

2. Referat: Dr. Sauter, Brabag Schwarzheide.

Über die Anwendung von Kreislauf bei
der Normaldruck-Synthese.

Einleitung:

Betriebsversuche mit Restgasrückführung sind in Schwarzheide 1937 begonnen worden und bis heute unter verschiedenen Gesichtspunkten fortgeführt worden. Im Laboratorium haben wir erst später solche Versuche aufgenommen.

Die Veranlassung war besonders durch folgende Überlegungen gegeben:

1. Wollte man sehen, ob eine erhöhte tato-Leistung der Öfen und eine günstige Verschiebung der Zusammensetzung der Primärprodukte durch Kreislauf zu erreichen ist. Durch die Restgasrückführung können nämlich folgende Hauptwirkungen auf den Reaktionsablauf im Ofen erzielt werden:
 - a) eine Verringerung der Verweilzeit der Reaktionsprodukte im Ofen durch beschleunigte Abscheidung,
 - b) eine gleichmässiger Reaktion des Kontaktes im Ofen und damit gleichmässiger Wärmeentwicklung im Ofen. Als Folge hierzu erhoffte man
2. eine Senkung der relativen Gasbildung, also der Bildung von Methan und Kohlendioxyd.
3. bestand begründete Aussicht, daß die erhöhte Gasumwälzung im Ofen rein mechanisch und infolge Partialdrucksenkung eine Verminderung der Paraffinstapelung im Kontakt herbeiführen würde. Der Kontakt sollte also unter diesen Bedingungen gleichmässiger arbeiten und weniger oft Hydrierung oder Extraktion benötigen.

I. Ergebnisse aus dem Betrieb:

Der Restgaskreislauf kann entsprechend dem Ausmaß der in den Kreislauf eingeschalteten Kondensationseinrichtungen in folgende 3 Hauptfälle eingeteilt werden:

1. Im Kreislauf wird möglichst alles Reaktionswasser, Öl, Benzin und Gasol abgeschieden. Das heißt, außer der Wasserkühlung muß noch eine A-Kohle- oder eine Tiefkühl-Anlage vorhanden sein.
2. Man verzichtet auf die A-Kohle- oder Tiefkühl-Anlage im Kreislauf und arbeitet nur mit Wasserkühlung, die einen großen Teil des Reaktionswassers und einen geringeren Teil der schweren Kohlenwasserstoffe abscheidet.
3. Im 3. Falle ist hinter dem Ofen nur ein Heißgasumwälzgebläse. Die Kreislauffahrweise dient hier dem Zweck der gleichmäßigeren Verteilung der Reaktion über den Ofen und der Verdünnung des Synthesegases beim Eintritt in den Ofen.

In Schwarzheide wurde bisher am ausführlichsten Fall 1 untersucht. Die Versuche wurden an einzelnen Betriebsöfen vorgenommen und von August - November 1939 wurde sogar der gesamte Betrieb Schwarzheide I im Kreislauf gefahren. Bei den Versuchen mit Einzelöfen wurde meistens ein zweiter Ofen zum Vergleich in Normalsynthese gefahren.

Betrachtet man ein System mit Restgasrückführung und vergleicht es mit der normalen einstufigen Fahrweise, so ist es zweckmäßig, sich folgendes vor Augen zu halten:

Was der Restgaskreislauf für Wirkungen hat, sei zunächst außer Acht gelassen, wichtig ist, daß in das System, wie in einen gewöhnlichen Ofen Sy-Gas hineingeschickt wird und hinter der Abscheidung ein Restgas abgeht. Der Kreislaufofen verhält sich also in dieser Hinsicht nicht anders als ein normaler Ofen. Erhält er hohe Beaufschlagung, so arbeitet er weniger hoch auf, als wenn er niedrig beaufschlagt wird. Welchen Einfluß hierbei das Rücklauf-verhältnis auf den Umsatz bzw. die Gasmengenkontraktion hat, sei anhand der Tabelle 1 aufgezeigt.

