

3451-30/5.01, 7 20

Wechselndes H₂: CO-Verhältnis im Sygas der MD-Synthese
bei geradem Durchgang.

Aufgabe dieses Versuches war, festzustellen, ob durch einen, in bestimmten Zeitabständen sich regelmäßig wiederholenden Wechsel des H₂: CO-Verhältnisses im Sygas bei der Mitteldruck-synthese andere Reaktionsverhältnisse aufkommen, als bei normalem Betrieb.

Als Versuchsofen diente Ofen 2 (34 mm-Röhrenofen mit sternförmig eingesetzten Wärmeleitblechen), dessen Normalbelastung bei einem Ofenvolumen von 206 Ltr. 20,6 Nm³/h betrug.

Der eingefüllte Kontakt war ein auf Röstgur gefällter 2 - 3 mm Normal-Kobalt-Mischkontakt der Katorfabrik.

Als Sygas diente für den Normalbetrieb das ND-Sygas der RB, für den Wechselbetrieb wurde diesem, zur Erreichung des H₂: CO-Verhältnisses von 1,75 und 2,25 einmal Wassergas und dann H₂N₂ zugesetzt.

Durchführung des Versuches:

Der gesamte Versuch umfaßt 2 Ofenfüllungen von gleicher Kontakt-zusammensetzung, die beide unter den normalen Bedingungen, wie 7 atü Gasdruck, gerader Durchgang und Normalbelastung, jedoch mit Sygas verschiedener Zusammensetzung gefahren wurden. Das Anfahren geschah in beiden Fällen unter Verwendung von Rest-gas RB.

Der Versuch A (10. Füllg.) wurde mit Sygas betrieben, hier be-trug das H₂: CO-Verhältnis über die ganze Versuchsdauer von 48 Tagen 2,00. Er stellt daher den Vergleichsversuch unter normalem Sygaseinsatz dar, muß aber, aufgrund der Temperatur-erhöhung von 180 auf 185°C, die nach rd. 800 Betr.-Stunden vorgenommen wurde, und zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit dem „Wechselbetrieb“ in die Abschnitte A₁ und A₂ unterteilt werden.

In Versuch B (11. Füllg.) wurde zunächst dem Sygas im jeweiligen Abstand von 6 Stunden einmal Wassergas, dann H_2 , N_2 u.s.w. zugegeben, sodaß ein steter, periodenweiser Wechsel im H_2 : CO-Verhältnis des Sygases von 1,75 auf 2,25 aufkam. Nachdem nun unter diesen Verhältnissen bei einer Temperatur von $180^\circ C$ etwa die gleiche CO + H_2 -Menge umgesetzt war, wie bei dem Versuchsabschnitt A_1 (Sygas bei $180^\circ C$), wurde auch hier eine Temperaturerhöhung auf $185^\circ C$ vorgenommen und der Ofen von jetzt ab ebenfalls mit Sygas bei einem konstanten H_2 : CO-Verhältnis von 2,00 gefahren. Somit ist der Versuch B, gleichfalls wie der Versuch A, in die entsprechenden Versuchsabschnitte B_1 und B_2 zu unterteilen.

Versuchsergebnis:

Die beilieg. Tabelle DVA Nr. 89 zeigt, daß zwischen den Versuchen A und B in allen Abschnitten keine Unterschiede im Verflüss.-Grad, wohl aber im Umsatz aufkamen. So lag der Umsetzungsgrad bei dem Versuch B, trotz jeweils gleicher Betriebstemperatur, gegenüber dem in den Versuchsabschnitten von A erreichten Umsetzungsgrad, in jedem Falle um einige Punkte höher, was aus der graphischen Darstellung (DVA Nr. 90) des Vergleiches zwischen A_1 und B_1 und (DVA Nr. 94) des CO + H_2 -Umsatzes in dem Ges.-Betrieb beider Versuche A und B deutlich hervorgeht. Die folgende Gegenüberstellung der wichtigsten Daten der Versuche A und B läßt das gleiche Bild erkennen:

	A	B
Betr.-Stunden	- 1156	- 1255
Temperatur $^\circ C$	180-185	180-185
Gasdruck atü	7	7
Belastung Nm^3 Sygas / $Nvol.$, h	0,99	0,96
CO + H_2 -Umsatz Vol. % [†]	79,1	82,8
CO + H_2 -Verfl.-Grad analyt.	56,3	55,8
" " " prakt.	48,4	47,6
<u>Ausbeute:</u>		
g fl. Prod. / Nm^3 CO + H_2	110,8	118,0
g Gasol / Nm^3 CO + H_2	10,0	6,4
g Ges.-Pr. / Nm^3 CO + H_2	120,8	124,4

[†]Aus dem Durchschn. der Gasanalysen errechnet.

