

4. Referat: Dr. Dahm, Ruhrbenzin A.G.

Entwicklung der Druck-Synthese zur Olefin-Synthese.

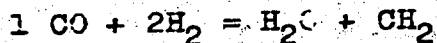
Als man im Jahre 1936 bei der Ruhrbenzin eine Grossanlage zur Erzeugung von Treibstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Betrieb nahm, war man sich darüber im klaren, dass hiermit erst ein Beitrag zur Sicherstellung unserer Mineralölversorgung geliefert wurde. Darüber hinaus wusste man aber, dass es galt der Chemie der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, ausgehend vom Wassergas, eine neue Rohstoffbasis zu schaffen, eine Basis, wie sie der Chemie der Aromaten vielleicht in Steinkohlenteer zur Verfügung steht. Als solche sind z.B. die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe anzusehen. Daher war es stets unser Bestreben, möglichst viel dieser ungesättigten Primär zu erzeugen.

Es ist allgemein bekannt, dass man durch Erhöhung der Kohlenoxyd-Konzentration den Olefingehalt steigern kann. Im Niederdruck-Betrieb zeigte es sich jedoch, dass bei Überschreitung von bestimmten Kohlenoxyd-Konzentrationen, bei normalen Umsätzen, Kontakt-schwierigkeiten auftreten. Durch Verdünnung des Gases am Kontakt, z.B. durch Kreislaufführung, kann man dieser Schwierigkeiten Herr werden; die dabei auftretenden grossen Gasvolumina bedingen dann aber unverhältnismässig grosse und teure Apparaturen. Die hierbei in erheblicher Konzentration anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe haben eine verhältnismässig niedrige Siedelage. Zur chemischen Nachverarbeitung interessieren jedoch höher siedende Ungesättigte in ungleich stärkerem Masse. Als man daher feststellte, dass es möglich war durch verhältnismässig geringe Erhöhung des Gasdruckes die Siedelage der in der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe erheblich zu beeinflussen, scheute man sich nicht die höheren Anlage- und Betriebskosten der Mitteldruck-Synthese in Kauf zu nehmen, denn die höhersiedenden Produkte dieser Anlagen boten doch einen ungleich höheren Anreiz als die Produkte der Normaldruck-Synthese, sei es um diese Produkte, wie z.B. Paraffin als solche zu verwerten, oder sie als Ausgangsstoffe zu anderen Veredelungserzeugnissen zu verwenden.

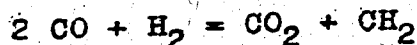
Ausserdem ergab die Mitteldruck-Synthese höhere Ausbeuten an flüssigen Produkten. Aus diesem Grunde entschlossen sich ausser Ruhrbensen auch Hoesch und Schaffgotsch eine Mitteldruck-Synthese zu erstellen. Primär liefert zwar die Mitteldruck-Synthese noch mehr gesättigte Produkte als die Normaldruck-Synthese, diese geben jedoch ein überlegenes Ausgangsmaterial für die zunächst angewandte thermische Crackung zu Olefinen. Denn darüber war man sich im Klaren, dass besonders Olefine ein geeignetes Ausgangsmaterial zur chemischen Weiterverarbeitung abgeben. Es kann daher auch die Mitteldruck-Synthese in ihrer heutigen Form als Entwicklungsstufe zur Olefin-Synthese angesehen werden.