Tabelle 1.

Änderung der Systemkontraktion bei konstanter Belastung
(1 000 Nm³/h) und verschiedenem Rücklauf (Ofen 58).

| Datum | Zeit | Rücklauf i.% d.Sy-Gas-Men- ge | Ofen-Kontr. % i.Kreis- lauf | System- Kontr. % |
|------------------|-------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 24.10.37 | 12-24 | 321 | 13,5 | 43,4 |
| 25.10.37 | o-24 | 234 | 19 | 44,5 |
| 28.-29. 10.39 | 12-12 | 145 | 31,2 | 45,3 |

bei 500 m³/h Belastung.

| | | | | |
|------------------|-------|-----|------|------|
| 29.-30. 10.37 | 12-12 | 350 | 17,5 | 61,4 |
|------------------|-------|-----|------|------|

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß der Ofen sich nahezu so verhielt, daß er bei gegebener Belastung annähernd dieselbe Leistung gab und es ihm einerlei war, ob die Umwälzung zwischen 100 und 300 % sich änderte. Dies gilt jedoch nur kurzzeitig, denn bei langen Läufen müssen sich selbstverständlich infolge der Auswirkungen Unterschiede zeigen. Auf eine Belastungsänderung reagierte der Ofen wie ein normaler sofort und sehr stark.

In verschiedenen Dauerversuchen sollten nun die Unterschiede zwischen normaler Synthese und der mit Restgaskreislauf mit Aktivkohleanlage im Kreislauf festgestellt werden. Hier sei das Versuchs-Ergebnis mit den Öfen 59 und 60 von Januar - Mai 1939 angeführt.

Tabelle 2.

| | Ofen 59 | Ofen 60 |
|--|------------------|-------------------|
| Laufzeit in Stunden | 2 684 | 2 679 |
| Ø Temperatur °C | 185,3 | 186,1 |
| Ø Sy-Gas Belastung Nm ³ /t Co/h | 1 116 (990 Ofen) | 1 178 (1087 Ofen) |
| Rücklauf in % der Sy-Gas Menge | 0 | 40,8 |
| Regenerationen | 4 H. | 2 H.1 Ex |
| Ø CO-Gesamt-Umsatz % | 60,5 | 78,4 |
| Ø CH ₄ -Bildung i.% d.umges.CO | 17,1 | 16,8 |
| Ø CO ₂ -Bildung i.% d.umges.CO | 6,7 | 8,4 |
| R.Z. Ausbeuten tato/t Kobaltgeh. | | |
| Fl.P.P. ohne Gasol | 2,02 | 2,38 |

Der Versuch hat also ergeben, daß in der relativen Gasbildung durch den Kreislauf keine nennenswerte Verringerung beobachtet werden konnte, daß aber bei gleicher Belastung eine höhere Gas-aufarbeitung und als Folge davon eine höhere Raumzeitausbeute erzielt wurde. Bei dem Versuch wurden über 10 % mehr Flüssigprodukte gewonnen.

In neueren Betriebsversuchen, die aber noch nicht abgeschlossen sind, wird der Vergleich genauer und schärfer durchgeführt.

Während im Vergleichsversuch zwischen den Öfen 59 und 60 für den Fall der Kreislaufsynthese kein wesentlicher Unterschied in der Kohlendioxyd- und Methanbildung zu beobachten war, ergab der Großversuch mit dem Betrieb Schwarzheide I ein etwas anderes Resultat.

Bei den Kreislaufversuchen mit dem Betrieb Schwarzheide I konnte bei der Normalbelastung von etwa 900 Nm³/t Co/h nur ein Rücklauf von 27 % der Frischgasmenge bewerkstelligt werden. Unter diesen Bedingungen ergab der Vergleich der Bilanzen zweier Dekadenabschnitte folgendes Hauptergebnis:

- Senkung der Methanbildung von 12 auf 10 % des umgesetzten CO, während die CO₂-Bildung unverändert blieb.
- Steigerung des CO-Umsatzes von 78 auf 84 % und zusammenhängend der tato-Leistung von 2,19 auf 2,36 für flüssige Primärprodukte.

