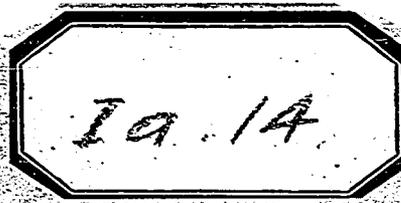


DR. W. HERBERT u. DR. H. RÜPING
IURCI Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M.



Benzin- und Gasolgewinnung mit Aktivkohle aus den Rest- gasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch-Ruhrchemie

VERLAG CHEMIE, GMBH., BERLIN

A. K. 4002



Sonderabdruck aus „Die Chemische Fabrik“ 13, 149 [1940]

Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker - B

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Die klassischen Treibstoffsynthesen — spaltende Hydrierung, Methanol- und Synthol-Synthese — sind durch die Anwendung hoher Drucke gekennzeichnet. Die Synthesendgase werden bei diesen Verfahren unter Druck gekühlt, wobei die Reaktionsprodukte kondensieren. Die Verluste an Reaktionsprodukten im Restgas sind hierbei im wesentlichen abhängig von dem Effektiv-Volumen des abgekühlten Reaktionsdngases. Diese Menge verringert sich proportional dem Druck der Synthese und proportional der Kontraktion des Synthesegases während der Umsetzung. Durch diese Umstände wird die Gewinnung der Reaktionserzeugnisse bei den Hochdrucksynthesen in einer Weise erleichtert, daß die Abscheidung der Produkte nie ein Problem war. Es kommt hinzu, daß man bei Hochdruck-Verfahren zur Ersparnis von Kontaktraum und Kompressionskosten ein möglichst hochprozentiges Synthesearausgangsgas (Wasserstoff bei der Hydrierung, Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische bei der Methanolsynthese) wählen muß, wodurch die Gaskontraktion groß und damit die Restgasmenge klein wird.

Ein praktisches Beispiel soll diese Verhältnisse erläutern:

Arbeitet man bei der Methanolsynthese mit einem Gas, welches außer CO und H₂ noch 5% Stickstoff enthält und treibt die Umsetzung so weit, daß der Stickstoffgehalt im Restgas bis auf 25% ansteigt, so beträgt die Kontraktion des Gases durch die Synthese $\frac{25-5}{25} \cdot 100 = 80\%$. Bei einem Reaktionsdruck von 200 ata macht also das Restgasvolumen: $\frac{1}{5 \times 200} = \frac{1}{1000}$ des Volumens des nicht komprimierten Ausgangsgases aus.

Nun liefern 1000 Nm³ Ausgangsgas 350 kg Methanol. Der verbleibende eine Kubikmeter Restgas von 200 ata enthält nach Abkühlung auf 20° ~ 180 g Methanol, also noch nicht 0,1% der Gesamterzeugung. Falls erwünscht, kann auch diese geringe Menge Methanol aus dem noch nicht entspannten Restgas mit Wasser ausgewaschen werden.

Wesentlich schwieriger ist die Sachlage bei der Abscheidung der Reaktionsprodukte der Benzinsynthese nach *Fischer-Tropsch-Ruhrchemie* (FTR-Synthese). Bei diesem Verfahren werden Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische mit besonders hochaktiven Kobaltkatalysatoren behandelt, wodurch schon bei Atmosphärendruck und 180—200° eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird. Die Restgasmenge bei einer derartigen Synthese ist von vornherein um das Mehrhundertfache größer als bei den oben genannten Verfahren. Es kommt hinzu, daß man bei der *Fischer*-Synthese kein hochprozentiges Synthesegas benötigt, denn die mögliche Einsparung von Kontaktofenvolumen lohnt nicht die besondere Kompression und Druckwasserwäsche, wie sie z. B. die Herausnahme der Kohlensäure aus dem Ausgangsgas verlangen würde.

So arbeitet diese Synthese heute mit einem Ausgangsgas, welches 14—20 Vol.-% Inerte enthält. Aus 1000 m³ 80%igem Eingangsgas verbleiben 250 m³ (also volle 25 Vol.-%) eines an Inerten stark angereicherten Restgases mit einem Gehalt an Benzin und Gasol von ~ 180 g/Nm³. Nach Abkühlung der Endgase und Abscheidung des entstandenen Paraffingatsches sowie des Öles und Schwerbenzins verbleiben noch 35% der Reaktionsprodukte im Gas. (Vgl. nachfolgende Tabelle); die wirtschaftliche Gewinnung dieser 35% war daher von entscheidender Bedeutung für die Produktionskosten des Gesamtverfahrens.

Reaktionsbedingungen der wichtigsten Treibstoffsynthesen.

	Ausgangsstoff	Endprodukte	Reaktionsbedingungen		Katalysator	% der Reaktions-Prod. im Restgas n. Abkühlung auf 20°
			Temp.	Druck, ata		
Hydrierung (kat. I. G.-Verfahren)	Steinkohle Braunkohle. Teer, Floßöle	Gasol Fliegerbenzin Autobenzin Dieselöl Schmieröl Paraffin	400—500°	200—750	Metallsulfide (Fe, Mo, W)	<0.1%
Methanol-synthese	CO/H ₂) ¹⁾ Gemisch inertarm	Methanol	400°	200	Metalloxyde (ZnO, Cr ₂ O ₃)	<0.1%
Synthol- ²⁾ synthese	CO/H ₂ - ¹⁾ Gemisch inertarm	Öle, alkoholhaltiges Benzin	350—450°	100	alkalisiertes Eisen	~0.1%
Fischer-Tropsch- Rohr- Chemie	CO/H ₂ - ¹⁾ Gemisch inertreich	Benzin, Öl, Paraffin, Gasol, Schmieröle	180—200°	1	Metalle (Co + ThO ₂)	~35%

