

## Aktennotiz

Über die Besprechung mit

in Schwarzscheide am 15, 16, u. 17. Juni 1939.

Anwesend:  
Prof. Steinbrecher,  
Dr. Lenneberg,  
Dr. Weingärtner,  
Dr. Feist.

Verfasser: Dr. Feist.

Durchdruck an:  
Martin  
Alberts  
Hagemann  
Neweling  
Schuff  
Wilke  
Betriebskontrolle

Sekretariat Hg.	
Eingang:	21. 6. 1939
Lfd. Nr.:	8529
Beantw.:	✓

Zeichen:  
Fei/Mo.

Datum:  
19.6.39.

Betrifft: Feinstreinigung des Synthesegases mit Aktivkohle.

Das Synthesegas sowohl der Didier- wie auch der Koppers-Anlage enthält höhere Kohlenwasserstoffe, die als Harzbildner angesprochen werden können. Im Durchschnitt können mit Aktivkohle 0,4 g pro m<sup>3</sup> Sygas dieser Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Kleinversuche hatten gezeigt, daß bei Entfernung dieses Kondensates die Feinreinigung des Gases besser durchgeführt werden kann.

In Schwarzscheide I wurde im Anschluß an die Feinreinigeranlage eine Anlage erstellt, in der max. 2000 m<sup>3</sup> Synthesegas stündlich über Aktivkohle von ihrem Kondensatgehalt befreit werden können. Im Anschluß an diese Behandlung wird das Gas ebenfalls in einem neuerstellten Feinreinigeraggregat von org. Schwefel befreit. Mit diesem so erhaltenen Gas, das als feinstgereinigtes Gas angesprochen wird, wurden 2 Kontaktöfen (Ofen 102/103) betrieben.

Vor Eintritt in die Aktivkohleanlage weist das Synthesegas neben bis zu 0,2 g Schwefelwasserstoff im allgemeinen 5 g orgl Schwefel je 100 m<sup>3</sup> auf. Der Sauerstoffgehalt beträgt rund 0,3 %. Wie schon erwähnt, enthält das Synthesegas an dieser Stelle rund 0,4 g Kondensat je m<sup>3</sup>, das aus 80 % Benzol besteht

und dessen Siedebeginn bei rund  $60^{\circ}$  liegt. Die Hauptmenge geht bis  $110^{\circ}$  über, doch ist kein Siedeende festzustellen, da ein fester Rückstand von ungefähr 12 % bei der Siedeanalyse übrig bleibt. Der Schwefelgehalt des Kondensates schwankt um 0,2 Gew%. Sowohl in Schwarzhelde wie auch bei uns wurden mit diesem Kondensat bzw. mit einzelnen Fraktionen Kontaktschädigungsversuche durchgeführt, die übereinstimmend einen raschen Aktivitätsrückgang des Katalysators ergaben. (siehe Bericht vom 4.1.38 betr. Einfluß der Harsbildner auf die Synthese).

Zur Entfernung dieses Kondensates sind 3 Adsorber aufgestellt, die mit je 1100 kg Carbotorkohle gefüllt sind. Nach Angabe der Lurgi soll sich aber Bensorbonkohle besser für die Entfernung des Kondensates eignen. Sowohl bei dem früheren Gasdurchsatz von  $2000 \text{ m}^3/\text{h}$  wie auch bei der augenblicklichen Belastung mit  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  beträgt die Beladungszeit 48 Stunden. 2 Adsorber werden so parallel beladen. Die Strömungsrichtung geht von unten nach oben. Die anschließende Ausdämpfung des Kondensates wird mit 2,5 atü Dampf von oben nach unten durchgeführt. Durch Drosselung des Dampfaustrittes wird ein Druck von 0,4 - 0,5 atü in Adsorber gehalten. Die Ausdämpfung benötigt unter diesen Bedingungen 4 Stunden. Die Temperatur in der Mitte der Kohle beträgt dann  $105 - 108^{\circ}$ . Diese Ausdampfbedingungen wurden analytisch durch Bestimmung des Wasser-Kondensatverhältnisses ermittelt. Die abgetriebenen Kohlenwasserstoffe werden mit dem Dampf in einem Kühler kondensiert, die auch hierbei gasförmig bleibenden Anteile über eine Fackel weggegeben. Diese gasförmigen Anteile wurden bis jetzt weder der Menge nach noch ihrer Beschaffenheit nach bestimmt.

