

D. Gasreinigung

Das in Holten verwendete Gas wird in üblicher Weise von Schwefelwasserstoff befreit. Es kann mit eisenoxydischen Massen oder durch Waschprozesse erfolgen. Bei Wassergas ist diese Reinigung einfacher als bei Koksogas, da weniger Ammoniak und weniger Harz vorhanden sind. Wenn das Gas bei der Herstellung sehr hohen Temperaturen ausgesetzt worden ist, ist es besser geeignet. Bei  $1100^{\circ}\text{C}$  werden in Gaserzeugern alle Harzbildner zerstört. So können z. B. bei Gas, das aus Braunkohle bei nicht sehr hohen Temperaturen hergestellt worden ist, unter Umständen Schwierigkeiten auftreten. Nach der  $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung enthält das Gas in Holten 12 - 20 gr organischen Schwefel je  $100\text{ m}^3$  und zwar etwa 60 %  $\text{CS}_2$  und 40 %  $\text{COS}$ . Aus Koke hergestelltes Gas enthält 12 - 15 gr, bei Gas aus englischen Kohlen wurden bis zu 120 - 150 gr gefunden. Die Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen muß so geschehen, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen des Wassergases stattfinden. Als Katalysator werden alkalisierte Eisenoxydmassen benutzt. Bei  $200 - 300^{\circ}$  erfolgt katalytisch die Umsetzung des  $\text{CS}_2$  und  $\text{COS}$  mit Wasserstoff zu  $\text{H}_2\text{S}$  und anschließend mit Sauerstoff die Oxydation zu Sulfatschwefel. Die Reinigungsmasse kann 10 Gewichts-% Schwefel aufnehmen. Die ausgebrauchte Masse enthält den Schwefel in Form von Natriumsulfat. Schwefelwasserstoffreste werden in der Feinreinigung ebenfalls vollständig entfernt. Wenn im Synthesegas kein freier Sauerstoff vorhanden ist, so muß Sauerstoff zugesetzt werden. 0,2 %  $\text{O}_2$  im Gas genügt für die Feinreinigung, 0,4 %  $\text{O}_2$  werden im allgemeinen zugesetzt. Cyklisch gebundener Schwefel wird bei den niedrigen Temperaturen nicht angegriffen. Thiophen ist aber nur in Schwelgasen oder Koksogasen vorhanden, wenn die Gase keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Mercaptane werden in der Feinreinigung absorbiert. Der Schwefelgehalt des Gases nach der Feinreinigung liegt unter 0,2 gr je  $100\text{ m}^3$  Gas.

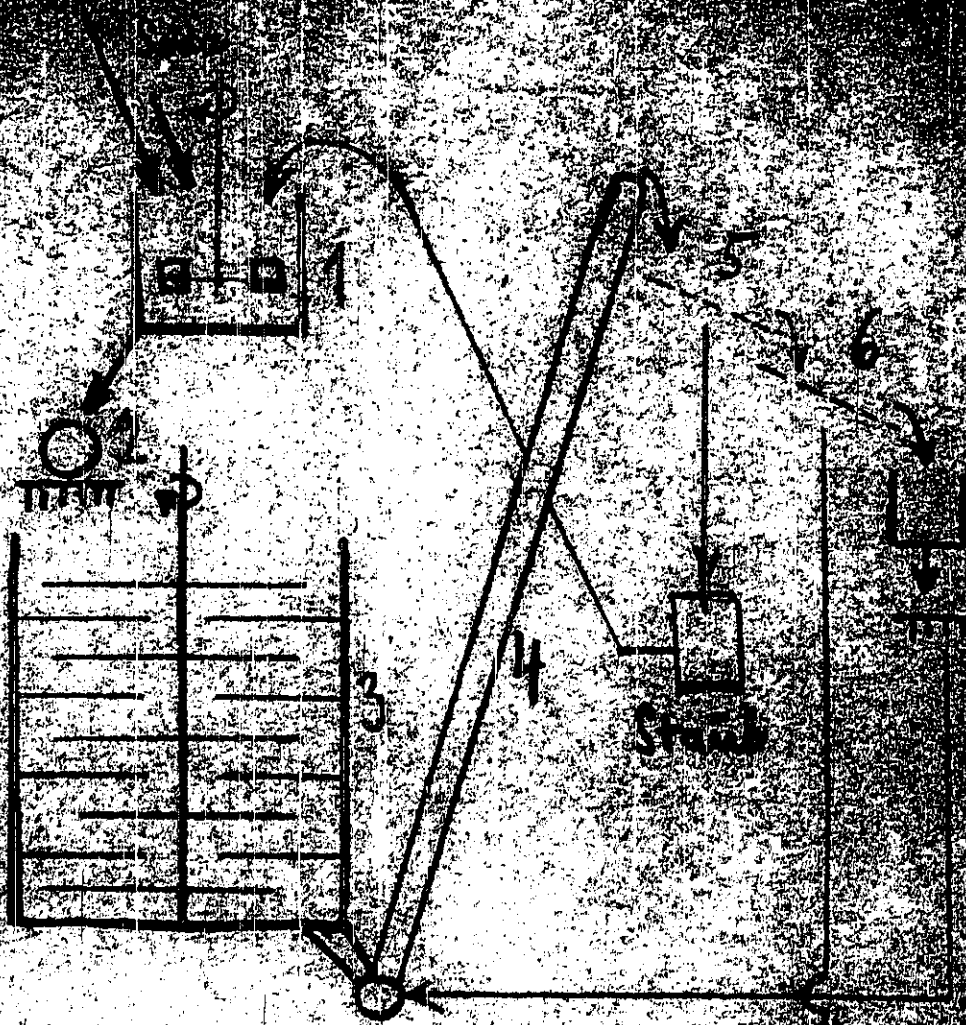
Für die Konstruktion der Reinigungs-Türme ist erstens eine gute Gasverteilung und zweitens die Möglichkeit einer einfachen

