

G  
Braunkohle-Benzol A.G.  
Abt. Forschung und Entwicklung  
PE/Stein/S.

A b s c h r i f t !

1008

C23

Ruhland, den 5.1.1938

Aktenvermerk 676

Verfasser Prof. Dr. Steinbrecher

Dr. Jung 2 x  
Dr. Hochschwender  
Dr. Wagner  
Ruhrbenzol, Ruhrchemie  
Rheinpreussen  
Rauxel  
Prof. Steinbrecher, Synthese

Betr.: Einfluss des Synthesegases und seiner Verunreinigungen  
auf die Leistung und Lebensdauer des Kontaktes (Nach  
Laboratoriumsversuchen)

Der Einfluss der Zusammensetzung des reinen Synthesegases  
(Idealgas = 33,3% CO + 66,7% H<sub>2</sub>) geht aus den bekannten Zusammenstellungen über die Fischer-Synthese hervor (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle Bd. 11, S. 501)

Hiernach wird mit Idealgas die grösste Reaktionsgeschwindigkeit und die grösste Ausbeute je Kubikmeter Ausgangsgas und damit auch die beste Ausbeute auf Kontaktvolumen und Zeiteinheit berechnet erhalten. Ausserdem führt die Idealgaszusammensetzung zu einem recht guten Umsatz des CO zu flüssigen Produkten.

Mit zunehmendem CO-Gehalt fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, während der Verflüssigungsgrad (= derjenige Prozentsatz des verbrauchten CO, der sich in flüssige Produkte verwandelt) sowie der Anteil der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe zunehmen. Umgekehrt bewirkt ein höherer H<sub>2</sub>-Gehalt einen schnelleren Umsatz zu grösseren Mengen gasförmiger und gesättigter Kohlenwasserstoffe. Ein gewisser Ausgleich dieser Einflüsse kann durch die Wahl der Reaktionstemperatur derart erreicht werden, dass bei CO-reichen Gasen eine höhere, bei H<sub>2</sub>-reichen Gasen eine niedrigere Temperatur gewählt wird.

Versuche in Ruhland mit betriebsmässig gereinigtem Synthesegas zeigten, dass eine anfängliche Zumischung von CO im Verhältnis 42,8% CO + 43,0 % H<sub>2</sub> bis zur 45. Betriebsstunde und nachfolgendes Weiterfahren des Kontaktes mit dem normalen Synthesegas einen starken Abfall der Kontraktion und der Ölausbeute verursacht:

|                                                     |   | Kontraktion: |               | Ölausbeute:        |                   |
|-----------------------------------------------------|---|--------------|---------------|--------------------|-------------------|
|                                                     |   | nach 73 Std. | nach 306 Std. | n.73               | n.306 Std.        |
| Gereinigtes Synthesegas                             | = | 73%          | 64%           | 101cm <sup>3</sup> | 77cm <sup>3</sup> |
| Gereinigtes Synthesegas mit CO-Zumischung 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 Ölausbeute :

|                                          |   | Kontraktion: |               | Ölausbeute:       |                   |
|------------------------------------------|---|--------------|---------------|-------------------|-------------------|
|                                          |   | 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 enthielt nach der 23. Betriebsstunde rd. 35% CH<sub>4</sub>, nach 307 Std. rd. 17% CH<sub>4</sub>.

Ferner wurde erkannt, dass betriebsmässig 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 betriebsmässig gereinigten Synthesegases verursacht. Zu diesen Verunreinigungen gehören: Inertgase (z.B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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, 326) 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 0,5% 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. Roelen (Erfahrungsausschussung 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% enthielt.

Die schädlichsten S-Verbindungen scheinen Thiophene und andere kernsubstituierte S-Verbindungen zu sein, dann folgen offenbar Mercaptane und endlich  $CS_2$  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%      |
| Thiophenh.Sy-Gas mit 0,02 g S |  |  |  | 49%           |          |     |     |          |
| " " " " 0,008g S              |  |  |  |               | 44%      |     |     |          |
| " " " " 0,008g S              |  |  |  |               |          | 21% |     |          |
| " " " " 0,008g S              |  |  |  |               |          |     | 7%  |          |
| " " " " 0,006g S              |  |  |  |               |          |     |     | 0        |

Die Ölbildung 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 Koppers-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, wur-

den 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 Synthesegases von rd. 0,3 g/100 m<sup>3</sup> zu je 1/3 auf aromatische und 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 olivenöl- bis portweinfarbigem, stark benzolhaltigen Kondensate siedeten zwischen 75-240°. Ihr Gehalt an Olefinen beträgt etwa 46% und an Schwefel 0,005%.

#### Harze und Harzbildner:

Das Synthesegas enthält einerseits fertig vorgebildete harzartige Stoffe und andererseits gewisse ungesättigte, der Acetylen- und Äthylenreihe 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 thiophenfreiem Benzol (Ruhrbenzin) beladen war, konnte festgestellt werden, dass diese Stoffe keine Kontaktschädigungen 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 Cyklopentadien sowohl ohne als auch mit H<sub>2</sub>S-Zumischungen, zugesetzt waren. Bis jetzt zeigte sich, dass eine 1%-ige Acetylenzumischung nach 200 Stunden keinen Kontraktionsabfall verursacht. Dagegen tritt bei 5%igem Acetylenzusatz nach 80 Stunden eine Kontraktionsverminderung von 74 auf 71% und bei 10%iger

Acetylenzumischung nach weiteren 25 Stunden ein Abfall von 71 auf (62% ein + CO 56% + 23 44,5%)

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 im 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 warmem Zustande nur schwer aus dem Rohr zu entfernen.

gez. Dr. Steinbrecher