

000742

CATALYST

Memo of 5 January, 1938, to Dr. Jung, Dr. Hochschwender, Dr. Wagner, etc.  
from Dr. Steinbrecher.

SUBJECT: Influence of the synthesis gas and its <sup>impurities</sup> purity on the  
production and life of the catalyst (according to  
laboratory investigation.)

The influence of the composition of the pure synthesis gas (Ideal gas  $33.3\% \text{ CO} + 66.7\% \text{ H}_2$ ) results from the recognized percentage composition according to the Fischer synthesis (Ges. Abg. s. Kenntnis der Kohle. Bd. 11, S.501). Accordingly ideal gas gives the greatest speed and the largest yield per  $\text{m}^3$  of raw gas and also the best yield from catalyst volume per unit of time. Likewise the ideal gas composition leads to a very good conversion of CO to liquid products.

With increasing CO content the reaction speed decreases while the Verflüssigungsgrad (degree of liquification) (that % of CO changed into liquid product) as well as the part that forms unsaturated hydrocarbons increases.

On the other hand a higher  $\text{H}_2$  content results in a quick change to a greater quantity of gas<sup>oil</sup> and saturated hydrocarbons. A known balance to this influence can be secured through the choice of the reaction temperature, that is, by choosing, in the case of a CO rich gas, a higher temperature and  $\text{H}_2$ -a hydrogen rich gas a lower temperature.

Investigation in Ruhland with process (large-scale) purified synthesis gas showed that a starting mixture of CO in the proportions 42.6% CO and 43.0% hydrogen used <sup>for the first</sup> up to 45 hrs., and then further operation with normal synthesis gas resulted in a strong decrease in contraction and oil yield.

000743

- 2 -

	<u>Contraction</u>		<u>Oil Yield</u>	
	<u>After</u> <u>73 hr</u>	<u>After</u> <u>306 hrs</u>	<u>After</u> <u>73 hr</u>	<u>After</u> <u>306 hrs</u>
Pure synthesis gas	73%	64%	101 cm <sup>3</sup>	77 cm <sup>3</sup>
Starting gas made up of <sup>pure</sup> synthesis gas mixed with pure CO <sub>2</sub>	69%	43%	89 cm <sup>3</sup>	42 cm <sup>3</sup>

A pure synthesis gas mixed with H<sub>2</sub> <sup>to</sup> the proportions 20.4% CO and 65.3% H<sub>2</sub> gave, in spite of an increase in contraction, a decrease in oil yield.

	<u>Contraction</u>		<u>Oil Yield</u>	
	<u>After</u> <u>23 hr</u>	<u>After</u> <u>307 hr</u>	<u>After</u> <u>23 hr</u>	<u>After</u> <u>307 hr</u>
Pure synthesis gas	72%	66%	89 cm <sup>3</sup>	94 cm <sup>3</sup>
Pure synthesis gas + H <sub>2</sub>	80%	73%	11 cm <sup>3</sup>	65 cm <sup>3</sup>

The end gas of the tests with H<sub>2</sub> rich synthesis gas contained after 23 hrs 35% CH<sub>4</sub>; and after 307 hrs 17% CH<sub>4</sub>.

*in comparison with* It was further learned that process purified synthesis gas similar to the ideal gas resulted in a shortening of the life of the contact material.

	<u>Initial</u> <u>Contraction</u>	<u>Contraction</u> <u>after 262 hrs</u>
Ideal gas	84%	85%
<i>Final purification by</i> Pure Synthesis gas purified with active carbon	84%	79%
Purified synthesis gas	76%	64%

*(Values for the last two gases are on the basis of ideal gas.)*  
~~(Last two gases are of nearly the same composition as the ideal gas.)~~

This tendency to decrease the life of the contact material was caused by the impurities in the process purified synthesis gas. These impurities are inert gas (for example N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc.).

N<sub>2</sub>

0007141

oxygen, sulfur compounds, resins and resin formers.

Inert gases

*accelerated*

The dilution of the ideal gas with inert gas decreases the reaction rate and certainly with increasing dilution in a considerable amount. With increase in the proportion of inert gas the calculated yield per contact volume and unit of time also decreases. In this direction act not only  $H_2$ ,  $CO_2$ , and  $CH_4$ , but also the materials made in the synthesis such as  $H_2O$ ,  $C_2H_6$ , etc. (Ges. Abh. 2. Kenntnis d. Kohle Bd. 11, S. 503).

According to a Japanese article (J. Soc. chem. Ind. Japan 38, 328) the nitrogen content acts the same as an excess of  $CO$ , that is the formation of olefins and  $CO_2$  is favored.

$CO_2$  should not influence the hydrogenation of  $CO$  (Br. Ch. 14 (1933), 245) although  $CO_2$ , particularly at the synthesis temperature in the absence of  $CO$  reacts with  $H_2$  on the contact surface. (Br. Ch. 16, 466).

On the <sup>spent</sup> expanded catalyst can be found from 6.7 to 7.8% of bound  $CO_2$ , expressed as carbonate, and as a percentage of the cobalt in the catalyst, which amounts to 6.7 to 7.8% of the cobalt content, calculated as carbonate.

Oxygen

Small amounts of oxygen have a very unfavorable influence on the synthesis at the reaction temperature (C. 35, I. 2290). Investigation in Ruhland showed the following influence with blanketed (saturated) (getrankten) catalyst: (immerseed)

Pure synthesis gas	Contraction after		
	21 hrs	144 hrs	213 hrs
" " "	72	71	68
" " " + 1% air	71	61	59
" " " + 2% air	68	63	59

With air up to 0.6% no injurious effect on the catalyst was observed. *in the synthesis gas*

Sulfur Compounds  
Combined Sulfur

000745

Injury to the catalyst from synthesis gas containing inorganic and organic sulfur results from the great reactivity of this material with cobalt. It has been determined that the synthesis gas used should not contain more than 0.2 g S/100 m<sup>3</sup>. The basis for this statement rests on the determination, according to Dr. Roslen (Erfahrungsausschussung am 6.12.37) that sulfur concentrations of different amounts were absorbed until a content of 0.2 g/100 m<sup>3</sup> was attained in the end gas ~~from the catalyst~~.

