Skizze 1 ersichtlich.

Die Durchgangsprüfung nach dem Ausbohren hatte folgendes Ergebnis:

150/18 mm Hg Widerstand

Auf Grund der vorhandenen Rohrweiten ist eine Temperatur von 24,00 mV zulässig, bezogen auf 40°C Klemm-Temperatur.

Der Gaskühler wurde geöffnet und durchgeblasen.

Die Durchgangsprüfung hatte folgendes Ergebnis:

1. Oberer Kühler

West = 80/31 mm Öl Widerstand
Ost = 80/26 " " "

2. Unterer Kühler

West = 80/60 mm Öl Widerstand
Ost = 80/20 " " "

4.) Sonstige Arbeiten:

Alle Kaltgasleitungen wurden mit Wasser gespült und mit N₂ durchgeblasen. Die Meßscheibe Gaseingang zur Kammer wurde kontrolliert und in Ordnung befunden. Am Produktabstreifer wurden Ventile NW 5 sowie Düse und Kegel vom Patronenventil gewechselt.

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht Kammer 5

07999
S. 6

Zum Schutz des Kreislaufes gegen Stichflammen bei einem evtl. Kammerbrand wurde wie bei den übrigen Kammern auch hier am oberen Laufsteg eine Eisenkonstruktion eingebaut und die östliche Kammerwand hochgezogen. Zur Sicherung gegen Herausfallen der Öfen wurde die bisherige Stichleitung für Steueröl zum Bau A 109 zu einem Ring erweitert. Um durch das Fundament der Kranbahn hindurchzukommen, wurde die Leitung am Boden der Kammer 5 entlang gezogen, mit Ziegelsteinen eingedeckt und der Hohlraum mit Sand ausgefüllt.

Rep.-Betrieb Hy.-Hochdruck

M. M. M. M. M. *H. H. H.*

Verteiler:

Exemplar-Nr. 1: RH

2: BA/Dr. Schwitzer

3: Ing. Z./D. I. Graichen

4: Ing. Deutloff

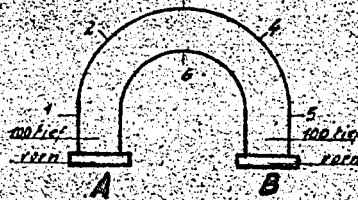
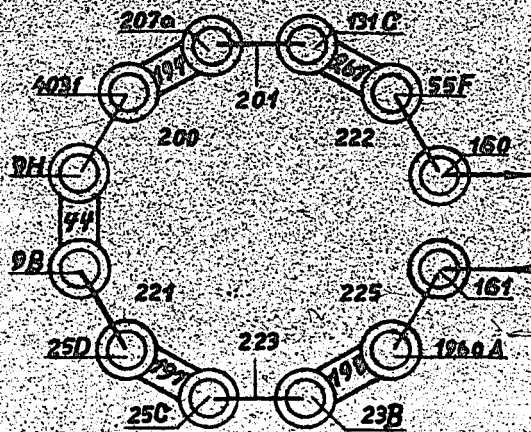
POOR
COPY

13

Brabag
Bohlen

Elektrovorheizier Kammer 5 vom 3.3.63

08000
Skizze 1



Rohre

Rohre

Sa. Nr.	Seiten- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser vorn	hint	Bisherige Betr. Tage	Sa. Nr.	Seiten- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser vorn	hint	Bisherige Betr. Tage
150		N8	920	933	741	44	94H	N7	924	931	1083
161		N8	925	926	741	98B		N7	901	900	
193	23B	N7	930	935	1728	194	2007a	N7	952	952	1041
	1960AW8		92,6	928			403F	N8			
197	25D	N7	94,4	94,7	1720	261	131C		910	915	280
	25C	N8	91,6	918			55F		916	915	

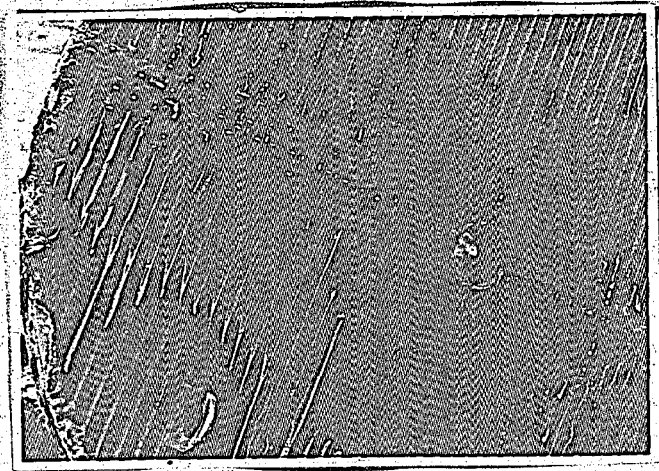
Doppelbogen

Sa. Nr.	Seiten- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser		Messstellen der auß. Wandstärke					Inn. Wand 6	Bisherige Betr. Tage
			vorn	hint	1	2	3	4	5		
222	A	N7	95,1	97,2	21,3	21,1	21,8			19,8	1041
	B		97,3	94,2							
201	A	N7	94,3	95,3	21,6	21,5	21,2			20,0	1304
	B		94,7	95,2							
200	A	N7	93,2	94,5	21,7	23,3	21,4			21,3	1320
	B		93,3	94,1							
221	A	N7	93,8	94,2	21,0	22,8	22,2			20,7	776
	B		93,5	93,8							
223	A	N7	94,2	94,4	21,5	23,9	21,1			22,3	2056
	B		93,4	94,1							
225	A	N7	94,0	92,6	21,3	22,4	21,4			22,6	1027
	B		94,2	93,9							

POOR
COPY

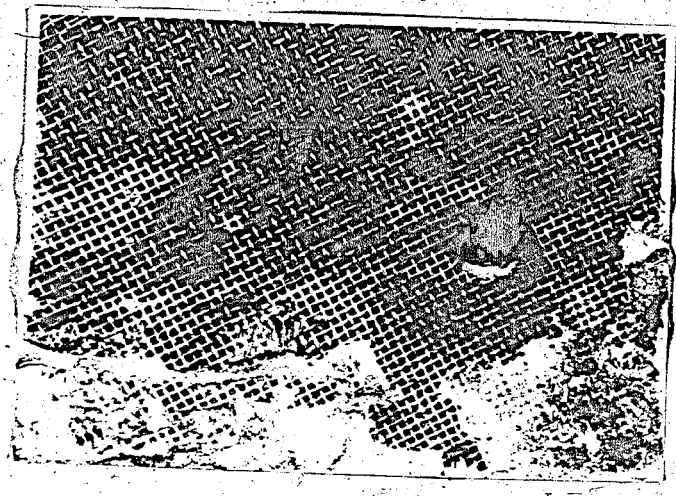
13

C8001



B i l d 1

Rost von Blende 4 mit Schwefeleisenansatz
aus Ofen 2 (1o18/1o2 E 31)



B i l d 2

Drahtgeflecht von Blende 4 durch Schwefel-
eisen aufgezehrt (Ofen 2 1o18/1o2 E 31)

POOR
COPY

13

08002

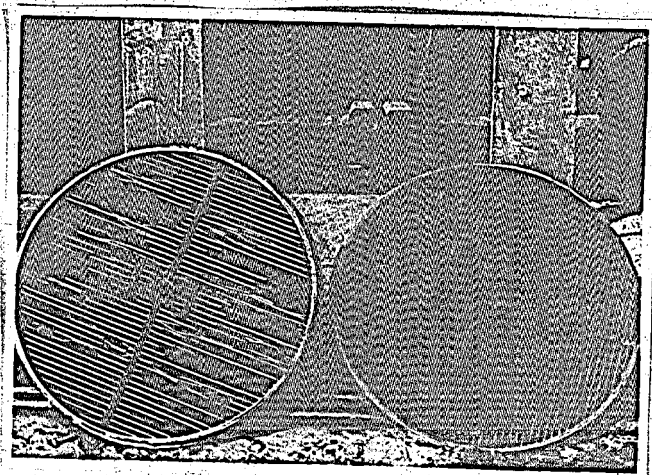


Bild 3

Vergleich zwischen Rost der Blende 1 und dem
Rost der Blende 4 vom Ofen 4 (1018/115 E 41)

Böhlen, den 31.1.1944
TA/RH/Bn/Ju

Bericht
über die Reparatur der Kammer 5.

(Reparaturzeit vom 24.12.43 bis 5.1.1944)

- Inhaltsübersicht:
- 1.) Betriebliche Vorgänge.
 - 2.) Ausbaubefund.
 - 3.) Wiederausammenbau der Kammer.
 - 4.) Sonstige Arbeiten.

- Der Bericht umfaßt:
- 5 Seiten Beschreibung
 - 1 Skizze
 - 2 Abbildungen
(nur in Expl. 1 und 4)

Böhlen, den 31. Januar 1944
TA/RH/Bn/Ju

Bericht

Über die Reparatur der Kammer 5.

(Reparaturzeit der Kammer vom 24.12.43 - 5.1.44)

Letzte Betriebsperiode der Kammer vom 10.10.1943 bis 22.12.1943 =
75 Betriebstage.

1.) Betriebliche Vorgänge:

Wegen Ausfall der Thermomessung von Ofen 2 ergab sich die Notwendigkeit, die Kammer 5 kaltzufahren. Es war zu vermuten, daß die druckfeste Hülse durchgeschliffen bzw. irgendwie defekt geworden war und sich dadurch keine einwandfreie Thermomessung mehr erreichen ließ.

2.) Ausbaubefund:

Nach der Demontage des Deckels von Ofen 2 1018/7 E. 1/239 und Ausfahren der Thermohülse (Nr. 1067) wurde festgestellt, daß diese auf einem größeren Stück ihrer Länge vollkommen breitgequetscht und aufgerissen war, da die Wandstärke nur noch sehr gering war. Die schon sofort vermutete Ursache für die gestörte Messung hatte sich somit bewahrheitet. Gleichzeitig wurden zur Kontrolle aus den anderen Öfen die Thermohülsen ausgefahren, da die Möglichkeit bestand, daß auch an diesen die Wandstärken durch Schwefeleisenbildung geschwächt waren. Die Hülse Nr. 1548 aus Ofen 1 1018/230 E 46 ließ sich ausfahren, die der Öfen 3 (1018/117 E 43) und 4 (1018/87 E 35) saßen jedoch fest und mußten abgesägt werden. Es ergab sich dadurch die Notwendigkeit, die Öfen zu entleeren.

Am Elektrovorheizger wurden die Doppelbogen zum Ausbohren der Rohre abgebaut. Eine Besichtigung der einzelnen Haarnadeln und Steigleitungen durch Ausleuchten von oben zeigte eine überall gleichmäßige, verhältnismäßig schwache Schwefeleisenschicht.

POOR
COPY

14

Der Reg. 1 618/25 E 43 wurde wegen schlechten K-Wertes ausgebaut und zur Wiederinstandsetzung der Zentralwerkstatt zugeleitet. Die letzte Betriebsperiode des Bündels betrug 158 Tage.

Reg. 2 618/16 E 45 wurde zum weiteren Verbleiben in der Kammer bestimmt, da sein Wärmeübergangswert noch ausreichend war.

3.) Wiederzusammenbau der Kammer:

Die Kammer wurde sodann folgendermaßen wieder zusammengebaut:

Ofen 1 1018/116 E 36

Betriebszeit des Ofenmantels	585 Betr.-Tage
" der Isolation (Schamotteleichtsteine)	585 "
" des Kontaktrohres (N5-Material)	585 "

Der Ofen hatte bisher in Kammer 7 an Stelle 1 gestanden und wurde jetzt zur Beschleunigung der Reparatur in Kammer 5 eingebaut. Er erhielt sechs der neuen Kaltgasringroste, welche sämtlich angeschlossen wurden. Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

2880 lang	80/15 mm Hg.
5160 "	80/21 " "
7000 "	80/26 " "
9840 "	80/38 " "
12130 "	80/30 " "
14410 "	80/31 " "

Eingang - Ausgang : 150/45 mm Ø1

Eingefahren wurde die druckfeste Hülse Nr. 1334 (Material N 8). Der Ofen wurde zuvor mit 300 at Stickstoff auf Dichte geprüft.

Ofen 2 1018/7 E 1/239

Betriebszeit des Ofenmantels	2255 Betr.-Tage
" der Isolation (Zement-Asbest)	2255 "
" des Kontaktrohres (N5 mit Remanit 1880 S plattiert 857,6/884 ø x 16500 lg. 1,2 mm Plattierung)	161 "

Die Kaltgasrohre des Einsatzes konnten sämtlich freigemacht werden und erwiesen sich bei einer anschließend vorgenommenen Pressung alle als dicht. Demzufolge wurde der Ofen mit den üblichen alten Blenden versehen.

Eingebaut wurden 4 Blenden (6, 10, 12 und 15 m), Fahrweise von oben nach unten.

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht Kammer 5

08006
S. 3

Die Durchgangsprüfung ergab:

6070 lang	80/25 mm Hg
10700 "	80/41 " "
13030 "	80/47 " "
15350 "	80/45 " "

Eingang - Ausgang mit Steigleitung : 150/130 mm Ø1
Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 1336 (Material N 8).

Ofen 3 1018/117 E 43

Betriebszeit des Ofenmantels	574 Betr.-Tage
" der Isolation (Schamotteleichtstein LL)	574 "
" des Kontaktrohres (N5-Mat. 860/884 ø x 17500)	574 "

An diesem Ofen mußte die Tauchung demontiert und repariert werden, da sie einige Beschädigungen aufwies. Die Kaltgasrohre wurden freigemacht und auf Dichte geprüft. Hierbei erwiesen sich das 5 m und 11 m-Rohr als defekt. Infolgedessen wurde der Ofen mit den neuen Kaltgasringrosten versehen. Eingebaut wurden 4 Ringroste (5, 9, 12 und 14 m). Fahrweise von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung ergab:

5000 lang	80/20 mm Hg
9000 "	80/27 " "
12000 "	80/32 " "
14000 "	80/37 " "

Eingang - Ausgang mit Steigleitung : 150/100 mm Ø1
Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 1342 (Material N 8). Der Ofen wurde zuvor mit 300 at Stickstoff abgepreßt.

Ofen 4 1018/102 E 31

Betriebszeit des Ofenmantels	846 Betr.-Tage
" der Isolation (Zement-Asbest)	846 "
" des Kontaktrohres (860 x 884 x 16500; N5-Mat. aus 3 Schüssen geschweißt)	846 "

Dieser Ofen hatte schon vorher in Kammer 5 an Stelle 4 gestanden und wurde seinerzeit zur Beschleunigung der Reparatur durch einen Reserveofen ersetzt. Er erhielt jetzt 6 der neuen Kaltgasringroste. Fahrweise von oben nach unten.

POOR
COPY

14

Die Durchgangsprüfung ergab:

2900 lang	80/12 mm Hg
5130 "	80/20 " "
7440 "	80/23 " "
9810 "	80/25 " "
12130 "	80/25 " "
14470 "	80/39 " "

Eingang - Ausgang : 150/78 mm Öl

Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 1341 (Material N8_.

Reg. 1 618/14 E 42

Betriebszeit des Mantels	1662 Betr.-Tage
" " " Einsatzes	219 " "

Rohrzahl 241

Wärmeübergangsfläche: 230 m²

Bündel und Stopfbüchse waren dicht.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg:	150/5 mm Öl (Vak.)
Außenweg:	150/6 " " " "

Reg. 2 618/16 E 45

Betriebszeit des Mantels	1636 Betr.-Tage
" " " Einsatzes	504 " "

Rohrzahl 241

Wärmeübergangsfläche 230 m²

Bündel und Stopfbüchse waren dicht.

Es waren drei Ringe herausgenommen und nachverpackt worden.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg:	150/0 mm Öl
Außenweg:	150/0 " "

Im unteren U-Ring des Bündels ist, wie schon im Reparaturbericht Nr. 31/43 erwähnt, versuchsweise eine Dichtungsschnur aus Glaswolle-Asbest eingebaut.

Der Elektrovorheizer

wurde stehend ausgebohrt. Die neu festgestellten Innendurchmesser sind in Skizze 1 zusammengestellt. Die zulässige Grenztemperatur für die in der Mitte der Nadeln und Steigleitungen aufgebundenen Thermoelemente beträgt, bezogen auf 40°C Klemmentemperatur,

24 mV.

Die Durchgangsprüfung ergab

150/130 mm Öl.

**Brabag
Böhlen**

Reparaturbericht Kammer 5

08008
S. 5

Der Gaskühler

wurde geöffnet und kontrolliert.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Kühler oben:

östliche Lagen 80/15 mm Öl
westliche Lagen 80/23 " "

Kühler unten:

östliche Lagen: 80/18 mm Öl
westliche Lagen 80/20 " "

4.) Sonstige Arbeiten:

Sämtliche Öfen wurden zentral durchgeblasen, ebenso deren Kaltgasleitungen. Desgleichen wurden sämtliche Kaltgasleitungen mit Stickstoff durchgeblasen.

In die Öfen 1018/102 und 1018/116 wurden verschiedene Materialproben zu Korrosionsversuchen eingebaut. Die Befestigungsweise ist aus den Bildern 1 und 2 zu ersehen (nur in Expl. 1 und 4 vorhanden).

Rep.-Betrieb Hy.-Hochdruck

Böhlen
Kerbaum

Verteiler:

Exemplar Nr.1: RH

2: BA/Dr.Schwitzer

3: Ing.Z./D.I.Graichen

4: Ing. Deutloff

POOR
COPY

14

Böhlen, den 31. Januar 1944
TA/aH/Bn/Ju

Aufstellung über die Materialproben.

1.) Ofen 4 1018/102 E 31

Blende 5130: Rohr-Nr. 2 94,19 g

Material: *unvoll. ZK^{*)}*

Blende 7440: Rohr-Nr. 1 88,912 g

Material: *unvoll. ZK^{*)}*

2.) Ofen 1 1018/116 E 36

Blende 5160: Remanitblech 1800 M Nr. 1 40,52 g

IK-Material: IK 1 Nr. 11 48,05 g

Blende 9840: Remanitblech 1800 M Nr. 2 40,24 g

IK-Material: IK 1 Nr. 10 48,20 g

und Nr. 12 47,74 g

**) Material rüchtes von D.I. Meyer angefordert,
gleichzeit. Remanite von ZH über mit
nach reiner, metallfrei folienstehende vorzubereiten.
Vermittelt für Material mit Auftr. Nr. 3K*

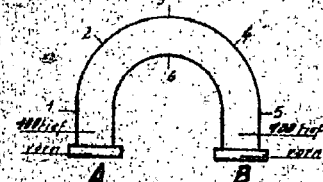
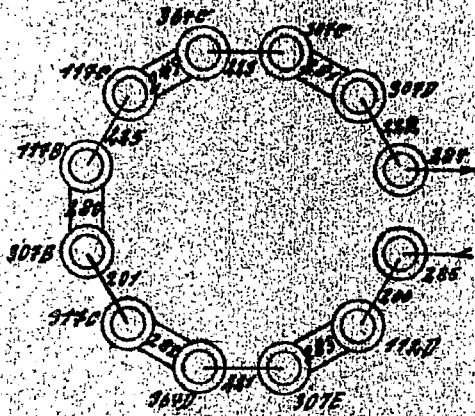
08

Brabag
Böhlen

Elektrovorheizier Kammer 5 vom 8.1.44

06010

Skizze I



Rohre					Rohre					
Sa. Nr.	Schein- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser von	Bisherige Betr. Lage	Sa. Nr.	Schein- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser von	Bisherige Betr. Lage	
284	307F	N8	89,7	89,9	158	280	307B	N8	88,9	90,8
285	441A	N8	89,6	89,5	158	119B	N8	88,8	89,0	
283	116D	N8	94,2	94,6	158	279	119C	N8	88,4	89,8
	307E	N8	89,4	89,9		364D	N8	90,5	90,5	
282	364D	N8	90,2	90,7	158	281	307C	N8	89,8	90,3
	379C	N8	90,9	91,4		307D	N8	89,7	89,9	

Doppelbogen

Sa. Nr.	Schein- kel-Nr.	Mat.	Innendurchmesser		Messelemente			Bisherige Betr. Lage
			1	2	3	4		
200	A	N7	93,1	94,4	208	210	209	206
	B	N7	93,1	93,4				1578
221	A	N7	93,6	94,4	208	210	209	206
	B	N7	93,4	94,2				1034
201	A	N7	94,1	96,1	211	208	210	18,0
	B	N7	93,8	96,2				1562
225	A	N7	93,8	94,1	211	219	216	200
	B	N7	94,1	94,5				1185
222	A	N7	94,0	94,4	217	219	209	19,8
	B	N7	93,3	94,5				2314
222	A	N7	95,1	97,6	208	228	210	18,7
	B	N7	94,4	95,2				2099

POOR COPY 14

08011

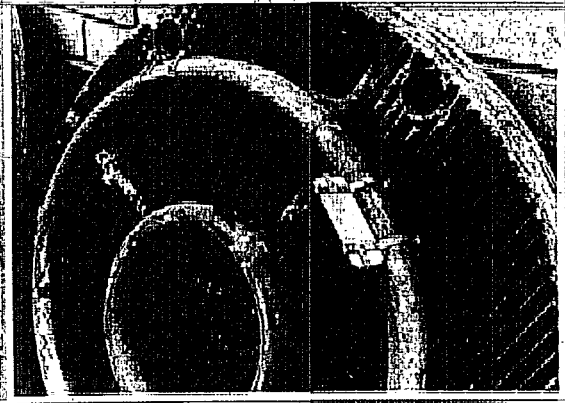


Bild 1 und 2

Befestigungsart der Materialproben.

POOR
COPY

14

(15)

Böhlen, am 5. Dezember 1941
TA/RH/Bn/La.

Bericht über den Neuaufbau der Kammer 5

Die im Rahmen des Programms 1180 neu errichtete Kammer 5 wurde als 4-Ofen-Benzinkammer aufgebaut und mit folgenden Apparaten ausgerüstet:

1.) Ofen 1 1018/117 E 43

Mantel sowie Kontaktrohr sind völlig neu. Die Isolation des Ofens besteht aus Schamotteleichtsteinen LL. Der Einsatz besteht aus N 5-Material.

Fahrweise von oben nach unten, Blendenzahl 6 (alle eingebaut)

Die Durchgangsprüfung der Kaltgasrohre ergab:

2810 lang	80/33 mm Hg
5140 "	80/39 " "
7460 "	80/51 " "
9760 "	80/79 " "
12190 "	80/99 " "
14400 "	80/97 " "

Die Ofendurchgangsprüfung ergab: 150/77 mm Öl.
Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 1067.

2.) Ofen 2 1018/102 E 31

Der Ofen war bisher in Kammer 7 als 3. Ofen 347 Tage in Betrieb. Die Isolation besteht aus Schamotteleichtsteinen.

Das Kontaktrohr ist aus N 5-Material angefertigt.

Fahrweise von oben nach unten, Blendenzahl 6, eingebaut 4 (5130, 9760, 12070, 14460 lang)

Die Durchgangsprüfung der Kaltgasrohre ergab:

2800 lang	80/40 mm Hg
5130 "	80/45 " "
7740 "	80/117 " "
9760 "	80/33 " "
12070 "	80/90 " "
14460 "	80/73 " "

Die Ofendurchgangsprüfung ergab: 150/52 mm Öl.
Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 479.

POOR
COPY

15

3.) Ofen 3 1018/22 E 11

Der Ofenmantel hat eine Gesamtbetriebszeit von bisher 1357 Tagen. Die Betriebszeit des Kontaktrohres beträgt ebenfalls 1357 Tage. Der Ofen ist mit Zement-Asbest isoliert. Das Kontaktrohr besteht aus N 5-Material mit V2A Auskleidung. Da sämtliche Kaltgasrohre des Kontaktrohres verstopft waren, wurden dieselben durch Rundrohre ersetzt, die durch die Blenden hindurch geführt wurden. Als Rohre wurden solche verwendet, welche ursprünglich für die Herstellung druckfester Hülsen für Benzinöfen vorgesehen waren. Das Material ist N 8, die Abmessung 33,5 x 4,75. Eingebaut wurden 4 solcher Kaltgasrohre, welche zur Isolation mit Asbest unwickelt und sodann mit V17F-Blech umkleidet worden waren.

Fahrweise des Ofens ist von oben nach unten.

Die Durchgangsprüfung der Kaltgasrohre ergab:

5220 lang	80/42 mm Hg
9870 "	80/69 " "
12160 "	80/70 " "
14460 "	80/73 " "

Die Ofendurchgangsprüfung ergab: 150/40 mm Öl.

Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 908.

4.) Ofen 4 1018/115 E 41

Ofen sowie Kontaktrohr sind völlig neu. Die Ofenisolation besteht aus Schamotteleichtsteinen, das Kontaktrohr aus N 5-Material.

Fahrweise von oben nach unten, Blendenzahl 6, eingebaut 4 (5050, 9790, 12100, 14400 m lang).

Die Durchgangsprüfung der Kaltgasrohre ergab:

2840 lang	80/35 mm Hg
5050 "	80/53 " "
7500 "	80/80 " "
9790 "	80/67 " "
12100 "	80/79 " "
14400 "	80/97 " "

Die Ofendurchgangsprüfung ergab: 150/38 mm Öl.

Eingefahren wurde die Thermohülse Nr. 1055.

5.) Reg. 1 618/1 E 18

Das Bündel Nr. 18 hat 301 Rohre und eine Heizfläche von 286 m². Die bisherige Betriebszeit beträgt 838 Tage. Die Stopfbüchse wurde neu verpackt und auf Dichte geprüft, ebenso das Bündel. Beide erwiesen sich als dicht.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg 150/194 mm Öl
Aussenweg 150/55 " "

6.) Reg. 2 ML 618/1 E 44

Als Reg. 2 wurde der erste von den Mannesmannröhrenwerken gelieferte Mehrlagen-Regenerator eingebaut.

Das Bündel ist völlig neu.

Eine Dichtprüfung von Stopfbüchse und Bündel ergab, dass beide dicht waren.

Die Durchgangsprüfung ergab:

Innenweg 150/17 mm Öl (Vak.)
Aussenweg 150/17 " " "

Der Elektrovorheizer wurde mit 5 neuen Haarnadeln von 10,7 m elektrischer Länge aufgebaut. Auch die beiden Steigleitungen haben diese Länge. Das Material besteht aus N 7 und N 8. Der Aufbau des Vorheizers im einzelnen ist aus der Skizze 1 zu ersehen.

Der Untersatz zum Vorheizer wurde in der neuen nunmehr bewährten Art ausgeführt wie dies auch schon bei den Kammern 4 und 6 geschah. (siehe Bild 1).

Die Durchgangsprüfung des Vorheizers ergab: 150/150 mm Öl.

Zur Kontrolle der in der Mitte aufgebundenen Thermolemente wurden an der gegenüber liegenden Stelle Thermochrom-Meßfarben aufgebracht. Die Aufbringung der Farben erfolgte an jedem einzelnen Rohr. Die Art der Aufbringung ist aus Zeichnung A 865-16 zu ersehen.

Sonstige Arbeiten:

Sämtliche Öfen und Kaltgasrohre wurden mit Stickstoff durchgeblasen. An der Gruppe wurden Linsenanschlüsse für NH_3 -Analysen eingebaut. Die Aufstellung der Hochdruckkörper in der Kammer erfolgte so, dass jeder Apparat allein ausgefahren werden kann. Die elektrische Verbindung am oberen Ende der Haarnadeln wurde mit biegsamen Kabelanschlüssen vorgenommen (Bild 2), anstelle der bisherigen praktisch unnachgiebigen Kupferflaschen. Das umständliche und zeitraubende Anpassen der Kupferflaschen fällt damit fort bzw. ein entsprechendes Ausrichten der einzelnen Haarnadeln wird überflüssig.

Manteluntersuchung:

Einer inneren Untersuchung wurde unterzogen: Die Entwässerungsflasche Nr. 1006/5 (Brabag Druckgefäß Nr. 238).

Der Befund ergab, dass gegen eine weitere Verwendung der Flasche keinerlei Bedenken bestehen. Vor Neuerrichtung der Kammer 5 hatte diese Flasche als Zentralentwässerungsflasche der Benzphase in Betrieb gestanden.

