

A b s c h r i f t

60894-
00890

Braunkohle-Benzin A.G.
Verk Ruhland

Ruhland, den 4. Jan. 38

II./Syn./Wr./Pa.

Werksleitung
Dr. Hochschwender
Dr. Wagner 2x
Prof. Dr. Steinbrecher
Ruhbenzin
Ruhchemie
Rheinpreussen
Rausel
Synthese 2x

Aktenvermerk 677

Verfasser Dr. Weingaertner

Betr.: 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 m³) die Kontakte mit niedrigem Wirkungsgrad und kürzerer Lebensdauer arbeiten. Besonders schädigend ist ein höher^{er} Gehalt an organischem Schwefel, da dieser zum Teil durch den Kontakt hindurch getragen 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 m³ Synthesegas verarbeitet mit einem mittleren S-Gehalt von 0,45 g/100 m³. 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 hö-

heren Schwefelgehalts bringt der Vergleich der Kontaktleistung zwischen Ruhland I und Ruhland II. Bei einem mittleren Schwefelgehalt des Synthesegases in Ruhland I von 0,4-0,5 g/100 m³ Sy-Gas arbeiten die Kontakte bei einer Laufzeit von 2000 Stunden mit durchschnittlicher Kontraktion von 50%. In Ruhland II, Stufe 1, arbeiten die Kontakte bei einem Schwefelgehalt von 0,7 - 0,8 g/100 m³ 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 im 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 Öfen 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 erfolgt 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). Diese Unterschied ist vorerst noch nicht zu erklären. Er kann mit dem geringeren Widerstand des Ofens 59 (117 mm W.S. bei 1000 m³/h Gasdurchgang) gegenüber Ofen 23 (145 mm W.S. bei 1000 m³/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 g/100 m³ 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 g/100 m³ erzielt wurde, brachte gegenüber den damaligen Betriebsergebnissen eine geringe Verbesserung in der Kontraktion, sowie eine bessere Konstanz. Die Produkte dieses Ofens wurden nicht untersucht, dagegen wurde festgestellt, dass der mit 120° arbeitende Vorschaltofen mit 1,3 g Benzin /m³ 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 Schwefelreinigung 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 Harzbildner als auch auf Schwefelverbindungen untersucht werden

sollen. Es wurde festgestellt, dass im Gas vor den Kontaktöfen diese Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration von 0,5-1,0 g/m³ Sy-Gas enthalten sind. Im Gas vor der Feinreinigung wurden dagegen Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration von nur 0,1 - 0,2 g/m³ Sy-Gas gefunden. Es muss daher angenommen werden, dass dieser Zuwachs an Kohlenwasserstoffen durch Nebenreaktionen in der Feinreinigung zustande kommt. Eine Bestätigung dieser Feststellung ist die oft gemachte Beobachtung, dass der Formalin-Schwefelsäure-Test im Gas hinter der Feinreinigung dunklere Färbungen gibt als im Gas vor der Feinreinigung. Aus dem mit vorgeschalteter A-Kohle laufenden Versuchskontakt 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 Sauerstoffgehalt von mehr als 0,12 Vol. % stark schädigend auf die Kontakte wirkt (Bericht Nr. 28 vom 17.3.1937). Von der Feinreinigung her, die mit Luftzusatz arbeitet, werden normalerweise 0,02 Vol. % Sauerstoff durchgelassen. Die gleiche Konzentration 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 Aufglühen 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

- 5 -

mal hydriert. Diese Zahlen zeigen im Vergleich zu den Durchschnittszahlen der Synthese aus der gleichen Zeit (20.7. - 15.11.1937) keine Verschlechterung. Die Einzelheiten der Laufzeit sind aus den beigegeführten Diagrammen zu entnehmen. Die obigen Zahlen gelten durchgängig für eine Gasbeaufschlagung von 1050 m³ im Mittel.

4) Einwirkung der Inertbestandteile des Synthesegases, wie CO₂-Gehalt, CH₄- und N₂-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 CO + H₂-Gehaltes verbunden waren, wurde in dem Konzentrationsbereich um 80 % CO + H₂ immer eine lineare Änderung der Kontraktion festgestellt. Erhöhte sich der CO + H₂-Gehalt von 80 auf 83 %, so trat eine Kontraktionserhöhung von annähernd 5 % auf, bzw. wurden die umgekehrten Verhältnisse bei entsprechender Erniedrigung des CO + H₂-Gehaltes beobachtet.

Eine Aufarbeitung der Kohlensäure durch Umsatz mit Wasserstoff ist bisher nicht beobachtet worden, dagegen wurde bei schroffer 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 H₂/CO-Verhältnis von 1,97 auf 2,05 bzw. von 1,99 auf 2,4 erhöht. Weiter war zu erwarten, dass die Zusammensetzung der gebilde-

ten 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° 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 $\text{CO} + \text{H}_2$ - 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 % $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehalt mit einer Kontraktion von 65 % = $65 : 83 = 78,3$ %, bezogen auf Idealgas bei linearer Umrechnung.

1 Kontakt der zweiten Stufe arbeitet bei 55 % $\text{CO} + \text{H}_2$ -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 Durchschnittsofen während ihrer gesamten Laufzeit erzielten Flüssigprodukten. Laut Aktenvermerk Nr. 527 vom 30. Oktober 1937 wird mit Kontaktofen 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.

88360

00896

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 höheren Gasdurchsätzen näher zu prüfen. Augenblicklich werden Vergleichsversuche durchgeführt zwischen der Kontaktleistung beim Durchsatz von 1000 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 Benzinseite 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^3 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 Benzinseite 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 erhalten, 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 Kreislauf-Ofen 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 Benzinproduktion zurück und wurde bei einem Verhältnis von 2,5 praktisch gleich Null. Es war eine absolute Lenkung der Syntheseprodukte nach der Benzinsseite hin eingetreten.

Zur Verringerung der Verweilzeit am Kontakt kann bei konstantem Gasdurchsatz die Kontaktschichthöhe selbst verringert werden. Versuche in dieser Richtung wurden mit den Ofen 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 Lammellen 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 m³ Gasdurchgang. Die Kontaktfüllungen bestanden aus 2 $\frac{1}{2}$ Lieferungen, die vorher sorgfältig miteinander gemischt wurden. Die Ofen 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/cm³ Sy-Gas; der $\frac{2}{4}$ -Ofen 56,5 % Kontraktion und 86 g/cm³ Sy-Gas; der $\frac{3}{4}$ -Ofen hat 62 % Kontraktion und 110 g/cm³ Sy-Gas;

00000

0.0.8.9.8

- 9 -

der 4/4-Ofen hat 62% Kontraktion und $108,5 \text{ g/cm}^3$ Sy-Gas. Der 1/4-Ofen ist nach rd. 550 Std. bereits soweit abgefallen, dass er zusätzlich beheizt werden muss. Beim 2/4-Ofen setzt ein stärkerer Abfall bei 400 Std. ein. Die Methanbildung ist mit steigender Schichthöhe grösser. Ebenso ist die Abnahme des Olefingehalts im Bensen 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.

gez. Weingaertner.