The absorption of organic sulfur <sup>by the catalyst</sup> combinations <sup>of</sup> the catalyst proceeds, for example in oven 7, until the upper layer contains 1.62 percent and the lower layer 0.25%.

The most injurious sulfur compounds appear to be Thiophene and other nuclear substituted sulfur compounds, then frequently follow mercaptans and finally CS<sub>2</sub> and COS. These react to form chain sulfur compounds in the upper catalyst layers while those that tend to form ring compounds penetrate deeper.

9.5/100m<sup>3</sup>

Synthesis gas containing thiophene (according to the following in ~~g/100 m<sup>3</sup>~~) gives the following contraction in comparison with normal synthesis gas.

	Contraction - %				
	After: 95 hr.	120 hr.	146 hr.	169 hr.	174 hr.
Synthesis gas	70	65	63	62	61
Thiophene Sy-gas + 0.02g S	49				
" " Sy-gas + 0.005g S		44			
" " " "			21		
" " + 0.006g S				7	0

The formation of oil is ~~retarded~~ <sup>stopped</sup> after 150 hrs.

The presence of benzol vapor increases the injurious action of sulfur compounds <sup>apparently</sup> ~~often~~ through deeper penetration into the catalyst layers. For example an amount of thiophene <sup>corresponding to</sup> containing 0.07 g S in the presence of benzol will cause a fall in contraction in a given time to zero <sup>equivalent to</sup> an amount of thiophene <sup>equivalent to</sup> containing 0.125 g S without benzol. After 2000 ~~process hours~~ <sup>hours</sup> investigation by Ruhrbensen ~~it was~~ <sup>has</sup> shown that thiophene free benzol had no injurious effect on the catalyst, <sup>after 2000 hours of operation.</sup>

in the same time as

000746

Synthesis gas with a condensate ~~of~~ obtained recovered by active charcoal from Koppers "Spulgas" (containing 46% olefins, 4.2% aromatics and 3.1% S)

Synthesis gas condensed from Koppers-Spulgas, with active carbon, containing 46% olefins, 4.2% aromatics and 3.1% sulfur gave a decrease in contraction from 70% to 3% after 2 hours and to 0 after 5 hours.

As a result of the realization that the <sup>volatile</sup> organic sulfur compounds in the synthesis gas were predominantly paraffinic, naphthenic and aromatic in nature; the following two methods are described for their identification:

1. Fractional <sup>distillation</sup> solution of the individual groups of material with selective solvents from the synthesis gas. By this means pure synthesis gas with a sulfur content of about 0.3 g/100 m<sup>3</sup> appears to consist of compounds which are ~~always~~ 1/3rd aromatic and cyclo-olefinic, naphthenic and paraffinic.

2. Decomposition of material condensed from the gas by active carbon before and after fine sulfur purification through cold fractionation by means of selective solvents. The condensates contain considerable amounts of benzol and are colored from olive oil green to port wine red and boil between 75 - 240°. The olefin content is about 46% and sulfur 0.005%.

Resin and resin forming materials

The synthesis gas contains on the one hand already formed resin materials and on the other certain unsaturated compounds such as the acetylene and ethylene series, of compounds, which on contact can change to resin like materials. They can be detected in the gas as well as in the expended catalyst.

<sup>Moreover a partially crystalline yellow mass has been isolated from the gas</sup>  
Material taken from the gas can be fractionally crystallized to isolate a yellow mass in which naphthalene, acenaphthene, diphenyl and benzol can be <sup>isolated</sup>. Whether this material is a primary gasification product of the brown coal or appears later cannot be determined at this time. From investigation with synthesis gas carrying naphthalene (Ruhland) and thiophene free benzol (Ruhrbensin) it has been ascertained that these materials do not injure the catalyst.

To understand the <sup>effect</sup> influence on the life of the catalyst of the resinous material formed; <sup>investigations were</sup> undertaken in which acetylene, ethylene, butadiene and cyclopentadiene were <sup>added</sup> with and without H<sub>2</sub>S. Up to now this has shown that a 1 percent acetylene mixture results in no decrease in contraction after 200 hours. In contrast a 5% acetylene addition after 50 hours causes a decrease in contraction from 74 to 71% and with a 10% acetylene mixture after a further 25 hours a decrease from 71 to 62%.

00747

For the clarification of the chemical nature of the resin present in the gas the product mentioned under sulfur compounds can be used. Either the condensate secured from active carbon or the extract steamed out of the active carbon can be used.

During testing of the catalysts in the laboratory it was often observed that a decreased contraction resulted from fluctuation of the test temperature and irregular gas rates, while the formation of paraffin tended to increase.

The catalyst, in this case, was covered with paraffin in a short time and in a warm condition is then difficult to get out of the tube.

# Aktenvermerk

676

SEP 4 1937  
ref to meeting

Verfasser: Prof. Dr. Steinbrecher

Durchschlag an:
Dr. Jung 2 x
Dr. Hochschwender
Dr. Wagner
Muhrbenzin, Ruhrchemie
Rheinpreussen
Mauzel
Prof. Steinbrecher, Synthese

92

**Betrifft:** Einfluss des Synthesegases und seiner Verunreinigungen auf die Leistung und Lebensdauer von Kontakten (Neue Laboratoriumsversuchen)

Der Einfluss der Zusammensetzung des reinen Synthesegases ( $\text{CO-Gas} = 51,3\% \text{ CO} + 48,7\% \text{ H}_2$ ) geht aus den bekannten Versuchsergebnissen über die Fischer-Fischer-Synthese hervor (S. 2. Bericht, S. 2. Bericht, S. 2. Bericht, S. 2. Bericht).

Hiernach wird mit Zunahme die grösste Reaktionsgeschwindigkeit bei der grössten Ausbeute an flüssigem Reagenzgas und damit auch die beste Ausbeute auf Kontaktvolumen und Zeiteinheit berechnet erhalten. Außerdem führt die CO-Gas-Zusammensetzung zu einem recht hohen Umsatz des CO zu flüssigen Produkten.