Beim Betrieb der Mitteldruck-Synthese zeigte es sich nun, dass die beiden Gaskomponenten Kohlenoxyd und Wasserstoff in einer anderen Weise aufgearbeitet wurden, als dieses von der Normaldruck-Synthese her bekannt war. Man übernahm auch hier zunächst das Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnis der Normaldruck-Synthese, d.h. man setzte ein Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2 ein. Da beide Anlagen chemisch gleichartige Produkte, d.h. aliphatische Kohlenwasserstoffe erzeugen, die sich lediglich durch verschiedene Kettenlängen und eine geringe Verschiebung des Olefingehaltes unterscheiden, könnte man annehmen, dass auch der Verbrauch an Kohlenoxyd und Wasserstoff der gleiche sein würde. Die langkettigen Produkte der Mitteldruck-Synthese verbrauchen zwar etwas weniger Wasserstoff zu ihrer Bildung, dieser Unterschied wird aber durch ein Mindergehalt an Olefinen annähernd ausgeglichen. Unter Zugrundelegung eines mittleren Siedepunktes und eines durchschnittlichen Olefingehaltes entfallen auf die Produkte beider Anlagen ca. 2,18 (2,2) Wasserstoff auf 1 C-Atom.

Falls die Normaldruck-Synthese ausschliesslich nach der allgemeinen Formel



reagieren würde, müsste eine Verarmung an Wasserstoff im Endgas eintreten, wenn man ein geringeres CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis als dem oben genannten Verbrauch entspricht einsetzen würde. In der Praxis zeigt es sich jedoch im allgemeinen, dass bei Einsatz von Synthesegas 1:2 auch bei hoher Aufarbeitung dieses Verhältnis im Endgas annähernd erhalten bleibt. Ein Teil der Reaktion verläuft also nach der Formel



oder es wird durch eine nebenherlaufende Konvertierungsreaktion aus dem vorhandenen Reaktionswasserdampf und Kohlenoxyd Wasserstoff gebildet, wobei ebenfalls Kohlensäure entsteht. Innerhalb dieser Betrachtung ist es gleichgültig, welcher von den beiden Möglichkeiten man den Vorzug geben will.

Das Aufarbeitungsverhältnis liegt nun bei der Mitteldruck-synthese grundsätzlich anders als bei der Normaldruck-Synthese. Die Reaktion verläuft fast ausschliesslich nach der Formel 1. Aus diesem Grunde ist auch eine Neubildung von Kohlensäure hier wesentlich geringer als bei der Normaldruck-Synthese. Das Unvermögen der Mitteldruck-Synthese den für die Produktenerzeugung notwendigen Wasserstoff teilweise selbst zu erzeugen, drückt sich in einer mit dem Umsatz an Kohlenoxyd zunehmenden Verarmung an Wasserstoff im Endgas aus. Will man nun zur Erhöhung der Ausbeute einen höheren Umsatz erzielen, so scheidet das daran, dass bei Einsatz eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses von 1 : 2 der zur völligen Aufarbeitung von Kohlenoxyd nötige Wasserstoff fehlt. So erreicht man bei 97% Wasserstoff-Umsatz nur eine Kohlenoxyd-Aufarbeitung von 80 - 85%, entsprechend einem Gesamt- Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Umsatz von ca. 90%. Geht man von Kohlenoxyd-reicheren Gasgemischen aus, so erhält man, was bekannt ist, mehr Olefine in den flüssigen Produkten, aber auch eine Verschiebung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses zu noch höheren Kohlenoxyd-gehalten im Endgas.

Um diesen Kohlenoxyd-Anteil aufzuarbeiten, ist mithin ein Zusatz von Wasserstoff erforderlich, der aber zur Vermeidung einer höheren Vergasung sowie eines Rückganges an Olefinen nicht mit dem Gas der 1. Stufe, sondern verteilt auf die folgenden Stufen, eingebracht werden muss. Theoretisch führt diese Überlegung letzten Ende zu einem Vielstufenverfahren unter Einsatz von Wassergas mit jeweiligem Zusatz von Wasserstoff in den folgenden Stufen, so dass der Verbrauch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ca. 1 : 2,2 ist. Gleichzeitig kommt man mit dieser Betriebsweise dem Ziel, viel Olefine herzustellen, näher, da ja mit Absenkung des Wasserstoffpartialdruckes der Kohlenoxydpartialdruck automatisch ansteigt.