- 5 -

In zwei späteren Dekadenabschnitten wurde die Systembelastung 700 bzw. 760 Nm³ herabgesetzt, wodurch es möglich war, den Rücklauf auf 41 bzw. 42 % zu erhöhen. In diesen Abschnitten stieg die Ausbeute und der CO-Umsatz natürlich an und die tato-Leistung sank etwas ab. Wesentlich war, daß nun eine merkliche Verminderung der CO₂-Bildung auftrat, die von 7,5 auf 4,5 - 5,5 % abfiel.

Vergleiche mit dem 2-Stufenbetrieb ergaben die gleiche spezifische Ausbeute (ca. 124 - 126 g fl. Primärprodukte je m³ Idealgas ohne Gasol) jedoch ein wertvolleres Restgas für die 2. Stufe, wegen der geringeren Gasbildung.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Produkte konnte aus den Betriebsversuchen noch kein abschließendes Urteil gewonnen werden, denn die beobachteten Verschiebungen im Siedecharakter der Flüssigprodukte waren gering.

Die bisher durchgeführten Laborkreislaufversuche gestatten, noch einige interessante Ergänzungen zu geben.

Es sollen einige Beobachtungen aus einem Dauerversuch mit feinstgereinigtem Betriebsgas mit 100 % Restgasrückführung mitgeteilt werden. Dieser Versuch läuft z. Zt. rund 3 000 Betriebsstunden mit 2 Zwischenextraktionen nach 1 548 und 2 500 Stunden mit \emptyset -Belastung 900 Nm³.

Im 1. Laufabschnitt im Temp. Bereich 185 - 191° wurde folgende Leistung erzielt:

- 6 -

Tabelle 3.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Laufzeit Betr.St. | 1 543 |
| Ofen Temp °C | 185 - 191 |
| Ø Sy-Gas Menge | 947 Nm ³ /t Co/Std. |
| Restgasrücklauf i.% d.Sy-Gas-Menge | 95 % |
| Ø Co-Umsatz | 83% |
| Ø CH ₄ -Bildung i.% d.umges.CO | 13 % |
| Ø CO ₂ -Bildung i.% d.umges.CO | 1 % |
| Experimentelle Ausbeute an fl. P.P. i.% des umges. CO | 70 = 120 g/m ³ Jd.-Gas |
| Benzin- und Gasolverluste i.% des umges. CO | 16 % |
| exp.tato/t Kobalt | 2,2 |

Besonders aufschlußreich ist der Vergleich der Produktverteilung nach Anfall in diesem Kreislaufversuch mit einem gleich langen Abschnitt normaler Synthese.

Tabelle 4.

Produktverteilung in Gew.-% bei Kreislauf- und Normal-synthese bei gleicher Temperaturfahrt 185 - 191°.

| Kreislauf | Reakt. | Kondensat 1 | Kondensat 2 | aus Ofen extrahiert |
|--------------------------------------|-----------|-------------|-------------|------------------------|
| 1 543 Std. 1 Extr. | Wasser | 86 | 14 | - |
| | Kohlen-W | 23,5 | 75 | 1,5 |
| normale Sy. 1 506 Std. 3 Extr. | Reakt.W. | 95 | 5 | - |
| | Kohlen-W. | 53,5 | 41 | 5,5 |

Aus der Tabelle 3 geht hervor

1. daß der Anfall an Kontaktparaffin im Falle des Kreislaufes beinahe $\frac{1}{4}$ der Menge ist wie normal. Der Restgas-Kreislauf macht den Kontakt wesentlich paraffin-ärmer
2. Der Kohlenwasserstoffanfall nach Wasserkühlung ist im Kreislauffall mit 100 % Rücklauf etwa auf die Hälfte zurückgegangen, während der Ölbenzinaanfall in der Kondensation 2 (Tiefkühlung) fast verdoppelt wurde.

