G

Abschrift!

Braunkohle-Benzin A.G. Abt.Forschung und Entwicklung PE/Stei/S.

Aktenvermerk 676

Verfasser Prof.Dr.Steinbrecher

Ruhland, den 5.1.1938

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

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

Der Einfluss der Zusammensetzung des reinen Synthesegases (Idealgas = 33,3% 00 + 66,7% H₂) geht aus den bekannten Zusammenstellungen über die Fischer-Synthese hervor (Ges.Abh. z.Kenntnis der Kohle Bd. 11,5.501)

Hiernach wird mit Idealgas die grösste Reaktionsgeschwindigkeit und die grösste Ausbeute je Kubikmeter Ausgangsgas und damit auch die beste Ausbeute auf Kontaktyolumen 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 Kohlenwasser-stoffe zunehmen. Umgekehrt bewirkt ein höherer H2-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 H2-reichen Gasen eine niedere Temperatur gewählt wird.

Versuche in Ruhland mit betriebsmässig gereinigtem Synthesegas zeigten, dass eine anfängliche Zumischung von CO im Verhältnis 42,8% CO + 43,0 % H₂ bis zur 45.Betriebsstunde und nachfolgendes Weiterfahren des Kontaktes mit dem normalen Synthesegas einen starken Abfall der Kontraktion und der Ölausbeute verursacht: Kontraktion:

Ölausbeute:

그는 회사를 집에 한 중요한 기가의 등요요 바다 모든 사람들이 있다.	THE PLANT	or mach 30	o sta. n./	3 n.306 Std
		1 : 4일 전 중요 16일 전 15 Feb.	3 N. J. S.	J JUU DUU
Gereinigtes Synthese	▶요요한 하다 보통하다 ~ 1	是一句:"我要我还没有多好。		医动物系统 医人名法伊斯特氏征 经基础
A AAD DAILUITODO				
288 ⊨	73%		물레되었다면 되었다. 전폭생활	
그는 말이었다. 독특별이 그는 말이는 작가지를	15%	64%	ากา	am 2 77 am 2
			エクエ	cm3 77cm3
Carainiataa Combin		\$P\$ 4.10 (4.10) (1.10) (1.10) (1.10)		
Gereinigtes Synthese	🖚 pagalagan ing atau			
000 mit 00 000			회의의 학교 다 가는, 얼마를 된	
gas mit CO-Zumischur) <i>O</i>	子級 医结体的 粒上面 "已流"。	학생님들이 없는데 하다가 되지	1. 3 (1.5) (1.4) (1.5) (1.5) (1.5) (1.5) (1.5)
		지하는데 있었습니다. 경험하다	他们是这个人还是不是什么	
am Anfang =	69%	171		

Ein gereinigtes Synthesegas mit H₂-Zusatz im Verhältnis 20,4% CO + 65,2% H₂ ergab trotz Kontraktionserhöhung eine Verminderung der Ölausbeute :

Kontraktion:

Clausbeute:

nach 23 Std. nach 307 Std. n.23 n.307 Std.

Gereinigtes Synthese-		3 n.307 Std.
gas = 72% Gereinigtes Synthese-	66% 89cm	13 94cm3
$gas + H_2$ = 80%	73% llen	13 65cm3
Das Endgas des Versuches mit H ₂ -reiche	m Synthesegas	enthielt
nach der 23.Betriebsstunde rd. 35% CH4	, nach 307 St	d. rd.17%0H,
Ferner wurde erkannt, dass betriebsmäs	sig gereini <i>e</i> t	es Synthese
gas im Vergleich zum Idealgas eine Ver	kirgung der T	epenagonos
des Kontaktes bedingt:		and the state of t

