

über die Benzinsynthese in der zweiten Stufe.

Die Durchführung der Benzinsynthese in zwei Stufen erbrachte die Erfahrungstatsache, daß der mit Synthesegas der II. Stufe betriebene Kontakt einen geringeren Leistungsabfall zeigt als beim Betrieb mit Synthesegas der I. Stufe. Der Grund hierfür liegt bekanntlich in der Hauptsache in dem vorläufig noch verhältnismäßig hohen Schwefelgehalt des den Feinreiniger verlassenden Synthesegases, der in der I. Synthesestufe weitgehend vermindert wird.

Es sollte daher im Kleinen untersucht werden, in welchem Maße die Schwefelschädigung dadurch behoben werden kann, daß alte Kontakte in der ersten Stufe, neue Kontakte in der zweiten Stufe gefahren werden. Inzwischen ist dieser Vorschlag im Betrieb bereits mit positivem Erfolg verwirklicht worden, der längeren Versuchsdauer wegen können die Ergebnisse jedoch erst jetzt mitgeteilt werden.

Im praktischen Betrieb wird das Endgas der I. Stufe mit allen unterhalb 180° siedenden Syntheseprodukten der II. Stufe zugeführt. Es besteht daher grundsätzlich die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen diesen Produkten und dem Kontakt in der II. Synthesestufe, die sich in der Hydrierung und Polymerisation der ungesättigten Benzin- und Gasolanteile als auch in der Beeinflussung der Kontaktwirksamkeit äußern kann. Daher sollte untersucht werden, ob es lohnend ist, das Benzin nach der ersten Stufe mit Aktivkohle zu entfernen, was sich auf Grund der Versuchsergebnisse als unbedingt richtig erwiesen hat, da einerseits die Gesamtausbeute und andererseits die Ausbeute an Benzin relativ höher liegt, wie im Folgenden gezeigt wird.

I. Versuchsanordnung.

Für die in herkömmlicher Weise im Laboratoriumsmaßstab durchgeführte Versuchsreihe wurde ein kohlenensäuregetränkter Kontakt der Ruhrchemie A.G. (Kz 174 A) von der Zusammensetzung: 100% Co, 14,7% ThO_2 , 203% Kieselgur verwendet. 3 Proben wurden mit Synthesegas der II. Stufe betrieben, und zwar wurde das Gas bei der einen Probe unverändert gelassen, bei der anderen Probe mit oberhalb 200° siedendem Kogasin gewaschen und bei einer weiteren Probe mit Aktivkohle vom Benzin und Gasol der I. Stufe befreit. Eine 4. Probe wurde

zum Vergleich mit Synthesegas der ersten Stufe ohne Aktivkohlereinigung betrieben. Die Versuchsbedingungen entsprachen den normalen Verhältnissen: 4 g Co je Rohr, 4 Ltr/Std Synthesegas. Zwecks Einhaltung vergleichbarer Bedingungen wurden die Kontaktproben in einem Al - Blockofen untergebracht.

II. Durchführung und Ergebnisse.

Die Durchführung und Ergebnisse des Versuchs sind auf dem anliegenden Kurvenblatt wiedergegeben. Auf der Ordinate sind die Betriebstemperatur und die Gaskontraktion, auf der Abszisse die Betriebsdauer in Stunden eingetragen. Die Kurve der mit Synthesegas der I. Stufe betriebenen Probe - im folgenden mit Sy I bezeichnet - ist schwarz gestrichelt, die Kurve der mit unbehandelten Synthesegas der II. Stufe betriebenen - kurz mit Sy II bezeichnet - rot, die Kurve der mit Öl gewaschenem Synthesegas der II. Stufe betriebenen - Sy II Öl - grün und die Kurve der mit Aktivkohle gereinigtem Synthesegas der II. Stufe betriebenen Probe - Sy II A-K - blau eingezeichnet. Den Temperaturverlauf zeigt die schwarze Kurve.

a) Kontraktion und Betriebsdauer.

Der Versuch lief insgesamt 1900 Stunden = 79 Tage, nach 1100 Betriebsstunden wurde eine Hydrierung mit 8 Ltr/Std Wasserstoff, bzw. 18 Stunden bei 192° und 8 Stunden bei 210° eingelegt, wodurch sich der Versuch in zwei Reisen gliedert.