Die Aufgabe der Gewinnung der gas- und dampfförmig im Restgas verbleibenden Reaktionsprodukte wird ferner durch das eigenartige Siedeverhalten dieser Stoffe außerordentlich erschwert. Während bei den bekannten Waschnö- verfahren zur Gewinnung von Benzol aus Kokerei- und Leuchtgas im wesentlichen die über 80° siedenden Stoffe und bei der Benzingewinnung aus Schwelgasen die über 50° siedenden Stoffe abzuschcheiden sind, handelt es sich hier um die Mitgewinnung viel tiefer siedender Stoffe bis herab zum Propan (Siedepunkt —43°). In Abb. 1 ist der Charakter der in den Restgasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe in Form einer

¹⁾ Alle diese Gemische werden aus festen Brennstoffen durch Vergasung oder aus Methan (Erdgas) durch Konvertierung nach z. B. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ hergestellt. Sie müssen frei sein von Schwefel, Teer und Harzblättern.

²⁾ Diese Synthese wurde nach Aufkommen der Fischer-Tropsch-Rohrchemie-Synthese nicht großtechnisch weiterentwickelt.

Siedeanalyse dargestellt. Man erhält diese Kurve dadurch, daß die Synthesegase nach Herausnahme der Kohlensäure in einem Kältebad verflüssigt und anschließend unter allmählicher Steigerung der Temperatur — beginnend mit etwa -50° — in eine gekühlte Vorlage überdestilliert werden. Man sieht, daß noch außerordentlich große Anteile unter $+30^{\circ}$ und noch mehr als die Hälfte unter $+50^{\circ}$ überdestillieren.

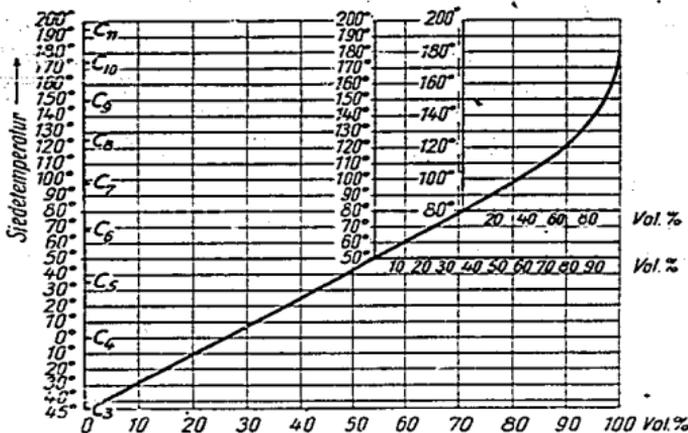


Abb. 1.

Sieverhalten der im Endgas der Fischer-Synthese nach Abkühlung auf 20° verbleibenden Benzin- und Gasolkohlenwasserstoffe.

Das Sieverhalten der Fraktion über $+50^{\circ}$ bzw. über $+80^{\circ}$ für sich kann aus Abb. 1 ebenfalls entnommen werden, wenn die auf der Horizontallinie für 50 bzw. 80° angebrachte Spezialteilung verwandt wird³⁾.

Die Gewinnung so tiefsiedender Kohlenwasserstoffe erfolgte zu diesem Zeitpunkt (1932) nur durch Kompression und Tiefkühlung. Die Anwendung dieser Methode hätte aber wegen des hohen Kohlensäuregehaltes der Gase eine vorherige Kohlensäurewäsche erfordert, welche nach dem damals allein bekannten Wasserwaschverfahren erhebliche Gasverluste mit sich gebracht hätte. Eine Druckölwäsche schied wegen der hohen Kompressionskosten des verdünnten Syn-

³⁾ Diese hier genannten Fraktionen sind nicht identisch mit dem Verkaufsbenzin, wie es die Fischer-Synthese liefert: sie geben lediglich die Zusammensetzung der nicht bereits bei der Kondensation verflüssigten Stoffe an.

thesegases ebenfalls aus, ganz abgesehen davon, daß die Eleganz eines Verfahrens, welches sich von den bekannten Drucksynthesen durch das Arbeiten bei Atm.-Druck vorteilhaft unterscheidet, durch die Nachschaltung einer Kompressionsanlage erheblich gelitten hätte.

Es kam also nur ein bei Atm.-Druck arbeitendes Verfahren in Frage, und zwar mit Hilfe der Absorption durch Waschöl oder der Adsorption an Aktivkohle.

Zu der Zeit, als die ersten Großanlagen — es war im Herbst 1934 — gebaut werden sollten, war die genannte Aufgabenstellung für das Waschölverfahren etwas völlig Neues. Wohl war man in der Lage, Benzol aus Kokereigasen und Benzin aus Schwelgasen bei Atmosphärendruck auszuwaschen, aber schon bei Schwelbenzin waren die üblichen Waschverfahren an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt. Es fand sich 1934 niemand, der mit einem Waschverfahren bei Atm.-Druck eine restlose Entfernung auch nur der Kohlenwasserstoffe von C₅⁴⁾ aufwärts garantiert hätte, ganz abgesehen davon, daß die Aufgabe lautete, auch C₄- und C₃-Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend mitzugewinnen. Eine besondere Erschwerung der Aufgabe bedeutete es, daß die Fischer-Synthese-Endgase 30—50 Vol.-% Kohlensäure enthalten, was die Abscheidung gerade der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe schwierig gestaltet, da Kohlensäure nahezu ebenso gut ad- bzw. absorbiert wird wie das in viel kleinerer Menge vorhandene Propan.

