

Benzinsynthese nach dem Ölkreislaufverfahren.Bericht über Großversuch No. 20.13.3. bis 24.4. 1939.

Bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Ölkreislaufverfahren wurden bis jetzt in einer Stufe des Verfahrens 50 bis 60 % des Kohlenoxyd-wasserstoffes umgesetzt.

~~Dabei wird ein Endgas erhalten das rund~~

~~20.0 % CO₂~~

~~2.0 % CnHm~~

~~73.0 % CO + H₂~~

~~3.0 % CnHm~~

~~2.0 % N₂~~

enthält. Dieses Endgas der ersten Verfahrensstufe muss daher in einer zweiten Stufe vollständig umgesetzt oder aber mit oder ohne Zwischenreinigung im Kreislauf in den Prozess zurückgeführt werden.

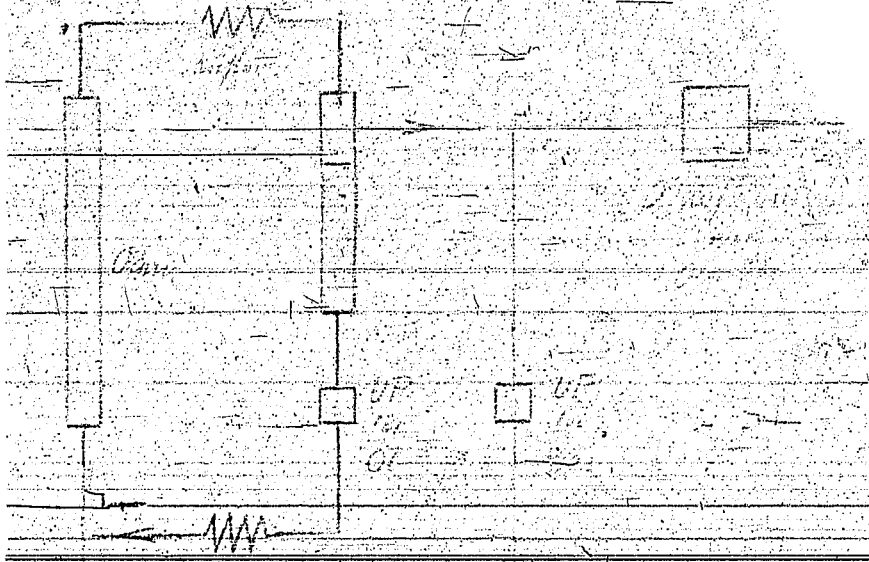
Im Versuch No. 20 wird diese vollständige Umsetzung in der Weise durchgeführt,

dass das End^{gas} ~~gebildete~~ des Verfahrens ohne jede Zwischenreinigung im Kreislauf zurückgeführt wird. Dabei wird aber auch die Menge des Rückgases im Verhältnis zum Frischgas so eingestellt dass das Eingangsgas die oben genannte Zusammensetzung des Endgases der ersten Stufe ergibt.

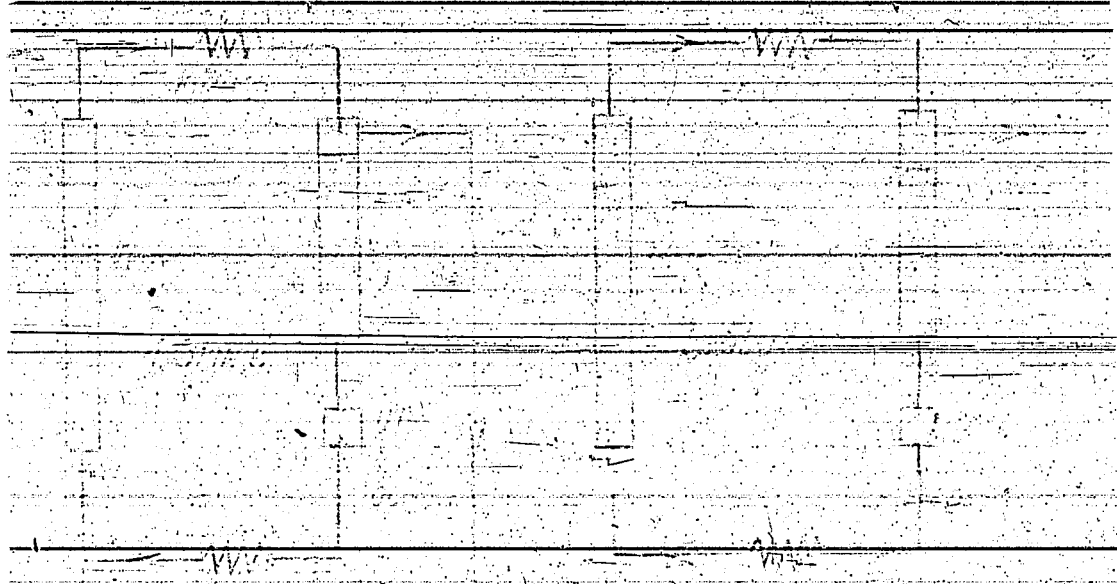
Der Versuch bringt daher unter Hinzunahme der Ergebnisse von Versuch 19 gleichzeitig Aufklärung über folgende zwei Arbeitsweisen zur vollständigen Umsetzung