und raschen Entleerung der verbrauchten Masse wichtig. In Holten werden für 20 000 m<sup>3</sup> Gas je Stunde zwei Türme mit je 65 t<sub>0</sub> Reinigungsmasse benutzt. Es sind 5 Aggregate à 2 Türme vorhanden. 2 Türme stehen jeweils in Reserve und alle 44 Tage wurde bisher von jedem Aggregat ein Turm ausgewechselt. Man ist jetzt dazu übergegangen, das Auswechseln erst nach 83 Tagen vorzunehmen, nachdem die Notwendigkeit des Sauerstoffzusatzes im vollen Umfang erkannt worden ist. Die früher zwischen je 2 Türmen vorgesehenen Wärmeaustauscher sind überflüssig. Für die Drucksynthese kann die Feinreinigung auch unter Druck vorgenommen werden. Wenn der jeweils erste Turm jeweils eine Sättigung von 10-11% mit Schwefel erreicht hat, wird der jeweils 2. Turm als erster geschaltet und der neugefüllte Reserveofen als zweiter. Nach den Laboratoriums-Ergebnissen müßte der vierfache des jetzt verwendeten Durchsatzes möglich sein.

Beim Abstellen eines Turmes ist ein Kühlsystem nötig, weil die Masse sonst beim Entleeren brennt.

Die Herstellung der Feinreinigungsmasse ist in der anliegenden Skizze dargestellt. Es wird Luxmasse oder Baseneisenerz oder irgendein lockeres Eisenhydroxyd von möglichst hoher Porosität mit 50 % Wassergehalt mit calcinierter Soda versetzt, und zwar in einer Menge von 33 - 34 Gewichts-%, bezogen auf Trockenmasse. Dies erfolgt in einem Mischer (1) bei erhöhter Temperatur, wobei die Masse zunächst flüssig wird und bei allmählichem Abkühlen wieder fest. Im Augenblick der Verfestigung wird die Masse durch eine Strangpresse (2) in einen Turbinentrockner (3) gedrückt, den sie mit 12 % Wasser verläßt. Durch das Becherwerk (4) wird die Masse auf Vibrationssieben (5 und 6) nach Korngrößen getrennt, der unter (5) abgezogene Staub wird zum Mischer (1) zurückgeführt, die unter (6) abgezogene Korngröße 5 - 15 mm ist fertig zum Gebrauch und das hinter (6) anfallende Grobkorn wird nach Zerkleinerung wieder zum Becherwerk (4) zurückgeführt. Die ausgebrauchte Masse wird nicht regeneriert.

Die Kosten des fertigen Katalysators betragen  $\approx$  90.— bis  $\approx$  100.— je t<sub>0</sub>.



In Tabletten, gepresster Katalysator ist für die Reinigung ungeeignet.

