

7. Referat: Dr. Weingärtner, Brabag Schwarzheide.

Erfahrungen über die Anwendung der
sogenannten Feinstreinigung (Aktiv-Kohle).

Die im Folgenden vorgetragenen Ergebnisse sind Untersuchungen entnommen, die seit 1937 in Schwarzheide durchgeführt wurden. Sie geben daher auch nur die Verhältnisse in den kondensathaltigen aus Braunkohle hergestellten Synthesegasen wieder.

Es zeigte sich bald, daß die Gasreinigung, insbesondere die Entfernung des organischen Schwefels aus einem aus Braunkohle nach dem Didier- oder Koppers-Verfahren hergestellten Sy-Gas schwieriger und anfangs unbefriedigend war, als bei einem Sy-Gas, das aus Kokswassergas hergestellt war, trotzdem der Gehalt des zu entfernenden organischen Schwefels bei Letzterem um ein Mehrfaches höher liegt. Das Sy-Gas in Schwarzheide enthält etwa 2 - 6 g org.S/100 Nm³ vor Eintritt in die Feinreinigung, Kokswassergas dagegen zwischen 12 und 18 g. Weiter kam hinzu, daß ähnliche Schwierigkeiten in der Beseitigung des org. Schwefels in solchen Synthesegasen vermerkt wurden, die aus Methanspaltprozessen herrührten, wo die Spaltung offenbar ungenügend war.

Diese Erscheinungen zusammen genommen legten die Vermutung nahe, daß im Sy-Gas aus Braunkohle besonders beständige Schwefelverbindungen auftreten, deren Bildung im Gas-erzeugungsverfahren infolge unvollkommener Spaltung möglich ist. In erster Linie mußte es sich um das Auftreten von Thiophen und seinen Homologen handeln, von dem durch zahlreiche Untersuchungen bekannt war, daß es an alkalisierten Eisenoxyd schwerer zu zerstören war als z.B. Schwefelkohlenstoff und dessen kontaktschädigende Wirkung feststand. Den sichersten Hinweis für die Hypothese der unvollkommenen Spaltung bildete jedoch das Vorhandensein der sogenannten Harzbildner oder Kondensate im Sy-Gas, die ihrer Natur nach ebenfalls nur Endprodukte nicht restloser thermischer Spaltvorgänge sein konnten.

Bei näherer Untersuchung wurde bald gefunden, dass mit höherem Harzbilnergehalt stets eine schlechtere Aufarbeitung des organischen Schwefels und umgekehrt verbunden war.

Von dieser immer wieder bestätigten und grundlegenden Beobachtung ausgehend, waren die nächsten Untersuchungen auf die Isolierung, Messung und Identifizierung dieser Stoffe gerichtet. Hierbei wurde festgestellt, dass man es mit fast durchweg aromatischen Kohlenwasserstoffen zu tun hatte. Im einzelnen wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Im Gas nach dem Didier-Verfahren beträgt die Kondensatkonzentration 20 - 50 g/100 Nm³.
2. Im Gas nach dem Koppers-Verfahren sind nur etwa zwischen 2 und 10 g/100Nm³ enthalten.
3. Das Didierkondensat besteht zu 75 - 95 % aus Benzol und zum Rest aus schwerer flüchtigem Rückstandmaterial, in der Hauptsache Naphtalin.
4. Das Kopperskondensat enthält nur ca. 40 % Benzol, 25 % Tolnol und Eylol, aber 35 - 40 % hochsiedenden aromatischen Rückstand.
5. Die Kondensate sind schwefelhaltig und zwar enthalten sie 0,4 - 0,8 % Schwefel. Dieser Schwefel besteht im Didierkondensat zu 85 %, im Kopperskondensat zu 98 % aus Thiophen Thiolen, und Rückstandsschwefel, ist also beinahe ausschliesslich aromatisch. Beim Didierkondensat befindet sich die Hauptmenge im Benzol, beim Kopperskondensat die Hauptmenge im Rückstand.
6. Die Kondensate einschliesslich dem Kondensatschwefel gehen unverändert durch die Feinreinigung hindurch. Die Verringerung des organischen Schwefelgehaltes beruht daher vorwiegend auf dem Verschwinden des CS₂ in der Feinreinigung, aus welchem der organische Schwefel des Synthesegases vorwiegend besteht.