des CO + H₂

1. Einstufenverfahren mit Gasrückführung ohne Zwischenreinigung des Rückgases.



2. Zweistufenverfahren ohne Zwischenreinigung des Endgases der ersten Stufe.



Versuchsverlauf.

Der 500 mm ϕ Ofen, dessen Kontakfüllung bereits in den Versuchen 18 und 19 fünf Wochen bei Mitteldruck benutzt worden war und damals 8,8 t Gesamtprodukt geliefert hatte, wurde an eine Gasumlaufpumpe von etwa 50 Nm³ Stundenleistung angeschlossen. (Vergleiche das Schema der Versuchsanlage),

Der Ofen wurde am 13.3. zunächst ohne Gasrückführung in Betrieb gesetzt. Am 10.3. wurde die Gasrückführung in Betrieb gesetzt. Abgesehen von einer kurzen zweistündigen Betriebsunterbrechung zum Zwecke des Neuverpackens der Stopfbüchse der Ölumlaufrpumpe, wurde bis zum 12.4. mit Gasrückführung gefahren.

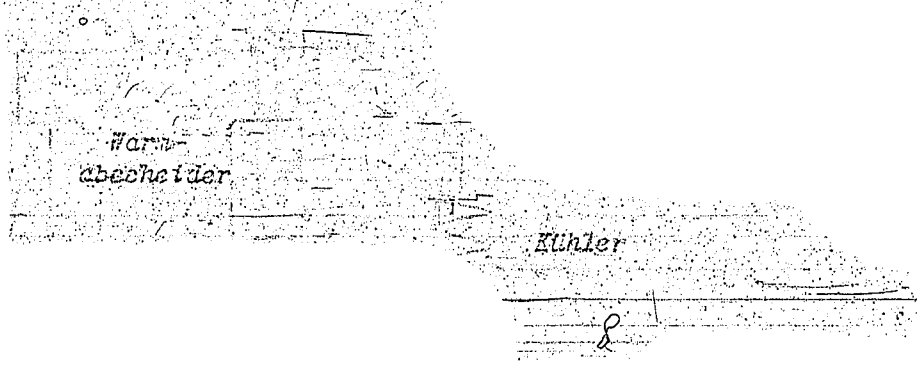
~~Nachdem der Versuch auf diese Weise volle 3 Wochen störungsfrei und sicher gelaufen war, wurde die Gasrückführung abgestellt, damit die Gasumlaufpumpe einer Reparatur unterzogen werden konnte. Die Leistung der Gasumlaufpumpe hatte nämlich langsam aber ständig abgenommen, so dass die Rückgasmenge zurückging. Damit fiel der CO₂-Gehalt im Eingangsgas von ursprünglich 20 % auf 10 %. Die Versuchsbedingungen wichen daher immer mehr von der beabsichtigten Fahrweise ab.~~

Der Ofen wird in der Zwischenzeit ohne Gasrückführung weitergefahren, bis die Gasumlaufpumpe wieder zur Verfügung steht.

Bis zum 24.4. dem Zeitpunkt der vorliegenden Zusammenstellung hat der Ofen in einer gesamten Betriebsdauer von 71 Tagen eine Gesamtproduktion von 19,2 t geliefert.

Schems der Versuchsanlage

(Grossversuch No. 20)



Kühler	
	Endabgabe 1. fe
	Endabgabe 2. fe
	Endabgabe 3. fe
	Endabgabe 4. fe
	Endabgabe 5. fe
	Endabgabe 6. fe
	Endabgabe 7. fe
	Endabgabe 8. fe
	Endabgabe 9. fe
	Endabgabe 10. fe
	Endabgabe 11. fe
	Endabgabe 12. fe
	Endabgabe 13. fe
	Endabgabe 14. fe
	Endabgabe 15. fe
	Endabgabe 16. fe
	Endabgabe 17. fe
	Endabgabe 18. fe
	Endabgabe 19. fe
	Endabgabe 20. fe

Betriebsergebnisse.