Auch das Aktivkohleverfahren konnte auf keine wirklich ausreichenden Erfahrungen zurückblicken. Wohl war es bekannt, aus Erdgasen mit Aktivkohle Benzin (Gasolin) abzuscheiden und durch Ausdämpfen der beladenen Kohle ein Produkt zu gewinnen, welches geringe Mengen Butan und Spuren Propan gelöst enthielt. Lediglich in einer deutschen Anlage (bei der Gewerkschaft Elwerath in Hänigsen bei Hannover) wurde im Jahre 1931 eine Aktivkohleanlage zur Gasolgewinnung aus Erdgas für die Mitgewinnung von Propan und Butan ausgebaut. Da aber diese Gase kohlenstofffrei sind (und unter erhöhtem Druck stehen), machte die Gasolgewinnung keine Schwierigkeiten.

Für die Lösung des vorliegenden Problems — Mitgewinnung von Gasol aus kohlenstoffreichen Gasen — konnten am ehesten die Erfahrungen einer Aktivkohleanlage verwertet werden, welche im Frühjahr 1934 auf der Kokerei Nordstern der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. errichtet wurde und zur Naphthalinreinigung, zur Restbenzolgewinnung und Abscheidung des Ruhrgasols — d. h. der C₃- und C₄-

⁴⁾ Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe werden häufig nur durch die Zahl der C-Atome gekennzeichnet. C₅ bedeutet z. B. Pentan bzw. Penten.

Kohlenwasserstoffe — aus einem bereits entbenzolierten Koke-reiferengas diene. Allerdings steht dieses Gas unter 3—4 at Druck, was eine erhebliche Erleichterung für die Adsorption bedeutet, und ist daher bezüglich der Adsorptionsbedingungen nicht so schwierig wie das Endgas der FTR-Synthese.

Eine eingehende Überprüfung der Leistungseigenschaften von Waschöl und Aktivkohle führte zu dem Schluß, daß, wenn überhaupt eine Gasol-Abscheidung bei Atm.-Druck möglich ist, dies nur mit Aktivkohle geschehen kann. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Überlegungen sind nachstehend wiedergegeben.

Bei Waschölen erfolgt die Aufnahme von Kohlenwasserstoffen aus Gasen im einfachsten Falle nach dem *Henry'schen Gesetz*. Hiernach steigt die Beladungsfähigkeit des Öles gleichmäßig (linear) mit der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes im Beladungsgas an. Bei genügend hoher Konzentration kann daher die Beladung von Waschöl sehr hoch werden, während sie bei niedriger Konzentration schnell auf praktisch uninteressante Werte abfällt.

Bei Aktivkohle nimmt die Beladung im Gebiet hoher Konzentrationen bis zu einem Maximum zu, bleibt aber, wie die Abbildung zeigt, auch noch hoch bei relativ niedrigen Konzentrationen. (Vgl. Abb. 2).

Diese bekannten Beziehungen reichten jedoch zur Lösung des vorliegenden Problems nicht aus. Es mußte klargestellt werden, wie die Verhältnisse für einzelne definierte Kohlenwasserstoffe liegen, und zwar von den tiefst- bis zu den höchst-siedenden des in Frage kommenden Bereiches. Es wurde daher im Laboratorium Frankfurt a. M. der Aktivkohle-Gemeinschaft systematisch die Beladungsfähigkeit handelsüblicher Aktivkohlen gegenüber definierten Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Konzentrationen geprüft.

Die Ergebnisse sind für die Handelsqualität „Supersorbon FS“ in Abb. 3 dargestellt. Auf der X-Achse sind die einzelnen für die Untersuchungen verwendeten Kohlenwasserstoffe mit ihren Siedepunkten eingetragen; auf der Y-Achse

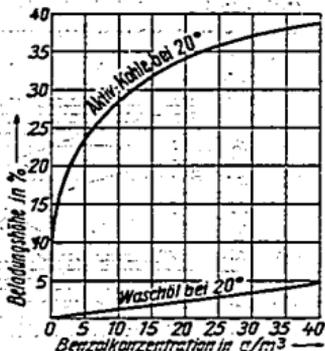


Abb. 2. Vergleich der Beladungshöhe von Aktivkohle und Waschöl gegenüber Benzoldämpfen.

finden sich — von der Mitte links nach rechts oben verlaufend — die Sättigungsbeladungen im logarithmischen System aufgetragen, u. zw. für Konzentrationen von 25, 100 und 250 g/Nm³ und eine Beladungstemperatur von 20°. Es bestätigt sich:

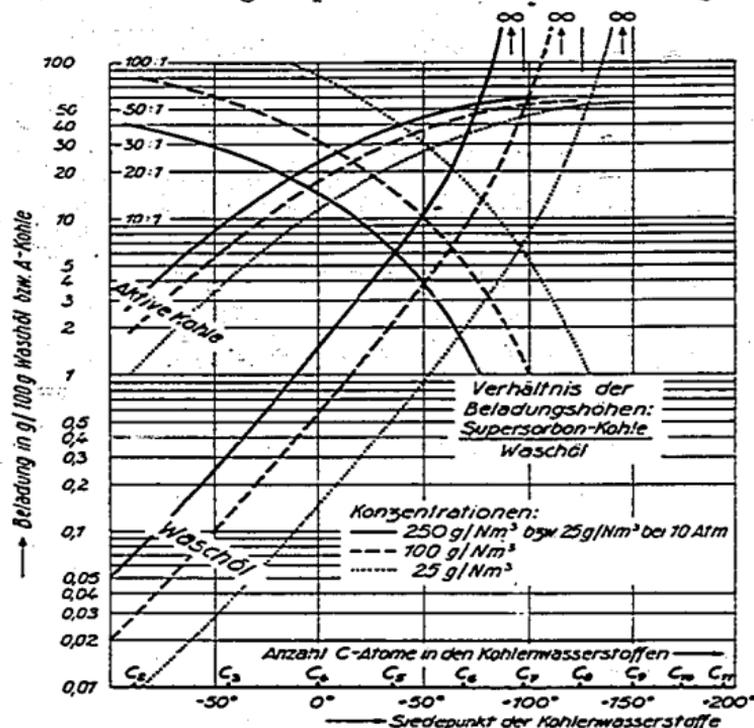


Abb. 3. Sättigungsbeladung von Washöl vom Molekulargewicht 200 bei 20° bei Beladung mit Gemischen von Luft und reinen Kohlenwasserstoffen, verglichen mit Aktivkohle „Supersorbon“.

hierbei die bekannte Tendenz, daß die Beladungsfähigkeit aktiver Kohlen nicht stark abhängig ist von der Konzentration der aufzunehmenden Stoffe. Sehr viel stärker als der Einfluß der Konzentration ist der Einfluß des Molekulargewichtes. Z. B. liegt der Sättigungswert für 25 g/Nm³ C₉ (Nonan) bei 55%, während er für C₄ (Butan) nur 12 und für Propan nur 3,5% beträgt.

Es war nun zu vergleichen, wie sich Waschöl unter gleichen Bedingungen verhalten würde. Auf besondere Versuche konnte hierbei verzichtet werden, da sich die Beladung von Waschölen gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen sehr genau nach dem *Raoult'schen Gesetz*³⁾ ermitteln läßt. Es wurde der Rechnung ein normales Waschöl mit einem Molekulargewicht von 200 zugrunde gelegt. Die Sättigungsbeladungen des Öles bei einer Konzentration von 25, 100 und 250 g Kohlenwasserstoffe im m³ für die einzelnen Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls in Abb. 3 (Kurvenschar von links unten nach rechts oben) eingetragen. Man erkennt leicht, daß für höher siedende Kohlenwasserstoffe und für höhere Konzentrationen die Beladungsfähigkeit des Waschöles größer ist als die der Aktivkohle. Sobald aber Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten unter 100° mitgewonnen werden sollen, ist die Aktivkohle dem Waschöl überlegen. Da es sich im vorliegenden Falle um die Mitgewinnung von C₃—C₅ Kohlenwasserstoffen handelt, konnte kein Zweifel darüber bestehen, daß Aktivkohle der gestellten Aufgabe am besten gerecht werden würde.

Die geschilderten Verhältnisse gehen noch klarer aus nachstehendem der Abbildung entnommenen Beispiel hervor:

Ein Gas mit einem Gehalt von 25 g/m³ C₉ (Nonan, Sdp. 150°) ergibt bei Berührung mit Aktivkohle eine Beladung von 54 Gew.-%. Dieser Wert entspricht der Sättigungsbeladung, da ein gesättigtes Gemisch von Nonandampf mit Luft bei 20° gerade eine Konzentration von 25 g/m³ besitzt. Für Waschöl ist die Beladungsfähigkeit unter gleichen Umständen unendlich groß, da sich das Nonandampf-Luft-Gemisch unmittelbar beim Taupunkt befindet. (Dieser Fall hat naturgemäß keine praktische Bedeutung, denn er ist der Grenzfall zwischen Absorption und gewöhnlicher Kondensation.)

Vergleicht man die Beladungsfähigkeit bei gleicher Konzentration für C₈ (Oktan, Sdp. 124°), so nimmt Aktivkohle 52%, das Waschöl 35% auf. Die Beladungshöhe der Aktivkohle ist nunmehr bereits größer als die des Waschöls. Diese Unterschiede werden immer größer, je schwieriger die Adsorptionsaufgabe wird.

Neuerdings wird die Forderung nach restloser Mitgewinnung des Pentans (Sdp. 35°) auch da, wo lediglich Benzin aus Gasen abgetrennt werden soll, immer stärker. Vergleichen wir die Beladungsverhältnisse gegenüber C₅ (Pentan, Sdp. 35°), so ergibt sich eine Aufnahmefähigkeit der Supersorbokohle von 22% gegenüber 0,5% beim Waschöl. Soll Propan mitgewonnen werden, so wird die Überlegenheit der Aktivkohle noch größer. Die Beladungsfähigkeit bei 25 g/m³ beträgt 3,2% gegenüber 0,028% bei Waschöl.

³⁾ Nach dem *Raoult'schen Gesetz* ist der Prozentsatz der im beladenen Öl anwesenden Moleküle des zu adsorbierenden Stoffes gleich der relativen Sättigung des gleichen Stoffes im Gasraum. Wird z. B. ein Waschöl mit einem 10% gesättigten Benzoldampf-Luft-Gemisch bei 20° beladen (Konzentration = 32 g/m³), so sind im Gleichgewichtsfall 10 Mol.-% Benzol im beladenen Öl enthalten (dies entspricht bei normalem Waschöl mit einem Mol.-Gew. von 200 einer prozentualen Beladung von $\frac{10 \cdot 78}{10 \cdot 78 \cdot 90 \cdot 200} = 4,1\%$).