Mit zunehmendem CO-Gehalt fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, während der Verflüssigungsgrad  $\mu$  derjenige Prozentsatz des verbrauchten CO, der sich in flüssige Produkte verwandelt, sowie der Anteil der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe sinkt. Umgekehrt bewirkt ein höherer  $\text{H}_2$ -Gehalt einen höheren Umsatz an gasförmigen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Ein gewisser Ausgleich dieser Einflüsse kann durch die Wahl der Reaktionstemperatur herbeigeführt werden, dass bei CO-reichen Gasen eine höhere, bei  $\text{H}_2$ -reichen Gasen eine niedrigere Temperatur gewählt wird.

Versuche in Kuhländ mit betriebsmäßig gereinigtem Synthesegas zeigten, dass eine anfängliche Mischung von CO in Verhältnis 43,0% CO + 57,0%  $\text{H}_2$  bis zur 45. Betriebsstunde und

nachfolgendes Weiterfahren des Kontaktes mit dem normalen Synthesegas (einen starken Abfall der Kontraktion und der Glashaute verursacht

	Kontraktion :		Glashaute :	
	nach 73 Std.	nach 306 Std.	n. 73	n. 306 Std
Gereinigtes Synthesegas =	75%	64%	101cm <sup>3</sup>	77cm <sup>3</sup>
Gereinigtes Synthesegas mit CO-Zusatz am Anfang =	69%	43%	89cm <sup>3</sup>	42cm <sup>3</sup>

Ein gereinigtes Synthesegas mit H<sub>2</sub>-Zusatz im Verhältnis 20,4% CO + 65,2% H<sub>2</sub> ergab trotz Kontraktionserhöhung eine Verminderung der Glashaute :

	Kontraktion :		Glashaute :	
	nach 23 Std.	nach 307 Std.	n. 23	n. 307 Std.
Gereinigtes Synthesegas =	72%	66%	89cm <sup>3</sup>	94cm <sup>3</sup>
Gereinigtes Synthesegas + H <sub>2</sub> =	80%	73%	11cm <sup>3</sup>	65cm <sup>3</sup>

Das Endgas des Versuches mit H<sub>2</sub>-reichem Synthesegas enthält nach der 23. Betriebsstunde rd. 35% OH<sub>4</sub>, nach 307 Std. rd. 17% OH<sub>4</sub>.  
 Ferner wurde erkannt, dass betriebssässig gereinigtes Synthesegas im Vergleich zum Idealgas eine Verkürzung der Lebensdauer des Kontaktes bedingt :

	Anfangskontraktion:	Kontraktion nach 262 Betriebsstunden :
Idealgas =	84%	85%
Gereinigtes Synthesegas mit A-Kohle nachgereinigt	84%	79%
Gereinigtes Synthesegas	76%	64%

(Werte der letzten beiden Gase = bezogen auf Idealgas)

Dieser die Lebensdauer des Kontaktes verkürzende Einfluss wird durch die Verunreinigungen des betriebssässig gereinigten Synthesegases verursacht. Zu diesen Verunreinigungen gehören:

000749-A

Inertgase (z.B.  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  u.s.w.), Sauerstoff, S-Verbindungen, Harze und Harzbildner.

Inertgase :

Die Verdünnung des Idealgases mit Inertgasen setzt die Reaktionsgeschwindigkeit herab, und zwar mit zunehmender Verdünnung in beschleunigtem Masse. Mit Zunahme der Inertgasanteile verringert sich also die Ausbeute auf Kontaktvolumen und Zeiteinheit berechnet. In dieser Richtung sollen nicht nur  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  wirken, sondern auch die bei der Synthese entstehenden Produkte, wie Wasserdampf,  $C_2H_6$  u.s.w. (Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle Bd. 11, S. 503.)

Nach einer japanischen Arbeit (J. Soc. chem. Ind. Japan 38, 328) soll ein  $N_2$ -gehalt wie  $CO$ -Überschuss wirken, d.h. die Bildung von Olefinen und  $CO_2$  soll begünstigt werden.

Kohlendioxyd soll die Hydrierung des Kohlenoxyds nicht beeinflussen (Br-Ch. 14 (1933), 245), obwohl  $CO_2$  bereits bei der Synthesetemperatur in Abwesenheit von  $CO$  mit  $H_2$  am Kontakt reagiert (Br-Ch. 16, 466).

Ausgebrauchte Kontakte liessen einen Gehalt an gebundener  $CO_2$  erkennen, deren Menge 6,7 - 7,8% des vorhandenen Kobalts als Karbonat entsprach.

Sauerstoff :

Geringe Mengen Sauerstoff sollen die Synthese bei der Reaktionstemperatur sehr ungünstig beeinflussen (C. 35, I. 2290.) Versuche in Ruhland zeigten bei getränkten Kontakten folgenden Einfluss :

Kontraktion nach :

	23 Std.	144 Std.	213 Std.
Gereinigtes Synthesegas =	72 %	71 %	68 %
" " " +1% Luft =	71 %	61 %	59 %
" " " +2% " =	68 %	63 %	59 %

Bis zu 0,6% Luft im Synthesegas liessen keine Schädigungen des Kontaktes beobachten.

Schwefelverbindungen :

Die kontaktschädigende Wirkung der im Synthesegas enthaltenen anorgan. und org. S-Verbindungen beruht auf der grossen Reaktionsfähigkeit des Kobalts mit diesen Stoffen. Es wurde die Forderung erhoben, dass das zur Synthese gelangende Gas nur 0,2 g S/100 Nm<sup>3</sup> enthalten dürfe. Diese Forderung stützt sich nach Dr. Noelen (Erfahrungsausschätzung am 6.12.37) auf die Feststellung, dass S-Mengen verschiedener Grössenordnungen bis zu einem Gehalt von 0,2 g/100 Nm<sup>3</sup> im Endgas vom Kontakt aufgenommen werden.