An die Ausdämpfung schließt sich die Trocknung an, die aufgrund der ihr vorliegenden besonderen Verhältnisse nur langsam durchgeführt werden kann. Das Trocknungsgas wird nach dem vor dem Versuchsfeinreiniger befindlichen Gaserhitzer abgenommen und mit  $130^{\circ} \text{C}$  über die Kohle geschickt. Da das Gebläse nur  $1200 \text{ m}^3$  leistet und neben dem Gebläse auch lange Gasleitungen angewärmt werden müssen, dauert die Trocknung 5 - 6 Stunden. Die Endtemperatur in der Kohlenmitte beträgt nach dieser Zeit  $60^{\circ}$ . Bei dieser Betriebsweise wird in der Kohle ein Feuchtigkeitsgehalt von rund 4 %, festgestellt am Ende der Beladung, gehalten.

Für die Kühlung, die mit dem gleichen Gebläse mit Gas, vor dem Gaserhitzer abgenommen, durchgeführt wird, werden rund 9 Stunden aufgewandt.

Die 0,4 g Kondensat werden so restlos entfernt. Die Überwachung erfolgt durch eine Harzblüherprobe (Formalin-Schwefelsäure) die nach 24 h nur eine schwache Gelbfärbung zeigen darf.

Die org. Schwefelverbindungen werden bei dieser Fahrweise kaum von der Aktivkohle zurückgehalten. Selbst zu Beginn der Versuche bei Verwendung von ganz neuer Kohle wurde keine nennenswerte Schwefelaufnahme beobachtet. Der Schwefelwasserstoffgehalt wird vollständig entfernt, da dieser an der Kohle mit dem Sauerstoff zu Schwefel oxidiert. Der größte Teil dieses Schwefels wird als elementarer Schwefel im Wasserkondensat der Ausdampfung gefunden. In dieser Weise wurde diese Versuchsanlage 3400 h mit 2000 m<sup>3</sup> Gasbelastung betrieben.

Die nachgeschaltete Feinreinigung besteht aus einem Gaserhitzer normaler Bauweise und 2 hintereinander geschalteten Feinreinigertürmen, die einen Durchmesser von 3,50 m und eine Schichthöhe von 750 mm haben und so beim Schüttgewicht der Masse von 0,78 5,5% Inhalt aufweisen. Das Synthesegas enthält rund 5 g org. Schwefel, der zum ganz geringen Teil im Gaserhitzer in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Die Anfahrtemperatur dieses Feinreinigeraggregates betrug 170°, die Temperatur wurde aufgrund der analytischen Ergebnisse nach dem 1. Turm nur langsam gesteigert, so daß heute nach 4000 Betriebsstunden die Temperatur am Austritt des Turmes I erst 215° beträgt, während nach Turm 2 nur 140° gemessen werden. Ein Wärmeaustauscher ist nicht zwischen beide Türme geschaltet. Über die ganze Versuchszeit betrug der Schwefelgehalt des so feinstgereinigten Gases bis max. 0,05 g org. Schwefel, während Schwefelwasserstoff nicht mehr nachgewiesen wurde. Zum Vergleich sei hier gesagt, dass ohne Aktivkohle-Vorreinigung die Feinreinigung des Synthesegases in Schwarzheide bei besonders sorgfältigem Betrieb bis höchstens auf 0,2 g org. Schwefel je 100 m<sup>3</sup> durchgeführt werden kann.

Das so über Aktivkohle und normaler Feinreinigermasse gereinigte Sygas wird heiß den Versuchsöfen zugeführt. Die Versuchsöfen 102 und 103 wurden mit feinstgereinigtem Gas, der Vergleichsofen 59 mit normal gereinigtem Gas betrieben.

Sie sind mit einem Kobalt-Thorium-Kontakt, Herstellung Schwarzhelide, gefüllt, dessen Aktivität nach dem Untersuchungsergebnissen bei allen 3 Öfen als gut und gleichmäßig zu bezeichnen ist. Die Öfen selbst waren vor der Füllung einer eingehenden Reinigung unterzogen worden, sodaß auch von dieser Seite aus keine Beeinflussung der Gasumsetzung zu befürchten ist. Die Inbetriebnahme erfolgte durch Aufheizen bis  $100^{\circ}$  ohne Gasdurchgang, von da ab wurde bei  $1000 \text{ m}^3$  Gasdurchgang die Temperatur stündlich um  $10^{\circ}$  erhöht. Ofen 102 und 103 zeigten bei  $150^{\circ}$  schon volle Kontraktion, während diese bei Ofen 59 erst bei  $170^{\circ}$  festgestellt wurde. Ofen 103 und 59 wurden dauernd über eine Versuchskohle kontrolliert. Ofen 102 wurde nur gasanalytisch überwacht. Sowohl die Temperaturführung wie die Belastung wurde bei allen 3 Öfen soweit möglich gleichgehalten.