Weitere Versuche wären nunmehr auf die Bestätigung dieser Ergebnisse gerichtet. So wurde nachgewiesen, dass durch restlose Entfernung der Kondensate einschliesslich des aromatisch gebundenen Schwefels eine Aufarbeitung des leichtspaltbarem CS₂-, Merkaptan usw. Schwefels in einer nachgeschalteten

Feinreinigung auf praktisch Null erreicht werden kann. Die Herausnahme der Kondensate wurde nach 2 Methoden durch Adsorption über Aktiv-Kohle und durch Kondensation mittels Tiefkühlung durchgeführt.

Weiter wurde gefunden, dass auch durch die Anwesenheit von thiophenfreiem Benzol die Aufarbeitung von CS_2 über alkalisiertem Eisenoxyd merklich gehemmt wird.

Damit war nachgewiesen, dass das Vorhandensein von Aromaten im Sy-Gas für den Prozess der Feinreinigung, Beseitigung des organischen Schwefels in zweierlei Hinsicht störend ist.

Der schädigende Einfluss von Thiophen auf Kontakte ist bekannt. Reines Benzol verursacht praktisch keine Schädigung. Untersuchungen mit einzelnen Kondensatfraktionen, die allerdings Schwefel enthielten, ergaben dagegen noch weitaus stärkere Schädigungen als durch Thiophen allein. Hierdurch war der Kondensat- und Thiophengehalt des Sy-Gases als mittelbare und unmittelbare Ursache der Kontaktschädigung aufgezeigt und auch ihrem Umfang nach erkannt.

Es wurden daraufhin nach Erstellung einer Versuchsanlage zur Feinreinigung von 2000 Nm^3 Sy-Gas stündlich unter vorheriger Entfernung der Kondensate nach dem Aktiv-Kohle-Verfahren eine Reihe von Versuchen im Betriebsmassstab durchgeführt, über deren Ergebnisse kurz berichtet werden soll:

Soweit diese den Betrieb der Aktiv-Kohle-Anlage betrifft, so ist zu bemerken, dass bei praktisch restloser Herausnahme der Kondensate von $20 - 50 \text{ g} / 100 \text{ Nm}^3$ Sy-Gas eine Erschöpfung der Kohle bei der bis jetzt erreichten Leistung von rund $6\,600 \text{ Nm}^3$ Sy-Gas/kg Kohlenoch nicht eingetreten ist. Die bisherige Schädigung lässt erhoffen dass eine Feinreinigungsleistung von $10 - 12\,000 \text{ Nm}^3$ Sy-Gas/kg Kohle erreicht werden kann. Das von Kondensat freie Gas konnte bei der Sollbelastung der nachgeschalteten Feinreinigung in bisher $1\frac{1}{2}$ jährigem Dauerbetrieb auf einen Endgehalt des organischen Schwefels von im Mittel $0,07 \text{ g} / 100 \text{ Nm}^3$ gebracht werden. Dabei lagen die Temperaturen der Feinreinigung in den ersten vier Monaten um rund 35° niedriger als die mittlere Betriebstemperatur bei normal gereinigtem Sy-Gas, d.h. die Reinigung arbeitete bereits bei 165° und überschritt erst nach 4 Monaten 200° (gemessen hinter dem 1. Turm).

Die mit einem derart feinstgereinigtem Gas durchgeführten Synthese-Versuche unterteilten sich in drei Versuchsreihen. Die bei

den ersten bildeten Vergleichsversuche an gleichhergestellten Thoriumkontakten zwischen normalgereinigtem und feinstgereinigtem Sy-Gas von normaler Dauer.

Die dritte brachte die Durchführung eines Dauerversuches zur Feststellung der äusserst möglichen Laufzeit.