Die Aufnahme von organischen S-Verbindungen durch den Kontakt geht daraus hervor, dass dieser z.B. vom Ofen 7 in den oberen Schichten 1,62% und in der unteren Schicht 0,25% enthält.

Die schädlichsten S-Verbindungen scheinen Thiophene und andere kernsubstituierte S-Verbindungen zu sein, dann folgen offenbar Mercaptane und endlich CS<sub>2</sub> u. COS. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass kettenförmige S-Verbindungen bereits von den obersten Kontaktschichten festgehalten werden, während ringförmige tiefer eindringen.

Mit Thiophen (nachfolgend in g S/100 cm<sup>3</sup> angegeben) beladenes Synthesegas führte im Vergleich zum normalen Synthesegas zu folgenden Kontraktionen :

	Kontraktion :				
	nach: 98 Std.	120 Std.	146	169	174 Std.
Synthesegas	70%	65%	63%	62%	61%
Thiophen-h.-y.-Gas mit 0,02g S	49%				
" " " " 0,008g S		44%			
" " " " 0,008g S			21%		
" " " " 0,008g S				7%	
" " " " 0,006g S					0

Die Obbildung setzte bereits nach 150 Stunden aus.

Bei Gegenwart von Benzoldämpfen wird die schädigende Wirkung der S-Verbindungen, offenbar durch deren tieferes Eindringen in die Kontaktschichten, erhöht. Z.B. führte eine 0,07 g S entsprechende Thiophenmenge im Beisein von Benzol in der gleichen Zeit zu einem Kontraktionsabfall auf 0 wie eine 0,125 g S entsprechende Thiophenmenge ohne Benzolzusatz. Nach Versuchen der Ruhrbenzin ergab thiophenfreies Benzol in 2000 Betriebsstunden keine Kontaktschädigung.

Synthesegas mit A-Kohle-Kondensat aus Kupfers-Spülgas, das 46% Olefine, 42% Aromaten und 3,1% S enthielt, führte zu einem Kontraktionsabfall von 70% auf 3% nach 2 Stunden und auf 0 nach 5 Stunden.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass die im Synthesegas enthaltenen dampfflüchtigen organ. S-Verbindungen vorwiegend paraffinischer, naphthenischer und aromatischer Natur sein dürften, wurden folgende beiden Wege zur Identifizierung dieser Stoffe beschritten :

- 1.) Fraktioniertes Herauslösen der einzelnen Stoffgruppengemische mit selektiven Lösungsmitteln aus dem Synthesegas. Hierbei ergab sich bisher, dass sich der S-Gehalt des gereinigten Synthesegasen von rd. 0,3 g/100 m<sup>3</sup> zu je 1/3 auf aromatische u. cykloolefinische, naphthenische u. paraffinische Verbindungen zu verteilen scheint.
- 2.) Zerlegung von A-Kohle-Kondensaten aus dem Gas vor und nach der Feinreinigung durch kalte Fraktionierung mittels selektiver Lösungsmittel. Diese olivenbl- bis portweinfarbigem, stark benzolhaltigen Kondensate siedeln zwischen 75-240°. Ihr Gehalt an Olefinen beträgt etwa 46% und an Schwefel 0,005%.

*Interessant  
die Analyse*

Harze und Harzbildner:

Das Synthesegas enthält einerseits fertig vorgebildete harzartige Stoffe und andererseits gewisse ungesättigte, der Acetylen- und Athylenreihe angehörige Verbindungen, die sich am Kontakt zu harzähnlichen Stoffen umsetzen können (Harzbildner.) Sie

konnten sowohl im Gas als auch im ausgebrauchten Kontakt nachgewiesen werden.

Außerdem wurde aus dem Gas eine teilweise kristallinische gelbliche Masse isoliert, in der Naphthalin, Acenaphthen, Diphenyl und Benzol nachgewiesen werden konnte. Ob diese Stoffe primäre Vergasungsprodukte der Braunkohle sind oder erst nachträglich entstehen, lässt sich z.Zt. noch nicht entscheiden. Durch Versuche mit Synthesegas, das mit Naphthalin (Ruhland) und mit thiophenfreien Benzol (Ruhrbenzin) beladen war, konnte festgestellt werden, dass diese Stoffe keine Kontaktschädigung bewirken.

Zur Klärung des Einflusses am Kontakt entstehender harzartiger Stoffe auf die Lebensdauer des Kontaktes wurden Versuche mit Synthesegas in Angriff genommen, dem Acetylen, Äthylen, Butadien und Cyclopentadien sowohl ohne als auch mit H<sub>2</sub>S-Zusmischungen, zugesetzt waren. Bis jetzt zeigte sich, dass eine 1%-ige Acetylenzusammensetzung nach 200 Stunden keinen Kontraktionsabfall verursacht. Dagegen tritt bei 5%igen Acetylenzusatz nach 80 Stunden eine Kontraktionsveränderung von 74 auf 71% und bei 10%iger Acetylenzusammensetzung nach weiteren 25 Stunden ein Abfall von 71 auf 62% ein. 23115/6/2489, 57

Zur Aufklärung der chemischen Natur der im Gas fertig vorgebildeten harzartigen Stoffe sollen die unter "Schwefelverbindungen" erwähnten, mit A-Kohle gewonnenen Kondensate, sowie die aus der ausgedämpften A-Kohle extrahierten Produkte dienen.

Bei der Prüfung der Kontakte im Laboratorium wurde mehrfach beobachtet, dass bei Schwankungen der Prüftemperatur und bei unregelmässigen Gasbelastungen durch die damit offenbar in Zusammenhang stehende erhöhte Paraffinbildung ein erheblicher Kontraktionsabfall eintritt. Der Kontakt wird in diesen Fällen innerhalb kurzer Zeit mit Paraffin verschmiert und ist dann selbst auch in warmen Zustände nur schwer aus dem Rohr zu entfernen.