Am 29. November 1941 wurde die Kammer dem Betrieb übergeben.

Rep.-Betrieb Hy.-Hochdruck

Böhlen

Austen

POOR
COPY

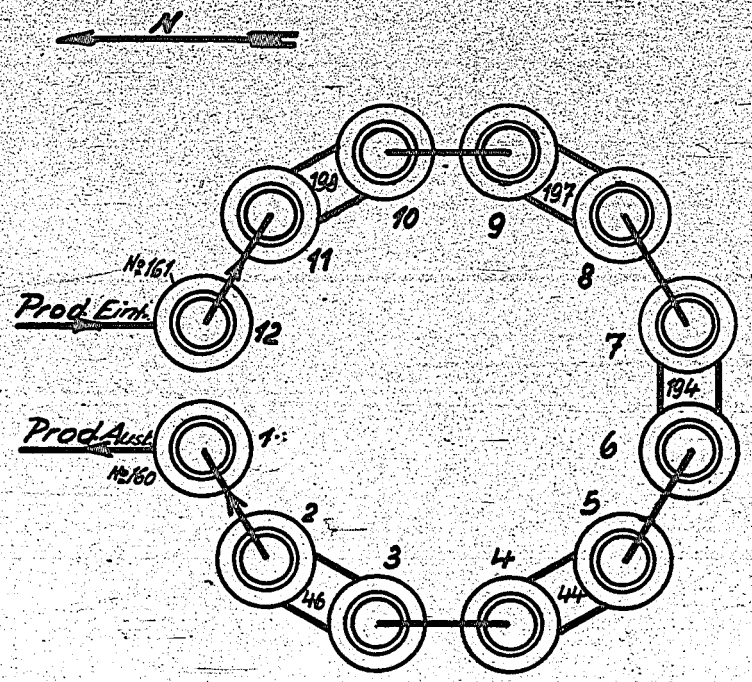
15

08016

Brabag
Böhlen

Elektro-Vorheizler Ka 5

Skizze 1



Nr.	So. Nr.	Schenk. No	Innenø mm	Mat.	Elektr. Länge mm
1	160		90,4	N8	10 700
2		9A	94		
3	46	9E	92,2	N7	10 700
4		9H	92,8		
5	44	9B	92,7	N7	10 700
6		2007a	90,0		
7	194	403f	88,0	N7+N8	10 700
8		25D	91,8	N7	
9	197	25C	92,3	N8	10 700
10		23B	91,2	N7	
11	198	1960A	90,3	N8	10 700
12	161		90,0	N8	10 700

26.8.41 Churupf

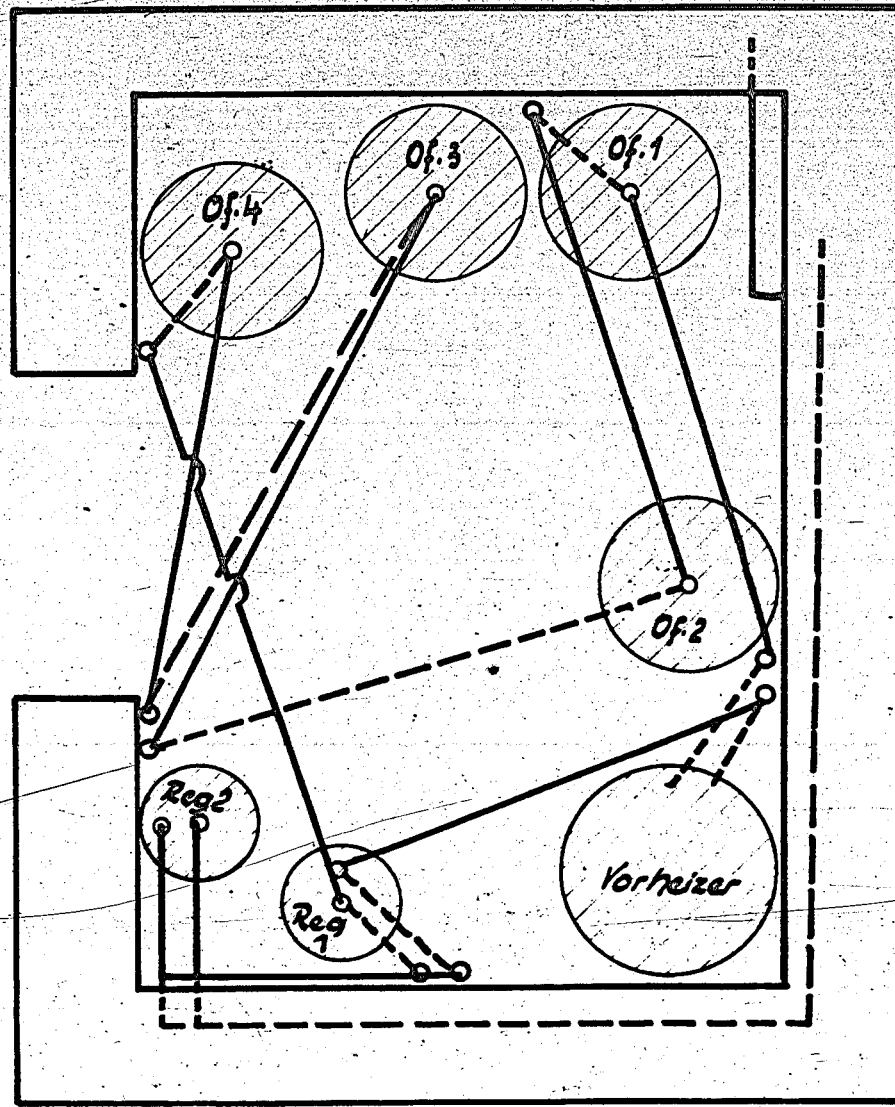
POOR COPY 15

Brabag
Böhlen

Bi-Kammer 5

08017

Skizze 2



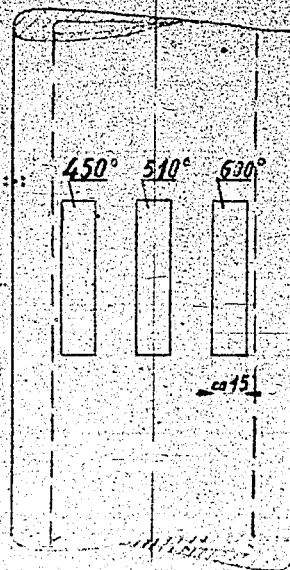
Bo den 28. IV. 1964

POOR
COPY

15

08018

Anbringung von Thermochrom-Temperatur-
meßfarben an El.-Vorheizer Käse



Thermo-Element,
in der Mitte der
Haarnadeln angebracht.

Werk Böhlen

Bau Nr. 13

Braunkohle-Benzin A.G.

20 41 7 - 16

A 565 - 16

POOR
COPY

15

08019

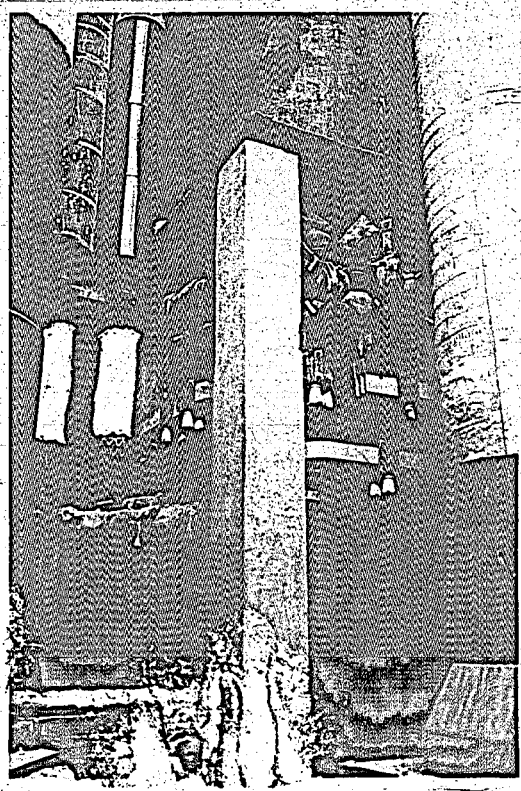


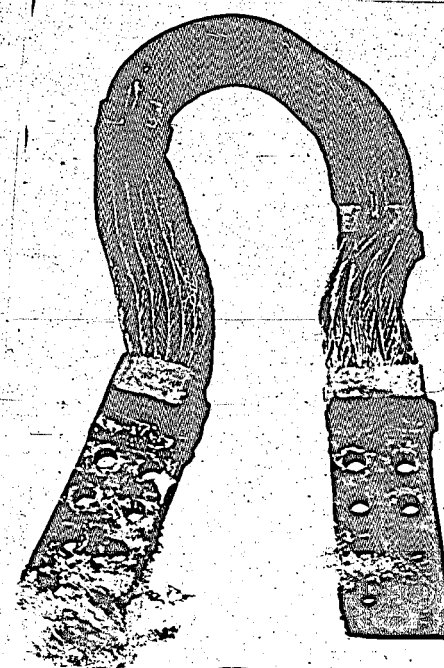
Bild 1

Ansicht des neuen Elektrovorheizer-Untersatzes.

POOR
COPY

15

08020



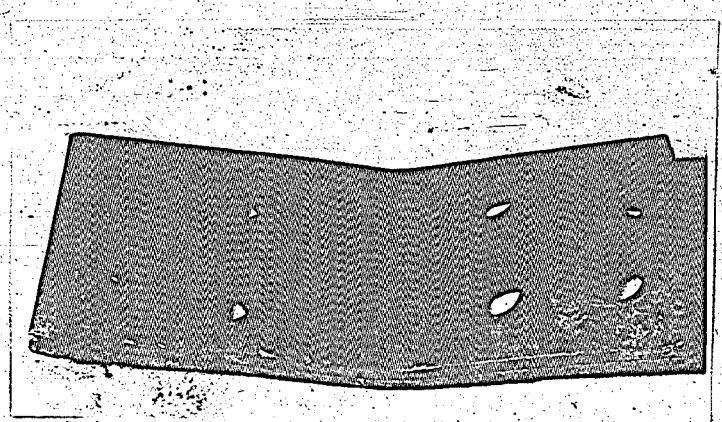
B i l d 2

Ansicht des neuerdings verwandten biegsamen Kabelanschlusses zur elektrischen Verbindung der Vorheiz-Haarnadeln

POOR
COPY

15

08021



B i l d 3

Ansicht der bisher verwandten starren
Kupferlaschen

POOR
COPY

15

08022

Von der
Braunkohle-Benzin
Aktiengesellschaft
Werk Magdeburg

zur Erinnerung überreicht.

Die Aufsätze stammen aus der Feder der grossen
Pioniere der katalytischen Hochdruck-Hydrierung,
denen Deutschland, vor allem seine Chemiker,
immer dankbar sein werden.

POOR
COPY

16

08023

Abschrift aus

DIE CHEMISCHE FABRIK
Nr. 1/2, 10. Januar 1934

Probleme großtechnischer Hydrie-
rungs-Verfahren.

Von Geh.-Rat Prof. Dr. Carl Bosch,
Vorsitzender des Vorstandes der I.-G. Farbenindustrie A.-G.,
Ludwigshafen a. Rh.

Vorgetragen vor der Norwegischen Akademie der Wissenschaften
in Oslo am 6. Oktober 1933.

Die Hydrierung hat in den letzten Jahrzehnten in der chemischen Industrie eine ständig zunehmende Bedeutung erlangt. Noch um die Jahrhundertwende verstand man allgemein unter Hydrierung die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte organische Verbindungen. Heute wissen wir, daß der Begriff Hydrierung viel weiter zu fassen ist. Eine ungeahnte Zahl von Synthesen der organischen und anorganischen Chemie beruht auf der Anlagerung von Wasserstoff an Elemente, Radikale oder anlagerungsfähige chemische Verbindungen. Diese neuen in wissenschaftlichen Laboratorien entwickelten Arbeitsweisen wiesen der chemischen Industrie ein reiches Arbeitsfeld zu. Die Aufgaben, die zu lösen waren, nahmen an Umfang und Schwierigkeit mit der wirtschaftlichen Bedeutung und Ausweitung der Verfahren zu. Besonders in den letzten Jahren ist es gelungen, eine Reihe von Hydrierungsverfahren zu Industrien von allergrößtem Ausmaß zu entwickeln, die heute im Brennpunkt vielseitiger Interessen stehen und sich noch in einer unabsehbaren Aufwärtsentwicklung befinden. Es erscheint mir daher berechtigt, Ihnen von den Problemen zu sprechen, die zu lösen waren, um Reaktionen vom Laboratoriumsmaßstab über den technischen Kleinversuch in die chemische Großindustrie zu übertragen. Dabei möchte ich mich beschränken auf die drei großen technischen Prozesse

der Hydrierung von Stickstoff zu Ammoniak,
der Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol und
höheren Alkoholen und

der Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer zu Benzin,
die in den Werken der I.-G. Farbenindustrie während der letzten Jahrzehnte entstanden sind.

Im vorigen Jahre habe ich in Stockholm speziell über die

08024

Entwicklung der chemischen Hochdrucktechnik bei dem Aufbau der neuen Ammoniak-Industrie berichtet. Heute möchte ich mein Thema weiter fassen und allgemein über die Probleme sprechen, die mit der Ausweitung und fortschreitenden Entwicklung der Hydrierungsverfahren auftraten. Die drei erwähnten Verfahren haben zwar eine Reihe gemeinsamer Berührungspunkte, jedoch bietet die Verschiedenheit der Reaktionen eine Fülle von neuartigen Problemstellungen, die generell für die Technik von Hydrierungsreaktionen von großer Bedeutung sind. Auf dem ersten Bild (Abb. 1) möchte ich Ihnen ein Fabrikationschema zeigen, das den Vorgang dieser Verfahren, der Synthese von Ammoniak, Methanol und Benzin, auf einem Blatt vereinigt. Tatsächlich werden die drei Produkte in einem unserer Konzernwerke, den Leuna-Werken, nebeneinander im großtechnischen Maßstab gewonnen. Man ersieht aus der Darstellung, daß in allen drei Fällen von denselben Rohstoffen ausgegangen wird, nämlich Luft, Dampf und Braunkohle bzw. Koks. Für alle drei Verfahren wird aus diesen Rohstoffen der Wasserstoff erzeugt, der für die Ammoniaksynthese mit Stickstoff, für die Methanolsynthese mit Kohlenoxyd und für die Kohlehydrierung ohne Beimengung in den weiteren Reaktionsprozeß geleitet wird. Die Gase werden für alle drei Synthesen gereinigt. Die Gasreinigung ist unterschiedlich, da bei den einzelnen Verfahren ein ganz verschiedener Grad an Reinheit des Wasserstoffs bzw. der Mischgase verlangt wird. Die gereinigten Gase werden komprimiert und so den eigentlichen katalytischen Prozessen zugeführt, die, durch die Verschiedenheit der chemischen Vorgänge bedingt, mancherlei Unterschiede aufweisen.

Wenn ich so auf dem ersten Bild den Arbeitsgang der Verfahren kurz umrissen habe, so soll uns das zweite Bild (Tab. 1) einen etwas tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaktionen geben. Ich habe die chemischen Gleichungen der verschiedenen Synthesen aufgezeichnet und daneben die wichtigsten physikalischen und chemischen Daten aufgeführt. Die Ammoniak- und Methanolsynthese lassen sich in eindeutigen Formeln wiedergeben, während der Prozeß der Kohle- und Ölhydrierung nicht so eindeutig formuliert werden kann. Dieser Prozeß besteht aus zahl-

08025

reichen nebeneinander herlaufenden Einzelreaktionen, die sich im wesentlichen in zwei Hauptgruppen zusammenfassen lassen, und zwar handelt es sich bei der Kohlehydrierung einmal darum, den Kohlenstoff, der in hochmolekularer, aber wasserstoffarmer Bindung vorliegt, durch Hydrierung in Kohlenwasserstoffe zu überführen; zum anderen sind hochmolekulare

T a b e l l e 1.

Reaktionsschema großtechnischer Hydrierverfahren.

	Reaktionen	m ³ H ₂ pro 1 t Produkt	Wärme- tönung kal/Mol
Ammoniak- synthese	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	2000	+ 12
Methanol- synthese	$CO + 2H_2 = CH_3OH$	1400	+ 21
Hydrierung von Kohle	Kohle + H ₂ = Benzin	ca. 2500	exotherm
Erdöl	Erdöl + H ₂ = Benzin	ca. 750	exotherm
Teer	Teer + H ₂ = Benzin	ca. 1000	exotherm

N e b e n r e a k t i o n e n

Methanol- synthese:			
Isobutylalkohol	$4CO + 8H_2 = C_4H_9OH + 3H_2O$	2420	+ 33
Methanbildung	$CO = 3H_2 = CH_4 + H_2O$	4200	+ 52
Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer:			
Methanbildung	$C_{16}H_{34} + 15H_2 = 16CH_4$	1300	+197
	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 20H_2 = 13CH_4$	2150	+273

Kohlenwasserstoffe durch spaltende Hydrierung in Benzine umzuwandeln.

Die erste Nebenspalte gibt den Verbrauch an Wasserstoff pro Tonne der zu erzeugenden Produkte wieder. Alle drei Verfahren haben einen außerordentlich großen, wenn auch unterschiedlichen Wasserstoffbedarf, und die Zahlen deuten darauf hin, daß die Art der Wasserstoffherstellung für die Prozesse eine bedeutende Rolle spielen muß.

In der letzten Spalte sind die Wärmetönungen aufgeführt, die

08026

bei den Verfahren auftreten. Alle drei Prozesse sind exotherm; aber auch hier sind wieder nicht unerhebliche Unterschiede zu verzeichnen. Grundsätzlich wird man jedoch bei allen drei Synthesen die Gesetzmäßigkeit exothermer Reaktionen zu berücksichtigen haben, nach der sich das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur zugunsten der Umsetzung verschiebt, während die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur ansteigt. Eine wichtige Aufgabe wird also darin bestehen, für die Reaktionen die günstigsten Temperaturverhältnisse aufzufinden und bei der Konstruktion der Reaktionsräume die Bedingung dafür zu schaffen, daß die Optimaltemperatur durch wohlbemessene Abfuhr der entwickelten Wärme laufend aufrechterhalten werden kann. Noch etwas Weiteres ist aus der Tabelle zu entnehmen. Die chemischen Formeln der ersten beiden Reaktionen besagen, daß die Umsetzungen unter einer Volumen-Kontraktion vor sich gehen. Das gleiche kann man auch von gewissen Teilreaktionen der Hydrierung sagen. Dadurch erscheint es von vornherein günstig, unter Anwendung hoher Drucke zu arbeiten. Mit diesem Erfordernis tritt gleichzeitig die Frage nach geeignetem Material für die Reaktionsräume auf, und es waren auch hier für die drei verschiedenen Prozesse besondere Aufgaben zu lösen.

Eine wichtige Aufgabe, die nicht ohne weiteres aus der Tabelle entnommen werden kann, besteht in der Beschleunigung der Reaktionen. Die meisten Hydrierungsprozesse verlaufen sehr träge, und die Erzielung von Reaktionsgeschwindigkeiten, wie sie zur technischen Durchführung vorausgesetzt werden müssen, ist nur durch die Anwendung von Katalysatoren zu erreichen. Die Katalysatoren haben aber bei den meisten Prozessen noch andere Aufgaben. Dabei möchte ich auf den unteren Teil der Tabelle verweisen, der zeigt, daß zwischen den Reaktionsteilnehmern bei der Methanolsynthese und besonders der hydrierenden Benzingerinnung zahlreiche Nebenreaktionen möglich sind. Diese Umsetzungen sind im allgemeinen unter den thermodynamischen Bedingungen der Prozesse durchaus möglich, und die Aufgabe des Katalysators hat auch darin zu bestehen, die Nebenreaktionen weitgehend auszuschalten und die Umsetzung so zu lenken, daß das gewünschte Produkt in möglichst hohen Ausbeuten erhalten wird.

06027

Damit glaube ich Ihnen in großen Zügen die Hauptprobleme umrissen zu haben, ohne deren Lösung eine großtechnische Durchführung der genannten Hydrierungsverfahren unmöglich wäre. Es genügt nicht, den Prozeß im Laboratorium zu beherrschen, sondern es müssen in technischer und wirtschaftlicher Weise die Herstellung des Wasserstoffs, die geeignete Ausgestaltung der Reaktionsräume und die Brauchbarkeit und Haltbarkeit der Katalysatoren sowie der Materialien gelöst sein.

Mit der Lösung dieser Aufgabe bei dem technischen Aufbau der drei Verfahren möchte ich mich nun etwas eingehender befassen und zunächst auf die Erzeugung des Wasserstoffs eingehen. Welchen Umfang die Gewinnung des Wasserstoffs bei großtechnischen Hydrierungsverfahren angenommen hat, können Sie daraus ermessen, daß die Wasserstoffkapazitäten der heute vorhandenen Ammoniak-Synthese-Werke zu einer stündlichen Erzeugung von etwa 1 Million m³ ausreichen.

Zur technischen Wasserstoffgewinnung sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden, deren Wahl einmal von den verfügbaren Rohmaterialien und Energien abhängt; daneben sind aber für unsere Synthesen noch andere Gesichtspunkte entscheidend. So ist für die Ammoniakherzeugung ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff erforderlich. Unerwünscht sind Beimengungen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, weil sie sich im Kreislaufprozeß der Synthese anreichern und durch Entspannen von Kreislaufgasen entfernt werden müssen. Dabei sind Wasserstoffverluste unvermeidlich.

Für die Methanolsynthese ist ein Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch zu erzeugen. Hier führen Beimengungen von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen zu unliebsamen Anreicherungen im Kreislauf. Für die Benzinsynthese wird ein unvermischter Wasserstoff verlangt. Stickstoff und Kohlenwasserstoffe sind hier ebenso wie bei der Methanolerzeugung ein unerwünschter Ballast.

Von allen technischen Wasserstoffverfahren ist die Elektrolyse am einfachsten, denn sie liefert von vornherein ein reines Gas. Die Anwendung dieses Verfahrens für die Ammoniaksynthese erfordert die besondere Erzeugung von Stickstoff, der entweder durch Luftverflüssigung oder durch Wasserstoffverbrennung mit

08028

Luft gewonnen wird. Für die Methanolsynthese eignet sich die Wasserstoffelektrolyse weniger, denn man ist zur Beschaffung des erforderlichen Kohlenoxyds gezwungen, auf die Kohle zurückzugreifen. - Die Elektrolyse ist in den letzten Jahren besonders durch Fortschritte in der Konstruktion der Zellen laufend verbessert worden. Wegen des hohen Stromverbrauchs ist sie leider in großtechnischem Maßstab nur dort durchführbar, wo günstige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, wie z.B. hier in Norwegen und in Oberitalien.

Bei dem Aufbau der Ammoniaksynthese ist von uns die Wasserstoffgewinnung aus Kokswassergas entwickelt worden. Dieses Verfahren ist auch heute bei günstiger Koksbasis in bester Weise für die Ammoniakfabrikation geeignet. Für die Methanol- und Benzinsynthese hat das diskontinuierliche Wassergasverfahren den Mangel, daß man durch periodischen Wechsel stickstoffhaltige Blasegase mit ins Wassergas bekommt. Will man den Stickstoffgehalt in erträglichen Grenzen halten, so ist man gezwungen, das zu Beginn jeder Gasung erzeugte Wassergas für sich aufzufangen, und man kann nur etwa 75% der Gesamterzeugung für die Hydrierung verwenden. Eine Lösung dieser Schwierigkeit wurde seit langem in der Sauerstoffvergasung gesehen, die zugleich ein alter Wunsch vieler Vergasungsfachleute ist; mußte sich doch durch Vergasen mit Sauerstoff-Dampf-Gemischen ein kontinuierlicher Wassergasprozeß durchführen lassen unter bedeutend geringerem Koksverbrauch als bei dem alten Verfahren und mit viel größerer Leistung der Generatoren. Bis vor wenigen Jahren scheiterten diese Bestrebungen immer wieder an den Kosten des Sauerstoffs, dessen hoher Preis die Vorteile seiner Verwendung überwog. Neuerdings ist es F r ä n k l - L i n d e gelungen, die Sauerstoffapparatur so zu vervollkommen, daß der Sauerstoff zur großtechnischen Wasserstofferzeugung herangezogen werden kann. Von der I.G. Farbenindustrie sind bereits einige derartige Apparate aufgestellt, und es ist nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten, die besonders im Auftreten von Verschlackungen bestanden, gelungen, die Sauerstoffvergasung von Koks in verschiedenen Generatortypen durchzuführen.

Ein Problem von allergrößter Bedeutung stellt die Wasserstoff-

08029

erzeugung aus Braunkohle dar; denn durch seine Lösung werden auch die großen Braunkohlenvorkommen vieler Länder der Durchführung großtechnischer Hydrierungsverfahren erschlossen. Wir haben diesem Problem eine ganz besondere Aufmerksamkeit zugewandt, weil die Leuna-Werke in unmittelbarer Nähe eigener großer Braunkohlenfelder errichtet sind.

Diese nicht ganz einfache Frage ist seit vielen Jahren von verschiedenen Seiten bearbeitet. Man dachte u.a. zunächst an eine diskontinuierliche Vergasung. Infolge der hohen Reaktionsfähigkeit der Braunkohle fallen dabei aber große Mengen heizkräftiger Blasegase an, für die nicht immer Verwendung vorhanden ist.

Nach langjährigen Versuchen konnten wir das Problem in befriedigender Weise durch die Verwendung von Sauerstoff lösen. Es werden dabei die Winkler-Generatoren verwandt, die ursprünglich für die diskontinuierliche Wassergaserzeugung aus Braunkohle entwickelt sind. Ihre Wirkungsweise zeigt Ihnen dieses Schema (Abb. 2). Auf einem Vergasungsrost befindet sich gekörnte vorgetrocknete Braunkohle; von unten tritt das Vergasungsmittel ein und bringt den Brennstoff in eine stark wallende Bewegung, so daß das Brennstoffbett einer feurig siedenden Flüssigkeit gleicht. Es herrschen Temperaturen von etwa 1000° , unter denen die Vergasung vor sich geht. Mitgerissene Kohleteilchen werden durch teilweise Einführung des Vergasungsmittels in den oberen Teil des Generators nachvergast. Zur Ausnutzung der fühlbaren Wärme werden die abziehenden Gase durch Abhitzeessel geleitet.

In diesen Apparaten kann man nun sowohl Kraftgas, wie ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch für die Ammoniaksynthese, als auch ein nahezu stickstoffreies Wassergas für die Methanol- und Benzinfabrikation erzeugen, je nach Art des Vergasungsmittels. Für die Kraftgaserzeugung verwendet man nur Luft evtl. mit etwas Dampf; für die Zwecke der Ammoniaksynthese Sauerstoff-Stickstoff-Gemische mit etwa 50% Sauerstoff, denen Dampf beigemischt wird, und zur Erzeugung von Wasserstoff wird reiner Sauerstoff verwendet unter Zumischung großer Dampfmenngen. Die Braunkohle wird bei diesem Verfahren restlos vergast.

08030

Kohlenwasserstoffe sind bei den hohen Temperaturen nur in ganz geringen Mengen beständig. Das bedeutet einen besonderen Vorteil gegenüber den normalen Generatortypen, wo die Kohle vor der Vergasung eine Entgasungszone durchwandert, in der flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe in großen Mengen entbunden werden.

Eine auf diese Weise betriebene Winkler-Generatoren-Anlage der Leuna-Werke zeigt Ihnen das nächste Bild (Abb. 3). Die Generatoren besitzen bei einer Schachtfläche von 20 m^2 die enorme Leistungsfähigkeit von $75\,000 \text{ m}^3$ Gas pro Stunde. Es dürften die größten Gaserzeugungseinheiten sein, die bislang überhaupt gebaut worden sind.

Eine weitere interessante Möglichkeit der Wasserstoffgewinnung, die besonders für die Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer von großer Bedeutung ist, beruht auf der Spaltung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie sie sich in den Abgasen dieser Prozesse, ferner als Erdgase und als Bestandteile der Kokereigase bieten.