Analytisch wird in der Regel nur der Gesamtschwefel des Gases bestimmt, es wird dann die im KWI Mülheim ausgearbeitete Methode benutzt bei der eine größere Menge Gas verbrannt, das gebildete  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{CO}_3$  oxydiert wird. Neuerdings wird der organische Schwefel bei  $1,000^\circ$  (ohne Katalysator?) in Schwefelwasserstoff übergeführt, der als  $\text{CoS}$  gefällt wird.

Es ist vorzusehen, auch das Linde-Frank Verfahren für die Gasreinigung voranzutreiben. Es soll damit möglich sein,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ , Harzbildner und alle sonstigen Verunreinigungen besser und billiger zu entfernen, als es bei der jetzigen zweistufigen Schwefelreinigung der Fällungen ist. Das Verfahren wird zurzeit von Linde-Frank - ? erprobt. Zum Ausblasen der Linde-Frank - ? wird Stickstoff genommen, zwischen gereinigtem Synthesegas und Spülgas ist ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen.

Die Anlage in Molten wurde von Prof. Martin als großtechnische Versuchsanlage bezeichnet. Vieles ist daher noch nicht als endgültige Lösung anzusehen.

Das Synthesegas wird aus Koks hergestellt. In Humphrey-Generatoren wird Wassergas erzeugt und mit einem Turbogebläse mit 100 000 m<sup>3</sup> Leistung auf 3 m Wassersäule gedrückt. Da sich elementarer Schwefel und Staub aus dem Wassergas an den Läufern des Gebläses absetzt, wird bei künftigen Anlagen das Gebläse zwischen Grob- und Feinreinigung gesetzt. Dann geht das Gas durch die H<sub>2</sub>S-Reinigtürme und anschließend durch die Feinreinigung. Anschließend wird 1/3 des Gases zur Konvertierung abgezweigt, um das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 1 : 2 in Gesamtgas herzustellen. Die Druckdifferenz in den Konvertern wird mit einem Injektor überwunden, der mit dem für die Konvertierung erforderlichen Dampf betrieben wird. Dieses Gas hat 17 % H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> und wird ohne vorherige CO<sub>2</sub>-Entfernung für die drucklose Synthese benutzt.

Für die Drucksynthese wird das Gas in 12stufigen Turbo-kompressoren in 2 Stufen auf 5 und 10 atü komprimiert, und es sind alle Leitungen vorgesehen, um in der Apparatur gleichzeitig oder wahlweise mit verschiedenen Drucken arbeiten zu können.

Aus dem komprimierten Gas wird durch Druckwasserwäsche CO<sub>2</sub> entfernt.

In der Kontaktofenanlage sind 52 Öfen in 2 Reihen aufgestellt. Die Ofentemperaturen werden durch automatische Dampfdruckregler konstant gehalten und von einem für alle Öfen gemeinsamen Bedienungsstand durch Kontaktmanometer eingestellt. (Für die Kontaktkessel wird permutiertes Kesselpeisewasser benutzt. Der alkalische Abschlaam der Permutierungsanlage wird zum Neutralisieren des Synthesewassers verwendet. Der Dampf wird einer automatisch arbeitenden Dampfregelstation zugeführt, die den Dampf je nach Bedarf auf 3 Leitungen mit 18, 10 und 2 1/2 atü verteilt.

Bei der drucklosen Synthese erfolgt die Abscheidung der Syntheseprodukte mit einem Siedebeginn von ca. 150° durch direkte Berieselung mit Wasser. Das Benzin unter 150° und das Gasol werden durch Aktivkohle oder Ölwäsche mit Synthesemittelöl über 200° abgeschieden.

Bei den Drucksynthesen werden 35 % des Produktes schon im Ofen kondensiert, der Rest des Öls wird in indirekten Röhrenkühlern abgeschieden.

An die Anlage in Holten ist ein Forschungslaboratorium (Dr. Roelen) angegliedert, in dem 10 Chemiker und 90 Mann beschäftigt sind. Im Betriebslaboratorium (Dr. Feist) sind weitere etwa 50 Mann beschäftigt. Außerdem ist eine halbertechnische Versuchsanlage für die Drucksynthese vorhanden, in der 20 Mann beschäftigt sind. Es sind dort ein 100 m<sup>3</sup> Ofen, ein 80 m<sup>3</sup> Ofen und zwei 40 m<sup>3</sup> Ofen vorhanden.

