

Benzinsynthese am Eisenkatalysator.
=====

IV. Mitteilung.

Vorläufige Ergebnisse der Drucksynthese mit der halbtchnischen Versuchsanordnung.

Apparatur: Der senkrecht angeordnete Reaktionsofen enthält 19 Kontaktrohre von 3,50 m Höhe und je 17 mm Durchmesser. Der gesamte Kontaktraum beträgt 15 Liter. Die Kühlung erfolgt durch Wasser, das die Rohre umgibt und bei teilweiser Verdampfung in einen über dem Ofen angebrachten Dampfsammler aufsteigt und von hier durch ein Fallrohr unten in den Ofen wieder eintritt. Wie die ersten Versuche ergaben, reicht die Wasserumlaufgeschwindigkeit auch ohne stetige Dampfenahme und ohne Pumpe aus zur Abführung der Reaktionswärme bei der Synthese.

Versuchsanordnung: Der Ofen wurde in einer Schichthöhe von 3,25 m mit einem NH_3 -gefüllten Kontakt von 1 - 3 mm Korngröße gefüllt. Er enthielt 17 kg Kontakt, entsprechend 10,5 kg Eisen; der vom Kontakt eingenommene Raum betrug 14 Liter.

Versuchsverlauf: Die F o r m i e r u n g des Kontaktes erfolgte bei 250° mit CO-reichem CO_2 -freiem Mischgas (57 %CO, 37 % H_2) bei einer Gasbelastung von 2,5 m³/Stde. (Raumgeschwindigkeit 178) innerhalb von 20 Stunden. Vor dem

Umstellen auf Druck wurde die Temperatur auf 215° gesenkt. Trotzdem war die Kohlungs- und Synthesereaktion derart heftig, daß nach wenigen Stunden bereits teilweise Verstopfung der Rohre eintrat, was am steigenden Druckabfall im Ofen bemerkbar wurde. Ein weiteres Verstopfen konnte nur durch Vermindern des Gasdurchsatzes auf 0,8 obm/Stde. vermieden werden.

Als praktisches Ergebnis des halbtechnischen Versuches erscheint es somit als notwendig, den Gasdurchsatz beim Umstellen auf Druck wesentlich zu vermindern, was durch die große Schichtlänge des Kontaktes (3,50 m) bedingt ist. Man wird daher solange, bis die endgültige Formierung unter Druck abgeschlossen ist, die Querschnittsbelastung möglichst niedrig halten müssen. Diese - ausgedrückt in Liter Synthesegas je cm² Rohrquerschnitt je Stunde - beträgt im Laboratoriumsofen bei 60 cm Schichtlänge und 17 mm Rohrdurchmesser im Falle normaler Gasbelastung (4 L/10 g Fe) nur 14 L/cm² je Stunde, im halbtechnischen Ofen bei 325 cm Schichtlänge bei derselben Gasbelastung dagegen 76 L/cm² je Stunde.

Ausbeuten: Trotz der eingetretenen Verstopfung wurde der Kontakt zunächst 200 Stunden bei 255 bis 260° mit allerdings vermindeter Gasbelastung betrieben. Die Ausbeutebestimmungen (Tafel 1) ergaben zwischen 90 und 109,5 g/Ncbm flüssige Produkte. Dabei enthielt die Ölfraktion immer größere Mengen an festem Paraffin, eine regelmässige beobachtete Folge der Verstopfung der Kontaktrohre. Die Gasolausbeute lag zwischen 25 und 30 g/Ncbm. Auf Reingas (CO + H₂) umgerechnet wurden an flüssigen Produkten + Gasolkohlenwasserstoffen zwischen 130 und 153 g/Ncbm erhalten.

Entleerung: Nach 232 Betriebsstunden wurde der Ofen entleert, dabei fielen 82 % des Kontaktes von selbst bzw. nach leichtem Klopfen heraus, während die restlichen 18 %, die im Mittel 63 cm der Kontaktschicht am Gaseintritt entsprechen, herausgebohrt werden mußten. Der oberste Teil der Kontaktschicht wurde in Form von festen zylindrischen Stücken herausgestoßen, die Kontaktkörner waren mit Kohlenstoff und etwas Paraffin fest verkittet.

Wiederinbetriebnahme: Die Hauptmasse des Kontaktes (entsprechend 8,5 kg Fe) wurde zum Schutz gegen Oxydation mit Scherbenzin getränkt und auf die 19 Rohre mit einer mittleren Schichthöhe von 225 cm verteilt.