Bei der I. Reise ist die Anfangsaktivität mit Synthesegas der I. Stufe (Sy I) mit 72,5% normal, dasselbe gilt von den 3 Proben mit Synthesegas der II. Stufe, die mit 58 - 60% Kontraktion innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander übereinstimmen. Das Synthesegas der I. Stufe hatte einen mittleren Gehalt von 29% CO und 56% H₂, das der II. Stufe einen solchen von 23,5% CO und 44% H₂.

Im Verlauf der I. Reise macht sich der stärkere Abfall beim Sy I, hervorgerufen durch den Gasschwefel, gegenüber den 3 Proben mit Sy II deutlich bemerkbar. Bereits nach 700 Std. sinkt die Kontraktion beim Sy I unter die von Sy II! Nach 930 Std. ist die Kontraktion beim Sy I von 72,5 auf 42% Kontraktion, beim Sy II, praktisch unabhängig von der Vorbehandlung, von rd. 59% nur auf 43,5% - 44% Kontraktion abgefallen. Bezogen auf die Anfangskontraktion beträgt der Wirksamkeitsabfall beim Sy I somit 42%, beim Sy II dagegen nur 25,5%. Beim Vergleich der 3 Kurven der mit Sy II betriebenen Proben erkennt man, daß die Art der Reinigung ohne Einfluß auf die Kontraktion ist oder,

mit anderen Worten, daß das aus der I. Stufe stammende Benzin und Gasol auf den Kontakt keinen sichtbar schädigenden Einfluß ausübt, wobei, wie weiter unten ausgeführt ist, eine Beeinflussung der in der I. Stufe gebildeten Produkte selbst in bezug auf Art und Menge unzweifelhaft vorhanden ist.

II. Reise. Zwecks Wiederbelebung der Kontakte wurden diese nach 1140 Betriebsstunden mit Wasserstoff behandelt. Die Aktivität stieg hiernach bei dem mit Sy I betriebenen Kontakt auf 52,5% Kontraktion, bei den mit Sy II betriebenen auf 49,5% Kontraktion, das sind im ersten Falle 72%, im letzteren 84% der Kontraktion am Anfang des Versuchs. Die Schädigung durch Schwefel beim Sy I äußerte sich im Verlaufe der II. Reise in einem Kontraktionsabfall auf 36% Kontraktion nach 340 Stunden der II. Reise (1484 Betriebsstunden), das sind 31,4% der Anfangsaktivität zu Beginn der II. Reise. Zur Feststellung der Minderaktivität gegenüber der mit Sy II betriebenen Probe wurde der mit Sy I betriebene Kontakt 320 Stunden mit unbehandeltem Sy II betrieben. Beim Umstellen von Sy I auf Sy II fiel die Kontraktion von 36% auf 29% (1500. Betr.-Std.), während der dauernd mit Sy II betriebene Kontakt noch 43,5% Kontraktion ergab, d.h. durch den Betrieb mit Sy I war eine Minderung der Wirksamkeit um 33,4% gegenüber dem Betrieb mit Sy II eingetreten. Nach 320 Betriebsstunden mit Sy II war der Kontraktionsabfall nur 5% (von 29% auf 24%), während dieser mit Sy I in der entsprechenden Betriebszeit 15,4% Kontraktion betragen hatte. Der Abfallswinkel gegenüber der Horizontalen hatte sich somit demjenigen der dauernd mit Sy II betriebenen Proben angeglichen, wie aus dem Kurvenbild zu erkennen ist.

Die bei der Hydrierung abgeschiedenen Ölmengen laufen mit den bei der Synthese entstandenen Mengen flüssiger Produkte ungefähr parallel. Bei der Extraktion mit Benzol am Ende der Versuchsreihe (1885 Std.) wurden praktisch bei allen 4 Proben dieselben Paraffinmengen mit gleichen Schmelzpunkten aus den Kontakten erhalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Produkte der Hydrierung und Extraktion der Kontakte.

Betriebsart	Hydrierung	Extraktion mit Benzol (1885 Std.)			
	(1800 Betr.St.) Öl g abgesch.	Paraff.g	%des Kont.Gew.	Sinte- rung	Schmelz- punkt
Sy I	2,5	20,0	155	68°	97°
Sy II AK-behand.	3,8	20,0	155	68°	95°
Sy II Ölgew.	4,9	20,1	155,5	68°	96°
Sy II unbehandelt	5,2	20,2	156	69°	96°

Die auffallend niedrige Ölmenge, die beim Hydrieren der mit Sy I betriebenen Probe abgeschieden wurde, ist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen eine Folge der Schwefelvergiftung und gleichzeitig ein Maß für die geringere Regenerierbarkeit.

b) Ausbeute und Betriebsdauer.