Der primitivste Weg beruht auf der rein thermischen Spaltung in Wasserstoff und Ruß und wird z.B. an einigen Stellen in Nordamerika im großen Ausmaß auf Erdgas angewandt. Der anfallende Ruß ist von sehr minderwertiger Beschaffenheit, und selbst wenn es gelänge, auf diese Weise einen hochwertigen Ruß zu erzeugen, würde der Markt durch die anfallenden Mengen bald abgesättigt sein. Man wird das Verfahren daher nur dort anwenden, wo für reichlich vorhandene Kohlenwasserstoffgase keine rationellere Verwertungsmöglichkeit vorhanden ist.

Zur wirtschaftlichen Ausnutzung dient die Überführung der Kohlenwasserstoffe in Wassergas. Dazu bieten sich zwei Wege. Man kann die Kohlenwasserstoffe einmal mit Dampf zersetzen und die erforderliche Wärme durch indirekte Beheizung zuführen. andererseits ist auch hier die Möglichkeit gegeben, mit einem Gemisch von Sauerstoff und Dampf ohne äußere Wärmezufuhr zu arbeiten.

Die I.G. Farbenindustrie hat beide Möglichkeiten zur Entwicklung technischer Verfahren herangezogen und auf die Vollkommenheit der Durchbildung größten Wert gelegt. Dabei hat

06031

sich bislang die Wasserdampfspaltung als technisch am brauchbarsten erwiesen. Die Durchbildung dieses Verfahrens bis zur technischen Reife stellte Aufgaben verschiedener Art. Die Umsetzung verlangt sehr hohe Temperaturen, die nur durch Verwendung geeigneter Katalysatoren in technisch annehmbaren Grenzen gehalten werden können. Immerhin sind etwa 800° erforderlich, um die Reaktion mit befriedigender Vollständigkeit und Geschwindigkeit durchzuführen. Als Kontaktmaterial eignet sich besonders reduziertes Nickel, das mit verschiedenen Zuschlägen aktiviert wird. Eine Eigenschaft der Nickelkontakte ist ihre hohe Schwefelempfindlichkeit. Schon mehr als 10 mg Schwefel pro m^3 führen sehr schnell zu Vergiftungserscheinungen. Dabei sind organische Schwefelverbindungen, die sich in sehr vielen Gasen finden, in gleicher Weise schädlich wie der Schwefelwasserstoff, und es mußte ein Weg zu ihrer Beseitigung gesucht werden. Die einzig gangbare Lösung beruht bislang auf der katalytischen Aufspaltung in Schwefelwasserstoff, der nach bekannten Methoden entfernt werden kann.

Die Auffindung eines beständigen Ofenmaterials, das bei den hohen Temperaturen die Übertragung der für den Prozeß erforderlichen großen Wärmemengen ermöglichte, gelang nach langwierigen Versuchen.

Das nächste Bild (Abb. 4) zeigt Ihnen den Schnitt eines derartigen Ofens, aus dem Sie die Gasführung ersehen. Der Kontakt ist in einem Ringraum aufgeschichtet; das Kohlenwasserstoff-Dampf-Gemisch wird von oben durch das Innere dieses Ringraums geführt und dabei vorgewärmt. Es tritt von unten in den Kontaktraum ein. Die Beheizung erfolgt durch Gas; dabei wird die Wärme der Abgase zur Vorwärmung der Verbrennungsluft weitgehend ausgenutzt. Das Bild (Abb. 5) zeigt Ihnen eine derartige Wasserstoff-Anlage, die in einer Erdölhydrierung in Nordamerika in Zusammenarbeit mit der I.G. Farbenindustrie erbaut ist. In jedem der drei Gebäude befindet sich ein großer Zersetzungsofen, der zahlreiche der beschriebenen Kontaktrohre enthält.

Neben der Erzeugung der Gase stellt auch die Reinigung eine Reihe von Aufgaben, die für die drei Prozesse verschiedener Art sind und sich nach dem zu fordernden Reinheitsgrad richten.

08032

Die Ammoniaksynthese verlangt zur Vermeidung von Kontaktvergiftungen ein Gas, das völlig frei von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd sein muß. - Das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch für die Methanolsynthese ist sorgfältig von Schwefelwasserstoff zu befreien; der Katalysator ist zwar weniger schwefelempfindlich als der Ammoniakkontakt, dagegen rufen schon geringe Schwefelmengen Beschädigungen am Kupfermaterial der Methanolöfen hervor. - Bei der Benzinsynthese wird die geringste Anforderung an die Reinheit des Wasserstoffs gestellt. Der Kontakt und die Apparaturen sind schwefelfest; Kohlenoxydbeimengungen stören nur insofern, als sie unter Wasserstoffverbrauch in Methan übergehen.

Die nach den geschilderten Verfahren erzeugten Wassergase werden in mehreren hintereinander geschalteten Stufen gereinigt. Diese Gase enthalten als Hauptbestandteile Wasserstoff und Kohlenoxyd und als Verunreinigung stets Schwefelwasserstoff, dessen Menge vom Schwefelgehalt des verwendeten Rohmaterials abhängt. Zur Entfernung des Kohlenoxyds haben wir ein besonderes Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Kohlenoxyd durch katalytische Umsetzung mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlensäure überführt wird. Diese Umsetzung wird bei den Gasen für die Ammoniakherzeugung und die Benzinsynthese möglichst vollständig durchgeführt, für die Methanolsynthese dagegen nur bis zur Einstellung des erforderlichen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses. Dieser Kontaktprozeß ist zwar nicht besonders schwefelempfindlich; die Verarbeitung schwefelfreier Gase bietet aber hier wie bei der Weiterverarbeitung mancherlei Vorteile, so daß sich im allgemeinen auch für den Wasserstoff zur Benzingerinnung eine Schwefelreinigung empfiehlt.

Für das schwefelarme Kokswassergas haben wir die allgemein bekannte Entschwefelung mit aktiver Kohle ausgearbeitet. Dieses Verfahren erfordert für Gase mit hohem Schwefelgehalt, wie z.B. die Braunkohlengase, schon sehr umfangreiche Apparaturen. Auf der Suche nach Verbesserungen ist neuerdings die Auffindung organischer Flüssigkeiten gelungen, die in der Kälte Schwefelwasserstoff binden und ihn bei Erhitzen wieder abgeben. Auf diese Weise reinigen wir heute schwefelreiche Gase vor und

08033

führen sie anschließend zur restlosen Entschwefelung durch die Kohleanlage.

Zur Entfernung der Kohlensäure werden die Gase unter erhöhtem Druck mit Wasser ausgewaschen. Die letzte Reinigungsstufe für die Gase der Ammoniaksynthese besteht in einer Wäsche mit Kupferoxydullösungen unter 200 at, wodurch restliche Spuren von Kohlenoxyd und Kohlensäure entfernt werden. Aus den erwähnten Gründen kann bei der Methanolsynthese und der Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer auf diese Feinreinigung verzichtet werden.

Als weiteres technisches Verfahren sei noch die bekannte Zerlegung von Kokereigasen durch Tiefkühlung erwähnt. Dabei erfordert die Erzeugung eines stickstoffarmen Wasserstoffs für die Methanol- und Benzinsynthese eine besondere Modifikation des Verfahrens. Außerdem kann aus Kokereigasen Wasserstoff für diese Zwecke durch die geschilderte katalytische Spaltung gewonnen werden.

Im Anschluß an die Technik der Wasserstoffgewinnung soll kurz auf die wirtschaftliche Seite eingegangen werden. Sie sehen in der Tabelle (Tab. 2) den Rohstoff- und Energiebedarf für die Erzeugung von 1000 m³ gereinigten und auf 200 at komprimierten Wasserstoff nach verschiedenen Verfahren. Der Energiebedarf umschließt auch die Hilfsenergien und den Fabrikationsdampf, die in kWh umgewertet sind.

T a b e l l e 2.

Rohstoff- und Energiebedarf für 1000 m³ Wasserstoff (0°, 760 mm Hg), gereinigt und auf 200 at komprimiert.

V e r f a h r e n	Koks kg	V e r b r a u c h		
		Braunkohle mit 50% Wasser kg	m ³ Gas v. 1000 WE. pro m ³	kWh
Koks-Wassergas diskontinuierlich	700	-	-	800
Koks-Wassergas mit Sauerstoff	540	-	-	950
Braunkohlen-Wassergas mit Sauerstoff	-	1 900	-	1000
Kokereigas Tiefkühlung	-	-	2 700	1000

POOR
COPY

16

08034

Kohlenwasserstoffzersetzung mit Dampf	-	-	3 200	800
Wasserstoff-Elektrolyse	-	-	-	6300

Diese Zahlen sind natürlich nur als Mittelwerte zu betrachten, die je nach der Beschaffenheit der Rohstoffe und dem technischen Stand der Anlagen gewissen Schwankungen unterworfen sind. Trotzdem läßt sich manch Interessantes daraus entnehmen. Es zeigt sich z.B., daß bei der Sauerstoffvergasung von Koks gegenüber dem alten Verfahren eine Kokersparnis durch Mehrverbrauch an Energien für die Sauerstoffgewinnung erkauft wird.

Zwischen der Kokereigaszerlegung und der Kohlenwasserstoffzersetzung besteht ein ähnlicher Unterschied. Die Zerlegung des Kokereigases erfordert mehr Kompressionsenergien, dafür braucht man bei der Kohlenwasserstoffzersetzung Heizenergien zur Durchführung der wärmeverbrauchenden Spaltung. Vergleicht man endlich die Wasserstoffelektrolyse mit den übrigen Verfahren, so sieht man, daß die Elektrolyse nur bei einem außerordentlich niedrigen Strompreis in Frage kommen kann.

Obgleich Rohstoff und Energien den Hauptbetrag in den Kosten des Wasserstoffs ausmachen, wäre es doch verfehlt, an Hand dieser Verbräuche schon die Verfahren miteinander zu vergleichen, denn daneben spielen die Art der Verwendung, ferner Bedienung, Reparatur- und Anlagekosten eine ebenfalls nicht zu vernachlässigende Rolle, und ein Urteil über die Wahl des Wasserstoffverfahrens wird sich nur unter Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte treffen lassen.

Von der Wasserstofferzeugung kommen wir nun auf die eigentliche Durchführung der Hydrierungsprozesse und ihre Probleme, die in ihrer Mannigfaltigkeit die Aufgaben der Wasserstofferzeugung noch übertreffen. Insbesondere wirken sich hier die Unterschiede zwischen den einzelnen Synthesen in bedeutend höherem Maße aus, und wir waren bei der Inangriffnahme jedes Verfahrens immer wieder vor völlig neue Fragen gestellt, sowohl auf dem Gebiete der Katalysatoren, der Entwicklung der Apparaturen, als auch bei der Lösung der Materialfragen.

Im Vordergrund der Probleme stand zunächst immer der Katalysator, denn seine Wirksamkeit ist mitbestimmend für die Wahl der Druck- und Temperaturverhältnisse sowie für die Ausmaße

POOR
COPY

16

06035

der erforderlichen Reaktionsräume.

Auf die Theorie der Katalysatorenwirkung soll hier nicht näher eingegangen werden. In letzter Zeit sind zwar wesentliche Aufklärungen über das Wesen der Katalyse geschaffen, und es sind durch Erfahrung zahlreiche Gesetzmäßigkeiten erkannt; z.B. zeigen Elemente aus einer Gruppe des periodischen Systems häufig gleiche katalytische Eigenschaften. Trotzdem ist es bislang noch nicht möglich, für einen bestimmten Prozeß etwa einen geeigneten Katalysator vorherzusagen, ja nicht einmal über den Einfluß der physikalischen Beschaffenheit ist man sich genügend im klaren. Katalysatoren mit gleicher chemischer Zusammensetzung zeigen bei verschiedener Herstellungsweise fast immer gewaltige Abweichungen in ihrer Wirksamkeit, die schon durch kleine Unterschiede in der Struktur bewirkt werden.

Man ist deshalb nach wie vor darauf angewiesen, sich durch systematische Versuchsreihen an den günstigsten Kontakt heranzuarbeiten. Dabei sei bemerkt, daß die Katalysatoren nicht nur die bereits erwähnte Fähigkeit der Reaktionsbeschleunigung und -lenkung besitzen müssen, sondern daß darüber hinaus auch hohe Anforderungen an ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse verlangt werden müssen, und es sind für alle drei Verfahren zur Erreichung von Höchstleistungen viele Tausende von Katalysatoren auf ihre Eignung untersucht worden.

Der heutige Ammoniakkontakt besteht aus metallischem Eisen von besonderer Reinheit, das mit geringen Mengen Alkali und Aluminiumoxyd-aktiviert ist. Über den weiten Weg von den ursprünglichen Osmium- und Uran-Kontakten H a b e r s bis zum Eisenkontakt in seiner heutigen hochaktiven Form ist verschiedentlich berichtet. Obgleich die Zahl der ausprobierten Kontakte schon 20 000 überschritten hat, wird auch heute noch an ihrer Verbesserung weitergearbeitet.

Während die Aufgabe des Ammoniakkatalysators vorwiegend in der Beschleunigung der Reaktion besteht, kommt bei der Methanolsynthese die Reaktionslenkung hinzu. In der ersten Tabelle wurden bereits als mögliche Nebenreaktion dieser Synthese die Bildung von Isobutylalkohol und Methan genannt. Da-

08036

neben bestehen aber zahlreiche andere Umsetzungsmöglichkeiten, die zu höheren Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren führen können.

Die Grundsubstanz des Methanolkontaktes ist oxydisch. Man verwendet Zinkoxyd, das mit Chromsäure aktiviert ist. Bei unseren Versuchen zeigte sich bald, daß zur einwandfreien Reaktionslenkung sehr enge Grenzen in der Zusammensetzung eingehalten werden müssen. Schon bei geringfügiger Abweichung setzen die Nebenreaktionen ein. Aus dieser Kenntnis heraus wurden neuerdings Katalysatoren zur Reindarstellung bestimmter höherer Alkohole entwickelt; dabei sind allerdings die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit, gegenüber der Methanolsynthese etwas zu ändern.

Ein Höchstmaß an Schwierigkeiten hatten wir bei der Ausbildung der Katalysatoren für die Kohlehydrierung zu überwinden. Um hierauf eingehen zu können, müssen einige Worte über die Durchführung der Kohlehydrierung vorausgeschickt werden. Das Verfahren arbeitet in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird auf den sogenannten Abbau der Kohle hingearbeitet. Man versteht darunter die Aufspaltung der hochmolekularen Kohlenstoffbindungen unter Wasserstoffanlagerung. Gleichzeitig ist man bestrebt, auch Nebenbestandteile der Kohle, wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, die im Benzin nicht enthalten sein dürfen, an Wasserstoff zu binden, so daß sie für sich abgeschieden werden können. In der zweiten Stufe werden die gebildeten Kohlenwasserstoffe oder aus Erdöl und Teer durch Vorhydrierung gewonnene Mittelöle durch weitere Aufspaltung und Hydrierung in Benzine umgewandelt. Der Katalysator muß zur Durchführung dieser Vorgänge nicht nur in der Lage sein, Spalt- und Hydrierreaktionen zu beschleunigen, darüber hinaus kommt es darauf an, daß diese Reaktionen im richtigen Zeitmaß nebeneinander verlaufen. Bei zu starker Spaltwirkung tritt die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Kondensationsprodukten ein; zu starke Hydrierung kann andererseits unter hohem Wasserstoffverbrauch und starker Wärmeentwicklung zu bevorzugter Bildung von Methan führen. Auch die Bindung der Nebenbestandteile an den Wasserstoff muß gleichzeitig verlaufen. Als weitere Schwierigkeit

08037

kommt hinzu, daß die Kohlen Schwefel enthalten, der im allgemeinen ein schweres Kontaktgift ist.

Die Hochzüchtung eines Katalysators, der diesen mannigfaltigen Aufgaben gerecht wurde, erschien zunächst als nahezu unmöglich. Trotzdem ist unermüdlich an der Lösung weitergearbeitet, und diese Arbeiten waren schließlich von Erfolg gekrönt.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Durchführung der Kohlehydrierung war die Steigerung des Kohleabbaues. Der Abbau gelingt in technischen Apparaturen ohne Anwendung von Katalysatoren selbst unter günstigsten Reaktionsbedingungen nur zu etwa 60%, und es war erst durch die Auffindung geeigneter Katalysatoren möglich, auf den heute erreichten Abbau von etwa 95% zu kommen. Dabei wirkten allerdings auch noch andere Verbesserungen des Prozesses mit. Es wurde z.B. gefunden, daß die alkalischen Aschen der Braunkohle als negative Katalysatoren wirken und den Abbau stark hemmen. Man konnte dieser Schwierigkeit dadurch Herr werden, daß man die Kohlen zur Neutralisation der Asche mit Säure behandelte. Auch die geeignete Anwendung des Kontaktes war von großem Einfluß auf den Abbau. Um eine hohe Katalysatorwirkung zu erzielen, wird die Kohle mit einer Kontaktlösung imprägniert, und es war bei den großen Kohlemengen, die zu bewältigen sind, eine schwierige Aufgabe der Ingenieure, Dosier- und Mischvorrichtungen zu schaffen, die eine durchaus gleichmäßige Verteilung garantieren.

Auf der Suche nach Kontakten erwies sich zunächst die Sulfide der Eisenmetalle als geeignet; dann fanden wir eine höhere Aktivität bei Katalysatoren, die Metalloxyde der 6. Gruppe enthalten und im Laufe des Prozesses in Sulfide übergehen. Später erwies es sich als vorteilhafter, diese Kontakte von vornherein als Sulfide von besonderer Struktur zur Anwendung zu bringen; dadurch konnte die Wirksamkeit bedeutend verbessert werden. Die Grundsubstanzen der heutigen Kontakte sind Eisen, Wolfram und Molybdän.

Durch diese wenigen praktischen Beispiele, die die umfassenden Aufgaben der Katalysatoren nur flüchtig beleuchten konnten, glaube ich Ihnen immerhin gezeigt zu haben, welche

08038

mannigfaltigen Aufgaben bei der Entwicklung von Hydrierprozessen in dieser Richtung an den Chemiker gestellt werden. Der Einfluß der Beschaffenheit des Katalysators auf den Gang der Synthese ist so groß, daß heute, nachdem jahrzentelange Erfahrungen an Hand außerordentlich umfangreicher Studien gesammelt sind, noch immer wieder neue Entdeckungen gemacht werden und zu erwarten sind. Das gilt vor allem für die Kohlehydrierung, und das Gebiet kann bislang noch in keiner Weise als abgeschlossen gelten. Insbesondere harrt noch eine sehr große Zahl theoretischer Fragen ihrer Klärung, und es ist zu hoffen, daß den Bemühungen der Wissenschaft auf dem Gebiete der Katalysatoren noch fruchtbare Erkenntnisse bevorstehen.

Im engen Zusammenhang mit der Ausbildung der Katalysatoren stand die Entwicklung der großtechnischen Apparaturen, auf die als nächstes Hauptproblem kurz eingegangen werden soll. Der Einfluß des Katalysators auf die zu wählenden Druck- und Temperaturverhältnisse und die Ausmaße der Reaktionsräume ist bereits gestreift. Die Wirksamkeit des Katalysators wird also stark mitbestimmend sein bei der Bearbeitung der konstruktiven und materialtechnischen Seite.

Bei der konstruktiven Durchbildung großtechnischer Reaktionsräume für die drei Synthesen ergeben sich nun verschiedene Berührungspunkte. Wie Ihnen die erste Tabelle gezeigt hat, geht die Wasserstoffanlagerung unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich; ohne Abführung der frei werdenden Wärme würde die Temperatur im Kontaktraum rasch ansteigen. Nun verschiebt sich mit wachsender Temperatur das Gleichgewicht zu Ungunsten des Produktes; außerdem ist aber bei der Methanolsynthese, und vor allem bei der Benzinsynthese, darauf Bedacht zu nehmen, daß diese Hydriervorgänge an sehr enge Temperaturgrenzen gebunden sind. Die Überschreitung dieser Grenzen kann zur Auslösung von Nebenreaktionen führen, die unter bedeutend höherer Wärmeentwicklung vor sich gehen als die eigentlichen Prozesse. Die Temperatur steigt dabei in kurzer Zeit stark an, der Ofen geht durch, und es kann zu schweren Materialschäden, ja zu Katastrophen schlimmster Art kommen.

Eine Möglichkeit der Temperaturbeherrschung ist durch die Art der Gasführung gegeben. Man kann den Kontaktraum durch an-

08039

kommende Gase umspülen und auf diese Weise die entwickelte Wärme abführen. Um auf ein sicheres Wärmegleichgewicht des Ofens zu kommen, ist eine sehr sorgfältige Durchbildung der Gasführung notwendig, die der Wärmetönung des Prozesses weitgehend angepaßt werden muß. Voraussetzung ist dabei konstante Wärmeentwicklung, die ihrerseits durch den Umsatz bedingt wird und letzten Endes von der unveränderlichen Wirksamkeit des Katalysators abhängt. Dieser Weg der Temperaturbeherrschung wurde bei Ausbildung der Ammoniak- und Methanolöfen besprochen und führte zur Entwicklung von Röhrenöfen. Die konstruktive Durchbildung dieser Öfen für die Hochdrucksynthese setzte allerdings außerordentliche technische Erfahrungen auf diesem Gebiete voraus.

Weitere Möglichkeiten der Wärmeregulierung bestehen in der Rückführung gebildeter Reaktionsprodukte und in der Zufuhr von kalten Gasen in verschiedene Zonen des Reaktionsraumes. Ferner kann man auch durch Änderung der Durchsatzgeschwindigkeit regulierend eingreifen. Auf die beiden letzteren Wege der Temperaturbeeinflussung ist man besonders bei der Kohlehydrierung in flüssiger Phase angewiesen.

Im engsten Zusammenhang mit der Temperaturregulierung steht die Frage der Wärmeregeneration. Zur Vereinfachung der Verfahren muß angestrebt werden, die Wärmeverluste allein durch die Reaktionswärme zu decken. Vorbedingung dafür ist ein hoher Umsatz; außerdem muß aber für sehr gute Regeneration gesorgt werden. Die Entwicklung geeigneter Wärmeregeneratoren hat zu einer Spezialtechnik im Hochdruckapparatebau geführt. Die Verschiedenheit der Medien bei den drei Synthesen mit ihren voneinander abweichenden Wärmeübergangszahlen und Strömungsgeschwindigkeiten bedingten dabei immer neue Aufgaben.

Als letztes Problem soll die Materialfrage mit einigen praktischen Beispielen gestreift werden. Wir hatten bei der Ammoniaksynthese den Angriff des Wasserstoffs zu meistern gelernt, indem wir die drucktragenden Ofenmäntel mit einer wasserstofftesten Auskleidung versahen. Bei der Methanolsynthese kam der Angriff des Kohlenoxyds auf das eisenhaltige Material hinzu. Es bildeten sich Eisencarbonyls, die zu schweren Material-

06040

schäden führten und außerdem den Katalysator vergifteten. Das Bild (Abb. 6) zeigt Ihnen einen durch Carbonylbildung zerstörten Blindkonus. An der Art des Angriffs und dem Fehlen von Korrosionsansätzen sehen Sie, daß die Korrosionsprodukte gasförmig abgeführt wurden. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten galt es, ein Auskleidungsmaterial zu finden, das dem gleichzeitigen Angriff von Wasserstoff und Kohlenoxyd widerstand. Es ist uns gelungen, dafür Kupfer-Mangan-Legierungen zu entwickeln, die den gestellten Anforderungen in befriedigender Weise entsprechen.

Bei der Kohlehydrierung waren in materialtechnischer Hinsicht zwei Hauptschwierigkeiten zu überwinden. Hier mußte man einmal dem gleichzeitigen Angriff von Wasserstoff und Schwefel begegnen. Es kommen bei diesem Prozeß Temperaturen von etwa 500° zur Anwendung, dabei tritt die Bildung von Schwefeleisen ein; das Material wird zerstört, und es bilden sich Verkrostungen von Schwefeleisen, die zu Verstopfungen führen und z.B. in den Wärmeregeneratoren den Wärmeaustausch stark vermindern. Auf dem Bild (Abb. 7) sehen Sie durch Eisensulfidbildung zerstörte Rohre. Auf der Suche nach Abhilfe fanden unsere Metallographen schließlich die Eignung von Zinküberzügen, die aber nicht wie bei der bekannten Verzinkung aus einer dünnen Zinkhaut bestehen, sondern aus einer Diffusionsschicht aus Zink-Eisen-Mischkristallen, die durch längere Behandlung des Materials mit Zinkdämpfen erzielt wird.

Die zweite Hauptaufgabe bestand in der Auffindung eines Materials, das bei den hohen Temperaturen nicht nur Widerstandsfähigkeit gegen die chemischen Angriffe des Schwefelwasserstoffs und Wasserstoffs, sondern auch ausreichende mechanische Festigkeit besitzen muß. Das Bild (Abb. 8) zeigt Ihnen ein durch Überwindung der Warmfestigkeit aufgeweitetes Rohr. Aus früheren Erfahrungen waren uns zwar warmfeste Stähle bekannt; diese besaßen allerdings nicht die zu fördernde chemische Widerstandsfähigkeit. Die Vereinigung dieser Eigenschaften gelang in der Entwicklung von Chromstählen, die als weitere Bestandteile geringe Mengen Molybdän und Vanadin enthalten. Eine weitere Verbesserung ist durch Hinzulegieren von Wolfram gelungen, Dieses

08041

Material hält heute dem gleichzeitigen Einfluß der hohen Temperaturen und Drucke, des Wasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs im Dauerbetrieb stand.

Ich glaube, Ihnen durch diese wenigen Beispiele gezeigt zu haben, daß auch die Lösung der Materialfrage bei den großtechnischen Hydrierungsverfahren eine Aufgabe von allergrößter Bedeutung war.

Nachdem ich Ihnen in großen Zügen die Probleme großtechnischer Hydrierungsverfahren am Beispiel der Ammoniaksynthese, der Methanol- und Benzinsynthese umrissen habe, zeigt Ihnen die Tabelle (Tab. 3) zusammenfassend noch einmal die vielseitigen Unterschiede der drei Verfahren. Sie sehen zunächst die zur Durchführung der Synthesen erforderlichen Gase, deren Bestandteile mitbestimmend für die Wahl des Wasserstoffverfahrens sind, daneben die schädlichen Bestandteile, die bei der Gasreinigung ins Gewicht fallen, ferner die unerwünschten Bestandteile, die zu unliebsamen Anreicherungen im Kreislauf der Synthesen führen und Wasserstoffverluste verursachen.

Die Spalte der Katalysatoren veranschaulicht Ihnen die steigenden Anforderungen von der Reaktionsbeschleunigung über die zusätzliche Reaktionslenkung zu den vielseitigen Aufgaben des Katalysators bei der Benzinsynthese, und Sie sehen, wie die wachsenden Aufgaben durch Entwicklung metallischer, oxydischer und sulfidischer Katalysatoren gelöst wurden.

Bei der Ausbildung der Apparaturen bedingte die Verschiedenheit der Materie für jedes Verfahren verschiedene Aufgaben, sowohl in konstruktiver als in materialtechnischer Hinsicht. Die letzte Spalte zeigt die zunehmenden Anforderungen an das Material, die ihren Höhepunkt bei der Kohlehydrierung fanden, wo Warmfestigkeit neben gleichzeitiger Beständigkeit gegen den Angriff von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff verlangt werden mußte.

Zum Abschluß meiner Ausführung möchte ich Ihnen noch drei Bilder aus den Leuna-Werken zeigen. Auf dem ersten Bild (Abb. 9) sehen Sie einen Fabrikationsbau mit Ammoniaköfen. Das zweite Bild (Abb. 10) gibt Ihnen einen Blick auf Kühler und Abscheider der Methanolfabrik, und das letzte Bild (Abb. 11) zeigt Ihnen

03042

eine Reihe von Benzinkammern, in denen sich die Hydrieröfen befinden.