Setzt man die Beladungsfähigkeit von Aktivkohle ins Verhältnis zur Beladungsfähigkeit von Waschöl unter sonst gleichen Bedingungen, so ergibt sich die Kurvenschar, welche in Abb. 3 von der Mitte rechts zur linken oberen Ecke ansteigt. Hiernach beträgt z. B. bei 25 g/m³ die Überlegenheit in der Beladungsfähigkeit der Aktivkohle gegenüber Waschöl:

für C ₁ -Kohlenwasserstoffe	0
für C ₂ -Kohlenwasserstoffe	6fach
für C ₃ -Kohlenwasserstoffe	18fach
für C ₄ -Kohlenwasserstoffe	46fach
für C ₅ -Kohlenwasserstoffe	84fach
für C ₆ -Kohlenwasserstoffe	150fach

Bei höheren Konzentrationen, z. B. 250 g/Nm³, oder — was auf dasselbe herauskommt — bei 25 g/Nm³ und 10 at Druck, liegt für Kohlenwasserstoffe von C₇ aufwärts eine Überlegenheit der Aktivkohle bez. der Beladungshöhe nicht mehr vor.

Hieraus ergibt sich jedenfalls eindeutig, daß bei Atmosphärendruck für die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen von C₆ abwärts bei höheren Ansprüchen an die Ausbeute die Adsorption mit Waschöl nicht in Frage kommt.

Nach diesen Vorstudien wurden durch die Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M., mit Unterstützung der Ruhrchemie A.-G., Oberhausen-Holten, Versuche an industriellen Endgasen der *Fischer-Tropsch-Ruhrchemie*-Synthese ausgeführt. Es ergab sich hierbei, daß die „Supersorbon“-Kohle mit ~ 20% Benzin beladen werden konnte, bevor Benzin im Austrittsgas der Versuchsanlage festgestellt werden konnte. Der Dampfverbrauch für die Regeneration der Aktivkohle (AUSDÄMPFEN, TROCKNEN und KÜHLEN) lag bei 2,5 kg/kg gewonnenen Benzins, eine Ziffer, die im Hinblick auf die 100%ige Adsorption bisher wohl erstmalig erreicht wurde.

Während die Frage der Benzingewinnung sich so überraschend einfach klärte, machte die Mitgewinnung des Gasols (C₃ und C₄-Kohlenwasserstoffe) bei Atm.-Druck im ersten Versuchsstadium gewisse Schwierigkeiten. Die im Reaktionsgas zu 35—45% enthaltene Kohlensäure wurde von der Aktivkohle stark mitadsorbiert, so daß beim AUSDÄMPFEN der beladenen Kohle ein sehr verdünntes, fast zur Hälfte aus Kohlensäure bestehendes Gasolgas anfiel. Die Verarbeitung dieses kohlensäurereichen Gases, welches in einem Behälter gesammelt und anschließend durch Kompression auf 20-30 atü verflüssigt wurde, war recht schwierig, da die Kohlensäure sich im verflüssigten Gasol ebenfalls zu einem hohen Anteil auflöste und so den Heizwert des in Leichtstahlflaschen abgefüllten Flüssiggases herabsetzte. Abgesehen hiervon war der Wirkungsgrad der Verflüssigung wegen der großen Gasolverluste in den Abgasen des Kompressors sehr ungünstig.

Die Lösung dieser Schwierigkeit gelang auf eine be-
stechend einfache Weise.

Es war bekannt, daß während der Beladung von Stoffen
verschiedenen Molekulargewichtes auf Aktivkohle eine all-
mähliche Verdrängung in dem Sinn erfolgt, daß gegen Ende
der Beladung in der Nähe der Gaseintrittsseite sich die höchst-
molekularen, bei der Austrittsseite die niedrigstmolekularen
adsorbierten Stoffe anreichern. So wird z. B. in dem Buch
von *Bailleul, Herbert u. Reisemann*⁶⁾ über Untersuchungen
einzelner Schichten beladener Aktivkohle berichtet. Hierbei
zeigte sich, daß bei einer für Benzin- und Gasbeladung be-
nutzten Kohle eine weitgehende Schichtung der Kohlen-
wasserstoffe in der Gasrichtung von C_{10} nach C_2 eintritt.

Es wurde nun beobachtet, daß auch das beim Ausdampfen
derartig beladener Kohle entstehende Abtriebgas in seiner
Zusammensetzung eine ähnliche Reihenfolge, nur im um-
gekehrten Sinne, aufweist. Dämpft man z. B. eine mit Benzin
und Gas beladene „Supersorbon“-Kohle entgegengesetzt
der Beladungsrichtung aus, so wird zuerst das im Adsorber-
raum zwischen den Kohlekörnern verbliebene Gas heraus-
geschoben, dann desorbieren die einzelnen Stoffe in der Reihen-
folge Methan, Kohlensäure, Propylen, Propan, Butylen, Butan
usw. Sobald der Wasserdampf durch die Kohle hindurch-
bricht, ist die Gasentwicklung praktisch beendet. Von diesem

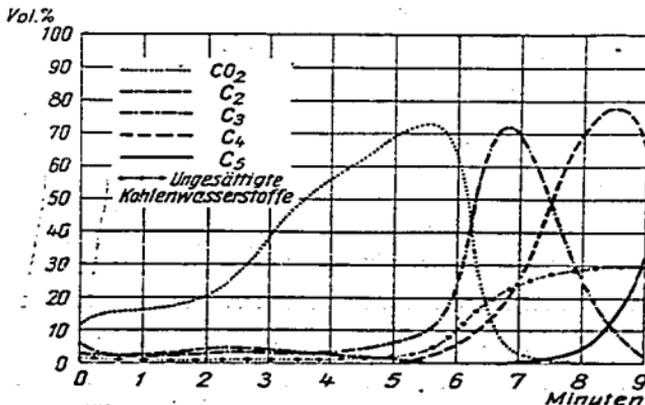


Abb. 4. Fraktionierte Desorption beim Ausdampfen einer mit
Benzin und Gas beladenen Supersorbon-Aktivkohle.