Die Versuchsabschnitte A_2 und B_2 wurden so gefahren, daß sie in jeder Richtung identisch waren. Sie erst lassen daher den tatsächlichen Einfluß des wechselnden Synthesegases auf den Kontakt B eindeutig erkennen. Aber auch hier zeigt der Vergleich die Richtigkeit der oben beschriebenen Feststellungen. (Siehe in beilieg. Darstellung DVA Nr. 94 den $CO + H_2$ -Umsatz nach der Temperaturerhöhung auf $185^\circ C$). Besonders erwähnenswert erscheint im Hinblick auf den in beiden Abschnitten erzielten, fast gleichen Verflüssigungsgrad die Tatsache, daß die Gegenüberstellung der $CO + H_2$ -Umsätze, ausgedrückt in Nm^3 , und der Produktion in kg flüss. Prod. für beide Abschnitte eine sehr genaue Übereinstimmung ergibt:

	A_2	B_2
Betr.-Stunden	804 - 1156	886 - 1255
Temperatur $^\circ C$	185	185
Gasdruck atü	7	7
Belastung Nm^3 Sygas/Nvol., h	0,94	0,94
Umsatz: % d. einges. $CO + H_2$ +	82,2	86,8
Nm^3 $CO + H_2$	4711	4717
Produktion: Ges.-kg fl. Prod.	680,6	674,4
$CO + H_2$ -Verfl.-Grad analyt.	56,6	55,4
" " " " " prakt.	45,7	46,7
Ausbeute g fl. Prod./ Nm^3 ($CO + H_2$)	118,6	127,9

+ Aus dem Durchschn. der Gasanalysen errechnet.

Man erkennt also deutlich, daß der vorausgegangene ständige Wechsel des $H_2 : CO$ -Verhältnisses bei B_2 keine schädigende Wirkung auf die Kontaktaktivität ausübte. Das unter den gleichen Synthesebedingungen im Abschnitt B_2 erzielte Ergebnis liegt etwas günstiger als im Abschnitt A_2 .

Die in der Wechselperiode B_1 unter Einsatz der beiden Sygase mit $H_2 : CO = 1,75$ bzw. $2,25$ erzielten Umsetzungen zeigen die graphische Darstellung (DVA Nr. 90) und die Tabelle (DVA Nr. 89). Hier tritt die schon früher erkannte Tatsache wieder deutlich in Erscheinung, daß durch Erhöhung des H_2 -Gehaltes eine Steigerung

Steigerung des Umsatzes unter gleichzeitiger Abnahme des Verflüssigungsgrades erreicht wird, bezw. die Verwendung des H_2 -ärmeren Gases die entsprechend umgekehrten Erscheinungen bringt.

Produkte:

Hinsichtlich der S i e d e l a g e der Produkte konnte festgestellt werden, daß in beiden Versuchen kein nennenswerter Unterschied aufkam. (Vergl. beilieg. Tabelle DVA Nr. 89).

Im O l e f i n g e h a l t war jedoch bei Versuch B ein schwacher Rückgang um 3 - 4 Punkte im Benzin, sowie im Mittelöl zu verzeichnen. Als Ursache hierfür kann wohl eine Hydrierung der unter Einsatz des H_2 -ärmeren Gases gebildeten und am Kontakt verbliebenen Produkte durch das H_2 -reichere Gas angenommen werden. Ebenso bedingte das $H_2 : CO = 2,25$ in den jeweiligen Perioden eine Bildung von sehr stark abgesättigtem Produkt.