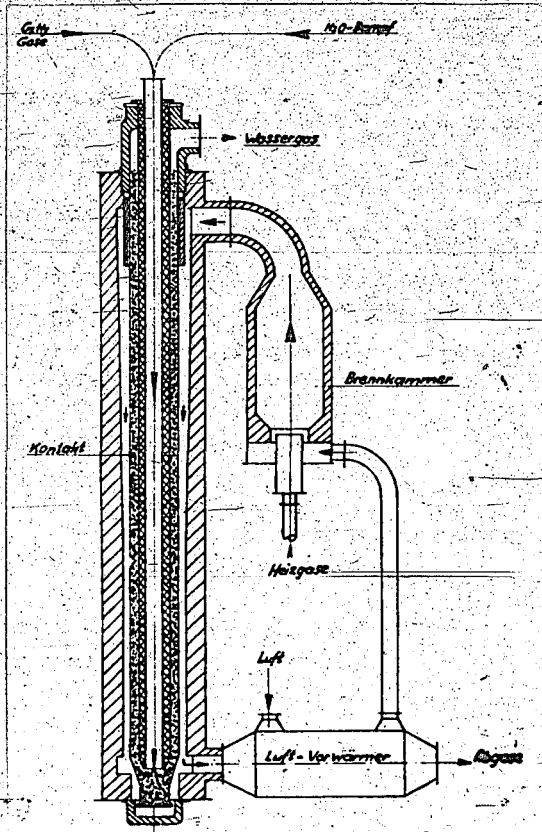
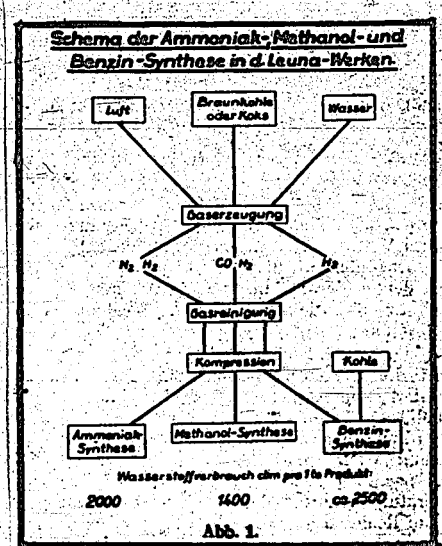
Diese Bilder führen Ihnen vor Augen, in welchem Ausmaß die Prozesse heute beherrscht werden, und ich glaube Ihnen gezeigt zu haben, welche ungeheure Arbeit von Chemikern und Ingenieuren geleistet werden mußte, um diese Industrien auf den heutigen Stand ihrer Entwicklung zu bringen. Das gewaltige Gebiet großtechnischer Hydrierung ist damit nicht abgeschlossen, und ich möchte hoffen, daß die bisherigen Erfolge weiteren Anreiz zu fruchtbringenden Arbeiten geben mögen.

Tabelle 3

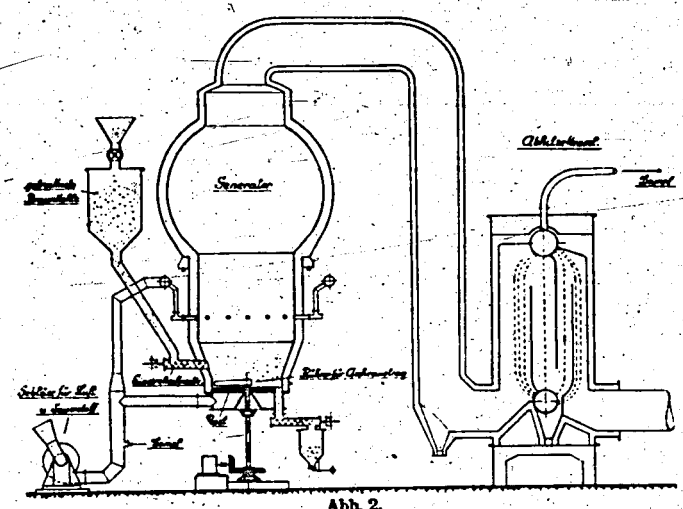
Hydrierungsverfahren	Synthesegas		
	Erforderlich	Schädlich	Unerwünscht
Ammoniaksynthese	H_2, N_2	CO, H_2S	$CxHy$
Methanolsynthese	H_2, CO	H_2S	$CxHy$ N_2
Benzinsynthese	H_2		$CxHy$ N_2, CO

Katalysatoren

Aufgaben	Grundsubstanz	Material Beständigkeit gegen
Reaktionsbeschleunigung Reaktionsbeschleunigung und Lenkung	metallisch oxydisch	H_2 u. Temp. H_2, CO u. Temp.
Gleichzeitige Beschleunigung von Spalt- und Hydrier-Reaktion	sulfidisch	H_2, H_2S Temp. u. Druck
Wasserstoffbindung von O.S.N. Reaktionslenkung Schwefelbeständigkeit		



Winkler-Generator.



Chem. Fabrik
Jahrg. 1934. Nr. 1/2

08044

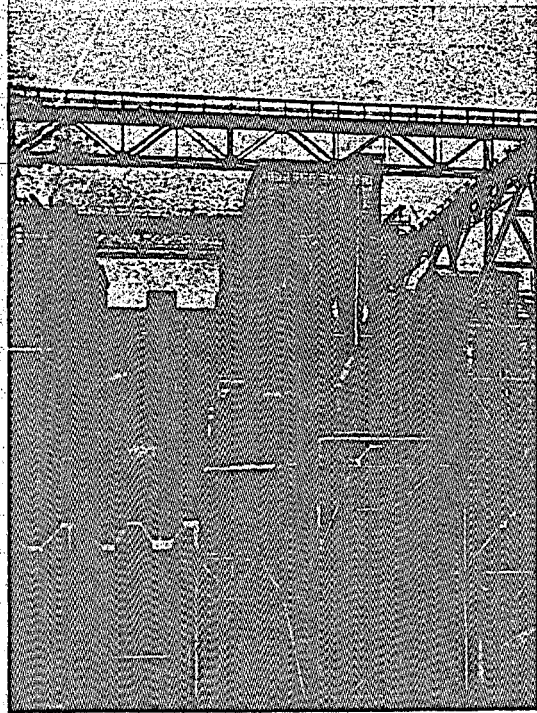


Abb. 3.



Abb. 11.

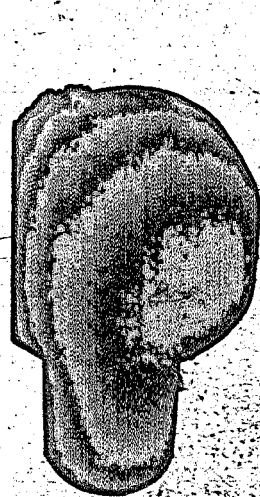


Abb. 6.

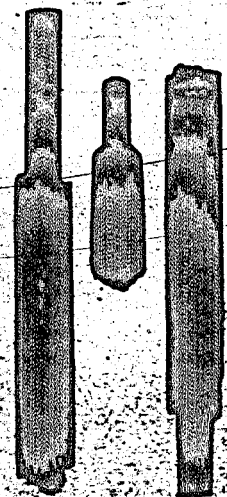


Abb. 7.

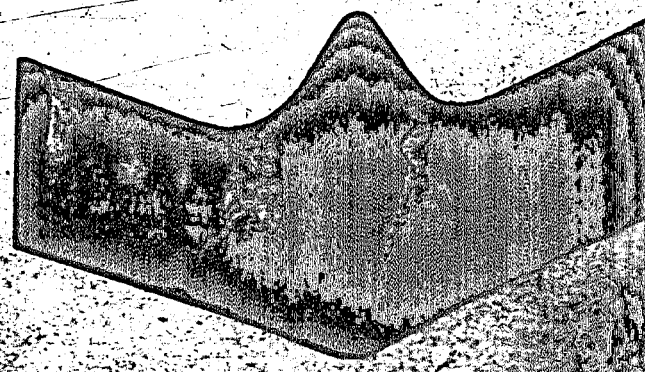


Abb. 8.

C8045

[Chem.]
[7. Jahrg. 19]

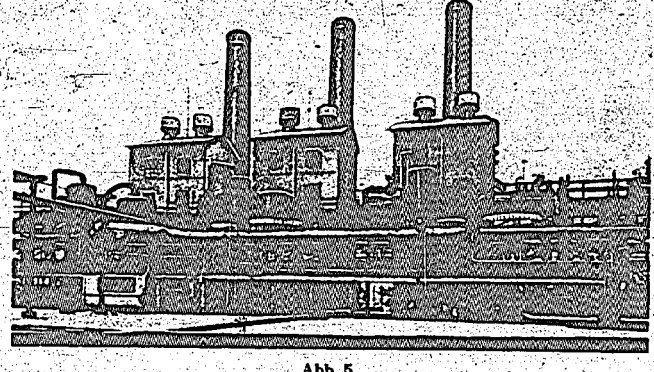


Abb. 5.

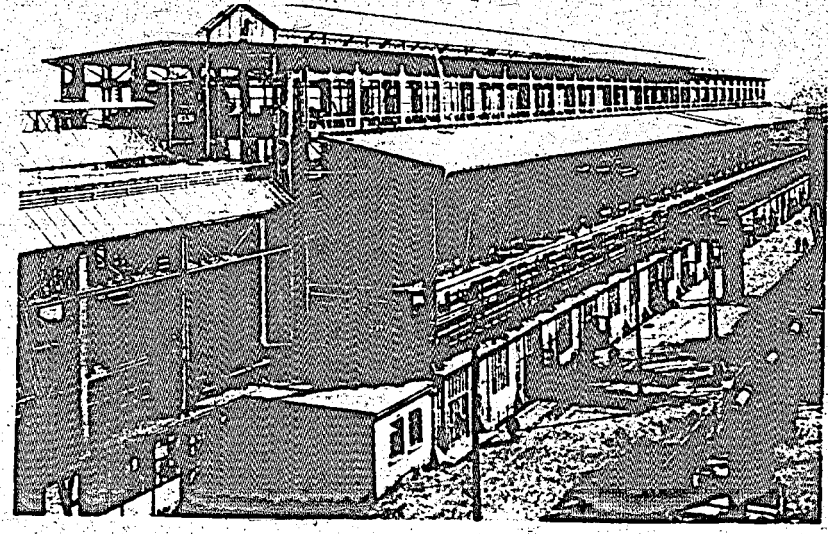
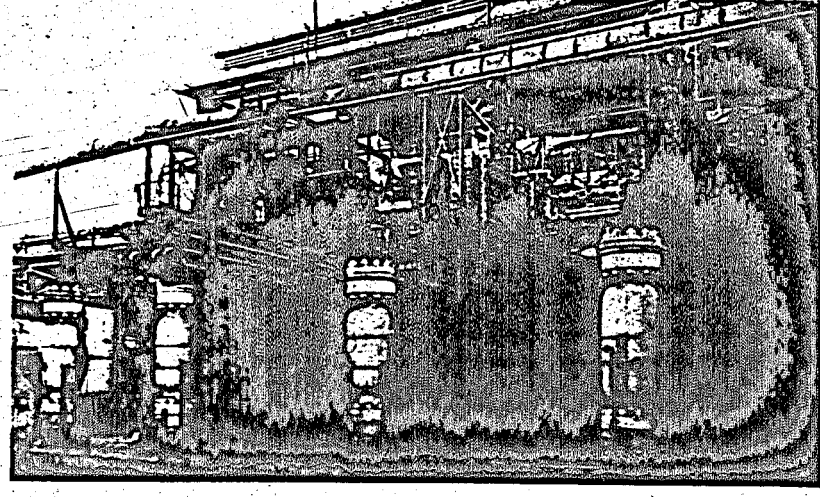


Abb. 9.



08046

-Abschrift aus

Technische Probleme der katalytischen Druckhydrierung
von Köhlen, Teeren und Ölen.

Vortrag von Dr. Pier, I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, vor der Technisch-Literarischen Gesellschaft, gehalten am 24. August 1933. (Auszug)

Deutschlands Verbrauch an den verschiedenen Arten von Motortreibstoffen wird nur zu etwa 25% durch inländische Erzeugnisse gedeckt, für die restlichen 75% sind wir vom Ausland abhängig.

Deutschlands Versorgung mit flüssigen Brennstoffen und Schmieröl (in 1000 t) zeigt nebenstehende Übersicht.

Aus inländischer Erzeugung stehen zur Zeit außer dem Leuna-Benzin folgende Produkte zur Verfügung:

1. B e n z o l, fällt zur Zeit in einer Menge von etwa 200 000 t an, die sich bestenfalls nahezu verdoppeln ließe.

2. S t e i n k o h l e n t e e r, zur Zeit etwa 1 Mill. t. Zu 50% besteht der Steinkohlenteer aus Pech, das zum Straßenbau und zur Brikettierung verwendet wird. Der Rest kann durch die katalytische Druckhydrierung mit etwa 90 Gew.-Proz. Ausbeute in verhältnismäßig klopfeste Benzine übergeführt werden.

	1930			1932		
	Gesamt	Aus Inl.	Aus Ausl.	Ges.	A. Inl.	Ausl.
Benzin, Benzol u. Spiritus für Ver- gasermotoren	1650	430	1220	1425	465	960
Gasöl	510	50	460	435	65	370
Gesamtversorg. m. Treibstoffen	2160	480	1680	1860	530	1330
Dazu Benzin und Benzol f. Chem. u. techn. Zwecke	170	0	170	135	0	135
Summe	2330	480	1850	1995	530	1465
Leuchtöl	210	0	210	120	15	105
Heizöl	335	125	210	330	120	210
Schmieröl	355	55	300	275	70	205
Summe	900	180	720	725	205	520
Insgesamt	3230	660	2570	2720	735	1985

08047

3. An Erdöl wurden im Jahre 1932 230 000 t gefördert. Die Hauptmenge des deutschen Erdöls ist ein gemischt-basisches Öl und sollte in erster Linie auf Schmieröl verarbeitet werden, das zu etwa 20% darin enthalten ist. Das deutsche Öl enthält außerdem etwa 15% Benzin und 30% Gasöl, welche durch Destillation gewonnen werden. Die Ausbeute an Benzin läßt sich durch Cracken unter gleichzeitiger Bildung von Koks und Heizöl auf etwa 50 Gew.-Proz. steigern. Durch Hydrierung würde sich das deutsche Öl etwa zu 80-85 Gew.-Proz. in Benzin überführen lassen. Man könnte aber auch bei entsprechender Erhöhung der Gesamtausbeute neben Benzin Schmieröl und große Mengen Gasöl gewinnen.

4. Weiter stehen in Deutschland zur Zeit etwa 225 000 t Braunkohlenteer zur Verfügung. Etwa die Hälfte dieses Teeres wird in Braunkohlenteerdestillationen auf etwa 10% Benzin, 30% Gasöl und andere Produkte verarbeitet. Der andere Teil der Teerproduktion wird im Leunawerk durch katalytische Druckhydrierung in Benzin umgewandelt. Auch die an sich schwer raffinerbaren Schwelbenzine lassen sich durch Druckhydrierung mit fast 100 Gew.-Proz. Ausbeute unter geringem Wasserstoffverbrauch in marktfähige Benzine überführen. Die deutsche Braunkohlenteererzeugung ließe sich außerordentlich vermehren, wenn bei den Braunkohlegroßkraftwerken statt Braunkohle Braunkohlegrude verfeuert würde. Da durch die katalytische Druckhydrierung diese Teere ohne Schwierigkeit eine Ausbeute von etwa 80 Gew.-Proz. Benzin oder eine höhere Ausbeute an Benzin und Mittelöl bzw. Gasöl ergeben, könnte man beispielsweise noch mehrere hunderttausend Tonnen Benzin bzw. Gasöl und Benzin auf diese Weise aus Braunkohlenteer erzeugen.

5. Alkohol oder Methylalkohol kommt als Treibstoff auch in Zukunft doch wohl nur als Zusatz zum Benzin in Frage.

Die katalytische Druckhydrierung von Braun- und Steinkohle könnte sich jederzeit dem Marktbedarf anpassen und böte infolge der großen Vorräte von 90 Milliarden t Steinkohle und 22 Milliarden t Braunkohle eine für Jahrhunderte sichere Rohstoffbasis. Der technische Stand der Verflüssigung von Kohle ist in diesem Augenblick der, daß an eine Fabrikation in größtem Maßstabe herangegangen werden kann.

B e r g i u s hat zwar grundsätzlich nachgewiesen, daß man unter hohem Druck Wasserstoff an Kohle anlagern kann. Aber erst die Versuche der I.-G. Farbenindustrie AG. in Ludwigshafen seit 1924 und danach im Leunawerk brachten praktische Ergebnisse. Überraschenderweise zeigte es sich, daß durch Schwefel, insbesondere von Sulfiden, Schwermetallsulfiden, giftfeste Katalysatoren hergestellt werden können; aber auch manche Oxyde erwiesen sich als schwefelfest und katalytisch wirksam.

Zunächst gelang es mit Hilfe derartiger Katalysatoren, Braunkohlenteer in einem Arbeitsgang fast vollständig in ein wasserhelles Produkt, das zum großen Teil aus Benzin bestand, überzuführen.

Diese Versuche wurden in kleinen Öfen mit 10-50 ccm Katalysator durchgeführt. Als man die Durchsätze bei diesen Versuchen so weit steigerte, wie es für ein technisches Arbeiten erforderlich schien, zeigte es sich, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit mit der Zeit nachließ. Die Ursache dieser Erscheinung war eine Verminderung der Katalysatoraktivität nicht durch Schwefel und sonstige Katalysatorgifte, sondern durch zu starke Absorption der höher siedenden Anteile des Teeres. Diese Erkenntnis führte zu einer Aufteilung des Arbeitens in zwei Stufen, in die flüssige Phase, auch Sumpffphase genannt, und in die Gasphase. In der flüssigen Phase werden über etwa 325°C siedende Anteile des Ausgangsmaterials mit fein verteilten Katalysatoren verarbeitet, in der Gasphase werden die niedriger, unterhalb etwa 325°C, siedenden Anteile in Dampfform über feste Katalysatoren geleitet, wobei sie zu etwa 30-70% in Benzin übergeführt werden, während der Rest, der aus Mittelöl besteht (B-Produkt), nochmals in gleicher Weise zusammen mit dem Frischprodukt behandelt wird. Die Arbeitstemperatur der Katalysatoren in der Gasphase war zunächst etwa 470°C. Um die Umsetzungsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten, wurde im technischen Betrieb die Temperatur weiter gesteigert mit dem Erfolg, daß bei stärkerer Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe immer wasserstoffärmere B-Produkte und aus diesen wasserstoffärmere und damit klopffestere Benzine erhalten wurden.

Diese Beobachtung führte, zielbewußt angewandt, zur sog. Aromatisierung, einem Verfahren, das es erlaubt, selbst aus wasserreichen, zweckmäßig etwas niedriger siedenden Mittelölen klopf-feste Benzine zu machen.

Von großer Bedeutung war es, als man neue Katalysatoren auf sulfidischer Basis auffand, die bei einer um 50°C tieferen Temperatur und entsprechend niedriger Vergasung arbeiten und dabei den drei- bis fünffachen Durchsatz der früher angewandten Katalysatoren ergaben. Mit diesen Katalysatoren war es möglich, vergleichsweise wasserstoffreiche Benzine herzustellen und den Wasserstoffgehalt der B-Mittelöle zu erhöhen, so daß diese gegebenenfalls als Leuchtöle Verwendung finden können. Nach diesem Verfahren lassen sich mit über 100 Vol.-Proz. Ausbeute selbst die wasserstoffärmsten Mittelöle, z.B. aus Steinkohle, mit nahezu der gleichen Leistung in Benzin überführen, wie Mittelöle aus Braunkohle oder Erdöl. Hierdurch war es möglich, die Kapazität der Hydrieranlage in Leuna auf das Zwei- bis Dreifache zu erhöhen.

Für diese Arbeitsweise hat die Standard Oil Company in einem Vortrag auf der Weltölkonzferenz in London (Haslam, Russell, Asbury) gezeigt, daß bei vielen Gasölen bereits von einem Benzinweltmarktpreis von 4 cts/gl ab die Hydrierung wirtschaftlicher ist als das Kracken und bei einem Benzinweltmarktpreis von 6 cts/gl und mehr bereits bei allen Mittelölen oder Gasölen eine gute Verzinsung des Anlagekapitals ergibt. Von Bedeutung ist hier, daß eine fast quantitative Überführung des Mittelöls in Benzin möglich ist, während beim Kracken, der rein thermischen Spaltung, bei der kein Wasserstoff zugeführt wird, neben Benzin stets wasserstoffarme Kondensationsprodukte, d.h. Heizöl oder Koks, anfallen. Da Benzin stets wasserstoffreicher ist als das Erdöl, aus dem es gebildet wird, kann beim Kracken nur ein Teil des Ausgangsstoffes in Benzin übergeführt werden, während der Rest einen Teil seines Wasserstoffes an das Benzin abgibt und in ein hochsiedendes, wasserstoffarmes Heizöl oder Koks umgewandelt wird. Je wasserstoff-

reicher das Ausgangsmaterial, um so höher ist die Benzinausbeute, während die wasserstoffarmen Mittelöle aus Steinkohlenteer beim Cracken fast kein Benzin geben. Besonders für ölarme Länder ist es zur Schonung der Vorräte von Bedeutung, ihr Erdöl möglichst verlustlos in Benzin oder andere wertvolle Motortreibstoffe umzuwandeln. Und wenn selbst in dem ölreichen Amerika die Hydrierung mit dem Crackverfahren konkurrieren kann, so gilt dies noch viel mehr für ein ölarmes Land wie Deutschland.

Das technische Arbeiten in der Gasphase (Abb. 1) erfolgt so, daß das Ausgangsmaterial (Mittelöl, Gasöl) gemeinsam mit Wasserstoff bei 200-250 Atm. Druck in Wärmeaustauschern und einem Vorheizer auf Reaktionstemperatur gebracht wird und dann in den Reaktionsraum mit dem stückigen Katalysator gelangt. Die den Katalysator verlassenden Produkte geben ihre Wärme in den Wärmeaustauschern und Kühlern ab, werden von dem Wasserstoff getrennt und in einer Destillation in Benzin und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, das B-Mittelöl, zerlegt. Der nicht verbrauchte Wasserstoff wird im Kreislauf geführt. Das B-Mittelöl wird für sich verwandt oder gemeinsam mit frischem Ausgangsmaterial erneut in gleicher Weise umgesetzt. Je nach den Katalysatoren und den Reaktionsbedingungen erhält man beim Arbeiten in der Gasphase aus einem beliebigen Mittelöl die verschiedensten Produkte, z.B. wasserstoffreiche Benzine oder wasserstoffarme, klopfeste Benzine, Leuchtöl, als Lösungsmittel verwendbare Kohlenwasserstoffe. Man kann auch schwerer raffinierbare ungesättigte Benzine oder Rohbenzol zu beständigen Produkten ohne Verluste raffinieren. So ist es möglich, durch Hydrierung die Ausbeute an fertigem Motorenbenzol um etwa 10 bis 20% gegenüber den bisherigen Verfahren zu steigern. Allgemein hängen die Ausbeuten bei der Hydrierung von den Arbeitsbedingungen ab. Bei höheren Temperaturen erzielt man aus Mittelölen etwa 80 Gew.-Proz., bei niedrigeren Temperaturen etwa 90 Gew.-Proz. und bei der Raffination nahezu 100 Gew.-Proz. Ausbeute an Benzin. Der Wasserstoffverbrauch schwankt je nach dem Ausgangsmaterial und liegt z.B. bei der Raffination von Rohbenzol bei etwa 50 cbm/t und steigt für die Benzinierung bis zu mehreren hundert

Kubikmeter je Tonne Benzin an. Das Charakteristische für die Gasphase ist, daß ein fest angeordneter Katalysator in Stücken verwendet wird, über den die Ausgangsstoffe in Dampfform gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden.

Auch für schwere Öle, die über 325°C sieden, deren Umsetzung also im wesentlichen in Sumpffphase erfolgt, ist diese Anordnung von festen Katalysatoren möglich, sofern es sich um Schweröle handelt, die asphaltfrei sind. So kann man z.B. hochmolekulare Paraffine in Leuchtöl überführen, man kann minderwertige Schmieröle in Leuchtöl überführen, man kann minderwertige Schmieröle oder Schmierölfractionen in hochwertige Schmieröle umwandeln, ein Verfahren, das von der Standard Oil Co. in großtechnischem Maßstab durchgeführt wird. Hierbei wird, wie bei der Leuchtölherstellung in der Gasphase, der Wasserstoffgehalt der hochmolekularen Anteile, also des Rückstandes erhöht. Die Hydrierung steht im Vordergrund, während die Aufspaltung möglichst klein gehalten wird. Bei der spaltenden Hydrierung, d.h. der Herstellung von Mittelöl bzw. Gasöl aus Stoffen mit hohem Asphaltgehalt, wie Erdöl- und Krackrückständen, Teeren und Kohlen, erwies es sich als besonders zweckmäßig, mit fein verteiltem Katalysator zu arbeiten.

Für die Umwandlung von Erdöl- und Krackrückständen und Teeren in Mittelöl oder Gasöl und Benzin wurde zunächst eine Arbeitsweise entwickelt, bei der der flüssige Ofeninhalt, in dem der Katalysator in verhältnismäßig hoher Konzentration fein verteilt ist, heiß umgepumpt wird, während durch den Ofen bei einer Temperatur von etwa 450°C Wasserstoff strömt. Dieser führt das gebildete Mittelöl bzw. Gasöl dampfförmig fort, und nach Maßgabe ihrer Entstehung wird der Ofeninhalt durch frisches Öl ergänzt. Von günstigem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzung und die Aktivität der Katalysatoren hat sich im allgemeinen die Vermeidung von Alkali oder die Kompensation einer allenfalls vorhandenen Alkalität durch Säurezusatz erwiesen. Die Ergänzung des Katalysators durch frischen kann so langsam erfolgen, daß er eine durchschnittliche Lebensdauer von einem halben Jahr und mehr erreicht. Eine wesentliche Steigerung des Durchsatzes wurde durch eine Ver-

änderung der Sumpffphasehydrierung, das sogenannte Arbeiten im geraden Durchgang, mit geringen Katalysatorkonzentrationen möglich.

Die Sumpffphase ermöglicht es, Stein- und Braunkohlenteere sowie Öle und Ölrückstände jeder Art in destillierbare Produkte, Gasöl oder Mittelöl und Benzin überzuführen. Bei der Aufarbeitung schwerer Öle oder Ölrückstände nach den bisherigen Methoden, also durch Cracken, entstehen große Mengen an Heizöl, wenn nicht das teure Verfahren des Crackens auf Koks angewandt wird. Die großen Mengen Heizöl drücken natürlich dessen Preis und bedingen zur Zeit eine Unwirtschaftlichkeit der Ölverarbeitung, außerdem verursacht ihre Bildung eine Verschwendung der Erdölvorräte. Welche Bedeutung der Verminderung der Heizölvorräte und -produktion zukommt, hat auf dem Londoner Weltölkongreß 1933 K e B l e r von der Royal Dutch Shell ausgeführt.

Die Druckhydrierung in der Sumpffphase ist nicht allein auf die Verarbeitung schwerer Öle beschränkt. Auch die K o h l e kann man gewissermaßen als hochmolekulares Öl betrachten. Sie wird in feingemahlenem Zustand nach Anpasten mit Öl und Zusatz von Katalysatoren analog dem Öl im geraden Durchgang gefahren. Führt man die Verflüssigung z.B. von Braunkohle ohne Katalysatoren bei 200 Atm. Wasserstoffdruck durch, so werden etwa 60% der Kohle abgebaut, d.h. in Benzin und Mittelöl neben wenig Gas übergeführt. Bei einer bestimmten Vorbehandlung der Kohle, insbesondere der Asche und der Zugabe geringer, wirtschaftlich tragbarer Katalysatormengen, erzielt man dagegen einen Abbau der Kohlesubstanz von etwa 95%. Der durch diese Abbauerhöhung erzielte große Fortschritt wird am besten klar, wenn man die anfallenden Mengen an Abschamm betrachtet. Der Abschamm besteht aus schwerem Öl, in dem nicht abgebaute Kohle und Asche enthalten sind und aus dem das Öl wiedergewonnen werden muß. Je Tonne aus der Kohle neu gebildeten Öles fallen bei Abbau von 60% der Kohlesubstanz etwa 4,5 t Abschamm an, während bei dem zur Zeit erzielten Abbau von 95% je Tonne aus der Kohle neu gebildeten Öles nur 0,9 t Abschamm anfallen. Man muß also bei 60% Abbau die fünffache Menge an Ab-

08053

schlamm aufarbeiten als bei 95% Abbau, um das im Abschlamm enthaltene Öl, das zum Anpasten neuer Kohle gebraucht wird, zu gewinnen. Ein weiterer wichtiger Fortschritt besteht außerdem darin, daß nicht nur die Abschlammmenge zurückgeht, sondern daß auch die in diesem Abschlamm enthaltene Asphaltmenge auf etwa ein Zehntel verringert wird. Dies ist von großer Bedeutung für die bei der Abschlammaufarbeitung eintretenden Ölverluste.