Beim ersten Vergleichsversuch wurden Gasbelastung, Temperaturfahrt und Regenerationsplan sowie Kontaktlaufzeit (3440 Std) übereinstimmend gehalten. Der Unterschied zeigte sich dann im CO-Umsatz, Ausbeute und Leistung. Bei praktisch gleicher Aufteilung des insgesamt umgesetzten CO auf gebildetes CO₂ und CH₄ einerseits und flüssige Primärprodukte ohne und mit Gasol andererseits wurde ein mittlerer CO-Umsatz von 73,0 gegenüber 59,0 % erreicht. Diesen Zahlen entsprechen spezifische Idealgas-Ausbeuten an Produkten bis zu C₃ einschliesslich von 127,5 g gegenüber 105,7 g. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich erstmals, wie dann bei allen späteren, dass die Synthese mit feinstgereinigtem Gas bei einer um ca. 4° niedrigeren mittleren Temperatur durchgeführt werden konnte gegenüber dem Grossbetrieb mit normalgereinigtem Sy-Gas. Da beide Kontakte aber temperaturgleich gefahren werden, lag infolgedessen die Temperatur für den mit normalgereinigtem Sy-Gas beaufschlagten Kontakt zu niedrig und der niedrigere CO-Umsatz wird daher verständlich.

Die zweite Versuchsreihe stellte daher eine Wiederholung der ersten dar, wobei die Kontakte zwar wieder belastungs- und regenerationsgleich, temperaturmässig dagegen auf höchsten Umsatz, d.h. auf beste Ausbeute und Leistung gefahren wurden.

Die Laufzeit (3 350 Std.) war wiederum begrenzt und gleich. In diesem Falle wurden die gleichen CO-Umsätze von 7,8 bzw. 7,0% erreicht. Hierbei lagen jedoch die CO-Umsätze zu CO₂ und CH₄ beim Kontakt mit normalgereinigtem Sy-Gas bei 16,0 % gegenüber 14,7% beim Kontakt mit feinstgereinigtem Sy-Gas. Ein weiterer Unterschied trat in einer höheren Gasolbildung bei ersterem auf von 13,0% gegenüber 11,9 %. Der auf das umgesetzte CO bezogene Umsatz zu flüssigen Primärprodukten bis zu den C₅ Kohlenwasserstoffen einschliesslich betrug 59,4 % gegenüber 63,0 % beim feinstgereinigten Sy-Gas, d.h. beim Fahren auf gleichen CO-Umsatz wird eine bessere Verflüssigung und geringere Vergasung erreicht.

Bezogen auf die flüssigen Primärprodukte bis zu C₅-K-W einschliesslich wurde in der ersten Versuchsreihe eine um 14,6 % höhere Ausbeute erzielt. Unter Einschluss der C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe beträgt die Verbesserung im ersten Falle 20,6 % und 3,6 % im zweiten Falle.