Entsprechend den Unterschieden im Kontraktionsabfall zwischen Sy I und Sy II nimmt auch die Ausbeute an flüssigen Produkten beim Sy I stärker ab als beim Sy II. So fällt die Ausbeute der mit Sy I betriebenen Probe von 92 g zu Beginn der Versuchsreihe um 56,3% auf 40 g am Ende (1890 Std.); bei der mit Aktivkohle gereinigtem Sy II betriebenen Probe fällt die Ausbeute von 82 g um 48,5% auf 42,2 g je cbm Sy II. Somit ist nach 1890 Betriebsstunden die Ausbeute mit Synthesegas der I. Stufe unter diejenige des Synthesegases der II. Stufe gesunken.

c) Ausbeute und Öl- Benzin- Verhältnis.

Aufschlußreich bezüglich der Art und Menge der Produkte bei einstufiger und zweistufiger Fahrweise sind die in Tafel 1 und 2 dargestellten Ergebnisse. Tafel 1 bringt die Ausbeuten an Öl und Benzin zu Beginn (200 Std.), Tafel 2 diejenigen am Ende der Versuchsreihe (1800 Std.). Wie der Tafel 1 zu entnehmen ist, entstehen bei einstufigem Betrieb zu Anfang insgesamt 91,8 g / cbm Synthesegas flüssige Produkte, die zu 69% oberhalb und zu 31% unterhalb 150° sieden. Beim zweistufigen Betrieb ohne Herausnahme des Benzins der I. Stufe (Sy II u) werden, bezogen auf Synthesegas der I. Stufe 92,1 g zu 68,5% oberhalb und zu 31,5% unterhalb 150° siedende Produkte erhalten. Hieraus geht hervor, daß Menge und Benzinanteil der flüssigen Produkte des ein- und zweistufigen Verfahrens dann praktisch gleich sind, wenn der Kontakt des Einstufenverfahrens und der

Kontakt der II. Stufe des Zweistufenverfahrens noch jung sind. Mit zunehmendem Betriebsalter verschiebt sich am Einstufenkontakt das Verhältnis zu Gunsten des Benzins, jedoch auf Kosten der Gesamtausbeute (Tafel 2).

Beim Zweistufenverfahren ist diese Verschiebung weniger stark ausgeprägt. Die Erklärung hierfür ist im folgenden zu suchen: Zwar wird die Bildung leichtsiedender Produkte in der I. Stufe infolge Verwendung alter Kontakte und in der II. Stufe infolge des höheren Gehaltes an inerten Gasbestandteilen begünstigt; da sich andererseits das Benzin aus der I. Stufe an dem Kontakt der II. Stufe teilweise polymerisiert, wird der Effekt jedoch zum Teil zurückgedrängt. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, polymerisiert der Kontakt der II. Stufe das Benzin der I. Stufe mit zunehmendem Alter immer weniger, sodass zwar der Benzanteil der Gesamtausbeute ansteigt, jedoch nicht in dem Maße wie beim Einstufenverfahren. Die absolute Benzinausbeute nimmt dagegen beim II-Stufenverfahren zu und liegt höher als beim I-Stufenverfahren, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Gesamtausbeute und Benzin: Öl - Anteil bei verschieden altem Kontakt. (in g/cbm Synthesegas 1. Stufe)

Verfahren:	Betriebs- stunden	Flüss. Produkte	Öl	Benzin	% der flüss. Prod. Öl	Benzin
Einstufen- verfahren	167- 256 1812 - 1851	91,8 40,2	63,3 15,4	28,5 24,8	69,0% 38,4%	31,0% 61,6%
Zweistufen- verf. ohne Herausn. d. Benz.d.I.St.	167 - 256 1812 - 1851	92,1 79,1	63,1 43,8	29,0 35,3	68,5% 55,4%	31,5% 44,6%
Zweistufen- verf. mit Herausn. d. Benz.d.I.St.	167 - 256 1812 - 1851	95,7 76,8	57,9 39,5	37,8 37,3	61,0% 51,4%	39,0% 48,5%

Wird das Benzin hinter der I. Stufe herausgenommen und somit seine Polymerisation vermieden, so steigt die Benzinausbeute auf 37,8 g/cbm Synthesegas und bleibt während der ganzen Betriebsdauer praktisch konstant. (Unter Benzin und Öl sind die unterhalb und oberhalb 150° siedenden Produkte zu verstehen).