Bei der Braunkohlehydrierung erhält man aus einer Tonne Kohlesubstanz etwa 650 kg Benzin und Gasöl oder bei nachfolgender Benzinierung, in der Gasphase etwa 600 kg Benzin. Dabei werden zwischen Braunkohlensorten mit hohem und niedrigem

Bitumengehalt kaum Unterschiede beobachtet. Die Hydrierung der Braunkohle ist nicht auf die Herstellung von Benzin beschränkt. Man kann die bei der Hydrierung anfallenden Öle mittleren Siedebereichs als Gasöl verwenden oder die Verflüssigung so leiten, daß hochsiedende Öle entstehen, die man durch nochmalige Hydrierung in Schmieröle von guter Qualität überführen kann. Dabei sind Schmierölausbeuten erzielbar, wie sie in ähnlicher Höhe auch aus Erdölen erhalten werden.

Die Braunkohlehydrierung wird in Leuna technisch in großem Maßstabe durchgeführt. Auch die Hydrierung der Steinkohle ist so weit durchgearbeitet, daß sie technisch angewendet werden kann. Bei jüngeren Steinkohlen sind hierbei die Durchsätze und der Wasserstoffverbrauch ähnlich wie bei der Braunkohle. Die Ausbeuten an Benzin sind entsprechend dem höheren Kohlenstoffgehalt etwas höher als bei der Braunkohle.

Den Arbeitsgang der Überführung von Kohle in Benzin veranschaulicht Abb. 2. Die Reaktion wird in großen Hochdrucköfen, die in Leuna bei einem Durchmesser von 800 mm und einer Länge von 18 m 5 cbm freies Volumen haben, und die etwa 50 t wiegen, durchgeführt. Für neue Anlagen würde man noch größere Öfen von z.B. 1500 mm Durchmesser verwenden. Die Hauptschwierigkeit bot die Wärmezu- und -abfuhr. Die unter 200 - 250 Atm. stehenden Wärmeaustauscher haben zur Zeit in Leuna bei 30 t Gewicht eine Wärmeaustauschfläche von 100 qm. In ihnen wird etwa 80% der zur Aufheizung erforderlichen Wärme auf die Ausgangsprodukte über-

POOR
COPY

16

08054

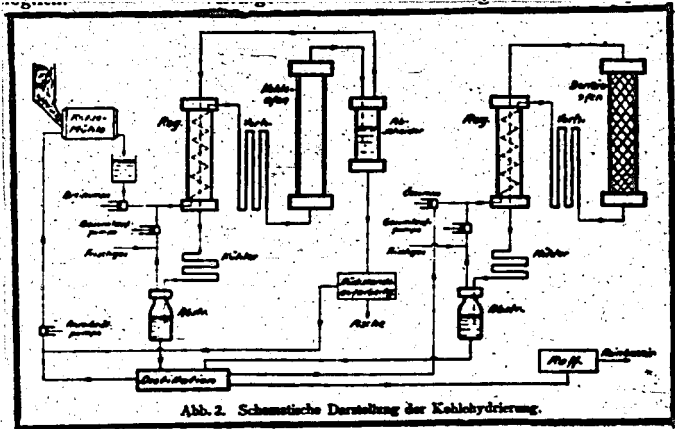
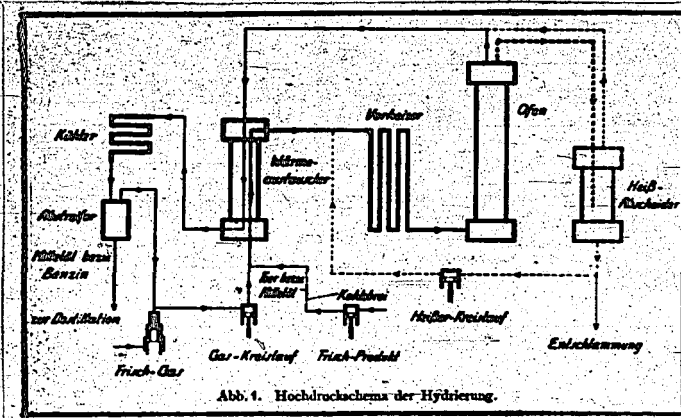
tragen. Um die restlichen etwa 20% der zur Erreichung der Reaktionstemperatur notwendigen Wärme zuzuführen, werden die den Regenerátor verlassenden Stoffe durch einen gasbeheizten Vorheizer aus Spezialstahlröhren, die z.B. aus einem wasserstofffesten Stahl mit 6% Chrom bestehen, geleitet.

Für die Herstellung von 1 Mill. t Benzin z.B. aus Steinkohlenteer sind einschließlich der für die Herstellung des Wasserstoffs und der Energien notwendigen Kohlenmengen rund 3,5 Mill. t Steinkohle notwendig, das sind nur etwa 2,5% der jetzigen deutschen Steinkohlenförderung. Auch bei der Benzingewinnung auf Braunkohlenbasis spielt die benötigte Kohlenmenge in der Gesamtförderung Deutschlands keine wesentliche Rolle. Es ist demnach (was die technische Durchführbarkeit betrifft) zur Zeit möglich, den deutschen Mineralölbedarf aus inländischen Rohstoffen, aus Öl, Teer und Kohle, mit Hilfe des deutschen, von der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft durchgebildeten Verfahrens der katalytischen Druckhydrierung zu decken. Gh.

POOR
COPY

16

08055



POOR
COPY

16

08056

A b s c h r i f t a u s

ANGEWANDTE CHEMIE

51. Jahrgang, Nr. 36, 10. September 1938

Über Hydrierbenzine. Einfluß von
Rohstoff, Katalysator und Arbeits-
weise.

Von Dr. M. P i e r

I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen

Eingeg. 13. Juni 1938

Allgemeines über die
Hochdruckhydrierung.

Die Vorräte der Welt an Erdölen sind wesentlich kleiner als die Kohlenvorräte. Außerdem entspricht das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik diese Produkte benötigt. Auf der einen Seite erhöht man deshalb durch geeignete Verarbeitung der Rohöle die Benzinausbeuten, auf der anderen Seite zieht man in steigendem Maße auch feste fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motortreibstoffe heran. Neben den früher ausschließlich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, dem Cracken von Erdöl und dem Verkoken bzw. Schwelen von festen Brennstoffen, haben im Laufe der Zeit auch einige andere Verfahren Bedeutung erlangt, wie z.B. die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgasen und Krackgasen, das katalytische Cracken, die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und insbes. die katalytische Druckhydrierung. Aus Kohle und anderen hochmolekularen Rohstoffen sind wegen ihres geringen Wasserstoffgehaltes, ebenso wie aus wasserstoffarmen Ölen, flüssige Treibstoffe durch rein thermische Verfahren mit anschließender Destillation und Raffination nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute erhältlich. Die Umwandlung solcher Rohstoffe in flüssige Produkte mit nur geringen Verlusten gelingt aber durch Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck.

08057

Die Hydrierung von Kohle und Ölen unter Druck wurde schon 1913 von Bergius durchgeführt, aber erst durch die Einführung von giftfesten Katalysatoren durch die I.G. Farbenindustrie A.-G. hat das Verfahren praktische Bedeutung erlangt. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Kohleextrakte, Pech, Hoch- und Tieftemperaturteere, Ölschiefer, Erdöle und ihre Destillations-Extraktions- und Krackprodukte usw. sind geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden. Besonders zu betonen ist, daß auch die ständig steigenden Anforderungen an die Qualität der Produkte, besonders die der Benzine, durch die katalytische Hydrierung in jeder Hinsicht erfüllt werden.

Die Anpassung des Verfahrens an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte wird durch die Unterteilung der Hochdruckhydrierung in zwei verschiedene Arbeitsstufen erleichtert: Einmal verarbeitet man hochmolekulare, asphaltreiche oder auch aschehaltige Rohstoffe, wie Kohle und schwere Ölrückstände, in der Sumpffphase mit fein verteiltem Katalysator, wobei für gewöhnlich bei starker Spaltung nur kleine Kontaktmengen verwendet werden. Zum anderen führt man die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator durch, über den die Produkte, insbes. auch die in der Sumpffphase gewonnenen Mittel- und Schweröle, je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden.

Die Katalysatoren für die Verarbeitung hochmolekularer Rohstoffe in der Sumpffphase bewirken durch die charakteristische Reaktionsbeschleunigung in erster Linie einen stark erhöhten und geregelten Asphaltabbau. Dadurch wird eine Steigerung des Durchsatzes ermöglicht, thermische Nebenreaktionen und damit die Gasbildung werden zurückgedrängt. Der Charakter der Rohstoffe ist in den Sumpffphaseprodukten noch deutlich erkennbar, weil der Katalysator meist nur in geringer Menge angewandt werden kann.

08058

Bei der Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator wird der Reaktionsablauf praktisch vollständig durch den Katalysator bestimmt, der hier in höchster Konzentration zur Anwendung gelangt. Die Katalysatorwirkung ist also viel stärker als in der Sumpffphase. Man sucht daher den Anwendungsbereich der fest angeordneten Katalysatoren soweit als möglich auszudehnen. Ein häufiges Auswechseln ist technisch nicht möglich; man verlangt heute von ihnen eine Lebensdauer von vielen Monaten oder sogar einigen Jahren. Sie sind also überall da verwendbar, wo ihre Lebensdauer nicht durch Abscheidung hochmolekularer, besonders asphalthaltiger Stoffe beeinträchtigt wird. Daß gilt für alle Öle mittleren Siedebereichs; es lassen sich aber auch bestimmte hochmolekulare, asphaltarme Ausgangsstoffe über fest angeordnetem Katalysator verarbeiten. So wird technisch Braunkohlenschwelter in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselöl oder auf ein für eine anschließende Gasphasehydrierung geeignetes Mittelöl verarbeitet.

Man verfügt heute über eine große Anzahl von spezifisch wirkenden giftfesten Katalysatoren, bei denen das Verhältnis von Hydrier- und Spaltwirkung so gegeneinander abgestimmt ist, daß man unter gleichzeitiger Ausnutzung von Temperatur- und Druckeinflüssen die Reaktion jedem Ausgangsmaterial anpassen und in der jeweils gewünschten Richtung zu lenken vermag. Bei der Benzinherstellung z.B. kann man die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten zur Erzielung bestimmter Eigenschaften, weitgehend unabhängig vom Rohstoff, ausnützen. Die über fest angeordnetem Katalysator hergestellten Produkte sind gut raffiniert und stabilisiert. Ein weiterer Vorteil des Arbeitens mit hoher Kontaktkonzentration liegt darin, daß weniger gasförmige Kohlenwasserstoffe, besonders weniger Methan und Äthan, gebildet werden als bei der Sumpffphasehydrierung. Das ist von besonderer Bedeutung, weil bei der Bildung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe viel Wasserstoff verbraucht wird, die Kohlenwasserstoffe selbst jedoch einen geringeren Wert haben als Benzin, wenn sie auch als Flüssiggase dem Treibstoffmarkt zugute kommen.

Von beherrschender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist der Einfluß der Temperatur: Mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung und besonders

der Spaltung an; außerdem verlagert sich das Gleichgewicht für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff immer mehr in Richtung der Dehydrierung. Schon bei 200° werden am Katalysator Olefindoppelbindungen hydriert. Bei Temperaturen um etwa 300° wird in erster Linie raffiniert; es werden also Reaktionen durchgeführt, bei denen keine Spaltung der C-C-Bindung eintritt. Bei höherer Temperatur um 400° wird je nach dem Katalysator schon stark zu Benzin gespalten, oder es wird mit hydrierenden Katalysatoren der Ausgangsstoff stark hydriert. So wird einerseits Benzin mit nur geringer Gasbildung hergestellt, andererseits werden gute Leuchtöle und Schmieröle erzeugt oder asphalt-haltige Tieftemperaturteere aufhydriert und raffiniert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 450° werden bei zunehmender Spaltungsaus hochsiedenden Ölen oder Kohle Mittelöle erhalten. Oberhalb 500° gelingt es, mit geeigneten Katalysatoren ohne Hydrierung zu spalten oder sogar zu dehydrieren und Benzine mit hohem Aromatengehalt herzustellen. Die Temperaturen, bei denen diese Reaktionstypen verlaufen, können sich unter dem Einfluß von Katalysator und Druck natürlich weitgehend überschneiden.

Erhöhter Wasserstoffdruck bewirkt i. allg. stärkere Hydrierung. Er verhindert infolgedessen auch Abscheidungen wasserstoffarmer Produkte, so daß man die Möglichkeit hat, mit höheren Temperaturen zu arbeiten als bei niedrigerem Druck. Im Endergebnis können die unter solchen Umständen entstandenen Öle und Benzine sogar wasserstoffärmer sein als bei niedrigeren Wasserstoffdrücken. Man kommt auch durch Anwendung hoher Drucke zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und kann deshalb in dem gleichen Reaktionsraum mehr Rohstoff umsetzen. Als Beispiel für die Wirkung des Druckes in der Sumpfhase kann angeführt werden, daß eine Verarbeitung älterer Steinkohlen oder hochmolekularer Asphalte, die bei 200-300 at langsam vonstatten geht, bei wesentlich höheren Drücken, die auch bereits technisch angewandt werden, wie z.B. 700 at und mehr, ohne Schwierigkeiten und mit einer für den Großbetrieb befriedigenden Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung fest angeordneter Katalysatoren wird durch höheren Wasserstoffdruck der Anwendungsbe-

08060

reich der verschiedenen Katalysatoren noch erweitert. Man hat z.B. die Möglichkeit, Hydrierwirkungen bei stark vermindeter Spaltung zu erzielen, oder mit wenig hydrierenden Spaltkatalysatoren besondere Wirkungen, z.B. in Richtung klopfester Benzine, zu erreichen.

Von Bedeutung ist neben dem Gesamtdruck auch das Verhältnis von Öldampf- zu Wasserstoffpartialdruck. Durch Erhöhung des Öldampfpartialdruckes wird der Hydrierungsgrad meist vermindert. Weiterhin muß die Verweilzeit im Reaktionsraum der durchzuführenden Reaktion angepaßt werden.

Die Reaktionen der katalytischen Druckhydrierung werden ähnlich wie die meisten Kohlenwasserstoffumsetzungen nicht in einem Durchgang bis zur vollständigen Umsetzung durchgeführt, sondern die nicht zum Endprodukt umgesetzten Anteile werden zurückgeführt oder in einer besonderen Reaktionsstufe verarbeitet. So wird bei der Sumpphasehydrierung von Kohle das entstandene Schweröl zurückgeführt, wenn man Mittelöl neben wenig Sumpphasebenzin herstellen will. Wird das Mittelöl zurückgeführt und das gebildete Schweröl aus dem Verfahren herausgezogen, so erhält man aus Kohle nur Schweröl als Ölgewinn und daneben Sumpphasebenzin. Wenn man auch durch eine vollständige Rückführung des Mittelöls einen Rohstoff schon in der Sumpphase vollständig in Benzin umwandeln könnte, so macht man doch von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch, weil sich dann eine weitaus größere Vergasung ergibt, als wenn man das Mittelöl über fest angeordnetem Katalysator in Benzin überführt.

Auch in der Gasphase wird der Umsatz der Mittelöle zu Benzin in einem Durchgang meist nicht über etwa 50-80% gesteigert und das nicht umgesetzte Mittelöl durch Destillation vom Benzin abgetrennt und zurückgeführt. Dadurch wird unter besserer Ausnutzung des Reaktionsraumes eine höhere Benzinausbeute erzielt; außerdem läßt sich die Siedekurve des Benzins nach Wunsch einstellen.

Abb. 1 stellt schematisch am Beispiel der Steinkohle den Verlauf einiger Druckhydrierungsreaktionen dar, wie sie in ihren charakteristischen Grundzügen bisher geschildert wurden. Man erkennt daraus, wie stark der Charakter der Sumpphaseprodukte

08061

vom Rohstoff abhängt und mit welcher Freiheit man ihn in der Gasphase und mit fest angeordnetem Katalysator abändern kann.

Sumpffphasehydrierung.

Bei der Benzinherstellung ist es die Aufgabe der Sumpffphase, aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Zwischenprodukte herzustellen. Diese füllen den ganzen Siedebereich von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schwersten Ölen mehr oder weniger gleichmäßig aus. Sie sind, wie erwähnt, in ihren Eigenschaften den Destillations- bzw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich.

Werden z.B. über 325° siedende Destillationsrückstände aus einem asphaltbasischen und einem gemischtbasischen Rohöl in der Sumpffphase verarbeitet, so werden Mittelöle erhalten, die als Diesellole gut verwendbar sind und, wie Tab. 1 zeigt, in ihren Eigenschaften sehr weitgehend mit den Destillationsmittelölen aus dem ursprünglichen Rohöl übereinstimmen.

Tabelle 1.

Destillations- und Sumpffphasemittelöle aus verschiedenen Rohölen.

Mittelöl 180-325°	Spez. Gewicht 15°	Anilinpunkt °C	Anilinpunkt der Fraktionen		
			210-230	240-270	280-310
Aus gemischtbasischem Rohöl:					
Destillationsmittelöl	0,840	61	56	59	66
Sumpffphasemittelöl	0,838	57	52	56	61
Aus asphaltbasischem Rohöl:					
Destillationsmittelöl	0,856	50	47	50	54
Sumpffphasemittelöl	0,851	51	49	52	54

Man erkennt, daß vor allem die durch den Anilinpunkt gekennzeichneten Wasserstoffgehalte der entsprechenden Fraktionen der Sumpffphase- und der Destillationsprodukte einander sehr ähnlich sind. Die hier an zwei Beispielen gezeigte Gesetzmäßigkeit gilt so allgemein, daß man die Eigenschaften der Hydriermittelöle aus einem Rohölrückstand mit großer Genauigkeit voraussagen kann, wenn man die Eigenschaften des im ursprünglichen

08062

Rohöl enthaltenen Mittelöls kennt.

Bei den Kohlen besteht eine ähnliche, wenn auch nicht so nahe Beziehung, wenn man die Hydriermittelöle aus Kohle mit den entsprechenden Mittelölen aus Schwelteer vergleicht, nachdem man aus beiden die Phenole entfernt hat (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

Teermittelöle und Sumpffhasemittelöle aus Kohlen.

	Gesamt- mittelöl 180-325° % Phenole	Entphenoliertes Mittelöl (180-325°)			
		Spez. Gew./15° der Fraktionen 240-270 280-310		Anzignpunkt °C der Fraktionen 240-270 280-310	
Aus Braunkohle: Schwelteer- mittelöl	24	0,899	0,912	15	31
Sumpffhasemittelöl	14	0,878	0,906	24	33
Aus Steinkohle: Urteermittelöl	27	0,940	0,980	-6	-10
Sumpffhasemittelöl	9	0,938	0,972	-15	-14

Man erkennt, daß die Übereinstimmung in den Wasserstoffwerten nicht so vollständig ist wie bei Erdölprodukten, was u.a. darauf zurückzuführen ist, daß die Schweröle nur einen relativ geringen Bruchteil der ursprünglichen Kohlesubstanz darstellen, während bei der Hydrierung praktisch die gesamte Kohlesubstanz als Öl erscheint. Der Phenolgehalt der Rohmittelöle ist bei der Schwelung der Kohlen größer als bei der Sumpffhasenhydrierung; absolut ist jedoch die Ausbeute an Phenolen, auf die Kohle bezogen, bei der Hydrierung größer.

Auch die Ausbeute an Paraffin ist bei der direkten Hydrierung von Braunkohle wesentlich größer als die Paraffinmenge, die bei der Verschmelzung der gleichen Menge Braunkohle aus dem Schwelteer gewinnbar ist.

Bei der Herstellung von Benzin aus schweren Ölen oder aus Kohlen sind die Mittelöle das Hauptprodukt der Sumpffhasenhydrierung. Daneben fällt etwa 20% Benzin an. Auch an diesem Benzin ist noch der Charakter des Ausgangsmaterials erkennbar, wie

Tab. 3 am Beispiel von einigen Sumpffphasebenzinen aus Erdölen zeigt.

Tabelle 3.

Sumpffphasebenzine aus verschiedenen Rohölen.

Sumpffphasebenzin aus:	Rückstand aus gemischt basischem Erdöl	Rückstand aus asphaltbasischem Erdöl	Krackrückstand aus asphaltbasischem Gasöl
Spez. Gewicht	0,719	0,731	0,788
% bis 100°	36,5	26,1	13,0
% bis 170°	90,5	88,7	82,0
Anilinpunkte der Fraktionen:			
80-100°	53	56	37
110-140°	52	53	25
150-180°	53	52	11
190-210°	-	-	7
Oktanzahl (Research Methode)	53	57	73

Die Oktanzahl der Sumpffphasebenzine steigt vom gemischtbasischen über das asphaltbasiische Rohöl zum aromatischen Krackrückstand an. Dieser gibt ein Sumpffphasebenzin mit Oktanzahl 73. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, daß bei den aromatenreicheren Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem Siedepunkt größer ist als bei den wasserstoffreicheren. Das Benzin aus dem leicht spaltenden gemischtbasischen Rohöl ist reich an unter 100° siedenden Anteilen, die wasserstoffärmeren Öle geben Benzin mit einem geringeren Gehalt an Nidrigsiedenden.

Ein Beispiel für die Eigenschaften der chemisch raffinierten Sumpffphasebenzine aus Kohle findet sich in Tab. 4.

Tabelle 4.
Sumpffphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpffphasebenzin aus:	Braunkohle			Steinkohle	
	bitumenreich	jung bitumenarm	alt	Gasflammkohle	Fettkohle
% Phenole im Rohbenzin	6,0	5,0	5,5	6,3	2,8
Raffiniertes Benzin:					
spez. Gewicht	0,738	0,758	0,739	0,734	0,737
% bis 100°	36	38	49	47	43
Zusammensetzung:					
% Paraffine	50	37	40	38	28
% Naphthene	28	39	44	45	54
% Aromaten	18	13	12	14	16
% Ungesättigte	4	11	5	3	2
Oktanzahl (Research-Methode)	62	67	69	69	70

Die Oktanzahl der Sumpffphasebenzine aus Kohle sind höher als die aus Rohöl und erreichen bei bitumenreichen Kohlen nahezu Werte wie bei der Verarbeitung aromatischer Gasölrückstände. Fettkohle gibt erwartungsgemäß ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle. Ganz allgemein enthalten die Sumpffphasebenzine aus Kohle viel leichtsiedende Anteile, da sie unter starker Spaltung gewonnen werden.

Bei relativ wasserstoffreichen Rohstoffen fallen die Klopfwerte der Sumpffphasebenzine in den höheren Fraktionen ab, aber nicht so stark wie bei Naturbenzinen oder gar bei rein Paraffinischen Benzinen. Bei Benzinen aus wasserstoffarmen Gasölrückständen steigen die Klopfwerte der Fraktionen oberhalb etwa 130° wieder an; noch stärker ist der Anstieg bei Steinkohlebenzin, was mit dem Aromatenreichtum der höheren Fraktionen zusammenhängt. Es ist also zweckmäßig, Sumpffphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen möglichst hoch, solche aus wasserstoffreichen niedriger abzuschneiden. Sumpffphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen werden noch weiter verbessert, wenn man die Raffination nicht mit den üblichen chemischen Raffinationsmitteln, sondern mit Katalysatoren unter dehydrierenden Be-

dingungen bewirkt, wobei mit Wasserstoff unter Druck gleichzeitig etwa vorhandene Phenole zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator.

Die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator hat, wie erwähnt, so vielfache Anwendung gefunden, weil sich die Reaktionen durch Art des Katalysators, Temperatur und Druck fast beliebig beeinflussen lassen. Es ist möglich, einerseits unter starker Aufspaltung zu arbeiten und andererseits ohne Spaltung des Kohlenstoffgerüsts eine mehr oder minder starke Hydrierung zu erzielen.

Eine wichtige Anwendung der ohne Spaltung verlaufenden Druckhydrierung ist die Raffination von Benzinen und Benzol, wie sie beim Kracken, Schwelen, Verkoken oder bei der Sumpffphasehydrierung erhalten werden.

Rohbenzol aus der Steinkohleverkokung wird katalytisch schon bei etwa 40 at Druck in ein stabiles, kaum wasserstoffreicheres Produkt umgewandelt. Man kann durch Anwendung der Hydrierung mehr Motorenbenzol herstellen, nicht nur weil die bisher bei der Benzolraffination entstehenden Verluste praktisch wegfallen, sondern auch weil man das oberhalb des Motorenbenzols siedende Mittel- und Schwerbenzol mit verwenden kann. Diese Fraktionen, aus denen sich mit Schwefelsäure kaum Motortreibstoffe gewinnen lassen, werden durch schonende Druckhydrierung bei etwa 50-200 at völlig abgesättigt; ohne daß ein wesentlicher Oktanzahlverlust eintritt. Tab. 5 zeigt z.B. an der Jodzahl einer von 140-180° siedenden Mittelbenzolfraktion, wie weit die Absättigung geht. Gleichzeitig erfolgt, wie aus dem spezifischen Gewicht und der Oktanzahl hervorgeht, nur eine unmerkliche Aufhydrierung der Aromaten. Außerdem wird die Farbe wasserhell und das Produkt bis auf 0,006% vom Schwefel befreit.

Ebenso werden Schwelbenzine aus Stein- und Braunkohle raffiniert, die bei 200 at wasserhelle, stabile, fast schwefelfreie Benzine geben.

Tabelle 5.
Hydrierung von Mittelbenzol.

Mittelbenzol	Roh	Hydriert
Spez. Gewicht	0,883	0,865
Siedebeginn °C	136	134
50%-Punkt °C	155	154
95%-Punkt °C	178	179
Farbe	strohgelb	wasserhell
Jodzahl	61	4,5
% Schwefel	0,18	0,006
Oktanzahl (Motormethode)	etwa 100	etwa 100

Als weiteres Beispiel ist in Tab. 6 die Raffination von Sumpfhaseprodukten angeführt, und zwar für ein Sumpfhasebenzin mit Siedeendpunkt 215° aus einer jüngeren Steinkohle.

Tabelle 6.
Hydrierung von Steinkohle-
sumpfhasebenzin.

Steinkohlesumpfhasebenzin	Chemisch raffiniert	Durch Druckhydrierung raffiniert	
		a	b
Spez. Gewicht	0,794	0,790	0,785
% bis 100°	33	35	43
% bis 170°	75	78	80
Endpunkt °C	215	212	220
% Paraffine	28	29	28
% Naphthene	36	38	18
% Aromaten	32,5	31,5	52,5
% Ungesättigte	3,5	1,5	1,5
Oktanzahl			
Research-Methode	72	71	85
Motor-Methode	66	67	77

Dieses Benzin erleidet bei der Raffination mit Lauge und Schwefelsäure größere Verluste infolge seines Olefin- und Phenolgehaltes und gibt dabei einen Treibstoff mit einer Oktanzahl von 72 nach der Research-Methode bei einem Aromatengehalt von 32%. Mittels der Druckraffination unter Verwendung eines gut hydrierenden Katalysators bei 200 at und 300° erhält man ohne Verluste ein Benzin, das in Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten entspricht. Durch Anwendung besonderer Katalysatoren und dehydrierender Bedingungen in

08067

Gegenwart von Wasserstoff wird sogar in einem Zuge mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften des Benzins erzielt. Es hat dann Oktanzahl 85 (Research-Methode) und enthält über 50% Aromaten.