⁶⁾ Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie, S. 72 (Verlag Enke,
Stuttgart, 1937, 2. Aufl.).

Punkt an verläßt ein — lediglich durch Kühlung — restlos kondensierbares Gemisch von Benzindampf und Wasserdampf den Adsorber. In Abb. 4 sind die Ergebnisse eines Versuchs festgehalten, bei welchem die nach Beginn des Ausdampfens von Minute zu Minute austretenden Gase analysiert wurden. Die gesamte Ausdampfzeit betrug 30 min, die Zeit des Gasabtriebes 9 min. In den ersten 5 min wurden keine wesentlichen Gasolmengen im Abtriebsgas beobachtet. Dagegen stieg die Kohlensäure auf über 70% an. Von der 6. Minute ab traten erhebliche Mengen an Propylen und Propan und von der 7. Minute ab größere Mengen von Butylen und Butan aus. Die Linie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist weniger deutlich. Da aber die ungesättigten Kohlenwasserstoffe gasanalytisch leicht feststellbar sind, wurde die Kurve mit aufgenommen. Die Abbildung läßt ohne weiteres erkennen, daß man ein recht hochprozentiges Gasolgas erreichen kann, wenn man die bis zur sechsten Ausdampfminute anfallenden Gase für sich ableitet und lediglich die zwischen der 6. und 9. Minute anfallenden Gasolgase der Kompression zuführt.

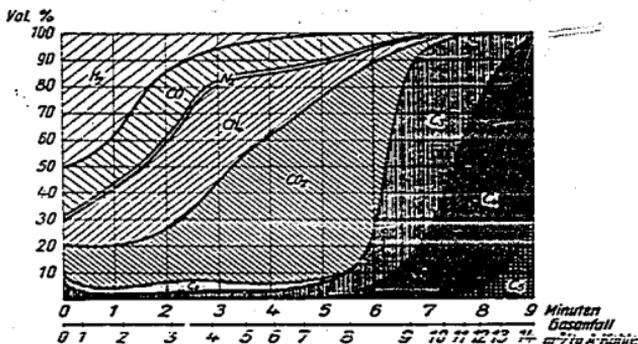


Abb. 5. Analysen des Abtriebsgases einer mit Benzin und Gasol beladenen Supersorbon-Aktivkohle beim Ausdämpfen mit Wasserdampf (Momentanwerte nach 1, 2, 3 usw. min).

Noch klarer sind diese Verhältnisse aus Abb. 5 zu erkennen, in welcher die vollständige Analyse von Minute zu Minute entnommener Gasproben eingetragen ist. Die Planimetrierung der Gesamtfläche unter Berücksichtigung der in jeder Minute anfallenden Gasmengen zeigt, daß das gesamte Abtriebsgas nur 35% C_2 - plus C_3 -Kohlenwasserstoffe enthält,

während das Gas zwischen der 5. und 9. Minute ein 90%iges Gasol darstellt.

An Hand der so gewonnenen Erfahrungen wurden die späteren Großanlagen nach dem Schema der Abb. 6 gebaut.

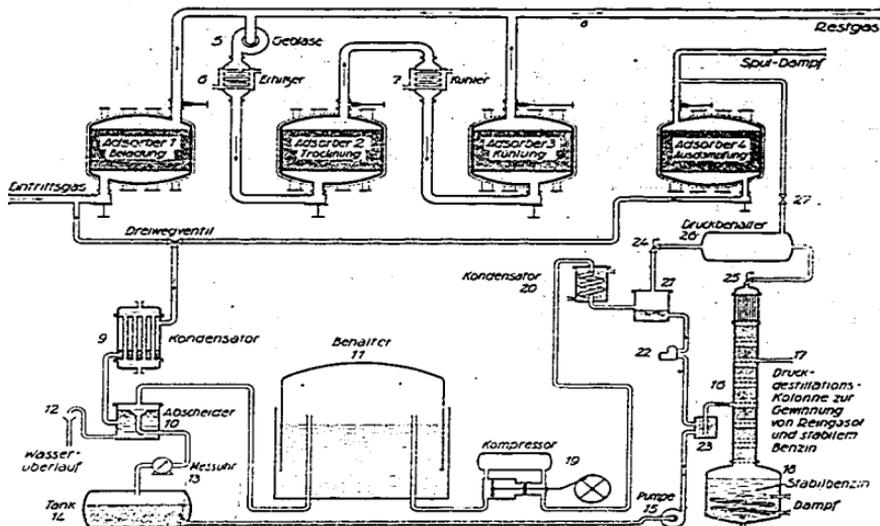


Abb. 6.

Schaltenschema einer modernen Supersorbentanlage zur Benzin- und Flüssiggasgewinnung aus Endgasen der Benzinsynthese bei Atmosphärendruck nach Fischer-Tropsch-Rührkette.