Bei Ruhrbenzin wurde vor 11/2 Jahren den bisherigen Zweistufenbetrieb eine dritte Stufe nachgeschaltet und mit der schrittweisen Absenkung des Kohlenoxyd/Wasserstoff-Verhältnisses begonnen und deswegen eine entsprechende Mengen Konvertgas der 2. und 3. Stufe zugesetzt. Dass es zweckmässig ist, als Zusatz möglichst wasserstoffreiches Gas vorzusehen, liegt auf der Hand. In diesem Falle stand ein Konvertgas mit ca. 60% Wasserstoff zur Verfügung. Im Zuge der Absenkung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses in der 1. Stufe wird zur Zeit ein Synthesegas mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis von 1 : 1,55 eingesetzt, in der 2. Stufe ein Verhältnis von 1 : 1,65 und in der 3. Stufe ein solches von 1 : 1,75. Das eingesetzte, aus den Komponenten errechnete Synthesegas weist nunmehr ein Verhältnis von ca. 1:2,10 auf. Auf diese Weise wird bei geringer Vergasung eine fast völlige Aufarbeitung der aktiven, nämlich 94-95% Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff erreicht.

Bei derartig hohen Aufarbeitungen verbleiben im Endgas nur noch wenige Prozent umsatzfähigen Gases, der Rest besteht aus Inerten, die neben Methan und Stickstoff als Hauptbestandteil Kohlensäure enthalten. Man ist bestrebt möglichst wenig dieser Inerten in die Synthese einzubringen, da sie sich ja entsprechend der Konzentration anreichern und bei der bestehenden Ofenkonstruktion, die nur eine Endtemperatur von 200° zulässt, ist es schwierig, derartig verdünnte Gase aufzuarbeiten. Da bei Werken mit Konvertierungs-Anlagen die Kohlensäure den Hauptbestandteil der Inerten ausmacht, war es nahelegend, eine Druckwasserwäsche dem Konvertgaskompressor nachzuschalten. Diese Wäsche wurde daher auch bei Ruhrbenzin und Hoesch-Benzin erstellt. Neben Kohlensäure wird zwar auch ein geringfügiger Teil des Nutzgases ausgewaschen, jedoch überwiegt der Vorteil, der sich aus einer entsprechend höheren Aufarbeitung ergibt, den Verlust an Kohlenoxyd und Wasserstoff. Es besteht ausserdem noch die Möglichkeit, diesen Verlust zu verringern, indem man nach einer fraktionierten Entspannung des Nutzgases dem Kompressor wieder zuführt, wie dieses ja auch bei der Koksgaszerlegung üblich ist. Bei Ruhrbenzin wurde diese Möglichkeit durch den besonderen Ausbau des Entgasungsturmes Rechnung getragen.

Bei dem oben geschilderten Mehrstufenverfahren erreicht man

zwar schon eine beachtliche Anreicherung der Olefine, jedoch beim Übergang zum Wassergasbetrieb ist eine weitere Steigerung des Olefingehaltes möglich. Er steigt beispielsweise gegenüber der früheren Betriebsweise im Benzin von 15 auf 40%, im Oel von 8 auf 25%. In dem Bestreben, noch stärker olefinische Produkte zu erzeugen, musste man den Partialdruck des Kohlenoxyd noch über den im Wassergas liegenden steigern. Man macht sich die vorher geschilderte verschiedenartige Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Aufarbeitung der Mitteldruck-Synthese zu Nutzen und führt das sehr kohlenoxydreiche Endgas im Umlauf. Nach Zuzusammensetzung eines Teiles Wassergas als Frischgas ergibt sich je nach den Rückführungsbedingungen ein ausserordentlich kohlenoxydreiches Mischgas, mit dem man grundsätzlich jede gewünschte Olefinkonzentration erreichen kann. Es zeigte sich jedoch, dass das Olefinausbringen nicht linear mit der Kohlenoxyd-Konzentration ansteigt, und bei Überschreitung eines Rückführungs-Verhältnisses von 3 : 1 lohnt das zusätzliche Ausbringen von Olefinen im allgemeinen nicht mehr den Aufwand an Betriebskosten. Am Kontakt selbst stellt sich unter diesen Bedingungen ein Verhältnis von 1 : 0,6 ein. Es ist das ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Kreislaufführung von Synthesegas mit einem Verhältnis von annähernd 1 : 2,00, wobei am Kontakt ein Verhältnis von 1 : 1,5 nicht unterschritten werden kann.