Ofenentleerung und Aufsättigung des Kontaktes:

An beiden Ofenfüllungen wurde nach der Beendigung des Versuches keine Hydrierung vorgenommen. Die Kontakte ließen sich nach einer mehrtägigen Trocknung mit N_2 unter Beibehaltung der zuletzt gefahrenen Betriebstemperatur ohne jede Schwierigkeit entleeren und zeigten auch hier kein unterschiedliches Verhalten. Ebenso kann die durch Ein- und Auswaage ermittelte Kontaktauf-sättigung, die für A 109, für B 125 % bezog. auf den eingefüllten Frischkontakt betrug, als hinreichend übereinstimmend gewertet werden. Es ist daher nicht anzunehmen, daß durch den wechselnden Betrieb unter B andere Aufsättigungsverhältnisse am Kontakt eintraten als bei normalem Betrieb mit Sygas.

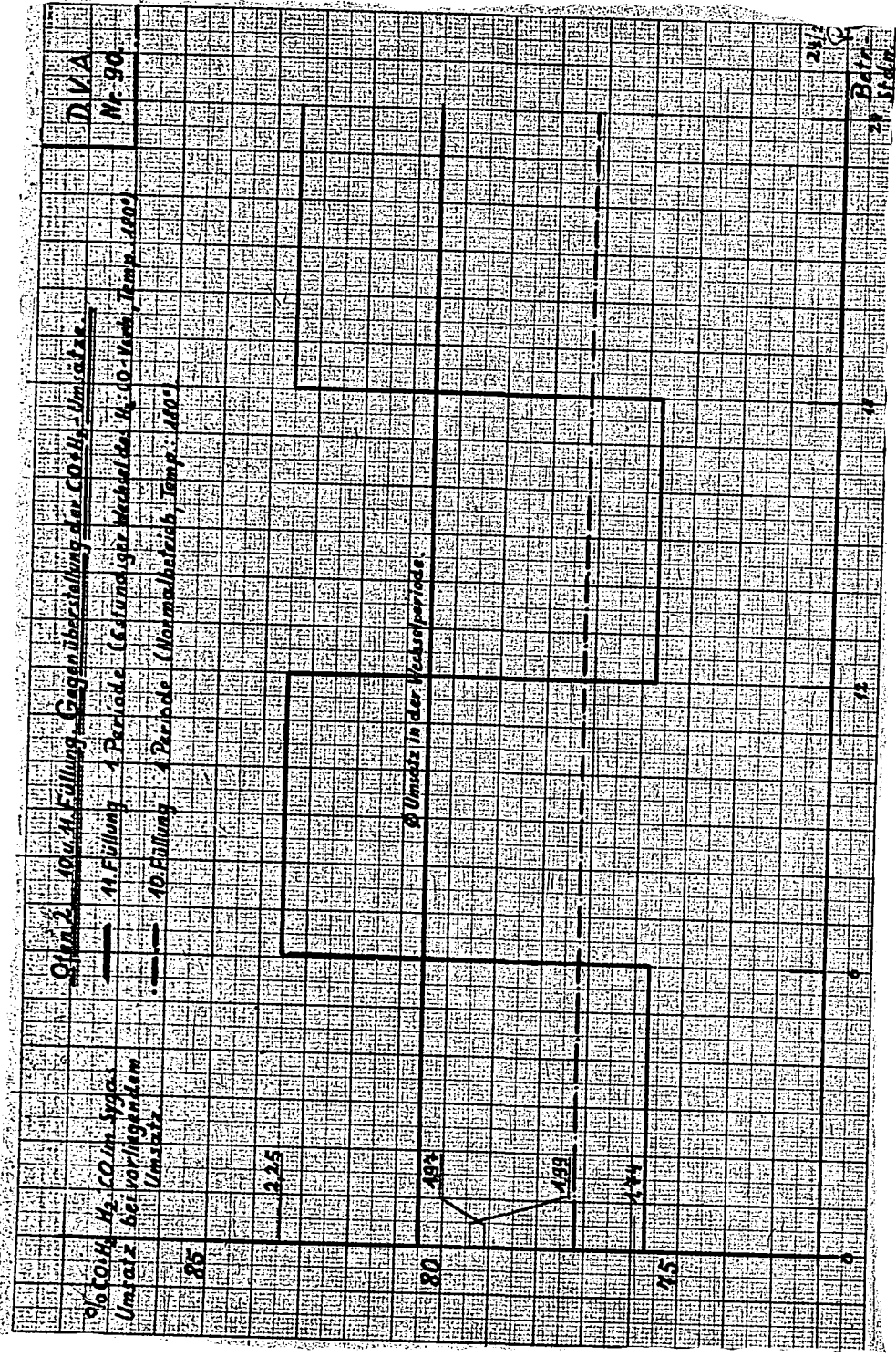
Zusammenfassung:

Im vorliegenden Versuch konnte erkannt werden, daß ein in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen von 6 Stunden sich regelmäßig wiederholender Wechsel des $H_2 : CO$ -Verhältnisses im Sygas von 1,75 auf 2,25, hinsichtlich der Vergasung und somit des Verflüssigungsgrades, keine nachteiligen Auswirkungen gegenüber der Anwendung von normalem Synthesegas brachte. Der Umsatz erfuhr durch diesen Wechsel eine schwache Steigerung.

Steigerung gegenüber Normalbetrieb wodurch, da der Verflüssigungsgrad in beiden Fällen der gleiche war, in entsprechendem Maße die Ausbente anstieg.

Der in den kurzen, 6-stündigen Zeiträumen vorgenommene Wechsel des H_2 : CO-Verhältnisses scheint die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, der sich bei vollkommen gleichmäßiger Betriebsweise nach einiger Zeit durch eine ganz bestimmte Reaktionsrichtung bemerkbar macht, nicht in vollem Maße aufkommen zu lassen, wodurch die Aktivität des Kontaktes über eine längere Betriebszeit erhalten bleibt. Die Frage, wie sich ein über einem längeren Zeitraum (z.B. eine Woche) vorgenommener Wechsel auf Umsatz und Verflüssigung auswirkt, ist damit noch nicht geklärt. Ebenso gelten die vorliegenden Ergebnisse nur für den Wechsel von 1,75 auf 2,25, also für ein Gebiet, das in der Nähe des Verbrauchs-Verhältnisses liegt.





Ofen 2 10. u. 11. Füllung

CO + H₂ - Umsatz und Temperaturverlauf

— 10. Füllung (Normalversuch)

--- 11. Füllung (6-stündiger Wechsel des H₂ CO - Verh.)

Temperatur
°C

185

180

% CO + H₂ - Umsatz

90

85

80

75

12/5/04
11
Betr. Tage

40

50

40

30

20

10

D.V.A.

Nr. 94

Wechseldes H₂ CO-Verhältnis im Sygas

D. FA Nr. 89

Vorbereitung	CO u. H ₂ im G		Normal-Kapazität		Werkstoffverbrauch		Wechseldes H ₂ CO-Verhältnis		Wechseldes H ₂ CO-Verhältnis		Wechseldes H ₂ CO-Verhältnis		Wechseldes H ₂ CO-Verhältnis		Verhältnis H ₂ CO bei 100% H ₂
	A	A ₂	A	A ₂	A	A ₂	A	A ₂	A	A ₂	A	A ₂	A	A ₂	
Normalbetrieb	1456	804-1156	1255	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	886-1255
Beheizt	1156	804-1156	1255	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	181-236	886-1255
Gasdruck	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185
Temperatur	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185
Druckverlust	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185	180-185
Gasanalyse															
CO ₂	746	216	538	131	233	171	348	171	348	171	348	171	348	171	348
H ₂	241	59	241	59	241	59	241	59	241	59	241	59	241	59	241
CO	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241
H ₂	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241
CH ₄	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241	241
N ₂	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
C-S	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ /CO	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07
Konzentration d. Mischgas	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504	504
Verhältnis	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
Umsatz	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253
CO ₂	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510	510
CO ₂ H ₂	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261
Verhältnis	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
CO ₂	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223	223
CO ₂ H ₂	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543	543
CO ₂ H ₂	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448	448
CO ₂ H ₂	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212	212
CO ₂ H ₂	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108	1108
CO ₂ H ₂	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208	1208
CO ₂ H ₂	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
CO ₂ H ₂	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
CO ₂ H ₂	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
CO ₂ H ₂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Die mit gleicher Farbe eingeschalteten Zahlen sind jeweils zu vergleichen

AS 107 x 520 mm