Es sind mindestens vier Adsorber — 1, 2, 3 und 4 — in jeder Anlage angeordnet. Das abgekühlte Synthesegas geht in der Pfeilrichtung von unten nach oben durch den Beladungsadsorber 1, wird dann von dem Kreislaufgebläse 5 erfaßt, in dem Erhitzer 6 auf 100—150° erwärmt und durch den gerade ausgedämpften Adsorber 2 geschickt, welcher hierdurch getrocknet wird. Die feuchtwarmen Austrittsgase des Adsorbers 2 gehen durch den Kühler 7 und treten — abgekühlt und entwässert — in den getrockneten, aber noch warmen Adsorber 3 ein, der so kalt geblasen wird. Das Überschußgas beim Austritt aus Adsorber 3 — soweit es vom Ge-

blüse 5 nicht erneut angesaugt wird — geht in die Restgasleitung 8 (um verbrannt oder einer weiteren Synthesestufe zugeführt zu werden). Ist Adsorber 1 fertig beladen, so wird er durch eine automatische Umsteuerung der Ventile an Stelle des frisch ausgedämpften Adsorbers 4 eingeschaltet, während Adsorber 4 an die Stelle des Adsorbers 2, Adsorber 2 an die Stelle des Adsorbers 3 und Adsorber 3 an die Stelle von Adsorber 1 in den Gasstrom eingereicht wird.

Die Reihenfolge der Arbeitsperioden ist also: Beladung — Ausdämpfung — Trocknung — Kühlung, u. zw. bleibt der Adsorber in jeder Schaltstellung während 30—60 min, je nach der Belastung der Anlage. Diese Beladung in Kombination mit Trocknung und Kühlung (welche man als Dreifach-Reihenschaltung der Adsorber bezeichnet) hat sich als sehr zweckmäßig bewährt, da so bei dem in Beladung befindlichen Adsorber — am Ende der Beladungsperiode — durchbrechende Benzin- und Gasolmengen von den nächstgeschalteten — in Trocknung und insbes. Kühlung befindlichen — Adsorbern, welche gerade frisch regeneriert sind, mit Sicherheit aufgenommen werden. Bei dieser Arbeitsweise gelangen die Adsorber bewußt erst dann zur Ausdämpfung, wenn sie über den Durchbruch hinaus — also besonders hoch — beladen sind. Es wird hierdurch ein niedrigerer Dampfverbrauch erzielt als bei der Beladung bis zum Durchbruch, wie sie bei „Einfach-Reihenschaltung“ üblich ist.

Bei der Spülung der Adsorber mit Dampf werden die an der Aktivkohle adsorbierten Gase und Dämpfe in der bereits näher beschriebenen Reihenfolge frei (fraktioniert). Aus dem so erhaltenen Abtreibegas wird zunächst ein kohlensäurereiches Gas abgetrennt, welches durch Rückführung in das Eintrittsgas nochmals zur Beladung gebracht wird, um die darin noch enthaltenen geringen Mengen Kohlenwasserstoffe durch erneute Adsorption abzuscheiden, worauf das sich anschließende gasreiche Gas in einem Gasbehälter (11) aufgespeichert wird.

Die im weiteren Verlauf der Ausdämpfung anfallenden Benzin- und Wasserdämpfe werden in einem Kondensator (9) verflüssigt und trennen sich auf Grund ihres spezifischen Gewichtes in einem Abscheider (10), aus dem das Benzin in einen Zwischentank fließt. Entsprechend den bei der Kondensation herrschenden Arbeitsbedingungen enthält das Benzin noch Gasol gelöst und hat daher für einen Treibstoff einen zu hohen Dampfdruck; dieser würde sich bei Verwendung des Benzins in Kraftwagen störend bemerkbar machen, z. B. durch Bildung von Gasblasen in der Treibstoffleitung zum Vergaser. Aus diesem Grunde wird das Benzin stabilisiert, d. h. durch einen Entgasungsprozeß in einer Druck-

destillationskolonne (17) in einen stabilen Treibstoff und in Reingasol zerlegt.

Da die in dem Behälter (11) aufgespeicherten Gasolgasbenzinhaltig sind, werden auch diese in der Druckdestillationskolonne auf Benzin und Reingasol verarbeitet (bzw. bei entsprechender Ausgestaltung der Kolonne auf hochprozentiges Butan und Propan). Zu diesem Zweck wird das aufgespeicherte Gasolgas durch einen Kompressor (19) über eine Kondensations- und Abscheideapparatur (20, 21 und 22) verflüssigt und dann der Stabilisierkolonne (16) zugeführt.

Sowohl bei der Kompression als auch bei der Fraktionierung in der Druckdestillationskolonne werden geringe Mengen Inertgase — insbes. Kohlensäure — abgetrennt, die noch 10—30 Vol.-% Gasol enthalten. Sie gelangen durch Überströmventile (24, 25) in einen Druckbehälter (26) und werden von hier aus durch einen nochmaligen Adsorptionsprozeß aufbereitet.

Da es sich um die Verarbeitung von relativ geringen Gasmengen handelt, die im Vergleich mit dem Syntheseendgas einen 10 bis 20 mal so hohen Gasolgehalt besitzen, kann dieser Adsorptionsprozeß in Adsorbentien ausgeführt werden, die ihre normale Beladung aus dem Syntheseendgas bereits erhalten haben. Hierbei erfolgt eine zusätzliche Adsorption ohne Einschaltung einer besonderen Arbeitsphase und ohne zusätzlichen Energieaufwand, indem man den Adsorptions- und Desorptionsvorgang mit der Ausdampfung des Adsorbentien praktisch gleichzeitig durchführt. Zu diesem Zweck läßt man das in dem Druckbehälter (26) gespeicherte Gas während der ersten Minuten der Ausdampfung gleichzeitig mit dem Dampf durch den bereits im Syntheseendgas vollbeladenen Adsorbentien strömen. Da sich der Dampf zunächst in der oberen Kohleschicht des Adsorbentien kondensiert, hat das relativ hochkonzentrierte Gasolgas Zeit, in den tiefer gelegenen Kohleschichten seinen Gasolgehalt durch zusätzliche Adsorption abzugeben, während die weiter strömenden Inertgase mit der ersten Abtreibefraktion in das Eintrittsgas zurückgehen. Man erhält so eine zusätzliche Gasolanreicherung im Adsorbentien, aus der man als 2. Abtreibefraktion ein besonders hochprozentiges Rohgasolgas erhält, das — wie oben beschrieben — über Kondensator und Abscheider in den Gasbehälter (11) strömt. So bewirkt diese Nachbehandlung eine Erhöhung des Gasolgehaltes im Rohgasolgas, was zur Entlastung der Kompressionsanlage und Druckdestillationskolonne und einer Verbesserung ihrer Trennleistung führt.