Ein wesentlicher Unterschied im Olefingehalt der Ölfractionen wurde nicht festgestellt. Er lag beim Öl der I. Stufe bei 18 Vol%, bei den Ölen aus der II. Stufe bei 20 Vol%.

d) Polymerisation des Benzins der I. Stufe in der II. Stufe.

Die quantitative Bestimmung der Polymerisation des Benzins der I. Stufe in der II. Stufe ergab, dass erwartungsgemäß der junge Kontakt stärker polymerisierte als der alte. So wurden von der 167. - 256. Betriebsstunde 29% des Benzins aus der ersten Stufe in Öl umgewandelt, während 56% unverändert blieben. Von der 1812. bis zur 1850. Betriebsstunde wurden nur 15% des Benzins aus der I. Stufe polymerisiert, und 85% blieben unverändert.

III. Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Benzinsynthese in zwei Stufen mit besonderer Berücksichtigung der Vorgänge in der II. Synthesestufe und des Einstufenverfahrens brachte folgende Ergebnisse:

1. Die Kontaktlähmung wirkt sich beim einstufigen Verfahren infolge des Schwefelgehaltes des Synthesegases stärker aus als in der II. Stufe des Zweistufen-Verfahrens. Durch das im Synthesegas der II. Stufe noch vorhandene Benzin der I. Stufe wird der Kontakt der II. Stufe nicht sichtlich geschädigt.
2. Die Ausbeute sinkt beim Zweistufenverfahren nach rund 1900 Betriebsstunden, d.h. nachdem der Kontakt der II. Stufe gealtert ist, nur um rund 15 - 20% gegenüber dem Anfangswert, beim Einstufenverfahren dagegen in derselben Zeit um rund 55%. Nur bei Verwendung junger Kontakte ist die Ausbeute beim Einstufenverfahren ebenso hoch wie beim Zweistufenverfahren.
3. Der Anteil der leichtsiedenden Produkte an der Gesamtausbeute ist beim Zweistufenverfahren bei Verwendung junger Kontakte in der II. Stufe ohne Herausnahme des Benzins aus der I. Stufe ebenso hoch, mit vorheriger Herausnahme des Benzins aus der I. Stufe höher als beim Einstufenverfahren mit jungen Kontakten.
4. Die absolute Benzinausbeute beim Zweistufenverfahren ist bei Herausnahme des Benzins der I. Stufe vor der II. Stufe höher als ohne Herausnahme des Benzins der I. Stufe. Sie bleibt im ersten Falle während 1900 Stunden praktisch konstant.

5. Das Benzin aus der I. Stufe wird in der II. Stufe am jungen Kontakt zu 29%, am alten zu 15% polymerisiert.
6. Auf Grund dieser Ergebnisse ist jedenfalls die Herausnahme des Benzins der I. Stufe mit Aktivkohle vor der II. Stufe vorteilhaft gegenüber der z. Zt. bei uns üblichen Verfahrensweise.

K. P. Hermann
1. III. 38.

H

B.

Öl- und Benzinausbeute zu Beginn der 1. Reise.

	Synthesegas I. Stufe	B e t r i e b s a r t :		
		Synthesegas II. Stufe mit A.-Kohle	mit Kogasin	unbehandelt
<u>g / cbm Betriebsgas:</u>				
oberhalb 150°	63,3	53,0	57,5	61,6
unterhalb 150°	28,5	28,7	37,3	46,9
Wasser	169,0	136,0	134,5	136,0
flüss. Produkte	91,8	81,7	94,8	108,5
<u>g / cbm des Synthesegases der I. Stufe:</u>				
oberh. 150° } aus der	63,3	25,0		25,0
unterh. 150° } I. Stufe	28,5	20,0		
oberh. 150° } aus d.		32,9		38,1
unterh. 150° } II. Stufe		17,8		29,0
oberh. 150° } aus	63,3	57,9		63,1
unterh. 150° } der	28,5	37,8		29,0
flüss. Prod. } I. u.	<u>91,8</u>	95,7		<u>92,1</u>
% oberh. 150° } II. Stufe	69,0	61,0		68,5
% unterh. 150° }	31,0	39,0		31,5

T a f e l 2

Öl- und Benzinausbeute am Ende der II. Reise.