Wenn es sich wirklich mit der Herausnahme der Kondensate um die Beseitigung der Kontaktschädigung handelte, so musste sich dieser Effekt in einer zeitlich unbegrenzten gleichbleibenden Produktion äussern. Im dritten Versuch wurde daher der mit feinstgereinigtem Sy-Gas beaufschlagte Kontakt der ersten Versuchsreihe insgesamt 8 780 Std., d. i. ein Jahr in Betrieb gehalten. Dabei zeigte es sich, dass bis zu einer Laufzeit von 6 400 Betriebsstunden = 267 Tage = rund 9 Monate CO-Umsatz und spez. Ausbeute völlig konstant blieben. Erst von dieser Zeit an machte sich ein ähnlicher, aber bedeutend schwächerer Abfall bemerkbar, wie er für Kontakte, die mit normalgereinigtem Sy-Gas betrieben werden, etwa nach einer Laufzeit von 2400 Betriebsstunden charakteristisch ist. Während dieser Zeit wurde der Kontakt zur Beseitigung der Paraffinversetzung in gleichmässigen Abständen von etwa 400 Betriebsstunden regeneriert. Die mittlere Temperatur über die einjährige Laufzeit war nur 189,5°. Im Vergleich zum Umsatz bei der Laufzeit des ersten Vergleichsversuchs von 3440 Std. wie auch bei 6400 Std. war der CO-Umsatz um 3%, von 73 auf 70,0% abgefallen. Auch der Umsatz zu flüssigen Primärprodukten und damit die Ausbeute war vergleichsweise um 3,8% abgesunken, desgleichen die Gasölbildung. Die Methanbildung war völlig konstant geblieben, die CO₂-Bildung etwas gestiegen. Bis zu den C₃-Kohlenwasserstoffen einschliesslich wurde eine mittlere spez. Idealgasausbeute von 118,0 g erreicht. Die Gesamtleistung des Kontaktes war 696,8 to flüssiger Produkte bis zum C₅ einschliesslich und 863,2 to Produkte einschliesslich dem C₄ und C₃, von denen 815,3 to durch die gegebenen Vorrichtungen abgeschieden wurden. Da die Ofenfüllung 918 kg CO enthielt, betragen die auf 1 t CO bezogenen Leistungen 759,1 to flüssige Primärprodukte bis C₅ einschliesslich und 940 to Produkte bis C₃ einschliesslich.

Diese Ergebnisse haben die vermutete Kontaktschädigung durch die Gegenwart der Kondensate im Sy-Gas, vor allem des Thiophens und seiner Homologen bestätigt und den Umfang dieser

Wirkungen aufgezeigt. Die erhöhte Gasreinheit führt einmal zu einer vergleichsweise besseren Verflüssigung bei niedriger Synthese-Temperatur und gleichem CO-Umsatz und damit zu besserer Ausbeute, zum andern unter Beibehaltung dieser Verbesserung zu etwa 3-fach längeren Kontaktlaufzeiten als bisher.

Martin fasst das Ergebnis dieser beiden Referate dahin kurz zusammen, dass auch sie wieder zeigen, wie groß der Einfluß der Gasreinheit auf die Syntheseergebnisse ist. Gerade bei den heute erreichten längeren Lebensdauern der Kontakte tritt der Einfluss der Gasreinheit deutlich hervor.

Ritter weist auf die ungewöhnlich langen Laufzeiten hin, die im technischen Großversuch in Schwarzheide erreicht wurden.

Löpmann berichtet über die Schwierigkeiten der Chemischen Werke Essener-Steinkohlen. Solange, von der Inbetriebnahme der Anlage ab, die Grobreinigung und die beiden Feinreinigertürme eines Systems mit neuen Massen gefüllt waren, liess sich eine normale Feinreinigung des Gases durchführen, obwohl auch damals schon Kondensate aus dem Kokereigas stammend im Synthesegas vorhanden waren. In dieser Zeit wurden Ofenlaufzeiten von 4 - 6 Monaten bei normaler Aufarbeitung in der I. Stufe erreicht. Als nun in der Feinreinigung die übliche Umschaltung der Türme vorgenommen werden musste und da gleichzeitig auch die Grobreinigung eine genügend lange Zeit in Betrieb war, traten nunmehr Schwierigkeiten bei der Feinreinigung des Gases auf. Der Schwefelgehalt stieg zeitweise bis über $1 \text{ g pro } 100 \text{ m}^3 \text{ gn.}$ Dieses wirkte sich vor allem auf die Kontakte in der ersten Stufe katastrophal aus, sodaß hier die Laufzeiten der Öfen allerhöchstens 2 Monate betragen und dabei noch schlechte Gasaufarbeitung erzielt wurde. Eine Verbesserung der Feinreinigung wurde bis jetzt nur durch erhöhten Einsatz von Feinreinigermasse erreicht, so daß der Schwefelgehalt auf durchschnittlich $0,4 \text{ g/}100 \text{ m}^3$ herabgesetzt werden konnte. Da bei der Spaltung von Koksgas im Generator nicht damit zu rechnen ist, die Kondensate des Koksgases völlig beseitigen zu können, wird bei diesem Werk die Vorreinigung mit Aktivkohle eingebaut.