Weitere Einzelheiten apparativer Art : Vergl. Aktennotiz Dr. Huebner Anlage III.

F. Ergänzende Kalkulationsunterlagen

Für Neuanlagen rechnet man in der zweistufigen Gasreinigung für 80 000 m<sup>3</sup> Gas mit 3 Mann je Schicht. Für die Synthese sind für 100 Öfen 5 Mann je Schicht, für Reparaturen usw. 5 Mann je Schicht und außerdem eine Füllkolonne von 10 Mann erforderlich.

In Holten werden zur Zeit für 50 Öfen 4 Mann Bedienung gebraucht.

Kondensation mit Pumpenüberwachung erfordert 1 Mann je Schicht, A-Kohle-Anlage 1-2 Mann je Schicht. In Holten sind für die Gesamtanlage 15-20 Reparaturschlosser vorhanden. Die Labor-Kontrollen für die Synthese erfordern 11 Mann, die auf 3 Schichten verteilt sind.

An Reparaturkosten werden 1 - 1 1/2% von den Gesamtkosten angenommen.

Für die Apparaturen wird kein Edelstahl verwendet, mit Ausnahme der Ventile, die aus einem Metall aus 1 % Nickel und 2 % Chrom hergestellt sind.

Bei der Drucksynthese besteht der Kühler für die Kondensation der Produkte aus einem Stahl mit 3 % Nickel und 5 % Chrom. Die Gastemperatur am Syntheseeofeneingang beträgt 150-200°C. Je kg flüssiges Produkt einschließlich A-Kohlebenzin werden 5-6 kg Dampf im technischen Betrieb erhalten.

Bei der Synthese werden 50 m<sup>3</sup> Frischwasser je Tonne flüssiges Produkt benötigt, davon 7 - 8 Speisewasser für Syntheseöfen, Rest Kühlwasser. Je kg Produkt werden bei der Synthese 5 kg Dampf erzeugt.

Das Gewicht eines drucklosen Ofens ist 40 to, dasjenige eines Druckofens beträgt 49 to.

Das Auswechseln des Katalysators einschließlich Säubern des Ofens und aller erforderlichen Reparaturen erfordert jeweils

2 Tage. Das sind also bei drucklosen Öfen 2 Tage von 4 Monaten, bei den Drucköfen jeweils 2 Tage von 6 Monaten

Es sind für Regeneration, Reparaturen usw 3 % Reserven in der Anlage nötig. In Deutschland werden jetzt im allgemeinen 7 % eingebaut

Die Lebensdauer des Katalysators bei der drucklosen Synthese in einer Stufe ist 4 Monate. Bei 17 % Inerten im Synthesegas ergibt sich daraus eine Produktion von 322 to flüssiges Produkt je to Kobalt. Bei der Drucksynthese werden z. Zt. 720 to flüssiges Produkt je to Kobalt erzeugt. Jeder einzelne Ofen ist während seiner ganzen Lebensdauer entweder als erste Stufe oder als zweite Stufe eingebaut. Die Lebensdauer der Öfen, die in der zweiten Stufe arbeiten, ist dieselbe wie in der ersten Stufe, nämlich drucklos 4 Monate, unter Druck 6 Monate.

Der Durchsatz an Idealgas je to Kobalt/h ist abhängig vom Inertgasgehalt des Synthesegases. Der mittlere Durchsatz ist 1200 m<sup>3</sup> Synthesegas/h und 850 kg Kobalt. Das entspricht einem Inertgasgehalt von 17 % in Holten und Durchsatz von 1300 m<sup>3</sup> Idealgas/to Kobalt und Stunde.

Die Normaldruck-Synthese selbst hat keinen Wärmebedarf. Nur in der Feinreinigung wird Wärme verbraucht, und zwar 4 % vom Wärmehalt des Synthesegases. Bei der Drucksynthese werden 1 - 1,5 % des Heizwertes des kondensierten leichten Produkts zum Austreiben des Benzins nach der Ölwäsche benötigt.

Die Grobreinigung des Synthesegases hat nur einen minimalen Dampfverbrauch, der zum Anfeuchten im ersten Kasten dient.

Für 100 Syntheseöfen wird 1 to 20-Atm.-Dampf pro Stunde zum Anheizen und zum Warmhalten bei der Wasserstoffregeneration gebraucht. Die Kühlanlage bei der Normaldrucksynthese hat keinen Dampfverbrauch.