Die Phenole im Rohbenzin aus Kohle müssen bei der chemischen Raffination herausgenommen werden, wodurch die Benzinausbeute stark herabgesetzt wird. Bei der Druckraffination werden sie dagegen in Kohlenwasserstoffe übergeführt und bleiben als solche im Benzin. Je nach den angewandten Hydrierbedingungen bilden sie Aromaten oder Naphthene, ohne daß ein Verlust durch Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Die druckraffinierten Benzine sind farb- und geruchlos und lichtbeständig und entsprechen in Testen und Sieverhalten den besten Handelsbenzinen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1-1,5%, der Gumgehalt weit unter 10 mg je 100 cm³, der Schwefelgehalt unter 0,01%.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Gasphase ist die spaltende Hydrierung von Mittelölen zu Benzin. Wie in der Sumpphase ist auch hier der Rohstoff wichtig für die Eigenschaften des Benzins. Ausschlaggebende Faktoren sind jedoch außerdem der Katalysator und die Arbeitsbedingungen.

Die Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der Ausgangsstoffe ist besonders deutlich im motorischen Verhalten der Benzine erkennbar. In Tab. 7 sind spezifisches Gewicht und Oktanzahl einiger unter vergleichbaren Bedingungen aus verschiedenen Rohstoffen hergestellter Benzine zusammengestellt. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt der Mittelöle steigt die Oktanzahl der Benzine. Sie liegt für Autobenzin bei den wasserstoffärmeren Ausgangsstoffen, wie Braunkohle, asphaltbasischen Erdölen, Krackrückständen und Steinkohle, bei etwa 67-75. Stellt man Benzine mit tieferem Endpunkt her, so erhöhen sich diese Oktanzahlen. Sehr wasserstoffarme aromatische Mittelöle können auch aus wasserstoffreichem Mittelöl durch Lösungsmittelextraktion erhalten werden. Ein Weg, um auch aus sehr wasserstoffreichen Mittelölen, wie sie z.B. bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese anfallen, gute Benzine in hoher Ausbeute zu gewinnen, besteht darin, daß man sie gemeinsam mit wasserstoffarmen Mittelölen hydriert.

08068

Tabelle 7.

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsmittelöl aus:	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl (Motor-Methode)
Paraffin	0,680	45
Erdöl, gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl, asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl, paraffinisch	0,712	65
Schieferöl, asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelteer	0,734	65
Braunkohlenverflüssigung	0,735	66
Erdölkrackrückstand	0,745	74
Steinkohlenverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperaturteer	0,748	75

Wieweit sich die Benzinqualität bei gleichem Rohstoff durch Katalysatoren und Arbeitsbedingungen beeinflussen läßt, zeigt Tab. 8. Es stehen heute verschiedene Gruppen von Katalysatoren zur Verfügung. Die erste und technisch bisher wichtigste Gruppe umfaßt Katalysatoren (A), die stark hydrieren und stark spalten und für alle Ausgangsstoffe der Gasphase verwendbar sind. Benzine, die damit hergestellt werden, weisen Oktanzahlen auf, wie etwa Destillations- oder Schwelbenzine aus den gleichen Rohstoffen. Tab. 8 zeigt unter A ein so erhaltenes Benzin aus Steinkohlemittelöl.

Tabelle 8.

Autobenzin aus Steinkohlemittelöl, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	83

Weit bessere Oktanzahlen bei gleich hoher Benzinausbeute erhält man mit Katalysatoren einer zweiten Gruppe, die bei starker Spaltung schwächer hydrieren. Entsprechende Benzine sind in der Tabelle unter B und C angeführt. Diese Katalysatoren

08069

entfalten ihre volle Spaltwirkung bei fast allen Erdölmittelölen. Bei sauerstoff- und stickstoffhaltigen Ölen, wie z.B. solchen aus Kohlen und Teeren, ist eine Vorbehandlung zweckmäßig, die durch chemische Raffination oder mit hydrierenden Katalysatoren in einer sog. Vorhydrierungsstufe vorgenommen wird. In manchen Fällen ist die Anwendung höherer Drucke, z.B. 600 at und mehr, von Vorteil. Es gelingt dann auch die Verarbeitung unreiner Produkte, und außerdem hat man die Möglichkeit, auch mit sehr schwach hydrierenden Katalysatoren dieser Gruppe zu arbeiten.

Alle Hydrierbenzine, die mit diesen beiden Katalysatorgruppen erhalten wurden, haben einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Naphthenen und Isoparaffinen und zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit ihrer Oktanzahl aus.

Eine dritte Gruppe von Katalysatoren (D) ermöglicht die Herstellung besonders aromatenreicher, wasserstoffarmer Benzine. Man arbeitet dann bei höheren Temperaturen um 500° . Die Ausbeute an Autobenzin, die bei den bisher genannten Arbeitsweisen über 90 Gew.-% beträgt, liegt hier unterhalb 90 Gew.-%. Sie wird kleiner, wenn man auf einen größeren Aromatengehalt der Benzine hinarbeitet und wenn das verwendete Mittelöl paraffinischer ist. Tab. 8 zeigt unter D ein solches aus Steinkohlemittelöl erhaltenes Benzin, das bei einer Oktanzahl von 95 (Research-Methode) einen Aromatengehalt über 50% aufweist.

Tabelle 9.

Autobenzin aus gemischtbasischem Erdölmittelöl, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,716	0,722	0,730	0,787
Oktanzahl				
Research-Methode	57	64	72	80
Motor-Methode	58	64	70	74

Auch bei der Benzinierung eines gemischtbasischen Erdölmittelöles unterscheiden sich die mit den geschilderten Katalysatorgruppen erhaltenen Benzine, wie Tab. 9 zeigt, in ähnlicher Weise. Durch Verwendung von Katalysatoren der Gruppe D

08070

läßt sich ein Benzin mit Oktanzahl 80 (Research-Methode) herstellen, das über 30% Aromaten enthält. Wasserstoffärmere Mittelöle aus Erdöl, z.B. gekrackte, oder asphaltbasierte Mittelöle, geben noch bessere Oktanzahlen. Die Unterschiede der mit verschiedenen Katalysatoren erzeugten Benzine werden auch durch die in Abb. 2 aufgetragenen Anilinpunktskurven der Benzin- und Mittelölfractionen verdeutlicht. Der von Katalysator A nach C abnehmende Wasserstoffgehalt ist klar zu erkennen.

Tabelle 10.

Autobenzin aus Braunkohlenteer-
mittelöl verschiedener Herstellung.

Herstellung des Mittelöles	Mit fein verteiltem Katalysator	Mit fest angeordnetem Katalysator
Autobenzin: Spez. Gewicht Oktanzahl (Motor-Methode)	0,734 65	0,750 69

Einfluß auf die Benzinqualität hat auch die Art der Herstellung bzw. Vorbehandlung eines Mittelöles. Tab. 10 zeigt zwei Benzine aus Braunkohlenteer. Das Ausgangsmittelöl der ersten Spalte wurde durch spaltende Sumpfhasehydrierung von Braunkohlenschwelter erhalten, das der zweiten Spalte durch schönende, wenig spaltende Hydrierung des Teeres mit fest angeordnetem Katalysator. Hier wurde das Paraffin des Teeres nicht zu Mittelöl aufgespalten, sondern vorher abgetrennt und für sich gewonnen. Bei etwa gleicher Siedekurve, spezifischem Gewicht und Aromatengehalt hat das zweite Benzin eine wesentlich bessere Oktanzahl.

POOR
COPY 16

08071

Tabelle 11.
Hydrierbenzine für Flugmotoren
aus Erdölmittelölen.

Hydrierbenzine aus:	Gemisch- basischem Erdölmittelöl	Asphalt- basischem Erdölmittelöl
Spez. Gewicht	0,718	0,725
% bis 100°	57	72
Endpunkt °C	145	135
Dampfdruck nach Reid 38°	0,48	0,49
Oktanzahl (Motor-Methode)	72	77
Motor-Methode+0,09 Vol.-% Blei- tetraäthyl	90	91,5
Motor-Methode+0,27 Vol.-% Blei- tetraäthyl	98	100

Entsprechend der hohen Stabilität der Hydrierbenzine, ihrer guten Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit sind sie zur Verwendung in Flugmotoren hervorragend geeignet. Die Eigenschaften von zwei derartigen aus Erdölmittelölen gewonnenen Benzin gibt Tab. 11 wieder.

Tab. 11 zeigt die hohe Oktanzahl der durch Hydrierung hergestellten Flugmotorenbenzine und insbes. deren hohe Bleiempfindlichkeit. Das Benzin aus asphaltbasischem Öl hat die Oktanzahl 77 (Motor-Methode); es erreicht mit 0,09 Vol.-% Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91,5, mit 0,27 Vol.-% hat es die Oktanzahl 100. Wie Abb. 3 zeigt, ist die Bleiempfindlichkeit der Hydrierbenzin trotz hohen Klopfwertes des nicht mit Bleitetraäthyl versetzten Benzins noch sehr gut und bei gleicher Anfangsoktanzahl ist sie bei Hydrierbenzinen besser als bei Destillationsbenzinen aus Erdölen.

Technische Anwendung der Hydrierung.

An charakteristischen Beispielen wurden einige Fortschritte der katalytischen Hydrierung auf chemischem und physikalisch-chemischem Gebiet gezeigt. Für die großtechnische Anwendung des Verfahrens war es daneben aber entscheidend, daß die Hochdrucktechnik mit dieser Entwicklung Schritt gehalten hat. Die Größe der Aufgabe, die hier gemeinsam mit der Stahlindustrie zu lösen war, ist daran zu ersehen, daß man heute in Re-

08072

aktiensöfen von mehr als 10 m^3 Inhalt bei 500° und 700 at Druck mit Wasserstoff betriebssicher schwefelhaltiges Material vorarbeiten kann.

Im Ammoniakwerk Merseburg wird seit 1927 das "Leune-Benzin" hergestellt. Die weitaus grösste Menge davon stammt aus mitteldeutscher Braunkohle. Daneben werden zeitweise auch andere verfügbare Rohstoffe: Braunkohlenschwelteer, Steinkohlenteeröle, deutsches Rohöl, auf Benzin verarbeitet. Weitere Hydrieranlagen in Mitteldeutschland arbeiten ebenfalls auf Grundlage der dortigen Braunkohle; jedoch wird diese nicht unmittelbar hydriert, sondern erst geschwelt und dann der Teer zu Benzin hydriert, da Grosskraftwerke den als Hauptprodukt der Schwelung anfallenden Koks günstig verwerten. Auch die Steinkohlenhydrierung wird seit

1936 mit Erfolg grosstechnisch in Deutschland durchgeführt. Ausser der unmittelbaren Hydrierung der Steinkohle zu Benzin ist dabei auch der Weg über die Steinkohleextraktion mit anschliessender Hydrierung von Steinkohlenteerpech beschritten worden. Auch in anderen Ländern wird das Verfahren technisch durchgeführt, in U.S.A. für die Ölverarbeitung, in England für die Steinkohlehydrierung und in verschiedenen Ländern zur Isooktanherstellung. In Italien sind zwei Anlagen in Bau, in denen aus asphaltbasischem Rdöl grosstechnisch hochwertige Benzine und Schmieröle gewonnen werden sollen. Auch andere Rohstoffe können dort verarbeitet werden.

Das Verfahren hat sich technisch bewährt. Die neueren Anlagen sind nach verhältnismässig kurzer Zeit auf die Höhe ihrer Sollproduktion gekommen.

Dabei ist es von besonderer Bedeutung, dass alle in Frage kommenden Rohstoffe, Kohlen und Torf, Teere, Schieferöle, Erdöle und deren Anteile in einer Hydrieranlage gleich gut verarbeitet werden können. Man kann eine Anlage von einem Rohstoff auf den anderen umstellen und je nach den Verhältnissen importierte oder einheimische Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwenden. Dabei bleibt der Kern der Anlage, der Hochdruckteil, im wesentlichen unverändert; die Betriebsteile zur Vorbereitung der Rohstoffe und Aufarbeitung der Produkte müssen dem Ausgangsstoff angepasst werden.

08073

Wie bei den Rohstoffen, so hat man bei der katalytischen Hydrierung auch in der Wahl der Fertigprodukte die grösste Freiheit. Man kann statt oder neben hochwertigem Benzin auch Dieselöl und Heizöl und aus geeigneten Rohstoffen auch Schmieröl und Paraffin in verschiedenen Mengenverhältnissen herstellen.

Die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit der katalytischen Druckhydrierung und die bis jetzt erreichten Erfolge haben dazu geführt, dass dem Verfahren die weitaus überragende Bedeutung bei der künftigen Versorgung Deutschlands mit Treibstoffen und Mineralölen zufallen wird. Die Bedeutung, die das Verfahren jetzt schon erlangt hat, geht daraus hervor, dass in Deutschland im Jahre 1937 schon fast das Doppelte der deutschen Benzolverzeugung, d.h. 800 000 bis 900 000 t Benzin, aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

08074

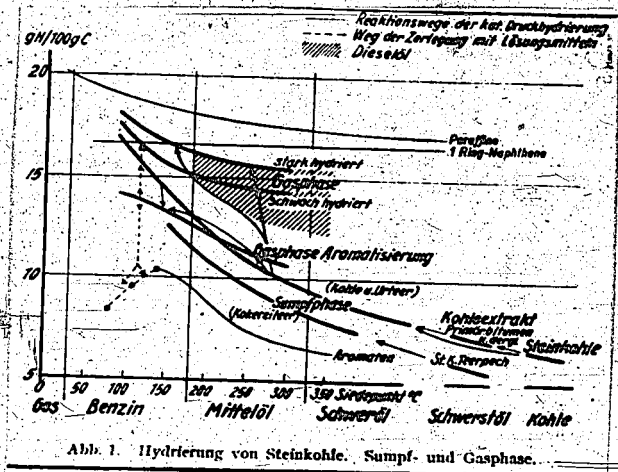


Abb. 1. Hydrierung von Steinkohle. Sumpf- und Gasphase.

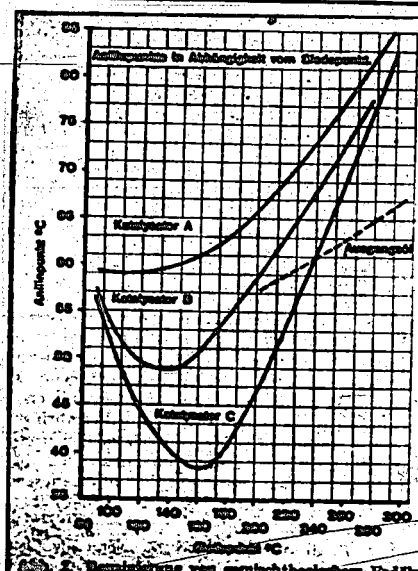


Abb. 2. Umwandlung von gewöhnlichem Erdöl in Katalysator.

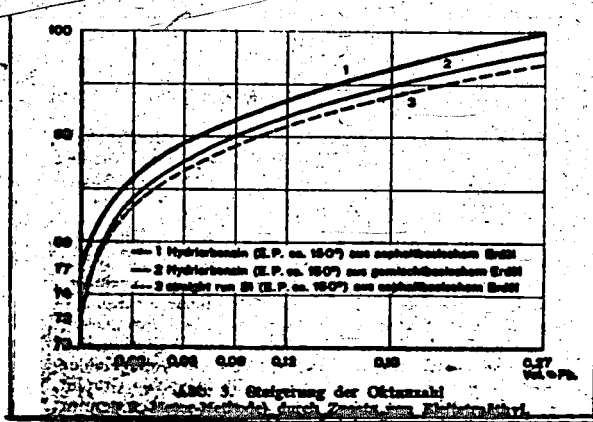


Abb. 3. Steigerung der Oktanzahl

POOR COPY 16

08075

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ 1935
Nr. 7a.

Herr H. Bütefisch-Leuna b. Merseburg:

DIE BEDEUTUNG DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE FÜR DIE CHEMISCHE
GROSSINDUSTRIE.

Es ist in der Geschichte der Bunsen-Gesellschaft wohl etwas Außergewöhnliches, daß auf einer Hauptversammlung die Technik zur Wissenschaft spricht. Bisher war es meistens so, daß wir Techniker auf den Tagungen den Vorträgen der Wissenschaft lauschten, um mit neuen Anregungen und neuem Wissen zu unseren Arbeitsstätten zurückzukehren. Ihr Hauptthema auf der diesjährigen Hauptversammlung hat die volkswirtschaftliche Bedeutung der physikalisch-chemischen Forschung zum Gegenstand, und die Technik als Bindeglied zwischen Wissenschaft und Wirtschaft ist aufgefordert, diese Bedeutung aus der Praxis heraus vor der Wissenschaft und Öffentlichkeit zu behandeln. Im Rahmen dieser Aufgabe ist mir der ehrenvolle Auftrag gestellt, vor Ihnen über physikalische Chemie und chemische Großindustrie zu sprechen.

Es kann in meinen Ausführungen nicht meine Aufgabe sein, die mannigfachen Erfahrungen, Beobachtungen und spekulativen Auswirkungen aufzuzählen, die uns die Gesamtheit der klassisch-physikalisch-chemischen Wissenschaft im Laufe der letzten Jahrzehnte gebracht hat, vielmehr wird es darauf ankommen, zu zeigen, welchen Anteil die physikalische Chemie an dem Aufbau, der Durchführung und der Entwicklung von Verfahren in der chemischen Großindustrie genommen hat und heute noch nimmt, und es wird weiter darauf ankommen, zu zeigen, daß die physikalische Chemie keine tote Wissenschaft ist, sondern daß sie in der Technik und damit in der Wirtschaft lebt und ihre Früchte trägt, indem sie Anteil hat an dem Aufbau unseres Wirtschaftslebens und dem schnellen Erstarben unseres deutschen Volkes.

Wer in das Wirken und Schaffen eines chemischen Großbetriebes eindringt, wer die großzügig angelegten Bauten sieht, wem es vergönnt ist, die einzelnen Maschinen und Apparate näher zu betrachten, und wer zuletzt zu ergründen sucht, wie all diese Dinge im engsten Zusammenhang miteinander arbeiten, der wird erkennen, welche ungeheure Fülle von physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten auf einem solchen Raum ineinander greift, der wird erkennen,

08076

daß letzten Endes diese Industrien nur zum wirtschaftlichen Erfolg führen können, wenn die chemischen und chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten strengstens beachtet und aufeinander abgestimmt sind. Es ist gleichgültig, ob wir es mit in mühseliger Arbeit auf Hochschulen und Universitäten ermittelten physikalischen oder chemischen Konstanten zu tun haben, der Auswertung der Atomtheorie, den Grundgesetzen der chemischen Statik oder Kinetik oder der Anwendung der thermo-chemischen Gesetze, die uns über die Umwandlung der Energien Aufschluß geben, überall sind wir im Banne dieser Theorien und Hypothesen, die uns ein erfolgreiches Arbeiten gewährleisten müssen.

Wir wissen, daß auch diesen Erkenntnissen auf unseren Gebieten Grenzen gesetzt sind. Oft stehen wir in der Technik vor unerforschten Land, vor Rätseln, die wir vorerst mit allen bisher gemachten Erfahrungen, Hypothesen und Theorien nicht lösen können. Dann sind wir zunächst auf die Empirie angewiesen. Durch experimentelle Tätigkeit, unmittelbare Wahrnehmung und messende Verfolgung der Erscheinungen wird in mühseliger Arbeit der Weg zum Erfolg geebnet werden. Technik und Wissenschaft werden sich in wechselseitigem Austausch ihrer Erfahrungen hier erfolgreich unterstützen müssen. Die physikalische Chemie ist ein Gebiet der Wissenschaft, das heute absolut noch nicht abgeschlossen ist, sondern ein riesiges Arbeitsfeld vor sich findet, das wir, um den Vorrang deutscher Technik in der Welt zu halten, unbedingt mit allen Kräften weiter pflegen müssen.

Ich will mich nicht darauf beschränken, Ihnen die volkswirtschaftliche Bedeutung der physikalischen Chemie in wirtschaftlich ausgewerteten Mengen und Wertziffern zu belegen, sondern ich will versuchen, Ihnen an Beispielen aus der Großindustrie einen tieferen Einblick in die ursächlichen Zusammenhänge zwischen dieser Wissenschaft und der Technik zu geben. Dabei ist es nicht möglich Ihnen im Rahmen eines Vortrages auch nur annähernd einen erschöpfenden Überblick über dieses gewaltige Gebiet der chemischen Großindustrie zu geben, und ich darf mich wohl auf eine Reihe von Beispielen aus meinem eigenen Tätigkeitsbereich beschränken.

08077

Nun besitzen aber die Braunkohlen, wie durch Messung von Bunte, Gliesen¹), Dolch²), Terres³) und vielen anderen nachgewiesen ist, eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit, und diese Eigenschaft ermöglicht es, bei derartigen Temperaturen noch Durchsätze zu erzielen, die durchaus innerhalb der wirtschaftlichen Grenzen liegen. Andererseits ist auch die Überhitzung des Dampfes auf die genannten Temperaturen ohne besonderen Schwierigkeiten möglich. Auf dieser Tatsache fussend, konnte unser Mitarbeiter Dr. Pattenhausen ein weiteres Verfahren der Wassergaserzeugung aus Braunkohle aufbauen, dessen kennzeichnende Einzelheiten Sie aus der 3. Spalte der Tabelle ersehen. Das Verfahren ist noch in der Entwicklung begriffen, aber Sie erkennen schon aus den Angaben in der Tabelle, dass die auf Grund der thermodynamischen und reaktions-kinetischen Daten vorausberechnete Gaszusammensetzung tatsächlich erreicht wird und dass auf diese Weise ein kohlenoxydarmes Wassergas gewonnen werden kann. Bei Synthesen, für die lediglich Wasserstoff gebraucht wird, erspart dieses Verfahren daher die bei den anderen Methoden der Wassergaserzeugung erforderliche Umwandlung des hohen Kohlenoxydanteils in Wasserstoff.

In ähnlicher Weise arbeitet das neue Pintsch-Hillebrand-Verfahren. Hier wird der Wärmebedarf dem Generator durch einen hochüberhitzten Wälzgasstrom zugeführt.

Um Ihnen einen Begriff über die Ausmasse zu geben, in denen diese neuen Vergasungsverfahren bereits in der Technik zur Anwendung kommen, zeige ich Ihnen auf dem nächsten Bild (Fig. 1) einen Ausschnitt aus der Winkler-Generatoren-Anlage in Leuna. Ein solcher Generator besitzt eine Gasleistung bis zu 80000 m³ pro Stde.

Zusammenfassend lässt sich zur Wassergaserzeugung sagen, dass die physikalische Chemie nicht nur die Wege gewiesen hat, den altbekannten Wassergasprozess technisch zu vervollkommen, sondern die weitgehende Ausnutzung ihrer Messergebnisse und Gesetze hat es uns auch ermöglicht, die Braunkohle dieser Verwendung zugänglich zu machen, was bei den reichen Braunkohlevorkommen Deutschlands und bei der Aufgabe, alle Bodenschätze für die Gewinnung hochwertiger Produkte mobil zu machen, ein Problem von nationalwirtschaftlicher Bedeutung war.

Die Kenntnis der physikalisch - chemischen Daten hat aber nicht nur eine Verbesserung dieses alten Verfahrens ermöglicht, sondern sie hat auch die Handhabe dazu geboten, zwei weitere Probleme in Angriff zu nehmen und mit Erfolg zu lösen.

Jch meine hier

1. die Umgestaltung der diskontinuierlichen Vergasung zu einem kontinuierlichen Prozess und
2. die Aufgabe, die Vergasung bei niederen Temperaturen nach der Gleichung 3 unter Verwendung von Braunkohle durchzuführen.

Die kontinuierliche Vergasung bietet gegenüber dem diskontinuierlichen Prozess den Vorteil einer wesentlich höheren Leistung der Generatoren und damit eine Ersparnis an Anlage- und Betriebskosten. Ihre Durchführbarkeit ist eng verknüpft mit der Art, wie man dem Prozeß die Wärme zuführt, die erforderlich ist für die endotherme Reaktion sowie zur Deckung der fühlbaren Wärme der abziehenden Gase und der Strahlungsverluste der Apparatur. Geschieht diese Zufuhr, wie beim Kokswassergas, durch Heissblasen des Brennstoffs, so ist der Gesamtprozess notwendigerweise diskontinuierlich. Ein Weg zur kontinuierlichen Durchführung ist dagegen gegeben, wenn man neben der Wassergasreaktion die stark exotherme Verbrennung des Kohlenstoffs zur Kohlensäure einhergehen lässt. Voraussetzung für diesen Weg war die Verfügbarkeit von hochkonzentriertem Sauerstoff, dessen Gewinnung neuerdings durch das Fränkl-Linde-Verfahren in den Bereich wirtschaftlicher Möglichkeiten gerückt ist. Aus der Spalte 2 der Tabelle ersehen Sie die Summenformel, nach der bei uns in Leuna der Prozess der Braunkohlenvergasung mit einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf durchgeführt wird. Als Vergasungsapparatur verwenden wir die von unserem Mitarbeiter Dr. Winkler entwickelten und nach ihm benannten Generatoren.

Ein weiterer Weg zur kontinuierlichen Wassergaserzeugung besteht darin, die erforderliche Wärme dem Vergasungsmittel selbst mitzugeben, indem man den nach Gleichung 3 reagierenden Wasserdampf entsprechend vorerhitzt. Bei der Vergasung mitteldeutscher Braunkohle besteht eine bekannte Schwierigkeit in dem niedrigen Schmelzpunkt der Aschen. Diese gestatten, im allgemeinen nur mit Temperaturen von höchstens 1100° zu arbeiten.

08079

Tabelle 1.

Steink.-Koks		Braunk.+ O ₂		Braunk.+ H ₂ O	
diskontinuierlich		kontinuierlich			
1300°-900°		900°-1070°		900°-500°	
O C+H ₂ O =CO+H ₂ -31		O 12/3C+H ₂ O+2/3O ₂ =CO+H ₂ +2/3CO ₂ +42		O C+2H ₂ O =CO ₂ +2H ₂ -21	
Gasanalyse % beob. ber.		Gasanalyse % beob. ber.		Gasanalyse % beob. ber.	
CO ₂ = 4	-	CO ₂ =22	26	CO ₂ =30	31
CO =42	50	CO =38	36	CO = 4	3
H ₂ =52	50	H ₂ =38	38	H ₂ =65	66

Rest: Stickstoff und Methan

Neben den Gleichgewichtsbestimmungen sind von hervorragender Bedeutung für den Techniker die Messungen gewesen, die sich mit der Ermittlung der Wärmetönungen und der spezifischen Wärmen der Gase befaßt haben. Eine etwas untergeordnete, aber dennoch nicht zu vernachlässigende Bedeutung haben schließlich für den Praktiker auch die Strahlungsmessungen gewonnen, die uns gestatten, die Strahlungsverluste zu kontrollieren und damit letzten Endes nach Möglichkeit zu vermindern.

Auf Grund all dieser Forschungsergebnisse ist es zunächst einmal möglich gewesen, das altbekannte Wassergasverfahren der Koksvergasung in wirtschaftlicher Hinsicht zu verbessern und zu vervollkommen. An Hand genauer Untersuchungen über die Abwicklung dieses Prozesses und Vergleichen der Ergebnisse mit dem theoretisch Möglichen konnten durch Änderung des Temperaturniveaus, der Strömungsgeschwindigkeiten und der Vergasungsperioden immer wieder Verbesserungen erzielt werden, die bei dem hohen Anteil, den dieser Prozeß an den gesamten Kosten der chemischer Synthesen hat, von hoher wirtschaftlicher Bedeutung sind.

08080

Der Vorsitzende der Gesellschaft hat einleitend in klarer Weise die Aufgaben der chemischen Industrie gekennzeichnet. Bei der heutigen wirtschaftlichen Lage unseres Vaterlandes muß unsere Aufgabe vor allem darin bestehen, daß wir vorhandene deutsche Rohstoffe in chemischen Prozessen zu volkswirtschaftlich wichtigen Produkten umwandeln. In den L e u n a - W e r k e n gehen wir bei den großtechnisch durchgeführten Synthesen von einem einzigen Rohstoff - der d e u t s c h e n K o h l e - aus und gewinnen u.a. als Produkte Ammoniak, Alkohole, Benzine- und Öle in größtem Ausmaß. Aus diesen Produkten werden in einer Reihe weiterer Fabrikationsprozesse Düngemittel, Salpetersäure, Lösungsmittel, Amine, Gasöle, Schmieröle, Azetylen und Äthylen hergestellt, Produkte, die dann entweder zur direkten Verwendung in der Wirtschaft kommen oder aber wieder in anderen chemischen Industrien zur Herstellung von Farben, pharmazeutischen Artikeln, Kunststoffen, Lacken, Waschmitteln usw. verwendet werden. Es werden in dem großen Werk jährlich mehrere Millionen Tonnen Braunkohle und Koks durch die schaffenden Hände von 16 000 Werkträgern in die genannten Produkte überführt. Sie werden mich nun fragen: „Was hat die physikalische Chemie letzten Endes mit dem Aufbau und der Durchführung dieser Prozesse zu tun?“

Schon die erste Aufgabe, die Kohle der chemischen Synthese zugänglich zu machen, bietet dafür ein treffendes Beispiel.