Heinrich

# Aktenvermerk 677

II./Syn./Wr./Pa.	
Durchschlag an:	
Werkleitung 2x	
Dr. Hochschwender	
Dr. Wagner 2x	
Prof. Dr. Steinbrecher	
Ruhrbenzin	
Ruhrchemie	
<del>Ruhrpräparaten</del>	
Kauei	
Synthese 2x	

Verfasser: Dr. Weingaertner

Betrifft: Referat über Verunreinigungen im Synthesegas und deren Einwirkung auf die Leistung und Lebensdauer der Kontakte. Betriebsergebnisse.

## 1.) Schwefel.

### Nachweis der schädigenden Wirkung.

Hier ist die allgemeine betriebliche Beobachtung zu erwähnen, dass in der Zeit eines erhöhten Schwefeldurchschlages der Feinreinigung (mehr als 0,5 g organischer Schwefel / 100 m<sup>3</sup>) die Kontakte mit niedrigem Wirkungsgrad und kürzerer Lebensdauer arbeiten. Besonders schädigend ist ein höherer Gehalt an organischem Schwefel, da dieser zum Teil durch den Kontakt hindurchgetragen wird und so auf die gesamte Kontaktschicht einwirkt.

Der auf den Kontakt gebrachte Schwefel wird hauptsächlich in den obersten Schichten abgefangen. Beispiel: Ofen Nr. 7: Schwefelgehalt der obersten Schicht = 1,62 %; Schwefelgehalt der untersten Schicht = 0,25 %; Schwefelgehalt der Durchschnittsprobe = 0,30%. Auf Grund dieser Zahlen kann eine Schwefelbilanz aufgestellt werden. Der Kontakt hat 2,632 Mio m<sup>3</sup> Synthesegas verarbeitet mit einem mittleren S-Gehalt von 0,45 g/100 m<sup>3</sup>. Hieraus errechnet sich eine Gesamtschwefelaufnahme von 11,845 kg S. Auf die eingesetzte Kontaktmasse von 6040 kg umgerechnet, wird ein Schwefelgehalt der Masse von 0,2% gefunden. Da ein Frischkontakt ca. 0,1 g Schwefel bereits enthält, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Ein weiterer Nachweis der schädigenden Einwirkung eines höheren Schwefelgehalts bringt der Vergleich der Kontaktleistung zwischen Ruhland I und Ruhland II. Bei einem mittleren Schwefelgehalt

des Synthesegases in Ruhland I von 0,4 - 0,5g/ 100 m<sup>3</sup> Sy-Gas arbeiten die Kontakte bei einer Laufzeit von 2000 Stunden mit durchschnittlicher Kontraktion von 50 %. In Ruhland II, Stufe I, arbeiten die Kontakte bei einem Schwefelgehalt von 0,7 - 0,8 g/ 100 m<sup>3</sup> Sy-Gas mit einer mittleren Kontraktion von nur 35 % bei gleicher Laufzeit.

Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelverbindungen auf Kontakte.

Die Laborergebnisse einer besseren Kontaktwirkung durch Vorschalten einer Nachreinigung des Synthesegases mit A-Kohle konnten in gewissen Umfange bestätigt werden. Über eine längere Zeit (1400 Std.) konnte der Ofen auf über 50 % Kontraktion gehalten werden. Der Abfall in der Kontraktion erfolgte langsamer als bei der Betriebsweise mit normal gereinigtem Synthesegas. Das A-Kohle-Filter (Vorschaltung von Ofen 96 mit A-Kohle-Füllung vor Ofen 97) war jedoch nicht regenerierbar, sodass der Zeitpunkt der Erschöpfung der A-Kohle nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Ein weiterer Versuch mit einer vorgeschalteten regenerierbaren A-Kohle-Anlage (vor Ofen 59) ist seit kurzem in Betrieb. Zum besseren Vergleich des verschiedenen Verhaltens wurden 2 kohlensäuregetränkte Kontakte nach vorherigem guten Mischen in die Ofen 59 und 23 eingefüllt, von denen Ofen 59 mit vorgeschalteter A-Kohle arbeitet. Beide Kontakte wurden möglichst gleich hinsichtlich Temperatursteigerung, Gasbeaufschlagung und Hydrierung gefahren. Die Kontrolle erfolgte mittels Gasanalysen und Teilprobenmessungen des gebildeten Öls, Benzins und Gasols. Die Ergebnisse sind bisher nicht günstiger als bei Fahrweise mit normalgereinigtem Synthesegas. Der Ofen mit vorgeschalteter A-Kohle hat eine zwar beständigere, aber niedriger liegende Kontraktion (siehe Diagramme). Dieser Unterschied ist vorerst noch nicht zu erklären. Er kann mit dem geringeren Widerstand des Ofens 59 (117 mm W.S. bei 1000 m<sup>3</sup>/h Gasdurchgang) gegenüber Ofen 23 (145 mm W.S. bei 1000 m<sup>3</sup>/h Gasdurchgang) zusammenhängen. Ofen 59 erhält wegen der vorgeschalteten A-Kohle ein Synthesegas von 25°, Ofen 23 dagegen 180° heisses Synthesegas. Bei Ausschaltung des Temperaturunterschieds durch kurzzeitiges Fahren des Ofens 59 (auf 3 Tage)

mit normalgereinigtem Synthesegas unter Ausschaltung der A-Kohle-Anlage konnte kein Unterschied in der Fahrweise, der durch diesen Temperaturunterschied hervorgerufen wäre, festgestellt werden. Hinter der A-Kohle wird ein Schwefelgehalt von  $0,1 - 0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  Sy-Gas erreicht.

Im Dezember 1936 wurde ein Ofen unter Vorschaltung eines mit ausgebrauchter Kontaktmasse gefüllten Ofens gefahren (Ofen 19 mit Ofen 18 vorgeschaltet). Diese Fahrweise, bei der ebenfalls ein Schwefelgehalt vor dem Ofen von  $0,1 - 0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  erzielt wurde, brachte gegenüber den damaligen Betriebsergebnisse eine geringe Verbesserung in der Kontraktion, sowie eine bessere Konstanz. Die Produkte dieses Ofens wurden nicht untersucht, dagegen wurde festgestellt, dass der mit  $120^\circ$  arbeitende Vorschaltofen mit  $1,3 \text{ g}$  Benzin  $/\text{m}^3$  an der Produktion beteiligt war.