Eine weitere energiewirtschaftliche Ausgestaltung erfährt die Abtrennung des Benzins und Gasols durch die Ausnutzung des Energieinhaltes der bei der Ausdampfung der Adsorbentien erhaltenen Abtreibedämpfe, welcher bei der oben beschriebenen

Arbeitsweise in einem Kondensator (9) vernichtet wird. Dies geschieht, indem man die Dämpfe vor Eintritt in den Kondensator durch eine Kolonne mit Dephlegmator schiebt. In dieser Kolonne kann ein stabiles Benzin als Bodenprodukt abgeschieden werden, welches nicht mehr in der Stabilisieranlage behandelt werden muß. Durch geeignete Einstellung der Dephlegmation ist es auch möglich, lediglich gewisse hochsiedende Benzinanteile, welche im Verkaufsprodukt unerwünscht sind, abzutrennen, so daß eine Destillation des Rohbenzins vor oder nach der Stabilisierung ganz vermieden werden kann.

Man sieht aus dieser knappen Kennzeichnung des Supersorbonverfahrens bei der FTR-Benzinsynthese, daß seine Technik in wenigen Jahren eine bedeutsame Entwicklung durchgemacht hat, die zu einer praktisch vollständigen Erfassung der Wertstoffe, einer Verbesserung ihrer Qualität und einer Verminderung der Gewinnungskosten geführt hat. Während die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe von vornherein restlos erfaßt wurden, war die Gasolausbeute zuerst nur 60—70%; sie konnte durch die Einführung der Dreifach-Reihenschaltung, des fraktionierten Abtriebs und der Nachadsorption der Gasolabgase auf ~ 95% erhöht werden. Die Erhöhung der Ausbeute und zusätzliche energiewirtschaftliche Maßnahmen führten gleichzeitig zu einer Verminderung des Dampfverbrauches, der jetzt nur noch 2,5 kg/1 kg Produkt beträgt, wenn man die Supersorbonanlage lediglich für totale Benzingerinnung betreibt, während der Verbrauch beim Arbeiten mit 95%iger Gasolausbeute 3,5—4 kg/1 kg Produkt beträgt.

In der Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens ist auch der Verbrauch an Aktivkohle zu berücksichtigen. In dieser Hinsicht lagen zuerst Bedenken vor, da das FTR-Synthesebenzin ~ 40% Olefine enthält und da bekannt ist, daß manche Olefine unter gewissen Arbeitsbedingungen in Gegenwart von Aktivkohle zur Verharzung neigen. Es hat sich aber gezeigt, daß die Olefine des Synthesebenzins bzw. Gasols in dieser Hinsicht harmlos sind, so daß Harzabscheidungen in der Aktivkohle — welche durch Ausdämpfen nicht würden entfernt werden können — nicht vorkommen. Daraus ergibt sich eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer der Aktivkohle, und man kann auf Grund der nunmehr vorliegenden Betriebserfahrungen sagen, daß bei richtiger Betriebsführung mit 1 kg Aktivkohle jedenfalls mehr als 1000 kg Benzin und Gasol abgeschieden werden können, bis die Kohle erschöpft ist. Infolgedessen sind die Aktivkohleersatzkosten so gering, daß sie für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens keine Rolle spielen.

Die Gasolabscheidung durch Adsorption an Aktivkohle, im Rahmen der FTR-Benzinsynthese ist die erste großtech-

nische Durchführung der Aufbereitung von an gasförmigen Wertstoffen armen Gasen, bei der eine zweckmäßige Kombination von Adsorption (bzw. Desorption), Kompressionskondensation und fraktionierter Destillation stattfindet. Die Adsorption bringt hier eine Verdichtung der Wertstoffe auf das ~ 80fache, während die Kompressionskondensation die restliche Arbeit bis zur Verflüssigung leistet. Die weitere Fraktionierarbeit erfolgt dann in der Destillationskolonne, jedoch werden hohe Ausbeuten bei den beiden letztgenannten Fraktioniervorgängen wiederum nur durch zusätzliche Nachadsorption der Kompressions- und Fraktionierungsabgase erzielt. Die Kombination dieser drei in der Gastechnik oft miteinander in Wettbewerb stehenden Arbeitswege dürfte vielleicht für die Aufbereitung von Gasen grundsätzlichen Wert haben⁷⁾.

Für die Treibstoffwirtschaft ist die Bedeutung des Verfahrens dadurch gekennzeichnet, daß zurzeit 22 Großanlagen in Bau oder Betrieb sind mit einer Tagesverarbeitung von etwa 9 Mill. m³ Syntheseendgasen, entsprechend einer Erzeugung von 1,3 Mill. kg Benzin und Gasol pro Tag. *Eingep. 11. Januar 1940.* [8.]

⁷⁾ Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Verfahrensschritte sind durch Patente im In- und Ausland geschützt.