3. Der Anfall an Reaktionswasser ist in der Kondensation 1 von 95 Gew.-% auf 86 % im Kreislauf gefallen und von 5 % auf 14 % in der Kondensation 2 angestiegen.

Insgesamt ergibt sich, daß die Kondensation 2 also praktisch die doppelte Leistung haben muß. Diese Verhältnisse verschieben sich noch weiter, wenn das Rücklaufverhältnis noch größer wird.

Von den flüssigen Primärprodukten sind in beiden Fällen Feindestillationen ausgeführt worden, die folgendes Ergebnis lieferten:

Im Kreislauf war ein erhöhter Gehalt an C_6-C_{10} -Kohlewasserstoffen vorhanden, die auch olefinreicher waren. Ebenso war ein erhöhter Gesamtgasolgehalt vorhanden, der aber nicht genau angegeben werden kann. Bei den C_5-C_7 -KW. lagen im Kreislauffall die Olefingehalte um etwa 10 Einheiten höher, d.h. bei Gehalten von 50, 48 und 41 %.

Die Folgerungen aus Tabelle 4 lassen interessante Schlüsse auf die Verhältnisse bei der Mitteldruck-Synthese zu. Dort ist ja die Paraffinstapelung im Kontakt wesentlich höher, also auch die Syntheseumsatzhemmung durch die Kontaktbedeckung. Die Umsatzsteigerung durch Kreislauf infolge verstärkter Paraffinaustragung muß also hier noch beträchtlicher sein als bei der drucklosen Synthese.

Die Hauptwirkungen der Restgas-Kreislaufsynthese bei Normaldruck sind also

1. eine Umsatzsteigerung der Systeme um etwa 5 - 10 % ohne wesentliche Änderung der Gasbildung und
2. Einsparungen von einigen Hydrierungen oder Extraktionen und der dazu nötigen Zeit und zusammenhängend damit konstantere Ofenleistung infolge geringerer Paraffinversetzung.

Bei Einführung der Kreislauffahrweise in den mehrstufigen Betrieb empfiehlt es sich, jede Stufe für sich im Kreislauf zu fahren.

Den erhöhten Leistungen steht ein erhöhter Energieaufwand gegenüber.

gez: E. S a u t e r

Martin weist darauf hin, daß in Schwarzheide zum ersten Mal im Grossbetrieb die Durchführung eines Kreislaufes versucht wurde. Er fragt an, wie das Sy-Gas und Restgas aussah, ob die Reaktionstemperaturen anders als beim Normalbetrieb waren.

Weingärtner bemerkt hierzu: Die Mischung aus Frischgas und Restgas hatte 82,5 % CO + H₂. Das CO/H₂-Verhältnis betrug hier rd. 1 : 1,95; bei 60 % Kontraktion lag der CO-Gehalt im Restgas zwischen 15 und 18 %. Die Ofentemperaturen sind um 3 - 5 ° niedriger als beim Normalbetrieb. Wird aber bei den gleichen Temperaturen wie beim Normalbetrieb im Kreislauf weitergefahren, so erhöht sich der Gasol- und der gasförmige Reaktionsanteil, während die Verflüssigung bis einschliesslich der C₅-Kohlenwasserstoffe geringer wird.

Martin weist auf die zu erwartenden günstigen Ergebnisse bei der Inbetriebnahme der neugefüllten Öfen im Kreislauf hin. Er bittet eine weitere Diskussion über diesen Vortrag bis nach dem nächsten Referat zurückzustellen.

3.Referat Dr. Ohme, Hoeschbenzin A.G.