Ein weiterer allgemeiner Nachweis der schädigenden Einwirkung von Schwefelverbindungen auf die Kontakte ist das Verhalten der Kontakte in der zweiten Stufe, wo die Dauerschädigung erheblich geringer ist. Man erreicht hier Laufzeiten von 4-5000 Std. gegenüber max. 3000 Std. in der ersten Stufe, (siehe Diagramm).

## 2.) Harzbildner.

Betriebliche Beobachtungen über die schädigende Einwirkung von Harzbildnern auf die Wirksamkeit der Kontakte liegen bisher erst wenige vor. Es wird angenommen, dass Harzbildner die Schwelreinigung beeinflussen und so z.B. zur Neubildung von Schwefelverbindungen in der Feinreinigung Veranlassung geben können. Beim Ausbringen von Kontakten aus Öfen wurden mitunter pechartige Ablagerungen an Lamellen und Siederohren beobachtet. Ob diese Ablagerungen von im Gas vorhandenen Harzbildnern herühren, oder sich aus Schwefelverbindungen gebildet haben, konnte bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Mit Hilfe der A-K-Versuchsanlagen konnten aus dem Gas vor der Feinreinigung und vor den Kontaktöfen grössere Mengen von

Kohlenwasserstoffen isoliert werden, die sowohl auf Harz- bildner als auch auf Schwefelverbindungen untersucht werden sollen. Es wurde festgestellt, dass im Gas vor den Kontakt- öfen diese Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration von  $0,5 - 1,0 \text{ g/m}^3$  Sy-Gas enthalten sind. Im Gas vor der Feinreinigung wurden dagegen Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration von nur  $0,1 - 0,2 \text{ g/m}^3$  Sy-Gas gefunden. Es muss daher angenommen werden, dass dieser Zuwachs an Kohlenwasserstoffen durch Neben- reaktionen in der Feinreinigung zustande kommt. Eine Bestäti- gung dieser Feststellung ist die oft gemachte Beobachtung, dass der Formalin-Schwefelsäure-Test im Gas hinter der Fein- reinigung dunklere Färbungen gibt als im Gas vor der Feinrei- nigung. Aus dem mit vorgeschalteter A-Kohle laufenden Versuchs kontakt ist allerdings bisher eine Einwirkung durch diese Kohlenwasserstoffe im positiven oder negativen Sinne nicht zu erkennen.

### 3.) Einwirkung des Sauerstoffs als Verunreinigung.

Hierüber liegen noch keine eindeutigen Betriebsergebnisse vor. Durch Laboruntersuchungen ist festgestellt, dass ein Sauer- stoffgehalt von mehr als  $0,12 \text{ Vol. } \%$  stark schädigend auf die Kontakte wirkt (Bericht Nr. 28 vom 17.3.37). Von der Feinrei- nigung her, die mit Luftzusatz arbeitet, werden normalerweise  $0,02 \text{ Vol. } \%$  Sauerstoff durchgelassen. Die gleiche Konzentra- tion wird auch im Gas hinter den Kontaktöfen festgestellt. Wie weit durch diese Sauerstoffmengen eine Beeinflussung der Synthese auf die Dauer erfolgt, ist bisher nicht bekannt. Es steht fest, dass die kohlenensäuregetränkten Kontakte trotz erhöhter Luftempfindlichkeit beim Einfüllen insgesamt nicht schlechter als die ölgetränkten Kontakte, teilweise sogar besser als diese arbeiten. Selbst an kohlenensäuregetränkten Kontakten, die beim Einfüllen in den Ofen teilweise zum Auf- glühen kamen, konnte keine nachteilige Einwirkung festgestellt werden, wie aus den Ergebnissen der Öfen 5, 13, 18 und 105 hervorgeht. Ofen 5 Kontraktion nach 500 Std.  $64 \%$ , nach 1000 Std.  $54 \%$ , nach 1500 Std.  $55 \%$ , nach 2000 Std.  $52 \%$ , Ofen 13 nach 500 Std.  $60 \%$ , nach 1000 Std.  $52 \%$ , nach 1500 Std.  $34 \%$ , nach 2000 Std.  $42 \%$ . Ofen 18 nach 500 Std.  $67 \%$ , nach 1000 Std.  $60 \%$ , nach 1500 Std.  $58 \%$ , nach 2000 Std.  $55 \%$ .

Ofen 105 nach 500 Std. 63 %, nach 1000 Std. 52 %, nach 1500 Std. 51 %, nach 2000 Std. 51 %. Die Öfen wurden in dieser Zeit 4 - 7 mal hydriert. Diese Zahlen zeigen im Vergleich zu den Durchschnittszahlen der Synthese aus der gleichen Zeit (20.7. - 15.11.37) keine Verschlechterung. Die Einzelheiten der Laufseiten sind aus den beigefügten Diagrammen zu entnehmen. Die obigen Zahlen gelten durchgängig für eine Gasbeaufschlagung von  $1050 \text{ m}^3$  im Mittel.

4.) Einwirkung der Inertbestandteile des Synthesegases, wie  $\text{CO}_2$ -Gehalt,  $\text{CH}_4$ - und  $\text{N}_2$ -Gehalt.

Bezüglich der Einwirkung der Kohlensäure ist öfter die Vermutung einer Carbonatbildung mit Co und Thoriumoxyd ausgesprochen worden. Eine Bestätigung hierfür konnte bisher eindeutig nicht erbracht werden.