Entsprechend dem Absinken der Pumpenleistung änderte sich die Zusammensetzung des Eingangsgases. Die Bilanz wurde daher in drei Abschnitte unterteilt:

1.) 18,5 % CO ₂ im Eingangsgas	51,3 % CO ₂ im Endgas
2.) 15,4 % " " "	49,9 % " " "
3.) 12,6 % " " "	49,2 % " " "

		1	2	3	
Datum des Bilanzabschnittes		24.3.-30.3.	31.3.-7.4.	8.4.-11.4.	
Erzeugung:	Kreislauföl	kg	72,700	84,300	26,700
	Paraffingatsch	"	571,400	644,700	240,900
	Endgasbenzin	"	606,510	580,470	325,750
	A-Kohlebenzin	"	114,900	169,750	114,350
	Gasöl	"	314,900	397,750	215,550
	Endgasalkohol	"	70,500	67,800	16,250
	A-Kohle-Alkohol	"	5,000	5,100	3,400
	Gesamtproduktion	"	1755,910	1949,870	942,900
Frischgas:	Gesamtmenge	m ³	14 002,8	15 796,4	8 001,6
	CO + H ₂ im Frischgas	"	13 806,8	15 575,3	7 889,6
	Zusammensetzung	% CO	55,5	54,4	53,8
		% H ₂	43,1	44,2	44,8
		% N ₂	1,4	1,4	1,4
Eingangsgas:	Gesamtmenge	m ³	21900	22850	10755
	CO + H ₂ Eingangsgas	"	16400	17900	8750
	Zusammensetzung	% CO ₂	18,5	15,4	12,6
		% CnH _{2n}	1,6	1,3	1,0
		% CO	40,6	42,6	44,8
		% H ₂	34,2	36,0	36,5
		% CnH _{2n+2}	3,6	3,0	3,3
		% N ₂	1,5	1,7	1,8
Endgas	Gesamtmenge	m ³	5908,4	7260,2	3813,6
	CO + H ₂ im Endgas	"	2069,3	2615,8	1555,2
	Zusammensetzung	% CO ₂	51,3	49,9	49,2
		% CnH _{2n}	4,9	4,5	4,6
		% CO	13,7	13,4	13,7
		% H ₂	21,3	22,6	21,8
		% CnH _{2n+2}	6,4	6,8	7,7
		% N ₂	2,4	2,8	3,0
Ausgangsgas:	Gesamtmenge	m ³	13810	14310	6567
	CO + H ₂ im Ausgangsgas	"	(4800)	5150	2530

	1	2	3	
Temperaturen:				
Element 1: Ofen innen unten	°C	235-223	226-236	238-250
" 2 " " "	"	276-262	266-280	280-292
" 3 " " Mitte	"	310-298	298-304	305-314
" 4 " " "	"	336-323	323-325	328-332
" 5 " " oben	"	336-322	322-325	325-328
" 6 " " Mantel unten	"	210-196	197-228	228-240
" 7 " " Mitte	"	321-305	304-307	309-315
" 8 " " oben	"	300-321	320-322	322-325
" 10 Öl u. Frischgas vor Ofeneingang	"	236-230	233-240	240-252
" 12 Öl nach Ölvorwärmer	"	280-274	274-276	280-288
" 13 Wasserabscheider innen unten	"	170-155	152-155	155-145
" 14 " " " Mitte	"	314-310	310-312	312-316
" 15 " " " oben	"	316-312	312-313	313-318
" 16 " " " Mantel unten	"	112-108	108-107	107-106
" 17 " " " Mitte	"	235-221	224-235	235-333
" 18 " " " oben	"	255-252	255-257	257-260
" 20 Kaltabscheider Eingang	"	112-110	112	110-116
Druck: Ofen Eingang	at	29-30	28-24	22-23
" " Ausgang	at	20	20	20
Ölumpumpe	Volt	128-160	136-150	140-155
	Touren	70-76	71-75	72-75
	ltr. Ölmenge Std.	580-630	590-620	600-620
Gasumpumpe	Volt	200	200	200
Endgaswasseranfall	kg	462-480	440-630	166,850
Gesamterzeugung: Je 1 m ³ Frischgas (15°, 735 mm)		125,2	123,5	118,0
" 1 " CO-H ₂ Umsatz (15°, 735 mm)		149,6	150,3	144,7
" 1 " Frischgas (0°, 760 mm)		136,0	134,0	129,0
" 1 " CO-H ₂ Umsatz (0°, 760 mm)		165,0	164,0	158,0

Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Versuch GV 19 ergibt sich für das Arbeiten in zwei Stufen folgende Bilanz:

	1	2	3
Frischgasmenge: m³	1,000	1,00	1,000
Bei der Umsetzung der 1. Stufe werden			
umgesetzt % des CO + H ₂	49,5	43,9	41,3
dabei werden erhalten g Gesamtprodukt	76,5	67,9	64,0
Endgasmenge nach der 1. Stufe m³	0,666	0,705	0,710
davon sind CO + H ₂ m³	0,500	0,556	0,581
Bei der Umsetzung in der 2. Stufe werden			
umgesetzt % des CO + H ₂	35,8	40,0	43,1
dabei werden erhalten g Gesamtprodukt	53,5	59,2	59,8
Endgasmenge nach der 2. Stufe m³	0,421	0,441	0,433
davon sind CO + H ₂ m³	0,146	0,160	0,154
In beiden Stufen zusammen wurden daher erhalten			
g Gesamtprodukt je 1 m ³ 15°, 735 mm	130,0	127,1	123,8
je 1 Nm ³ 0° 760 mm	142,0	138,8	134,8

Ergebnis der Versuche.

In Versuch No. 19 wurde ein Gasgemisch von $\text{CO} + \text{H}_2$ in einem Ofendurchgang zu 50 % umgesetzt. Dabei wurde eine Umsatzausbeute (Umsatzausbeute je 1 Nm³ ungesetztes $\text{CO} + \text{H}_2$) von 170 g erreicht.

In Versuch No. 20 wurde bei der Umsetzung von weiteren 35 % des $\text{CO} + \text{H}_2$ in zweiter Stufe eine Umsatzausbeute von 163 g erreicht. Diese Ausbeute von 163 g wird auch erreicht wenn in einer einzigen Stufe 85 % umgesetzt werden.

Der Versuch gibt daher eine Gesamtausbeute von 142 g Nm³ Frischgas im Zweistufenverfahren und von 136 g/Nm³ Frischgas im Einstufenverfahren mit Gasrückführung.

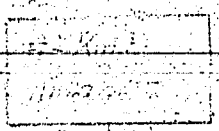
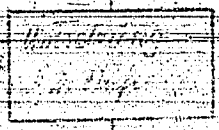
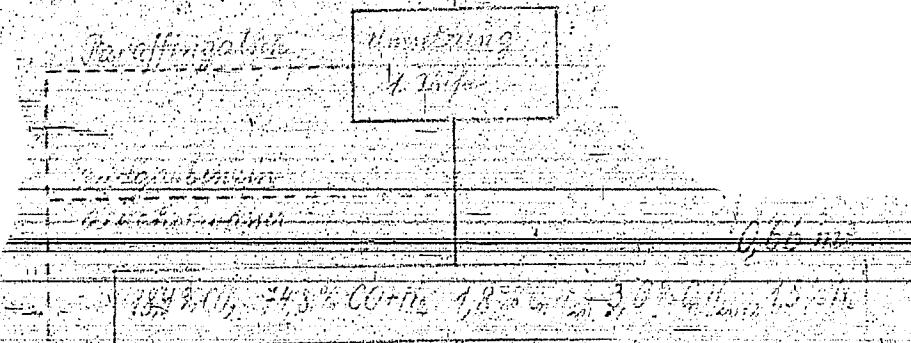
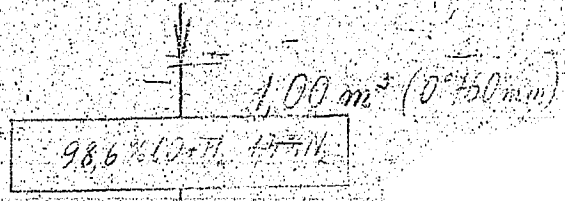
Noch deutlicher wird aber der Unterschied zugunsten des Zweistufenverfahrens verschoben, wenn nicht die Gesamtausbeute, sondern die Flüssigausbeute in Betracht gezogen wird.

Beim Einstufenverfahren mit Gasrückführung ohne Zwischenwäse wurden 18-20 % Gasöl gebildet, d. h. je 1 Nm³ Frischgas wurden 112 g Flüssigprodukt erhalten.