Bei den technischen Versuchen zur Ausgestaltung der vorgenannten Olefin-Synthese wurde gefunden, dass sich in der Benzinfraktion bis 200 ° 70% Olefine, in der Oelfraktion von 200-320° 45% Olefine erreichen lassen.

Als Kontaktraum zu diesen Versuchen diente der auch im Grossbetrieb übliche Doppelrohröfen. Der Gasdruck beträgt wie bisher bei Ruhrbenzin 10 atü, die Temperaturen, bei denen sich ein ausreichender CO-Umsatz erzielen lässt, liegen zwar etwas höher als die bisher üblichen, jedoch ist eine Endtemperatur von 225° ausreichend um einen Kontakt über die gewohnte Laufzeit zu betreiben. Nach geringfügiger Umänderung der Armaturen können die bei Ruhrbenzin vorhandenen Drucköfen auch für die Olefin-Synthese benutzt werden. Als Katalysator dient der bisher übliche Kobalt-Kontakt. Die Lebensdauer des Kontaktes unter diesen Betriebsbedingungen ist eher höher zu veranschlagen als die bis-

her übliche, da durch die höhere Gasgeschwindigkeit eine bessere Gasverteilung und eine günstigere Wärmeabfuhr möglich ist.

Zur Gewinnung der Produkte wird das Umlaufgas einer Kondensation mit direkter Einspritzung zugeführt, die zwecks Entsäuerung der Produkte einen Laugezusatz erfährt. Das Benzin kann sowohl durch eine Druck-Aktiv-Kohle als auch durch eine Oelwäsche herausgenommen werden. Es ist jedoch auch möglich, die Benzine im Umlaufgas zu belassen, in diesem Fall tritt jedoch durch einen fortschreitenden Aufbau von niederen zu höheren Kohlenwasserstoffen neben einer Verschiebung der Siedelage nach oben ein Verlust an Olefinen ein.

Die im einstufigen Versuchsbetrieb erzielten Ausbeuten betragen bei einem Kohlenoxyd/Wasserstoff-Umsatz von 65% und einer Vergasung von ca. 10% 110 - 115 g.fl. Pr. und 10% Gasol.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse hat sich die Ruhrbenzin entschlossen, die Mitteldruck-Synthese zur Olefin-Synthese umzustellen. Nach Erweiterung der Wassergas-Anlage werden ca. 75 000 m<sup>3</sup> Wassergas/h der Mitteldruck-Anlage zugeführt. Das Endgas dieser Anlage wird nach Zusatz einer entsprechenden Menge Konvertgas zur weiteren Aufarbeitung der Normaldruck-Anlage zugeführt, die ihrerseits zweistufig betrieben werden kann, so dass die Gesamtaufarbeitung in 3 Stufen erfolgt. Allein 80% der anfallenden Produkte entfallen auf die Olefin-Synthese. Diese spezielle Betriebsführung wurde gewählt, um die vorhandenen Anlagen der Ruhrbenzin voll ausnutzen zu können.

Die bei der geschilderten Syntheseführung anfallenden Primär-Produkte können nunmehr in verschiedenartigster Weise weiterverarbeitet werden, sei es nun zu hochoktanigen Fliegerbenzinen, Schmierölen, Fettsäuren oder anderen Abkömmlingen der Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, immer sind die Olefine die Träger aller Reaktionen.

Martin schlägt vor, die Aussprache über dieses Referat mit der des nächsten Referats zusammenzulegen, da in beiden ein engverwandtes Gebiet behandelt wird.