Anfangskontraktion: Kontraktion nach 262 Betriebsstun

하는데 그는 그는 한쪽 한 전투 및 한국 (1) 전문 (1) 전문 (1) 전문 (1) 전문 (1) 보고 있다. 그는 바이 주민은 "제안 (1) 전문 (1) 전문 (1) 전문 (1) 전문 (1) 전문	
그는 사람들은 사람들이 가는 사람들은 사람들이 사람들이 있는 것이 되었다. 그 사람들이 가는 사람들이 가는 사람들이 가는 사람들이 가는 바다를 다 살아보다.	 ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** **
보드 보인 이 보기에게 하게 할 것 같습니다. 그런 그런 그렇게 하는 것 같은 것이 되어 있는 것 같습니다.	
그 不改 스러를 취심을 가장하다 하는 나는 이 이 전 하는 사람들이 되는 사람들이 되는 사람들이 가지 않는 것 같아. 사람들이 되는 사람들이 되었다.	
Idealgas = 84%	~~/
	14 140/
용가는 동시아 마시트, 100 HE 100 등을 보는 경험을 가득하는 바로를 보았다. 100 분에 다른 사람들이 되고 있는 100 분에 140 등을 하는 모습니다. 그런데 모든	85%
다 프라이트 등 그는 이 그래도 10일 한 한 남자 가장 가장 가장 사용하는 이 생각이 되었다. 그 한 때 지난 사람들에 대한 10일 하는 사람들이 되었다. 그 사람이 되었다.	
- Comodustata - Calculu de la cultura de la comodución de la companya de la companya de la companya de la comp	100
Gereinigtes Synthesegas	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
사람들이 가는 속도 속을 맞다는 것이 본 것들은 문화가 나를 못 가꾸셨다. 하는 것이 말라고 하는 것은 그리를 하는 것은 것이 되었다. 다	
mit all konic mocked wh	
mit A-Kohle nachgereinigt 84%	79%
	/ 4700
그들은 사람들은 하는 회사에 가장 이번에 가는 하는 것이 가장 사람들이 좀 하는 것은 것이다. 그는 사람들이 다른 사람들이 가는 것이다면 가장 없다면 하는데 없다면 하는	12/
사람들은 그 나이에 나는 그들은 경기를 보고 그래? 그 전에 가장 등을 생각하다고 있는데 그는데 그는데 그는데 그를 하는데 그를 내고 하셨다면 그는데 하는데 없다고 있다.	
HATAINI OTAA Similkaaaaa	- 11 - 11
COTOTATE OCO DAIL PRESENSIS	CAN
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. N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆ u.s.w.), Sauerstoff,
S-Verbindungen, Harze und Harzbildner.

<u>Inertgase</u>:

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 N2, CO2 und CH4 wirken, sondern auch die bei der Synthese entstehenden Produkte, wie Wasserdampf, C2H6 u.s.w. (Ges. Abh. z.Kenntnis d.Kohle Bd.11, S.503.)

Nach einer Japanischen Arbeif (J.Soc.chem.Ind.Japan 38,328) soll ein N_2 -gehalt wie 00-Uderschuss Wirken, d.h. die Bildung von Olefinen und CO2 soll begünstigt werden.

Kohlendioxyd soll die Hydrierung des Kohlenoxyds nicht beeinflussen (Br=Ch.14 (1933),245), obwohl CO2 bereits bei der Synthesetemperatur in Abwesenheit von CO mit H2 am Kontakt reagiert (Br=Ch. 16,466).

Ausgebrauchte Kontakte liessen einen Gehalt an gebundener CO2 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 S		4 Sta.		
Gerein	igtes Syr	thesegas	= 72%		7 0 cu. 71 %	문학 , 역 , 1856 등	Std.
11		+1%Luft			1		8 %
n	- 115	+2% "	= 68%		. 5 #		9 %
Bis zu	0,6% Luf	t im Svn	theseos	1140000)	59	3 %
des Ko	ntaktes h	eoboob+o		TTEBBEU	keine	Schädie	gunger

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 Nm3 enthalten dürfe. Diese Forderung stützt sich nach Dr. Roelen (Erfahrungsaustauschsitzung am 6.12.37) auf die Feststellung, dass S-Mengen verschiedener Grössenordnungen bis zu einem Gehalt von 0,2 g/100 Nm3 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 Merkaptane und endlich CS₂ 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 cm3 angegeben) beladenes Synthesegas führte im Vergleich zum normalen Synthesegas zu folgenden Kontraktionen :

Kontraktion :

		nach: 98 S	td 120 g+a	
Synthesegas	是是1965年		סום טבי פיים	.146 169 174 Std.
				63% 62% 61%
Thiophenh.S	y-Gas mit O,	02 g S 49%		
·	" " Ó.	008g S		
ar di sana di di di sana di sa			44%	
		008g S		21%
	""0,	008g S		제품을 발표하는지 (Herrister)
St. Marine St.		006g S		7%
	14.0 Y	one a		

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+ 5 -

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 m3 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 portweinfarbigen, stark benzolhaltigen Kondensate sieden 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 Acetylenund 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 whne als auch mit H₂S-zumischungen, zugesetzt waren. Bis jetzt zeigtesich, 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