Vorsichtshalber wurden die Gasbelastung und die Temperatur niedrig gehalten. Bereits bei 245° wurde während der ersten Stunden das Kohlenoxyd weitgehend aufgearbeitet, was vermutlich auf die restliche Formierung derjenigen Kontakanteile zurückzuführen ist, die bei der ersten Inbetriebnahme infolge vollständiger Verstopfung einzelner Rohre mit Synthesegas überhaupt nicht mehr in Berührung gekommen waren. Dieser Vorgang war nach etwa 19 Stunden beendet, anschließend mußte dann die Temperatur auf 255°, die wirkliche Synthesetemperatur, erhöht werden. Bei dem Versuch, die Gasbelastung auf optimale Werte, d.h. auf 0,2 cbm/kg Fe zu erhöhen, trat allmählich wieder leichte Verstopfung ein. Es wurde daher bis zu 576 Betriebsstunden mit 0,17 bis 0,09 cbm/kg Fe Gasbelastung gearbeitet, was einer Raumgeschwindigkeit von 146 bis 86 entspricht.

Die A u s b e u t e n an flüssigen Produkten (Tafel I) lagen zwischen 95 und 103 g/Nbcm Synthesegas, an Gasol zwischen 28 und 32 g. Auf Reingas bezogen wurden an flüssigen Produkten + Gasol zwischen 138 und 146 g/Nbcm erhalten.

Ein noch ungeklärtes Problem ist die restlose Erfassung der Benzinfraktion beim Abblasen aus der Aktivkohle. Infolge des hohen CO₂-Gehaltes des Endgases (Durchschnittlich 58 %) bleibt viel CO₂ an der Aktivkohle absorbiert, auch wenn

bereits die niedrigen Gasolkohlenwasserstoffe durchbrechen. Beim Abblasen enthält dann das Gasol bis zu 50 % CO_2 . Das hierdurch vermehrte Gasvolumen enthält noch nach der Kühlung auf 0° bis zu 30% des Leichtbenzins in Dampfform gelöst. Dieses konnte bisher nur durch Tiefkühlung vollständig aus dem Gas abgeschieden werden.

Nach 576 Betriebsstunden wurde der Ofen wieder entleert zur Feststellung der Art der Verstopfung. Mit den nächsten Versuchen soll die Verfahrensweise der Inbetriebnahme ermittelt werden, bei der die Kohlenstoffablagerung verhindert wird.

Treibstoffwerk "Rheinpreußen"
Abtg. Versuchsanlage, den 13. Mai 39.

gez. Ackermann

Tafel 1: Betriebsergebnisse eines halbertechnischen Versuches bis 572 Betriebsstunden.

Füllung 10,6 kg Fe in 325 cm Schichthöhe in 19 Rohren von 17 mm $\varnothing$, 14 Liter Kontaktraum.

Betriebs- dauer Stde.	Temp. °C	Gasdurchsatz m ³ /kg Fe Raumge- je Stde. schwin- digkeit Ltr. Gas/ L. Ofen- raum/Std.	%CO+H ₂ 1/Synthe- segas	Kontr. Ausbeute Synthesegas Flüss. Gasol Prod.	g/Nm ³ Summe	Flüss. Prod. + Gasol 1/g/Nm ³ Reingas
-----------------------------	-------------	--	--	---	----------------------------	--

35-55	258°	0,09	64	89,5	48	90	25	115	128
79-115	259°	0,07	50	89,4	50	97	28	125	138,7
128-169	259°	0,05	36	88	50,5	101,5	26	127,5	144,5
165-207	262°	0,045	32	89	54	109,5	30	139,5	153,2
207-232	262°	0,055	40	89	48	102	28	130	145,4

Ofen entleert, 8,5 kg Kontakt Fe auf 225 cm Schichthöhe wieder eingefüllt,
9,6 Ltr. Kontaktraum.

266-285	259°	0,170	146	90,3	49	98	28	126	139
303-318	261°	0,176	156	89,5	46	95	29	124	138,4
391-423	265°	0,081	72	90,0	46	96	28	124	138,2
434-471	267°	0,065	57	89,8	47,5	103	28,2	131,2	146,3
539-576	268°	0,088	78	89,7	48,5	98	32	130	145,2