Bei der Aktiv-Kohle-Anlage werden für Kondensation des Benzins von 30 - 160° 2 - 25 kg Dampf je kg Benzin gebraucht. Wenn C<sub>3</sub>G<sub>4</sub> auch durch Adsorption in der Kohle gewonnen wird, 4 - 4,5 kg Dampf. Im Durchschnitt 3 kg Dampf je kg Benzin und Gasol.



Bei der Drucksynthese erfordert die Glühphase ebensoviel Energie wie bei der drucklosen, und zwar 1/2 % des Heizwertes vom ausgewaschenen Benzin.

Elektrische Energie wird bei der H<sub>2</sub>S-Reinigung sehr wenig verbraucht bei der Feinreinigung für 20 000 m<sup>3</sup> Gas je Stunde 20 kWh. (2 Gebläse)

Bei der Synthese werden für Speisewasser, Pumpen, Gebläse, für den Wasserstoff bei der Regeneration, Kran usw im Durchschnitt 0,75 kWh je Ofen gebraucht (30 kWh je to flüssiges Gesamtprodukt).

Die Aktivkohle-Anlage bei der Niederdruck-Synthese erfordert für das Kreislaufgebläse 25 - 30 KW pro to flüssiges Gesamtprodukt, wenn 80 - 85 % C<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mitgewonnen wird.

Beim Austreiben der A-Kohle mit Dampf entweicht zuerst Methan und Kohlensäure und O<sub>2</sub>, die in das Restgas gehen, dann wird C<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ausgetrieben, das 350 gr Benzin je m<sup>3</sup> enthält, dann C<sub>5</sub> und höhere. Das rohe A-Kohle-Benzin hat einen Dampfdruck von 2,4.

Für die Gewinnung von 60 % des gesamten C<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Flüssiggas durch Adsorption in der A-Kohleanlage werden je 1000 kg Flüssiggas 150 kWh für Verdichtung benötigt.

Für die Kompression des Synthesegases auf 3 m Wassersäule bei der Niederdrucksynthese werden 15 kWh je 1000 m<sup>3</sup> und für die Kompression auf 10 Atm. bei der Drucksynthese 128 kWh je 1000 m<sup>3</sup> benötigt.

Über Materialgewichte (Eisen oder Stahl) wurden folgende Angaben gemacht:

für 40 000 m <sup>3</sup> Gas in der Grobreinigung	1 000 to
" 40 000 " " " " Feinreinigung	475 to
In der Synthese je drucklose Kontaktkammer	45 to
" " " " Druckkammer	45 to
Boilergewicht je Ofen	1-2 to
Rohrleitung je Ofen	8 to
Dach des Ofenhauses je Ofen	3-4 to

Ferner für je 40 000 m<sup>3</sup> Synthesegas:

Normaldruck Kondensation	250 to
Aktivkohlanlage einschl. Rohrleitung und Ventile	800 to
Indirekte Kühler bei Drucksynthese	130-140 to
Ölwäsche einschl. Destillation und Abtreiber sowie einschl. Rohrleitung und Ventile	300 to

Für Anlagekosten einschließlich vollständige Installation (Fundamente usw) bei 40 000 m<sup>3</sup> Synthesegas wurden folgende Zahlen gegeben:

H <sub>2</sub> S-Reinigung	RM 500 000.-
Organische Schwefelreinigung	" 350 000.-
Normaldrucksynthese, je Ofen	" 65 000.- bis " 65 000.-
Drucksynthese, je Ofen	" <del>72</del> 000.-
Kondensation in 2 Stufen, Normaldrucksynthese, 1. Stufe	" 300 000.-
Aktivkohlanlage 2. Stufe (einschl. 100 to A-Kohle)	" 800 000.- <span style="float: right;">2</span>
Drucksynthese 1. Stufe indirekter Kühler	" 250 000.-
2. Stufe Ölwäscher, (einschl. Destillation, Kompression usw)	" 600 000.-
Gebläse für 80 000 m <sup>3</sup> auf 3 m Wasserhöhe	" 37 000.-
Gebläse für 45 000 m <sup>3</sup>	" 30 000.-
Kompressor 0 auf 10 atü für 10 000 m <sup>3</sup> (betriebsfertig einschl. Rohrleitungen, Gebäude usw)	" 200 000.-

*geg. Peters*