	Synthesegas I. Stufe	B e t r i e b s a r t : Synthesegas II. Stufe		
		mit A-Kohle	mit Kogasin	unbehandelt
<u>g / cbm Betriebsgas:</u>				
oberhalb 150°	15,4	21,1	24,9	27,7
unterhalb 150°	24,8	21,1	48,7	54,4
Wasser	77,2	79,0	82,5	86,0
flüss. Produkte	40,2	42,2	73,6	82,1
<u>g / cbm Synthesegas der I. Stufe:</u>				
Oberhalb 150°) aus der	15,4	25,8		25,8
unterh. 150°) I. Stufe	24,8	23,6		
oberhalb 150°) aus der		13,7		18,0
unterh. 150°) II. Stufe		13,7		35,3
oberhalb 150°) aus der	15,4	39,5		43,8
unterh. 150°) I. u. II.	24,8	37,3		35,3
flüss. Prod. } Stufe	<u>40,2</u>	<u>76,8</u>		<u>79,1</u>
% oberh. 150°	38,4	51,4		55,4
% unterh. 150°	61,6	48,6		44,6

thundered from above and roared again.

der 2. Stufe 4. Kopf gereinigt.

" " mit Kogasire $\bar{x}$ (idem) zu-
gerathen.

" " "
" " "
" nicht geraden Thn

611. 100. Sec. 100. Long 67.4. Lat. 33.101. 1
 612. 115.12. Temp. 1.86. and 5.74. 101. 1

Auf Synthesegas
der 2. Stufe umgestellt.

Auf Synthesen der 1. Stufe und

$$\left\{ \begin{array}{l} 82.1 \\ 73.6 \\ 42.2 \\ 40.2 \end{array} \right\}$$

1097

Quefingehalt des Oles

	180	102	%
200	102 <td>51 <td>%</td> </td>	51 <td>%</td>	%
205	102 <td>49 <td>%</td> </td>	49 <td>%</td>	%

Benzolextraktion der Kontakte.

Paraffin Sinterg Spindelp

20.09	68°	92.8
-------	-----	------

2000	089	006
------	-----	-----

[illegible]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Umschreibung 100%, 0.57.37

Umschreibung mit Synthesegas der 2. Stufe.

Kontakt 724 M, Kennziffer 174a (Wärmt - 18% H_2O - Kieselgur) je Rohr / kg Ca

1097A

Zu der Hydrierung

3.54
3.89
4.99
5.29

Synthesegas der

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

Temp

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

300

310

320

330

340

350

360

370

380

390

400

410

420

430

440

450

460

470

480

490

500

510

520

530

540

550

560

570

580

590

600

610

620

630

640

650

660

670

680

690

700

710

720

730

740

750

760

770

780

790

800

810

820

830

840

850

860

870

880

890

900

910

920

930

940

950

960

970

980

990

1000

1010

1020

1030

1040

1050

1060

1070

1080

1090

1100

1110

1120

1130

1140

1150

1160

1170

1180

1190

1200

1210

1220

1230

1240

1250

1260

1270

1280

1290

1300

1310

1320

1330

1340

1350

1360

1370

1380

1390

1400

1410

1420

1430

1440

1450

1460

1470

1480

1490

1500

1510

1520

1530

1540

1550

1560

1570

1580

1590

1600

1610

1620

1630

1640

1650

1660

1670

1680

1690

1700

1710

1720

1730

1740

1750

1760

1770

1780

1790

1800

1810

1820

1830

1840

1850

1860

1870

1880

1890

1900

1910

1920

1930

1940

1950

1960

1970

1980

1990

2000

2010

2020

2030

2040

2050

2060

2070

2080

2090

2100

2110

2120

2130

2140

2150

2160

2170

2180

2190

2200

2210

2220

2230

2240

2250

2260

2270

2280

2290

2300

2310

2320

2330

2340

2350

2360

2370

2380

2390

2400

2410

2420

2430

2440

2450

2460

2470

2480

2490

2500

2510

2520

2530

2540

2550

2560

2570

2580

2590

2600

2610

2620

2630

2640