Die Kohlevorkommen Deutschlands stehen bekanntlich unter unseren Rohstoffschätzen an erster Stelle. Die Mächtigkeit seiner Steinkohlenvorkommen wird auf etwa 85 Milliarden Tonnen geschätzt und die der Braunkohlen auf etwa 30 Milliarden Tonnen. Mit diesen Vorräten würden wir bei unserem heutigen Verbrauch, der sich jährlich auf etwa 130 Millionen Tonnen Steinkohle und 130 Millionen Tonnen Braunkohle beläuft, nach Hunderte von Jahren ausreichen.

Verfolgt man nun die Verwendung der Kohlen in Deutschland, so findet man zunächst, daß der Hauptanteil von etwa 85% für die Zwecke der Energieerzeugung und Heizung dient. Der übrige Teil wird in der Hauptsache den Kokereien, Gasanstalten und Schwelereien zugeführt, und nur ein geringer Prozentsatz nimmt bislang den Weg über die direkte chemische Verarbeitung. Dieser Anteil

08081

führt allerdings, wie ich vorhin zeigte, zur Erzeugung außerordentlich wichtiger und wertvoller Produkte, und eine unserer Aufgaben in der chemischen Großindustrie hat darin zu bestehen, diesen Anteil zu vergrößern und zu erweitern. Gerade die letzten Jahre mit ihren wirtschaftlichen Aufgaben haben deutscher Forschung und deutscher Technik in gemeinsamer Arbeit ein erfolgreiches Vordringen in dieser Richtung ermöglicht.

Die Ausgangsstoffe für die chemischen Synthesen bilden in den meisten Fällen die aus der Kohle erzeugten Gase Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Kohlenwasserstoffe. Bei dem hohen Anteil, den die Erzeugung dieser Gase an den Kosten der Synthesen hat, mußte es Aufgabe der Technik sein, die Vergasungsprozesse möglichst wirtschaftlich zu gestalten. Bei der Herstellung von Ammoniak, Methanol und Benzin gehen wir zur Erzeugung der Ausgangsstoffe von dem Wassergasprozeß aus.

Die Tabelle 1 zeigt Ihnen nun einige Einzelheiten aus der Technik der Wassergasgewinnung.

Über die Vergasung der Kohle ist aus zahlreichen Forschungsarbeiten, insbesondere aus den vielen Untersuchungen über das Wassergasgleichgewicht, bekannt, daß der Prozeß bei tiefer Temperatur anders vor sich geht als bei hoher Temperatur. Ich erwähne von neuen Arbeiten über das Wassergasgleichgewicht nur die bekannten Veröffentlichungen von Neumann, Köhler und Kassel. Die Temperaturabhängigkeit der Wassergasgleichgewichte liegt so, daß die Dampfersetzung bei hohen Temperaturen vorwiegend nach Gleichung 1, bei niederen Temperaturen vorwiegend nach Gleichung 3 vor sich geht. Aus der Tabelle erkennen Sie, daß bei der Vergasung von Steinkohlenkoks die Gleichung 1 praktisch erfüllt wird. Es entstehen nahezu gleiche Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Die nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Gase sind für die Syntensen nicht ohne weiteres verwendbar, da sie Verunreinigungen enthalten, die die Prozesse stark hemmen bzw. sogar unmöglich machen würden. Um Ihnen ein weiteres Bild über die befruchtende Einwirkung physikalisch-chemischer Forschungen auf die Entwicklung der Grosstechnik zu geben, darf ich wohl ein Beispiel aus der Gasreinigung anführen. Es ist eine ganze Reihe von Verfahren bekannt, die auf physikalischem oder rein chemischen Wege die fremden Bestandteile, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kohlensäure usw., aus den Gasen entfernen. Ich möchte Ihnen an dieser Stelle etwas ausführlicher über ein Verfahren berichten, das in den letzten Jahren durch einen unserer Mitarbeiter, Dr. Bähr, entwickelt wurde. Es ist das die Auswaschung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nach dem sogenannten Alkazid-Verfahren. Das Verfahren ist auf der Anwendung von aminosäuren Salzlösungen aufgebaut, die in der Lage sind, schwache Säuren in der Kälte zu absorbieren und beim Erhitzen wieder abzugeben.

Auf dem nächsten Bild (Fig.2) ist eine derartige Alkazid-Anlage schematisch dargestellt. Das Rohgas wird in Waschtürmen, Desintegratoren oder sonstigen Washern bei gewöhnlicher Temperatur mit der Absorptionsflüssigkeit gewaschen. Nach Austritt aus den Washern erhitzt man die Lösung auf etwa 100° , entbindet die absorbierten Gase und führt die Lösung nach Wärmeaustausch und Kühlung aufs neue in den Prozess zurück.

Bei Durchbildung dieses Verfahrens kam man zu einer interessanten Modifizierung, bei der man sich auf physikalisch-chemische Forschungen stützen konnte, die in einem völlig anderen Zusammenhang vor längeren Jahren durchgeführt wurden. Schon im Jahre 1912 machte Mc Bain die Beobachtung, dass Kohlendioxyd, im Gegensatz zu einer echten Säure, von alkalischen Lösungen nur langsam aufgenommen wird. Das von der Lösung zunächst rein physikalisch absorbierte Kohlendioxyd muss durch Wasser hydratisiert werden, dann erst folgt die sehr schnell verlaufende Ionenreaktion unter Bildung von kohlensaurem Salz. Eucken und Grützner¹⁾ haben im Jahre 1927 quantitative Messungen über diese Hydratationsgeschwindigkeit durchgeführt. An Hand dieser Messungen kann nun

08083

berechnet werden, daß es bei dem Alkaidverfahren möglich sein muß, den Schwefelwasserstoff, bei dessen Absorption im Gegensatz zum Kohlendioxyd kein langsam verlaufender Hydratationsprozeß nötig ist, selektiv aus einem Gas auszuwaschen, das Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nebeneinander enthält, sofern man eine sehr kurze Berührungzeit anwendet.

Im folgenden Bild (Fig. 3) ist ein Diagramm mit Tabelle angegeben. Obgleich es nach den für 0° und 18° von Eucken und Grützner ermittelten Daten, - im Diagramm ausgezogenen Linien - theoretisch am vorteilhaftesten erscheint, bei möglichst tiefen Temperaturen zu arbeiten, ist man zur Vermeidung von Salzabscheidung genötigt, den Prozeß bei ca. 25° zu führen. Die für diesen Temperaturbereich fehlenden Hydratationskonstanten sind durch Extrapolation - im Diagramm gestrichelte Linien - errechnet worden. Wir wissen, dass für die Absorption unserer Alkaid-Lauge ein Optimum bei Temperaturen von 45 bis 55° C besteht, so dass für uns die Kenntnis des Hydratationsprozesses für einen grösseren Temperaturbereich von ausserordentlicher Wichtigkeit wäre.

Wir haben den Prozeß unter Anwendung der ermittelten Werte ohne weiteres in die Praxis überführen können. Aus der unter dem Diagramm gebrachten Tabelle ersieht man, dass im Desintegrator bei einer Verweilzeit von $0,63$ Sekunden bereits 90% des Schwefelwasserstoffs und nur 9% der Kohlensäure von der Lauge gebunden werden, gegenüber 8% nach der Theorie.

Bei einem Rohgas mit z.B. je 7% Schwefelwasserstoff und Kohlensäure wird bei einer Berührungzeit der Gase mit der Absorptionsflüssigkeit von etwa 1 Sekunde der Schwefelwasserstoff bis zu 95% sehr schnell gebunden, und man kann aus der gesättigten Lösung Schwefelwasserstoff in einer Reinheit von 95% und mehr gewinnen, der dann auf Schwefel, Schwefelsäure oder anderweitig verarbeitet wird.

Oft finden gerade diese Nebenprozesse in einer Gesamtbetrachtung nicht die genügende Würdigung. Man darf jedoch nicht vergessen, dass einmal hier in unserem Falle die weitgehend technisch durchgeführte Reinigung der Gase erst eine wirtschaftliche Gestaltung der Synthesen ermöglicht und zum andern die dabei erhaltenen Nebenprodukte volkswirtschaftlich von ganz ausserordentlicher Bedeutung sind. Ich darf hier erwähnen, dass es ohne weiteres

08084

möglich ist, den Gesamtbedarf an Schwefel in Deutschland, der sich auf ca. 55000 t jährlich beläuft, letzten Endes wieder aus der deutschen Kohle zu decken. So werden in Leuna heute bereits 20000 t reiner Schwefel gewonnen. Darüber hinaus wird der so erhaltene Schwefel auch in der Schwefelsäureindustrie, die ja heute noch zum grössten Teil auf der Verwendung von Kiesen aufgebaut ist, ein gewichtiges Wort mitsprechen können.

Wenn die Technik der Vergasung von Kohlen zur Herstellung geeigneter Ausgangsstoffe für die chemischen Synthesen bereits eine Fülle von Beispielen gibt, wie die physikalische Chemie eng mit dem volkswirtschaftlichen Erfolg dieser Technik verknüpft ist, so darf man wohl ohne Übertreibung sagen, daß die klassisch-physikalische Chemie Pate gestanden hat bei der Durchführung der drei großen Synthesen von Ammoniak, Alkoholen und Benzin.

Bevor ich auf diese volkswirtschaftlich außerordentlich bedeutungsvollen Prozesse eingehe, möchte ich zunächst einiges über die erste Synthese, die Bindung des Stickstoffs, einfügen. In der Tabelle 2 sind einige Möglichkeiten der Stickstoffgewinnung zu-

T a b e l l e 2.

	Verfahren	keal	Zahl der Werke ca.	Kapaz to N/Jahr ca.
1.	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	+22	90	3 000 000
2.	$N_2 + CaC_2 = CaCN_2 + C$	+70	40	500 000
3.	$N_2 + O_2 = 2NO$	-43	4	25 000
4.	$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$	-51	--	---

sammengestellt. Die drei ersten Verfahren haben in der Technik Eingang gefunden. Es sind dies: die Ammoniaksynthese, die Bindung des Stickstoffs über Calciumcarbid zu Cynamid und die direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff im elektrischen Lichtbogen. Volkswirtschaftlich, ja weltwirtschaftlich am bedeutendsten ist die Ammoniakherstellung nach dem H a b e r - B o s c h - V e r f a h r e n geworden, das wegen seiner wirtschaftlichen Vorteile heute in zahlreichen Modifikationen in vielen Ländern zur Anwendung kommt, wie Sie aus der Tabelle ersehen können. Für den

08085

Chemiker bleibt die Überlegung, ob noch weitere technische Möglichkeiten zur Bindung von Stickstoff bestehen. Dazu sei mir hier gestattet, an einem Beispiel aufzuführen, wie eine theoretisch auswertbare Reaktion aus dem Bereich technischer und wirtschaftlicher Überlegungen ausscheidet, weil die Rechnung eine völlige Aussichtslosigkeit des Prozesses ergibt. Es ist das die Frage, ob sich der Stickstoff nach Gleichung 4 mit Wasser zu Ammonitrit hydrolisieren läßt. Diese Frage konnte allein durch eine Zusammenstellung der freien Energien entschieden werden. Wie Lewis und Randall in ihrer „Thermodynamik“ ausführen, beträgt für diese Reaktion die Änderung der freien Energie bei 25°C rund 86 kcal; hieraus folgt für die Gleichgewichtskonstante ein Wert 10^{-63} . Um auch nur eine Konzentration von je 10^{-6} molar an NH_4+NO_2 -Ionen zu bekommen, müßte also der gänzlich unerreichbare Druck von 10^{51} at angewendet werden.

Ich erwähne dieses Beispiel, weil gerade für die Technik alle wissenschaftlichen Arbeiten von größtem Wert sind, die uns die Möglichkeit geben, die Änderung der freien Energie eines Reaktionssystems zu berechnen.

Es ist bekannt, daß hierzu Messungen der spezifischen Wärmen, der Wärmetönungen und Gleichgewichtsmessungen erforderlich sind, und zwar für denjenigen Temperatur- und Druckbereich, für welchen die Änderungen der freien Energie zu ermitteln sind. Derartig durchgeführte Rechnungen sind zur Beurteilung von möglichen Reaktionen für die aufzunehmenden Versuche von ungeheurer Wichtigkeit. Wir wissen, daß für diese Betrachtungsweisen noch eine Reihe von Daten sehr lückenhaft ist, und es bedarf auch hier noch eingehender Forschungen, Studien und Messungen, um die Technik vor kostspieligen und zeitraubenden Experimenten zu bewahren.

Wenden wir uns nun den drei großtechnischen Synthesen zu. Das genaue Studium der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, die den Ablauf der Reaktionen beherrschen, war entscheidend für die technische Durchbildung der Verfahren.

In der Tabelle 3 sind einige charakteristische Daten zusammengestellt, aus denen Sie ersehen, unter welchen Bedingungen die Reaktionen in der Technik vor sich gehen.

08086

Tabelle 3

Synthese	Druck ata	Temp. °C	Gleichgewichts- konst.
NH ₃	-250	450	ca. 0,01
CH ₃ OH	-250	360	ca. 10 ⁻⁵
Benzin I. Phase	-250	400	97% C-Abbau
Benzin II. Phase	-250	400	100% Umsatz zu Benzin und gasförm. K.W.
Katalysator		Reaktionsgleichungen (mit Wärmetönung unter Betriebsverh. in kcal)	
Aufgabe	Grundsatz		
Reaktionsbe- schleunigung	metallisch	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 28$	
Reaktionsbeschleu- nigung u. Lenkung	oxydisch	$CO + 2H_2 = CH_3OH + 30$	
Gleichzeitige Be- schleunig. u. Len- kung d. Reaktionen	oxydisch und	Kohle + xH ₂ = C ₁₅ H ₂₃ (exotherm.) Betriebsverh. = ca. 108 kcal	
Spaltung Hydrierung Polymerisation	sulfidisch	C ₁₅ H ₂₃ + 4,5H ₂ = 2C ₇ H ₁₆ (exotherm.) Betriebsverh. = ca. 106 kcal	

Bekanntlich führte die Verwirklichung der Ammoniaksynthese erstmalig in das Gebiet der hohen Drücke. Es war seiner Zeit ein gewaltiges technisches Wagnis, die Auswertung dieser Reaktion, die auf Grund thermodynamischer Betrachtungen nur unter Anwendung hoher Drücke und Temperaturen zum Erfolg führen konnte, in Angriff zu nehmen. Die geniale technische Lösung, die Bosch mit Hilfe der ergebnisse wissenschaftlicher Forschungen fand, wurde nicht nur gekrönt durch den Erfolg, der der Ammoniaksynthese selbst beschieden war, sondern es wurde ausserdem durch diese Synthese das Fundament gelegt für die gesamte moderne Hochdrucktechnik unserer Zeit und insbesondere für die weiteren Hochdrucksynthesen des Methanols und des Benzins. Die genaue Kenntnis der Reaktionswärmen, der

08087

Abhängigkeiten zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur, der spezifischen Wärmen und vieler anderer physikalisch-chemischer Daten haben die Erstellung der Hochdrucksynthese-Apparaturen ermöglicht, wenn auch dabei eine Reihe anderer Schwierigkeiten zu überwinden war, die erst im Laufe der Zeit durch eingehende Untersuchungen ihre Klärung fanden. Sie sehen, dass alle drei Synthesen bei Temperaturen zwischen 300 und 500° und bei Drucken von 200 bis 300 at arbeiten.

Bekanntlich ist im letzten Jahrzehnt eine Reihe neuer Ammoniakverfahren unter Anlehnung an die Haber-Bosch-Synthese entstanden. Sie unterscheiden sich vom Haber-Bosch-Verfahren im wesentlichen nur durch Anwendung anderer Synthesedrucke. Es ist nun des öfteren die Frage aufgeworfen worden, welcher Druck für die Ammoniak-synthese am zweckmäßigsten ist. Die Technik arbeitet heute mit Drucken von 100 bis 1000 at, und in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Basset¹⁾ wird sogar über Versuche mit 5000 at berichtet, bei denen dann die Umsätze ohne Katalysator fast vollständig vor sich gehen. Praktisch bietet die Anwendung möglichst hoher Drucke für die Umsetzung selbst gewisse Vorteile. Wir glauben jedoch nach unseren Ermittlungen, daß unter Einbeziehung aller Umstände, wie auftretende Wärmemengen, Verbrauch an Energien für die Kompression der Synthesegase usw., ein Druck von 250 bis 300 at sich am wirtschaftlichsten gestaltet.

Ich darf, bevor ich auf die nächste Spalte der Tabelle, auf die Anwendung der Katalysatoren, eingehe, noch etwas einfügen über die physikalisch-chemischen Daten, welche bei der Methanol- und Benzinsynthese zu berücksichtigen sind.

Bei der Methanolsynthese hatten wir in Abweichung von der Ammoniak-synthese die Aufgabe zu lösen, die Umsetzung so zu leiten, daß nach Möglichkeit nur das gewünschte Endprodukt erhalten wird. Ich will für einen Augenblick diese Tabelle einmal durch eine Zusammenstellung (Tabelle 4) ersetzen, in der Sie eine Anzahl anderer Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff mit ihren physikalisch-chemischen Daten finden. Es sind hier nur einige der möglichen Reaktionen aufgeführt. Sie sehen an den Gleichgewichtskonstanten, daß für die Bildung von Kohlenwasserstoffen wesentlich günstigere Verhältnisse bestehen als für die Methanolreaktion, während die Daten der höheren Alkohole näher beim Me-

thanol liegen.

Tabelle 4

Die Methanolbildung und ihre Nebenreaktionen	Wärmetönung 25°C kcal/Mol.	Gleichgew.-Konstante bis - 200 at		
		300°	400°	500°
$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	+ 24,3	10^{-4}	10^{-6}	10^{-7}
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+ 60,5	10^{-2}	10^{-7}	10^{-10}
$3\text{CO} + 6\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 97,3	10^4	10^{-2}	10^{-7}
$4\text{CO} + 8\text{H}_2 = \text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	+134	10^{10}	10^{-1}	10^{-6}
$5\text{CO} + 10\text{H}_2 = \text{i-C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	+172	10^9	10^{-2}	10^{-8}
$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 49	10^7	10^4	10^2
$2\text{CO} + 5\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 83	10^9	10^4	10^6
$3\text{CO} + 7\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$	+120	10^{12}	10^5	10^1
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{COOH}$	+ 33	10^3	10^1	10^0

Aber auch die Bildung der höheren Alkohole ist teilweise thermodynamisch begünstigter als die Bildung des Methanols. Es ist hier vielleicht die Stelle, einmal darauf hinzuweisen, daß die Methanolsynthese auf Grund unserer Erfahrungen und der uns bekannten physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten auf Antrieb vom Laboratoriumsmaßstab in den Großbetrieb übertragen werden konnte. Das Studium der Nebenreaktionen hat uns aber immer wieder veranlaßt, diese Synthese auch auf die Herstellung höherer Alkohole auszudehnen. Heute sind wir so weit, daß wir im technischen Prozeß absolut reines Methanol herstellen können, daß wir es aber auch durch Variationen der Drucke, Temperaturen, Strömungsgeschwindigkeiten und besonders der Katalysatoren in der Hand haben, höhere Alkohole bis zum Hexyl- und Heptylalkohol in reinster Form zu gewinnen. Diese Produkte sind als solche seit einiger Zeit in der Wirtschaft eingeführt.

Noch komplizierter als die Methanolgewinnung gestaltete sich die Synthese des Benzins. Wir arbeiten heute in größtem Maßstabe in Leuna nach dem Verfahren der direkten Kohlehydrierung, die erstmalig von B e r g i u s in Angriff genommen wurde.

Der Prozeß geht so vor sich, daß man Wasserstoff auf Kohle einwirken läßt, die mit Schwerölen angeteigt ist. Des Schweröl fällt im Prozeß selbst an. Es bildet sich bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kohle neben mittleren und leichten Ölen. Letztere werden in einem zweiten Hydrierprozeß in die Benzinkohlenwasserstoffe überführt. Sie können sich denken, daß die physikalisch-chemischen Vorgänge hier außerordentlich verwickelt liegen. Wir konnten feststellen, daß der Partialdruck des Wasserstoffs bei dem ersten Prozeß eine ausschlaggebende Rolle spielt, und daß das Druckverfahren auch hierbei einen erheblichen Vorteil bietet; in der zweiten Phase ist ja schon rein aus thermodynamischen Gesichtspunkten heraus die Anwendung von Druck am Platze.

Aus den Wärmetönungen der Reaktionsgleichungen ersehen Sie, daß die Umsetzungen, die zur Bildung der Benzinkohlenwasserstoffe führen, exotherm sind. Natürlich genügen uns diese rein qualitativen Feststellungen nicht. Wir brauchten insbesondere für die Konstruktion unserer Apparate eine genaue Kenntnis der Wärmetönungen und haben uns diese Kenntnis durch Untersuchung unzähliger Kohlenwasserstofföle verschafft, die bei der Hydrierung in Frage kommen, und von denen wir festgestellt haben, welche Wärmetönungen bei ihrer hydrierenden Spaltung auftreten. Wir wissen, daß es sich in der zweiten Phase bei der Hydrierung der Öle, die aus vollkommen gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, vorwiegend um Spaltreaktionen handelt, d.h. um Reaktionen, die unter Spaltung einer C-C-Bindung unter gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung vor sich gehen. Außerdem aber handelt es sich auch um Olefine oder partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, und für diese liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Bei allen diesen Untersuchungen sind uns die physikalisch-chemischen Gesetze und Daten von außerordentlichem Nutzen gewesen.

Aus der Tabelle 3 ersehen wir weiterhin, daß alle drei Synthesen auf die Anwendung von Katalysatoren angewiesen sind. Diese Katalysatoren haben nun bei den einzelnen Prozessen ganz verschiedene Aufgaben. Zum Beispiel ist bei der Ammoniaksynthese die Reaktionsgeschwindigkeit unter den angeführten Temperaturen und Drucken völlig unzulänglich. Ein wirtschaftlicher Erfolg war erst möglich durch die Auffindung geeigneter Katalysatoren. Von

diesen mußte verlangt werden eine hohe Aktivität und eine hohe Giftfestigkeit; außerdem mußten sie aus leicht zugänglichem Material herstellbar sein. Als Kontaksubstanz verwendet man metallisches Eisen, das durch alkalische Zuschläge aktiviert wird.

Bei der Methanolsynthese sind die Aufgaben, die an den Katalysator zu stellen sind, erheblich komplizierter. Hier ist nicht nur die Reaktion zu beschleunigen, sondern es muß von dem Katalysator eine stark selektive Wirksamkeit verlangt werden, um die große Zahl möglicher Nebenreaktionen, die Ihnen die vorige Tabelle zeigte, auszuschalten. Man verwendet bei der Synthese der Alkohole Katalysatoren oxydischer Natur, deren Zusammensetzung innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden muß, da schon geringe Abweichungen zu unreinen Produkten führen.

Am schwierigsten war die Auffindung geeigneter Kontaksubstanzen für die Benzinsynthese. Der Abbau der Kohle in der ersten Phase kann zwar auch ohne Katalysator durchgeführt werden, jedoch hat die Anwendung von Kontaksubstanzen in verdünntester Form zu dem Erfolg geführt, daß wir bei der Braunkohle wie auch bei der Steinkohle den Kohlenstoff bis zu ungefähr 97% in flüssige bzw. gasförmige Kohlenwasserstoffe überführen können. Auch für die Verarbeitung der Mittelöle auf Benzin mußten besondere Katalysatoren entwickelt werden, da hier neben der Beschleunigung der Reaktion vor allen Dingen auch eine Lenkung erforderlich ist zur Erzielung hydrierender Spaltungen und Polymerisationen.

Bedenkt man, daß neben Braunkohlen und Steinkohlen auch Erdöle und Teere in Benzine, Gas- und Schmieröle überführt werden können, so erkennt man, welche umfangreiche Aufgaben den Katalysatoren in der Hydrierung zufallen.

Die Auffindung der Katalysatoren mit ihren außerordentlich verschiedenen Aufgaben bereitet nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Wir wissen, daß Gesetzmäßigkeiten zur Vorausberechnung eines bestimmten Katalysators heute noch nicht bekannt sind, wenn auch nicht verkannt werden darf, daß zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Katalyse gewisse Anhaltspunkte geben. Es würde zu weit gehen, wollte ich hier auf die Theorie auch nur

der heterogenen Katalyse eingehen oder aber die Arbeiten erwähnen, die auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Wissenschaft geleistet sind, um einen Einblick in die Wirkungsweise dieser seltsamen Stoffe zu bekommen, Ich möchte hier die Worte, die unser früherer Vorsitzender, Herr Dr. M i t t a s c h , über die Theorie der Katalyse angewendet hat, wiederholen, indem er sagt, daß nach den bisher vorliegenden Ergebnissen eine voll befriedigende theoretische Analyse des katalytischen Geschehens noch nicht geschaffen werden konnte, daß aber von der modernen Molekularphysik, Quantentheorie und Elektronenlehre und von den hochverfeinerten physikalischen Meßmethoden an Oberflächen fester Körper zu erhoffen ist, daß auch für die Vorgänge der Katalyse ein tieferes Verständnis gewonnen wird.

Zusammenfassend darf ich nach diesen Beispielen über die Verwertung physikalisch-chemischer Erkenntnisse bei der Entwicklung der Hochdrucksynthesen wohl sagen, daß Wissenschaft und Technik hier in gemeinsamer Arbeit Industrien geschaffen haben, die zum wirtschaftlichen Machtfaktor unseres deutschen Volkes geworden sind. So hat die S y n t h e s e des A m m o n i a k s eine überragende volkswirtschaftliche, man kann wohl sagen weltwirtschaftliche Bedeutung erlangt. In Deutschland wird der heutige Bedarf der Landwirtschaft von über 2 Millionen Tonnen Düngesalzen nach chemischen Verfahren aus deutschen Rohstoffen hergestellt, und Tausende Tonnen gebundenen Stickstoffs werden technischen Verwendungszwecken zugeführt. Außerdem aber finden heute, trotz der ständig zunehmenden ausländischen Stickstoffindustrie, immer noch erhebliche Mengen von Stickstofferzeugnissen ihren Weg zum Export. Durch die Entwicklung der B e n z i n - S y n t h e s e hat sich Deutschland in der Versorgung mit den so lebenswichtigen Treibstoffen auf eigene Füße stellen können. Neben der Gewinnung von Benzin gehört auch die Fabrikation von Schmier- und Gasölen zu ihrem Arbeitsbereich. Die große Bedeutung dieses neuen Industriezweiges kommt darin zum Ausdruck, daß die Fabrikation nicht nur in Leuna, sondern noch in anderen großtechnischen Anlagen erfolgen wird. In der S y n t h e s e des M e t h a n o l s und der höheren Alkohole werden aus deutschen Rohstoffen Produkte geschaffen, die in zahlreichen an-

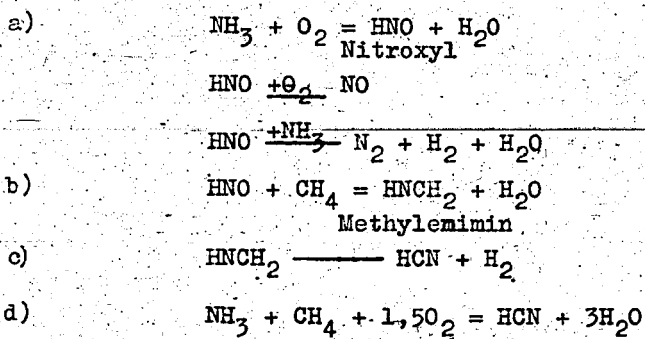
08092

deren Industrien weiter verarbeitet werden. Ich möchte hinweisen auf die Lackindustrie und insbesondere auf die Industrie der Kunststoffe, in der der aus dem Methanol dargestellte Formaldehyd eine sehr wesentliche Rolle spielt. Dieser aufstrebende Industriezweig erschließt immer neue Verwendungsgebiete. Die Erzeugnisse kommen im steigenden Maße zur Ausfuhr.