Bei gelegentlichen Gaszusammensetzungsänderungen, die mit einer Steigerung des Kohlensäuregehaltes bzw. Senkung des  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehaltes verbunden waren, wurde in dem Konzentrationsbereich um 80 %  $\text{CO} + \text{H}_2$  immer eine lineare Änderung der Kontraktion festgestellt. Erhöhte sich der  $\text{CO} + \text{H}_2$  - Gehalt von 80 auf 85 %, so trat eine Kontraktionserhöhung von annähernd 5 % auf, bzw. wurden die umgekehrten Verhältnisse bei entsprechender Erniedrigung des  $\text{CO} + \text{H}_2$  - Gehaltes beobachtet.

Eine Aufarbeitung der Kohlensäure durch Umsatz mit Wasserstoff ist bisher nicht beobachtet worden, dagegen wurde bei scharfer Temperaturerhöhung an Kontakten mitunter eine zusätzliche Kohlensäurebildung mit Sicherheit aufgefunden. Diese Kohlensäurebildung ist stets mit einer höheren Methanbildung verbunden. Ihr Vorhandensein geht aus einer grösseren Abweichung zwischen Kohlensäure- und Stickstoffkontraktion hervor, wenn die Kohlensäurekontraktion wesentlich höher liegt als die Stickstoffkontraktion. Über die Wirkung von Methan und Stickstoff ist bisher betrieblicherseits nichts bekannt.

Hierher gehört ein Versuch zur Verbesserung der Kontaktleistung durch Erhöhung des Wasserstoff-Kohlenoxydverhältnisses mittels Zusatz von Wasserstoff zum Synthesegas. Mit dem Ziel, die intermittierende Hydrierung von Kontakten durch eine laufende Hydrierung zu ersetzen, wurde versuchsweise das  $H_2/CO$ -Verhältnis von 1,97 auf 2,05 bzw. von 1,99 auf 2,4 erhöht. Weiter war zu erwarten, dass die Zusammensetzung der gebildeten Flüssigprodukte eine andere sein werde. Die Versuche, die an einem 1630 Stunden alten Kontakt durchgeführt wurden, zeigten nur eine vorübergehende Besserung der Kontraktion, unter Erhöhung der Benzinbildung und Verminderung der Ölbildung (siehe Aktenvermerk Nr. 499 vom 15.10.1937). Bei diesen Versuchen, die bei der recht hohen Temperatur von  $197^\circ$  durchgeführt wurden, hatte es den Anschein, als ob der Wasserstoffzusatz eine stärkere Paraffin- und Ölsplattung zu Benzin und Methan bewirkt hat. Die Versuche sind als Vorversuche anzusehen.

Es wird vermutet, dass bei entsprechender Reduktion des Wasserstoff-Kohlenoxydverhältnisses, das bisher noch nicht durchgeführt werden konnte, eine Verschiebung nach der Ölseite und zu olefinreicheren Produkten eintreten wird.

Bei erheblich niedrigeren  $CO + H_2$  - Konzentrationen, wie sie z.B. im Gas der zweiten Stufe gegeben sind, ist der Gasumsatz dem Kohlenoxydwasserstoffgehalt nicht mehr linear proportional wie aus folgendem Beispiel hervorgeht :

1 Kontakt der ersten Stufe arbeitet bei 83 %  $CO + H_2$ -Gehalt mit einer Kontraktion von 65 % =  $65 : 83 = 78,3$  %, bezogen auf Idealgas bei linearer Umrechnung.

1 Kontakt der zweiten Stufe arbeitet bei 55 %  $CO + H_2$ -Gehalt mit einer Kontraktion von 38 % =  $38 : 55 = 69,1$  %, bezogen auf Idealgas bei linearer Umrechnung.

Die Gegenüberstellung dieser beiden Rechnungen zeigt, dass mit sinkender Konzentration des  $\text{CO} + \text{H}_2$ , bezogen auf den  $\text{CO} + \text{H}_2$  - Einsatz, die Aufarbeitung schlechter geworden ist.

Interessant ist ein Vergleich zwischen der in der ersten und zweiten Stufe von Durchschnittsöfen während ihrer gesamten Laufzeit erzielten Flüssigprodukten. Laut Aktenvermerk Nr. 527 vom 30. Oktober 1937 wird mit Kontaktöfen der ersten Stufe bis zu einer Laufzeit von 2500 Std. eine Produktion von rd. 200 t erzielt. Auf Grund von Rechnungen an zwei willkürlich gewählten Öfen der zweiten Stufe (Ofen 132 und Ofen 143) wurden aus deren Kontraktionen unter Benutzung des Umrechnungsfaktors 1,5 bei einer Laufzeit von 4200 Std. Leistungen von 215 t Flüssigprodukte errechnet.

5.) Versuche zur Vermeidung der vorstehend aufgezählten Einflüsse in ihrer Gesamtheit.

Es wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, die darauf hinausliefen, die Wirkungen der Synthesegas-Verunreinigungen

- a) durch Erhöhung des Gasdurchsatzes,
- b) durch Verminderung der Schichthöhe

zu vermindern. Beide Versuchsreihen gehen darauf hinaus, die Berührungsdauer am Kontakt zu verkürzen.

Zu a):

Vorversuche hatten gezeigt, dass bei erhöhtem Gasdurchsatz (siehe Aktenvermerk Nr. 530 vom 28.10.37 und Nr. 558 vom 16.11.37, Aktenvermerk Nr. 512 vom 15.10.37) bis zu  $1500 \text{ m}^3/\text{h}$  die Kontraktion zwar sinkt, und mit ihr die spezifische Ausbeute, dass dagegen die Gesamtproduktion in Tonnen pro Tag ausgedrückt, schwach ansteigt. In diesem Ergebnis lag ein Anreiz, eine Fahrweise mit höherem Gasdurchsätzen näher zu prüfen. Augenblicklich werden Vergleichsversuche durchgeführt zwischen der Kontaktleistung beim Durchsatz von  $1000 \text{ m}^3$  gegenüber  $1300 \text{ m}^3/\text{h}$ . Soweit sich die Ergebnisse bis heute überblicken lassen, liegt die spezifische Ausbeute bei dem Ofen mit der höheren Gasbeaufschlagung im Mittel nur um 5 g

niedriger, in der absoluten Ausbeute dagegen um rd. 20 % höher. Beim Fahren mit einer höheren Gasmenge tritt eine Verschiebung der Flüssigproduktenbildung nach der Benzinsseite auf, gleichzeitig wird ein olefinreicheres Benzin gebildet.