Die erste Betriebsperiode (bis 1000 h) zeigte eine mittlere Temperatur von  $187^{\circ}$ , die Endtemperatur vor der Hydrierung betrug  $190^{\circ}$ . Die 2. Betriebsperiode von 1000 bis 1600 h zeigte eine mittlere Temperatur von  $189^{\circ}$  und eine Endtemperatur von  $192^{\circ}$  vor der Hydrierung. Hierbei wurde festgestellt, daß sämtliche 3 Ofenfüllungen eine hohe Methanbildung von rund  $30 \text{ g/m}^3$  Sygas zeigten. Daher wurde von der 1600 sten Betriebsstunde ab die Temperatur stark gesenkt und die weiteren Zwischenbelegungen nach je 4! 450 Betriebsstunden durchgeführt. Mit der Senkung der Temperatur auf einen mittleren Wert von  $182^{\circ}$  in der 3. Betriebsperiode von 1600 bis 2050 Stunden wurde die Methanbildung bei allen 3 Öfen auf ein normales Maß von rund  $15 \text{ g/m}^3$  zurückgedrängt, während bei gleicher CO-Aufarbeitung die Ausbeute an flüssigen Produkten anstieg. Die Temperaturen der nächsten 3 Betriebsperioden bis zu einer Gesamtlaufrzeit von 3400 h liegen bei  $185$  bis  $186^{\circ}$ .

Die Ausbeuten an  $\text{C}_2$  und höheren Kohlenwasserstoffen  $/\text{m}^3$  Sygas sind in Anlage I wiedergegeben. Während dieser Betriebsperioden zeigt sich ein deutlicher Abfall der Umsetzung und Produktion bei Ofen 59, der mit normal gereinigtem Gas betrieben ist, während Ofen 103 einen gleichmäßigen Umsetzungsverlauf auch fernhin zeigt. In Anlage 2 sind die Gesamttonnenleistungen beider Öfen über 3400 Betriebsstunden kurvenmäßig einander gegenübergestellt. Der mit feinstgereinigtem Gas betriebene Ofen 103 zeigt nach 3400 Betriebsstunden eine Leistung von 285 t, während der mit normalem Gas betriebene Ofen 59 nur eine Leistung von

248 t aufweist, d.h. die Leistung des Ofens 59 ist um 13 % geringer als die des Ofens 103.

Während Ofen 103 durch Wasserstoffbehandlung wiederbelebt wurde, wurde bei Ofen 102 die Wiederbelebung durch destillative Extraktion durchgeführt. Ein Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Wiederbelebungsarten konnte nicht festgestellt werden. Die Wiederbelebung mit Wasserstoff wurde jeweils mit 800 - 1000 m<sup>3</sup>/h bei 200° über 20 h lang durchgeführt. Hieran schloss sich eine Abkühlperiode von 4 h ebenfalls unter Wasserstoffdurchgang an. Der Wasserstoff ist 85 % und weist einen Schwefelgehalt von 0,2 g in 100 m<sup>3</sup> auf, da er aus dem normalen Sygas hergestellt ist. CO ist in Wasserstoff nicht nachweisbar. Der Versuchsofen 102 wurde nach 3450 h abgesetzt, da die hier erhaltenen Ergebnisse sich mit den vom Ofen 103 deckten. Der Vergleichsofen 59 wurde nach der gleichen Zeit ebenfalls abgesetzt, da seine Tonnenleistung im Rahmen des Fahrprogramms Schwarzhelde zu weit gesunken war. Während Ofen 103 auch heute noch einen sehr hohen Umsatz von 72 - 75 % aufweist, war dieser Umsatz bei Ofen 59 nach 3450 h schon auf rund 60 % gefallen.

Ofen 103 läuft bis zu heutigen Tage rund 4000 Betriebsstunden; trotzdem die Temperatur augenblicklich noch immer nur 186° beträgt, ist ein wesentlicher Abfall der Umsetzung wie auch der Grammausbeute nicht festzustellen. Wenn ein leichtes Absinken der Ausbeute eintrat, so kann dieses auch auf den Übergang von Wasserstoffbehandlung, zur destillativen Extraktion bei der letzten Zwischenbelebung bei 3400 h zurückgeführt werden.

Die Aktivkohleanlage hat bis jetzt rund 2740 m<sup>3</sup> Gas je kg Kohle von Kondensat befreit. Nach Angabe der Lufti ist eine Erschöpfung der Kohle erst bei 14000 m<sup>3</sup>/kg zu erwarten.