Aber nicht nur bei den eigentlichen Synthesen, sondern auch in der umfangreichen Weiterverarbeitung ihrer Produkte ergeben sich zahlreiche Beispiele für die Anwendung physiko-chemischer Forschung. Ich möchte hinweisen auf die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, die von dem großen Physiko-Chemiker Wilhelm Ostwald in die Technik eingeführt wurde. Dieser Prozeß, über dessen Verlauf verschiedene Theorien aufgestellt sind, war Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen, von denen ich besonders die im Bodensteinschen Institut zu Berlin ausgeführten systematischen Arbeiten erwähnen will. Da auf dieser Tagung noch von anderer Seite über die Ammoniak-Oxydation und ihre Theorie vorgetragen wird, möchte ich über einen Weiterverarbeitungsprozeß berichten, der mit der Auswertung dieser Theorien im engsten Zusammenhang steht.

Auf der Tabelle 5 sehen Sie, daß aus Ammoniak und Sauerstoff sich nach der Theorie am Katalysator als Zwischenprodukt Nitroxyl (HNO)

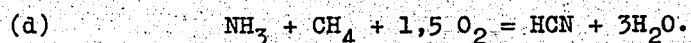
Tabelle 5.



nach der Gleichung (a) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ bildet. Dieses Zwischenprodukt wird bei Sauerstoff-Überschuß zu Stickoxyd

08093

oxydiert. Bei Ammoniak - Überschuß kommt es zur Bildung von molekularem Stickstoff und damit zu Stickstoffverlusten, die wir in der Praxis bei Abweichung von den genauen Arbeitsbedingungen sehr unangenehm zu spüren bekommen. Nun kam unser Mitarbeiter Dr. A n d r u s s o w auf den Gedanken, statt eines Überschusses an Ammoniak äquivalente Mengen Ammoniak und Methan anzuwenden, in der Annahme, daß nach Gleichung (b) das Nitroxyl oxydierend auf das Methan einwirken und zu dem bis jetzt noch nicht isolierten Methylenimin führen könnte. Von diesem Methylenimin, das unbeständig ist, konnte dann erwartet werden, daß es sich nach Gleichung (c) in Blausäure und Wasserstoff spalten würde, und das war, wie Versuche zeigten, auch der Fall. Die Bildung von Stickoxyden blieb vollständig aus. An seiner Stelle trat Blausäure auf nach der Bruttoreaktion (d)



Über die Schnelligkeit der Oxydationsreaktionen an Platin-capillaren liegen ausgedehnte Messungen vor. Ich möchte hier u.a. auf die Abhandlung von A n d r u s s o w in den Berliner Berichten hinweisen. Darin wird gezeigt, daß bei dem so schnellen Verlauf der Oxydationsreaktion die Diffusion der Ammoniakmoleküle zu der Platinoberfläche den langsamsten Vorgang darstellt und somit den zeitlichen Verlauf der Oxydation bestimmt.

Die mathematische Auswertung führt zu dem Ergebnis, daß der Umsatz abhängt von dem Capillarendurchmesser, der Strömungsgeschwindigkeit und der Diffusionskonstante. Bei der Blausäuresynthese nach A n d r u s s o w wird nun dem außerordentlich schnellen Verlauf der Oxydationsreaktion und der Gasdiffusion Rechnung getragen, indem man mit äußerst kurzen Verweilzeiten arbeitet. Praktisch kommt man zu Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 5 m pro Sekunde und liegt damit in dem wichtigen Gebiete der Netzkatalysatoren. Nebenreaktionen, wie z.B. die Hydratation der Blausäure mit dem gleichzeitig gebildeten Wasser, stören hierbei nicht, weil die Hydratationsdauer sich auf mehrere Sekunden beläuft, während die Blausäurebildung nur etwa 1/100 000 Sekunde erfordert.

Daß diese Apparatur schon über den Laboratoriumstisch hinausgewachsen ist, zeigt Ihnen ein Bild (Fig. 4) von den Apparaten,

in denen dieser Prozeß zum erstenmal im technischen Maßstabe ausgeführt wurde.

Die Weiterverarbeitung der synthetischen Produkte geschieht in zahlreichen Fabrikationszweigen, aus denen sich noch eine Fülle von Beispielen für unser Thema entnehmen ließe. Ich erwähne nur die ausgedehnte Industrie der Düngesalze, in der der Phasentheoretiker ein reiches Arbeitsfeld findet, und weiter unsere neue Fabrikation der Amine, die durch katalytische Vereinigung von Ammoniak und Alkoholen gewonnen werden, die Erzeugung von Äthern und Estern aus höheren Alkoholen und von Äthylen und Azetylen aus den Abgasen der Kohlehydrierung.

Ich will mich mit diesen Hinweisen begnügen, um mich noch kurz den interessanten und wichtigen Aufgaben zuzuwenden, die bei der Übertragung der Laboratoriumsversuche auf großtechnischen Maßstab auftreten; denn hier spielen physikalisch-chemische Wissenschaft und Forschung eine ganz besondere Rolle. Gewaltige Energien müssen gemeistert werden, will man den Prozeß zum wirtschaftlichen Erfolg führen. In keinem Augenblick darf man den Gewalten freien Lauf lassen. Es gilt, sie zu bändigen und so zu leiten, daß Gefahren nach menschlichem Ermessen ausgeschaltet sind. Dieses menschliche Ermessen ist gestützt auf die durch Wissenschaft und Forschung in mühevoller Arbeit zusammengetragenen und erkannten Gesetzmäßigkeiten der Phänomene, die es uns möglich machen, in den Lauf der Natur einzugreifen. Einige Bilder mögen Sie mit den Aufgaben und den Gräßeordnungen, die es zu meistern gilt, vertraut machen.

Zunächst zeige ich Ihnen einen Ausschnitt von den Rohrleitungen in unserem Werk (Fig. 5), in denen die Gase ihren verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden. Über 5 Millionen m³ Wassergas und eine ebenso große Menge Kraftgas werden täglich für die Synthesen gebraucht. Es ist nun nicht so, daß man diese Gase durch Rohrleitungen einfach ihren Abnahmestellen zuführen kann, sondern diese Gase müssen je nach Bedarf der verschiedenen Synthesen genau eingestellt werden auf das erforderliche Verhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff, von Kohlenoxyd zu Wasserstoff oder auf reinen Wasserstoff. Jede verkehrte Disposition kann zum Erliegen der betreffenden Fabrikation führen. Aber noch andere

Dinge müssen strenge Beachtung finden. Die Gase, die von den Kompressoren aus angesaugt werden, sind sorgfältig zu überwachen, damit keine Fremdstoffe, wie z.B. Sauerstoff, eindringen, da sonst die ganze Fabrikation gefährdet ist.

Die nächsten Bilder sollen Ihnen einen Eindruck vermitteln über die Unterschiede zwischen Laboratoriumsapparaten und Apparaten der Großtechnik.

Das erste Bild (Fig. 6) zeigt Ihnen einen Syntheseofen, wie wir ihn im Laboratorium verwenden. Auf dem nächsten Bild (Fig. 7) sehen Sie dann einen Ammoniakofen, wie er als Standard-Typ in Leuna arbeitet. Ein weiteres Bild (Fig. 8) zeigt einen Ofen aus der Kohlehydrierung; hier lassen sich noch größere Dimensionen als bei der Ammoniaksynthese verwenden. Die Länge der Öfen beträgt etwa 18 m, und man geht heute auf Durchmesser bis 1200 mm.

Aber nicht nur bei den Synthesen werden Apparate von diesen Ausmaßen verwendet, sondern auch bei der Weiterverarbeitung der Produkte geht man zu immer größeren Dimensionen über. Sie sehen hier (Fig. 9) z.B. eine Destillationskolonne für die Aufarbeitung der in der Kohlehydrierung gewonnenen Produkte, die eine tägliche Leistung von etwa 2000 m³ Öl besitzt. Mit den uns allen bekannten Destillationsapparaten der Laboratorien ist nur noch geringe Ähnlichkeit vorhanden.

Die Tabelle 6 gibt Ihnen einige Zahlen über die Wärmemengen, die sich durch die Reaktionen in den Syntheseöfen entwickeln. Die Zahlen sind bezogen auf 1 m³ Kontaktraum. Bei der hohen Temperaturempfindlichkeit der Prozesse und dem sich daraus ergebenden Zwang, die Umsetzungen innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu halten, ist es unerlässlich, diese Wärmemengen kontinuierlich im Maße ihrer Entstehung abzuführen, denn nur so kann die Auslösung der gefürchteten Nebenreaktionen vermieden werden. Sie sehen die großen Unterschiede in der Wärmeentwicklung der verschiedenen Prozesse und können daraus schließen, daß für jeden einzelnen Prozeß ganz besondere Konstruktionen und Maßnahmen erforderlich sind, um dieser Aufgabe gerecht zu werden. Man erreicht die Regulierung der Temperatur und die Abführung der Wärme durch geeignete Wärmeaustauscher, durch indirekte Kühlung sowie auch durch Zuführung kalter Synthesegase oder durch Zurück-

führung bereits gebildeter Produkte. Es liegt auf der Hand, daß die sinnvolle Anwendung solcher Maßnahmen eine weitreichende Kenntnis und Beherrschung der physiko-chemischen Gesetze und Daten zur Voraussetzung hat.

Tabelle 6.

Synthese von	Wärmebelastung pro m ³ Kontaktraum kcal/Std.
NH ₃	1 000 000
CH ₃ OH	2 000 000
T.B.K.-Mittelöl	110 000
Mittelöl-Benzin	220 000

Bei den Laboratoriumsöfen bestehen im allgemeinen diese Schwierigkeiten nicht, wie das nächste Kurvenblatt (Fig. 10) für die Verhältnisse eines Methanolofens erläutern soll. Hier ist auf der logarithmisch geteilten Abszisse der Gasdurchsatz in m³/h aufgetragen und als Ordinate der Prozentsatz der entwickelten Wärmemenge, der z.B. bei einem nicht besonders isolierten Ofen durch Abstrahlung beseitigt wird. Die Linie bei 100% in diesem Diagramm bedeutet, daß hier die gesamte Wärme gerade durch Strahlung abgeführt werden kann.

Sie erkennen, daß bei einem Laboratoriumsofen von etwa 5 m³ Ofendurchsatz pro Stunde und einem Umsatz von etwa 10% die Möglichkeit der Abstrahlung weit höher liegt als die entwickelte Wärme. Bei Gasdurchsätzen aber wie etwa am rechten Ende der Abszisse von 50 000-m³ und mehr, und hier liegt das Gebiet der technischen Öfen, ist der Einfluß der Strahlung verschwindend gering, so daß dabei auf die erwähnten Maßnahmen der Wärmeregulierung zurückgegriffen werden muß.

08097

Tabelle 7.
Meß- und Überwachungsgeräte.

Anwendungs-Gebiet	Bezeichnung	Zweck	Prinzip
○ Sti, Me, Hy	Wärmetönungs-Apparat	z.B. C_2H_2 in O_2 -fl.	Wärmetönung
Sti	CO-Schreiber	CO-Gehalt von 0,002% an	Elektrolyti- sche Leit- fähigkeit
Sti	NH_3 - "	Ablauf der Re- aktion	Volumdiffe- renz
Sti, Me	Dichte- "	$H_2:N_2$ $H_2:CO$	Ausströmungs- zeit
Hy	" - "	Ablauf d. Re- aktion	" "
Sti	Ar- "	" "	Ausströmungs- zeit nach Vor- verbrennung
Sti, Me, Hy	Wärmeleitgerät	H_2 -Gehalt in Gasen	Wärmeleit- fähigkeit von H_2
○ Sti	pH -Schreiber	NH_3 -Gehalt in NH_3 -Wasser	Sb-Elektrode, Potentialmes- sung
Me, Hy	1/10mV. Thermograph	Überwachung	Kompensation mit Verstär- ker-Röhre
Sti, Me, Hy	A_p -Schreiber	"	Federmanome- ter in Diffe- rential-Schal- tung
Hy	Druckregler	"(Dest.)	20mHg-Mano- meter mit Relais
Hy	Kohlebreiviscome- ter	"	Drehmoment von Meßkörper im rotieren- den Kohlebrei

Alle Vorgänge in den technischen Apparaten bedürfen einer ständi-
gen und genauen Überwachung, denn zur Sicherheit des Betriebes und
zur wirtschaftlichen Durchführung der Prozesse ist es erforderlich,
daß man jederzeit regulierend eingreifen kann. Zu dieser Überwa-
chung werden zahlreiche Meßgeräte benutzt, von denen ich einige
in der Tabelle 7 aufgeführt habe. Wir verwenden unter anderem die

Messung der Wärmetönungen, der elektrolytischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und vieler anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften, sei es, daß es sich darum handelt, kleinste Mengen von Kohlenoxyd zu bestimmen, die schon in Spuren den Ammoniak-katalysator vergiften, daß es gilt, den Wasserstoffgehalt der Gase zu kontrollieren, um genaue stöchiometrische Verhältnisse einzustellen, oder aber daß es darauf ankommt, eine schnelle und sichere Kontrolle der Temperaturen in den Syntheseöfen auszuüben.

Bei der Schnelligkeit, mit der einmal eingeleitete Nebenreaktionen sich bis zum völligen Durchgehen des Ofens steigern können, war es erforderlich, eine Meßapparatur zu schaffen, die ohne Verzögerung jegliche Temperaturabweichung anzeigt. Es ist gelungen, hierfür Apparate zu konstruieren, mit denen Temperaturdifferenzen von 2 bis 3° meßbar verfolgt werden können.

Schon dieser kleine Ausschnitt aus der großen Zahl der bei uns verwendeten Meßapparate läßt erkennen, wie die Technik auf die Ergebnisse der Physik, der Chemie und der physikalischen Chemie angewiesen ist.

Neben den beabsichtigten Hauptreaktionen kommt es in der Technik häufig zu Überraschungen durch das Auftreten von Nebenreaktionen mit den Wandungen der Apparate, die entweder zu einer Vergiftung der Prozesses oder zur Zerstörung der Apparatur führen. Bei der Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Laboratorium in den Großbetrieb spielt daher auch das Auffinden eines geeigneten Konstruktionsmaterials häufig ein wesentliche Rolle. Die Schwierigkeit der Aufgaben, die dabei zu lösen sind, ist häufig ebenso groß wie die bei der Durcharbeitung des chemischen Verfahrens an sich. Aber gerade hierbei leistet die physikalische Chemie und insbesondere ihr Teilgebiet, die Metallographie, außerordentlich wertvolle Hilfe. Man kann direkt sagen: ohne die physikalische Chemie - ich erwähne hier besonders die grundlegenden Arbeiten der Tammannschen Schule - wäre es nicht möglich gewesen, die Entwicklung der chemischen Apparatur bis zur heutigen Vollkommenheit zu führen. Die physikalische Chemie gibt uns mit ihren Untersuchungsmethoden zunächst die Möglichkeit, uns eine Vorstellung von den Reaktionen zu machen, und, da sie uns gleichzeitig eine Vorstellung und ein System von dem Aufbau der

08099

Metalle und Legierungen gegeben hat, weist sie uns den Weg, wie man systematisch zu einem wirtschaftlich brauchbaren Aufbau der Großapparaturengelangt.

Einige der für uns wichtigsten Reaktionen, die wir beim Aufbau solcher Apparaturen berücksichtigen müssen, habe ich in der Tabelle 8 kurz zusammengestellt. Es sind das die Einwirkungen von

Wasserstoff
Schwefelwasserstoff
Stickstoff
Kohlenoxyd und
Lauge

auf die verschiedensten Apparateteile.

Das Eintreten des Wasserstoffs in das Eisengitter führt zu einer Blockierung der Gleitflächen, ähnlich wie bei jedem Metallischem Störatom. Das Material versprödet.

Außerdem verursacht Wasserstoff leicht eine Entkohlung, d.h. die Reduktion der carbidischen Bestandteile unter Bildung von Methan. Das Methan kann sich nicht im Gitter bilden, sondern nur in den Lockerstellen, also vor allem in den Korngrenzen, und führt schließlich bei den sich bildenden hohen Methandrukken zur Sprengung des Gefüges.

Der Wasserstoff hat infolge seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit eine große Tiefenwirkung. Allen diesen Angriffen kann man durch geeignete Maßnahmen begegnen, besonders durch Legieren der Stähle mit Chrom oder Molybdän.

Den Schwierigkeiten durch Angriff von Schwefelwasserstoff kann man erfolgreich mit Überzügen entgegenarbeiten. Dabei haben sich Diffusionsüberzüge aus Zink als recht brauchbar erwiesen.

Diese Überzüge bewähren sich außerdem bei der Bekämpfung der Nitridbildungen, die sich einstellen können, wenn sich Stickstoffverbindungen an der Stahloberfläche zersetzen.

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd, namentlich bei gleichzeitiger Aktivierung der Oberfläche durch Wasserstoff, entsteht das bekannte Eisenpentacarbonyl. Diesen besonders bei der Methanolsynthese auftretenden Angriff verhindert man durch Abdecken der Wandung mit Metallen, die kein Carbonyl bilden.

08100

Tabelle 8.

	Reaktion	Wirkung	Gegenmaßnahmen
Wasserstoff	a) Eintreten des atom. Wasserstoffes in das Eisengitter	a) Blockieren der Gleitflächen, unter Umständen Versprödung	
	b) Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten durch Entkohlung	b) Sprengung des Gefüges durch Gasdruck in den Lockerstellen; Zerstörung aller Festigkeitseigenschaften	Legieren des Stahles mit Cr, Mo usw.
Schwefelwasserstoff	FeS, FeS ₂	Schichtenbildung auf der Wand, Abtragen der Wand, Verstopfungen der Apparatur	Legieren des Stahles mit Cr, Diffusionsüberzüge mit Zn
Stickstoff	Diffusion und Nitridbildung, wenn atomarer Stickstoff vorliegt	Bildung spröder, abblättrender Schichten, dadurch Abtragung der Wand.	Konstruktive Maßnahmen oder Überzüge, die Diffusion erschweren
Kohlenoxyd	Carbonylbildung besonders bei Aktivierung durch Wasserstoff	Abtragung der Wand, vielfach selektiv	Konstruktive Maßnahmen, Abdecken der Wand mit Metallen, die kein Carbonyl bilden.
Lauge	Selektive Korrosion des Korngrenzenmaterials	Zwischenkristalline Brüchigkeit.	Metallurgische oder thermische Behandlung des Materials

Aus anderen Gebieten erwähne ich z.B. das Studium der Einwirkung von Lauge auf Eisen. Man weiß heute, daß die Laugeintrüchigkeit auf eine selektive Korrosion der Korngrenzsubstanz zurückzuführen ist, die bedingt ist durch den Unterschied zwischen dem

Aufbau der Substanz der Korngrenzen und der Körner. Man kann durch thermische Behandlung des Materials diesen Angriff verhindern.

So ließe sich die Reihe der Beispiele über die wechselseitigen Beziehungen zwischen physikalisch-chemischer Forschung und Technik aus dem Bereich der chemischen Großindustrie beliebig erweitern. Ich glaube aber, Ihnen schon an Hand dieser wenigen ausgewählten Beispiele gezeigt zu haben, in welcher hohen Maße die Naturwissenschaften, unter denen die physikalische Chemie einen hervorragenden Platz einnimmt, am Aufbau der deutschen Wirtschaft beteiligt sind.

Es war der Sinn meiner Ausführungen, Ihnen aus der Praxis heraus eine Rückstrahlung über die Bedeutung der wissenschaftlichen Erörterungen nicht immer klar zum Bewußtsein aller Kreise kommt. Besonders hoffe ich, Ihnen gezeigt zu haben, wie wichtig es für uns ist, daß Lehre und Forschung der Technik die Arme freimachen, in dem sie uns die geistigen Grundlagen für die Lösung der großen Aufgaben geben, die das deutsche Volk an uns stellt. Durch unseren Führer und Reichskanzler sind die erforderlichen Maßnahmen ergriffen, um die wirtschaftlichen Kräfte unseres Volkes zu erhalten und zu fördern und unseren Produktionsapparat zur vollen Entfaltung zu bringen. Wir wissen aus seinem Munde, daß Deutschland bereit ist, auf dem Weltmarkt in friedlichen Wettstreit mit anderen Völkern zu treten und hochwertige deutsche Arbeit zur Hebung von Kultur und Wohlstand der gesamten Welt zukommen zu lassen. Wir wissen aber auch, daß Deutschland nicht gewillt ist, seine hochwertigen Erzeugnisse vom Auslandsmarkt ausschalten zu lassen ohne sich zu rühren; denn dann werden wir es verstehen, diese freien Arme für die innere Erstarbung und Unabhängigkeit unseres deutschen Volkes einzusetzen.

So glaube ich, daß Wissenschaft und Wirtschaft im richtigen Verstande sich ihrer großen Aufgaben bewußt sind, und ich möchte schließen mit den Worten des kürzlich dahingegangenen großen Chemikers und Wirtschaftlers Carl Duisberg, zu dessen Ehren wir uns vorhin von unseren Sitzen erhoben haben: „Die beste Gewähr für unsere Nation, in der kommenden Entwicklung oben zu

08102

bleiben, liegt in der Ideenverbindung und Wechselwirkung zwischen
Forschung und Wirtschaft, die sich in der Vergangenheit aufs
glänzendste bewährte, die in der Gegenwart ihre reichen Früchte
trägt und auf der auch die Hoffnung auf künftige Erfolge beruht."

08103

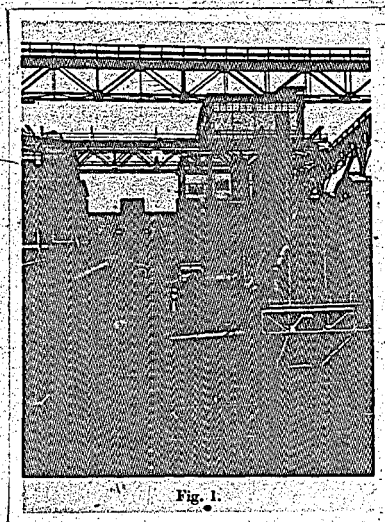


Fig. 1.

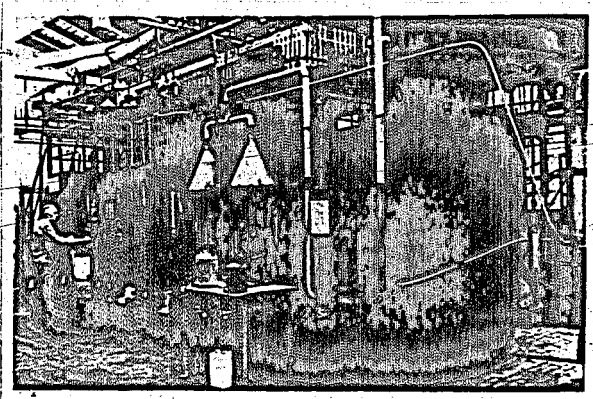
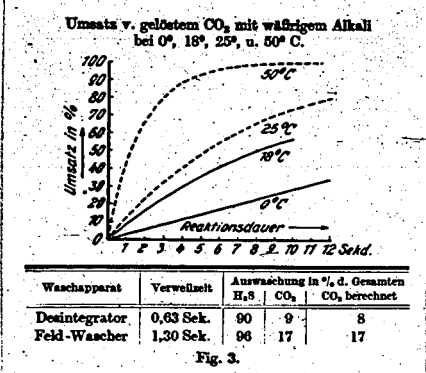
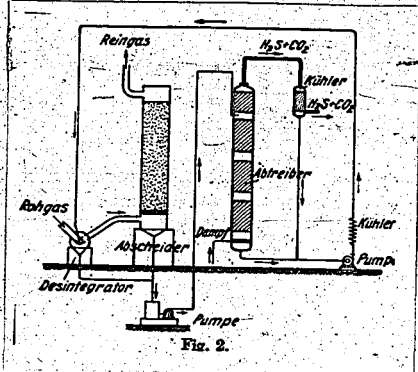


Fig. 4.

08:04

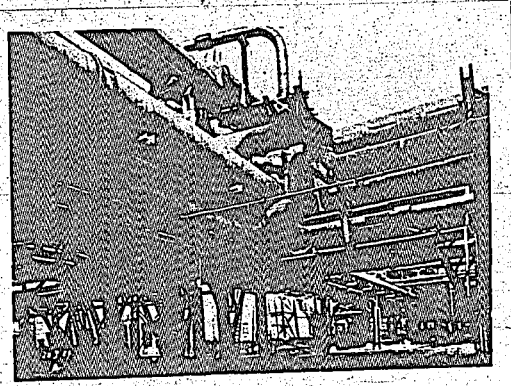


Fig. 5.

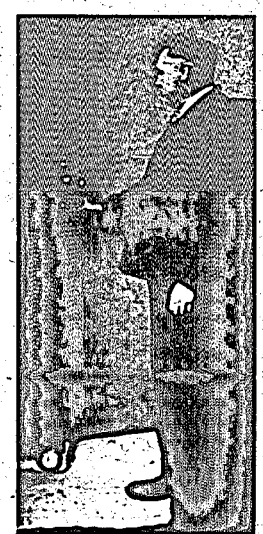


Fig. 6.

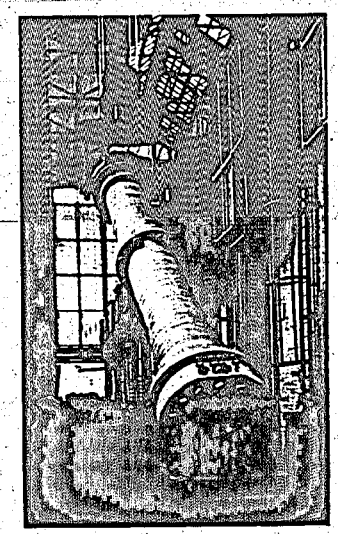


Fig. 7.

08105

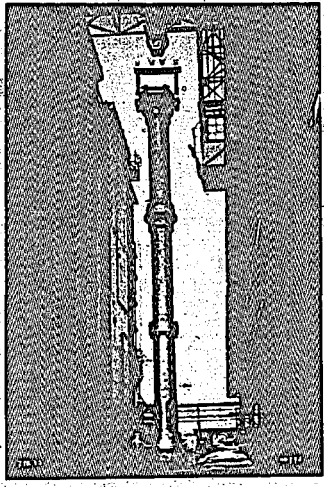


Fig. 8.

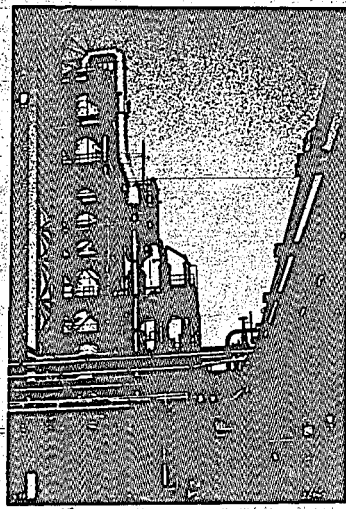


Fig. 9.

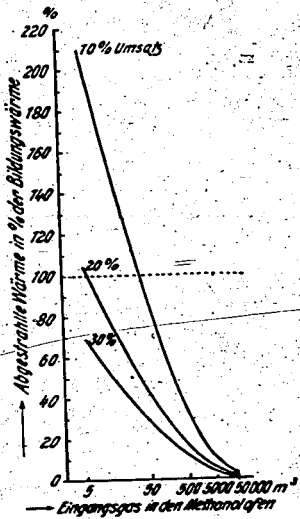


Fig. 10.

K O D A K

MICROFILM OF GE
TECHNICAL DOCU

GERMAN
DOCUMENTS

REEL ENDS

PHOTOGRAPHED BY

NAVY DEPARTMENT

28 FEBRUARY 1946

REEL 5868-7