Die Fahrweise mit höherem Gasdurchsatz der Öfen der ersten Stufe hat zur rentablen Durchführung die Erhöhung der Belastung der Öfen der zweiten Stufe zur Folge. Es wurde festgestellt, dass die Öfen der zweiten Stufe bis auf 1400 m<sup>3</sup> belastet werden können, ohne einen merklichen Rückgang der Kontaktleistung. Diese erhöhte Belastung kann bis zu einer Laufzeit von 4000 Std. beibehalten werden. Es tritt hier ebenfalls eine schwache Verschiebung nach der Benzinsseite auf.

Die extreme Lösung der Fahrweise mit erhöhter Gasgeschwindigkeit stellt das Kreislaufverfahren dar. Mehrere an 2 Kontaktöfen durchgeführte Versuche (siehe Aktenvermerk Nr. 659 vom 23.12.37 und Aktenvermerk Nr. 547 vom 26.10.37) haben die Durchführbarkeit dieser Fahrweise erwiesen. Mit steigendem Verhältnis von Kreislaufgas zu Frischgas wird die Kontraktion im Ofen selbst stark erniedrigt, die Kontraktion des gesamten Kreislaufs dagegen konstant <sup>er-</sup>halten, ja gegenüber der Normal-Synthese noch um ca. 5 % erhöht. Die Kreislaufkontraktion ist abhängig von der Frischgasbeaufschlagung. Sie steigt mit sinkender Frischgasmenge annähernd linear an. Bei den Kreislauföfen wurde über die gesamte Versuchszeit einer jeden Versuchsetappe praktisch kein Abfall der Kontraktion beobachtet. Wurde das Kreislaufgas/Frischgasverhältnis bis auf einen Wert von 3,46 gesteigert bei gleichzeitigem Abfallen der Ofenkontraktion auf 13 %, so kam die Dampfentwicklung zum Erliegen. Bei weiterer Steigerung musste der Ofen zusätzlich geheizt werden. Ebenfalls mit steigendem Verhältnis von Kreislaufgas zu Frischgas ging die Ölproduktion zu Gunsten einer höheren Benzinsproduktion zurück und wurde bei einem Verhältnis von 2,5 praktisch gleich Null. Es war eine absolute Lenkung der Syntheseprodukte nach der Benzinsseite hin eingetreten.

Zu b):

Zur Verringerung der Verweilzeit am Kontakt kann bei konstantem Gasdurchsatz die Kontaktschichthöhe selbst verringert werden. Versuche in dieser Richtung wurden mit den Öfen 101 - 104 durchgeführt. Ofen 101 erhielt  $\frac{1}{4}$  Kontaktfüllung, Ofen 102  $\frac{2}{4}$  Kontaktfüllung, Ofen 103  $\frac{3}{4}$  und Ofen 104  $\frac{4}{4}$  Kontaktfüllung. Der Kontakt wurde möglichst gleichmässig in den Lamellen verteilt. Die Gleichmässigkeit der Kontaktlagen wurde durch zahlreiche Lotungen kontrolliert. Eine weitere Kontrolle gibt die Widerstandsmessung. Ofen 101 hatte 62 mm, Ofen 102 = 160 mm, Ofen 103 = 136 mm, Ofen 104 = 170 mm W.S. bei 1000 m<sup>3</sup> Gasdurchgang. Die Kontaktfüllungen bestanden aus 2  $\frac{1}{2}$  Lieferungen, die vorher sorgfältig miteinander gemischt wurden. Die Öfen wurden hinsichtlich Temperatursteigerung und Gasbeaufschlagung möglichst gleichmässig gefahren. Das vorläufige Ergebnis ist aus den vorgelegten Diagrammen ersichtlich. Zusammenfassend ist es kurz folgendes: Mit der niedrigeren Schicht fällt die Kontraktion und die Flüssigproduktenbildung stärker ab. Nach 240 Std. hat der  $\frac{1}{4}$ -Ofen 38 % Kontraktion und 62 g/cm<sup>3</sup> Sy-Gas; der  $\frac{2}{4}$ -Ofen 56,5 % Kontraktion und 86 g/cm<sup>3</sup> Sy-Gas; der  $\frac{3}{4}$ -Ofen hat 62 % Kontraktion und 110 g/cm<sup>3</sup> Sy-Gas; der  $\frac{4}{4}$ -Ofen hat 62% Kontraktion und 108,5 g/cm<sup>3</sup> Sy-Gas. Der  $\frac{1}{4}$ -Ofen ist nach rd. 550 Std. bereits soweit abgefallen, dass er zusätzlich beheizt werden muss. Beim  $\frac{2}{4}$ -Ofen setzt ein stärkerer Abfall bei 400 Std. ein. Die Methanbildung ist mit steigender Schichthöhe grösser. Ebenso ist eine Abnahme des Olefingehalts im Benzin mit steigender Schichthöhe zu beobachten. Es wird angenommen, dass primär ein höherer Olefinanteil gebildet wird, der bei den Versuchen mit der höheren Kontaktschicht in den weiter unten liegenden Kontaktschichten sekundär durch Hydrieren verringert wird. Die Versuche zeigen das umgekehrte Bild: Bei Verringerung der Verweilzeit durch Erniedrigen der Kontaktschicht wird auch die Kontaktleistung stark verringert. Es wird vermutet, dass die Ursache dieser Verringerung in einer Verbreiterung der Reaktionszone infolge Paraffinversetzung zu suchen ist, wobei die kürzeren Kontaktschichten zur hinreichenden Aufarbeitung des Gases nicht mehr ausreichen. Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bei konstanter

Kontaktschicht einerseits ist daher nicht gleichbedeutend mit einer Verringerung der Kontaktschicht bei konstanter Gasgeschwindigkeit andererseits.

Wingarten

End of 92 C