Steinbrecher und Feißt machen nähere Angaben über die in den verschiedenen Kondensaten festgestellten schädigenden Bestandteile, worüber auf früheren Erfahrungsaustauschsitzungen schon eingehend berichtet wurde.

Grimme und Ritter weisen darauf hin, daß die durch die im Gas enthaltenen Kondensate aufgetretenen Schädigungen der Feinreinigungsmasse durch erhöhten Sauerstoffgehalt im Gas zum Teil kompensiert werden können. Es besteht die Vorstellung, daß durch die Kondensate eine Abscheidung auf der Feinreinigungsmasse entsteht, die durch Sauerstoff wieder zu entfernen ist.

Hochschwender gibt die Kosten einer Vorreinigung des Synthesegases mittels Aktivkohle vor der Feinreinigung für Schwarzheide mit 0,04 Pfg. pro m³ Sy-Gas an. Trotz der starken Erhöhung der Lebensdauer der so mit vorgereinigtem Gas betriebenen Kontakte konnte man sich aufgrund der Wirtschaftlichkeitsberechnung hier noch nicht dazu entschliessen, für die gesamte Anlage diese Vorreinigung durchzuführen, zumal die Frage der Gasreinheit noch zu sehr in der Entwicklung ist.

Tönnis berichtet über die Schwierigkeiten in Lützken-dorf, die hier bei der Durchführung der Gasreinigung auftra-ten. Aufgrund des dort durchgeführten Vergasungsverfahrens befinden sich im Synthesegas 5 - 10 g Kondensat pro m³, das einen Schwefelgehalt von 2 % aufweist und zu 80 - 90 % aus Benzol besteht. Die Verteilung der Schwefelgehalte in den einzelnen Fraktionen ist wie folgt:

Fraktion bis 78°	= 3,0 % Schwefel
" 78 - 82°	= 0,6 % "
" 82 - 150°	= 6,0 % "
" 150 - 200°	= 4,0 % "

Bei Versuchen hat sich gezeigt, daß der in den leichteren Fraktionen enthaltene Schwefel über Feinreinigungsmasse restlos zu entfernen ist, während die Schwefelgehalte in den höheren Fraktionen nur zu 15 - 20 % beseitigt werden konnten. Man versucht nun, nach der Feinreinigung durch andere Katalysatoren wie Zinkoxyd, Chrom, Mangan-Katalysatoren und Kupfer, den im Gas verbleibenden Restschwefel zu entfernen.

Ein brauchbares Verfahren stellt nur ^{die} Anwendung von Kupferkontakt bei 450° dar, der sich bis zu 28 % mit Schwefel anreichern lässt und dann durch Oxydation mit nachfolgender Reduktion wieder regeneriert werden kann. Da aber weitere Versuche mit Waschölen eine Erniedrigung des Kondensatgehaltes von 5 g auf unter $0,1 \text{ g/m}^3$ brachten und dabei gleichzeitig der organische Schwefel um 25 - 40 % ebenfalls erniedrigt wurde, verfolgte man diese Art der Reinigung weiter. Es gelang, ein so gewaschenes Gas in der Feinreinigung auf die erwünschte Endreinheit von 0,05 - 0,2 g Schwefel pro 100 m^3 zu bringen. Da eine Aktivkohle-Vorreinigung auch keine besseren Ergebnisse erbracht und die Aktivkohle hier im Gegensatz zu den Ergebnissen von Schwarzheide und Rheinpreussen nur eine geringe Lebensdauer aufwies, setzte man die Ölwäsche in den technischen Betrieb ein. Diese läuft seit einigen Tagen mit den erwarteten guten Ergebnissen.

Martin dankt nochmals vor allem den Referenten für ihre Mühe und schlägt vor, in einigen Monaten eine nächste Arbeitstagung abzuhalten, zu welcher von der Ruhrchemie A.G. wieder ein Programm vorgeschlagen werden wird.

gez. Feißt