Beim Zweistufenverfahren dagegen wurden 121 g Flüssigprodukt erhalten, da die Gasölbildung nur 13 % erreichte.

In den beiden folgenden Tafeln ist der Umsetzungsverlauf dargestellt.

Handwritten notes at the top of the page, including the word "Gefüge" (structure).



38	1.2.50	...
...

J. Wilson

Q. 612

Q. 613

Q. 614

Produkteigenschaften:

	1	2	3
<u>Vom Gesamtprodukt entfielen auf:</u>			
Gasol Gew. %	17,9	20,4	22,8
A-Kohlebenzin "	6,5	8,7	12,0
Endgasbenzin "	34,5	29,8	34,6
Kreislauföl "	4,2	4,3	3,0
Paraffingatsch "	32,6	33,2	25,6
Alkohole "	4,3	3,6	2,0
<u>Nach der Siedeanalyse aufgeteilt entfielen vom Gesamtprodukt auf:</u>			
Gasol Geb. %	17,9	20,4	22,8
Benzin bis 50° siedend "	7,0	7,2	8,2
" von 50 bis 100° " "	13,5	13,1	15,1
" von 100 " 150° " "	12,3	11,1	12,5
" von 150 " 200° " "	7,8	6,6	8,4
Öl von 200 " 300° " "	11,0	10,8	11,0
" über 300° " "	8,0	8,7	4,8
Paraffin "	18,2	13,4	11,7
Alkohole "	4,3	3,6	2,0
<u>Siedeanalyse der abgezogenen Produkte:</u>			
A-Kohlebenzin bis 50° C Vol. %	72	56	57
50 " 100 " "	26	31	37
100 " 150 " "	2	3	6
Endgasbenzin: bis 50° C "	8	5	5
50 " 100 " "	36	36	35
100 " 150 " "	34	35	33
150 " 200 " "	19	18	27
über 200 " "	3	5	8
Kreislauföl: 50 bis 100° C "	0	2	0
100 " 150 " "	4	3	3
150 " 200 " "	7	7	9
200 " 250 " "	17	17	19
250 " 300 " "	17	16	17
über 300 " "	55	55	53
Paraffingatsch: 150 bis 200° C "	2	2	2
200 " 250 " "	11	9	11
250 " 300 " "	16	16	18
über 300 " "	71	73	69

Endgas.

Eine Endgasanalyse nach Stock, die am 24.3. abgenommen wurde hatte folgendes Ergebnis:

	Vol.-%	g/m ³ (15°, 735 mm)
CO ₂	52,6	
CO + H ₂	34,6	
N ₂	2,7	
CH ₄	4,25	28,00
C ₂ H ₆	2,60	19,90
C ₃ H ₈	0,45	8,34
C ₄ H ₁₀	0,20	4,99
C ₅ H ₁₂	0,10	2,96
C ₆ H ₁₄	0,05	1,76
C ₂ H ₄	0,80	9,24
C ₃ H ₆	1,65	29,22
C ₄ H ₈	1,15	27,25
C ₅ H ₁₀	0,40	11,82
C ₆ H ₁₂	0,10	3,44

Je 1 m³ Frischgas (15°, 735 mm) wurden daher etwa 3,9 g Methylen gebildet oder je 1 m³ umgesetztes CO + H₂ wurden 4,6 g Methylen gebildet.

Diese Methylenmenge ist bei der Analyse der Ausbeute im obigen Bericht nicht mitenthalten.

Das Verhältnis der gasförmigen Olefin-Kohlenwasserstoffe zu den gasförmigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen bei den C₂-C₃ Kohlenwasserstoffen ergibt sich zu

C ₂	16 Vol.-% Olefine	84 Vol.-% Paraffine
C ₃	78 " " "	22 " " "
C ₄	85 " " "	15 " " "

Das Gasöl besteht nach der Stockanalyse aus

28	"	Benzol
5	"	Isopentylen
15	"	Propan
6	"	Butan

Eigenschaften der flüssigen Produkte.

a) Primärprodukte.

	Dichte 15°C	Säurezahl	Verseifungszahl
Aktivkohlebenzin	0,645	0,1 - 0,3	3,2 - 5,5
Endgasbenzin	0,710	1,5 - 4,0	3,5 - 8,2
Endgaswasser	0,975-0,980	16,0	16,0
Kondensatwasser d. A-Kolleanlage	0,930-1,00 ^{+))}	bis 0,8 ^{+))}	

^{+))} zu Beginn des Ausdampfens.