In Schwarzhelde II ist eine zweite Aktivkohleanlage mit 2 Adsorbern mit je 70 kg Füllung und 100 m<sup>3</sup> Gasdurchsatz erstellt, die für orientierende Versuche über die Kondensat-herausnahme in Koppersgas und zur Schwefelentfernung benutzt wurde. Günstigenfalls gelang es hier 80 % des Schwefels bei kurzen Beladungszeiten zu entfernen. Nähere Angaben konnten hier aber mangels zuverlässiger Unterlagen nicht gemacht werden. Aktivitätsprüfungen an Katalysatoren nach dieser Anlage sind nicht angestellt.

Durchschrift:

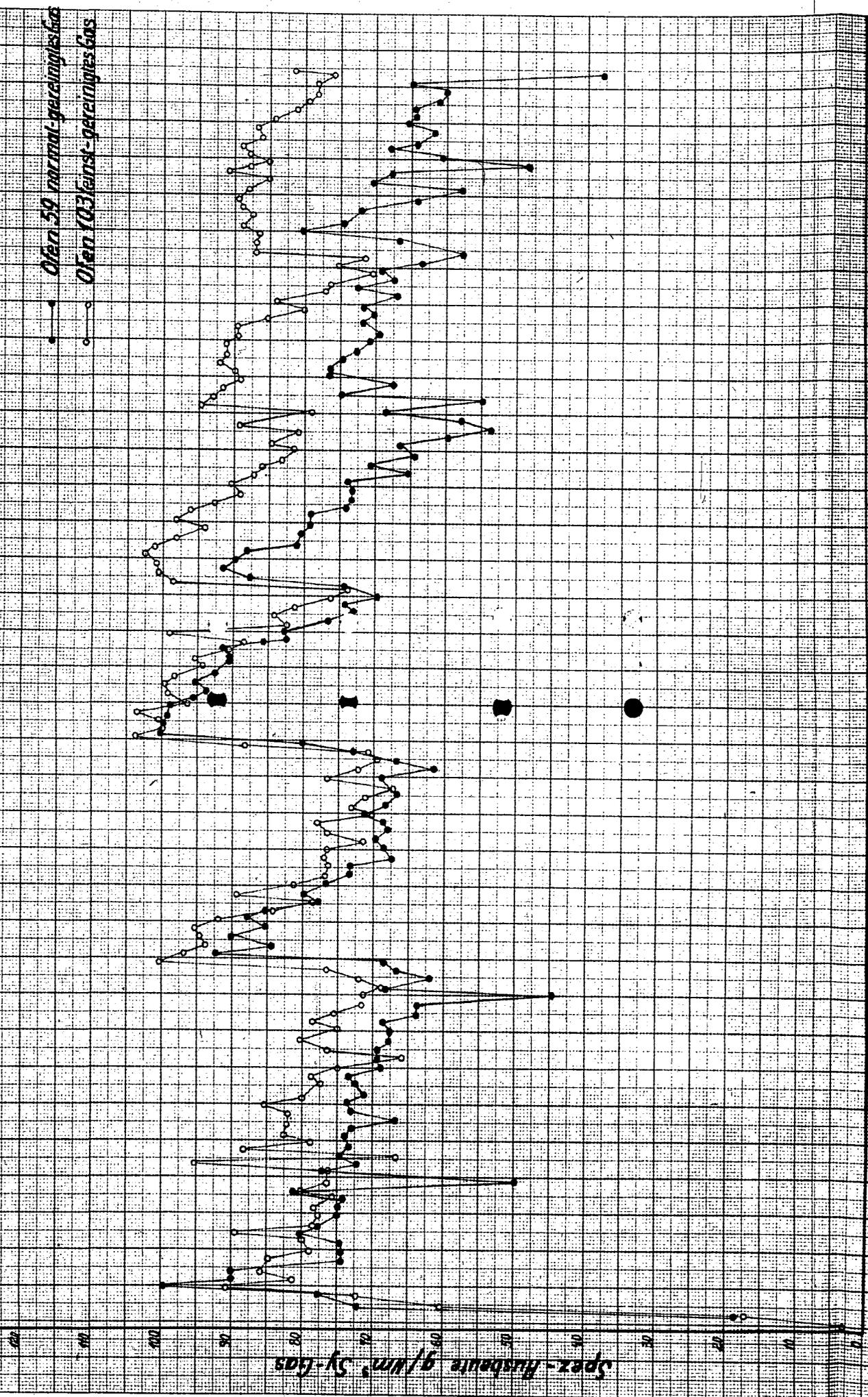


Versuch Schwarzheide

Ofen 59 103

Blatt 1

—●— Ofen 59 normal-gereinigtes Gas  
 —○— Ofen 103 feinst-gereinigtes Gas



Betriebsstunden

8256

8256

Blatt 2

Ofen 59, 103

Versuch Schwarzheide

Ofen 59 normal-gereinigtes Gas  
Ofen 103 feinst-gereinigtes Gas

Betriebsstunden

Gesamtlönnen

