

IV. Synthesegas-Erzeugung.

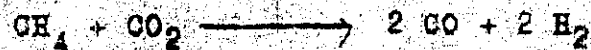
A. Oppaner Versuche (Schiller, Wietzel)

Es wurde über 2 Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen berichtet, das Sauerstoffverfahren und die katalytisch Umsetzung mit Wasserdampf. Beide Verfahren sind zwar technisch nur für die Wasserstoff- bzw. Ammoniaksynthesegaszerzeugung ausgearbeitet aber nach Laboratoriumsversuchen ohne große Änderungen auch für die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gaserzeugung anwendbar.

1. Das Sauerstoffverfahren arbeitet nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$. Praktisch ist ein kleiner Sauerstoffüberschuß nötig, und man arbeitet zweckmäßig in zwei Stufen in der ersten Stufe bei hohen Temperaturen (etwa 1300°) werden 5 – 8 % des Methans nicht umgesetzt und außerdem schon etwas Wasserdampf gebildet. In der zweiten Stufe findet bei niedrigeren Temperaturen (bis herunter zu 800°) katalytisch die weitere Methanumsetzung bis auf einen Rest von 1 – 2 % statt, daneben stellt sich das Wassergasgleichgewicht ein: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Für die Herstellung von Synthesegas dürfte es möglich sein, ohne die zweite katalytische Stufe auszukommen, wenn man mit größerem Sauerstoffüberschuß arbeitet. Folgende Zahlen entstammen einem zufälligen Versuch: Aus 100 $\text{CH}_4 + 60 \text{O}_2$ wurde ein Gas erhalten mit 4 % CO_2 , 33 % CO , 58 % H_2 , 1 % CH_4 und Rest N_2 .

2. Das katalytische Verfahren arbeitet mit Außenheizung bei Katalysatortemperaturen von $650 - 700^\circ$. Es ist in Oppau halbertechnisch ausgeführt worden und in Baton Rouge technisch in Betrieb. Der gesamte Reaktionsablauf läßt sich als eine Kombination folgender drei Einzelreaktionen auffassen:



Der Gesamtumsatz kann dargestellt werden durch die Gleichung:



praktisch ist jedoch für die Reaktion ein Überschuß an Wasserdampf (oder Kohlensäure) nötig, um Rußbildung zu vermeiden. (Beispielsweise erfolgt, wenn man 5 - 6 % CO_2 im Endgas zuläßt, die katalytische Umsetzung bei 750 - 800° ohne jede Verrußung.) Ein weiteres Beispiel mit Wasserdampfüberschuß gibt der folgende Laboratoriumsversuch bei 750° Katalysatortemperatur:

Aus 260 m³ CH_4 , 140 m³ CO_2 und 190 kg Dampf wurden 1000 m³ Synthesegas folgender Zusammensetzung erhalten: 50 % CO , 60 % H_2 , 6 % CO_2 , 2 % CH_4 , 2 % H_2 . Der Heizgasverbrauch beträgt 1000 - 1200 Kal. pro m³ Wasserstoff.

Die Katalysatoren für die Umsetzung mit Kohlensäure sind dieselben wie für die Umsetzung mit Wasserdampf, wie sie in den englischen und amerikanischen Anlagen verwendet werden. Das Verfahren kann auch diskontinuierlich arbeiten. Für 1000 m³ Synthesegas pro Stunde (oder Wasserstoff) werden 1.000 Ltr. Kontaktraum benötigt, es erscheint jedoch möglich, mit 800 Ltr. und weniger auszukommen. (Das ist wesentlich weniger, als nach Literaturangaben zu erwarten war. Man findet doch bis 50 m³ Kontaktraum/1000 m³ Synthesegas/h angegeben).

Bestüglich der Beschaffung der notwendigen Kohlensäure kann daran gedacht werden, sie aus den Verbrennungsgasen mit 7 - 10 % Kohlensäuregehalt, wie sie z. B. bei der Verbrennung von Methan mit Luft erhalten werden, durch Alkalischwäche zu gewinnen. Der Preis ist aber dann nicht niedrig. Besser wäre es, Kohlensäure zu verwenden, die in einem anderen Prozeß als Nebenprodukt anfällt.

In der englischen Anlage wird nicht Methan, sondern Hydrierabgas verwendet, das die Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C_4 enthält. Es wird dort mit den sehr dauerhaften Zementkatalysatoren gearbeitet.

Über die direkte katalytische Umsetzung von Schweröl mit Wasserdampf oder Kohlensäure zu Synthesegas liegen keine Erfahrungen vor.

B. Leuna - Versuche im Cowper (Sabel)

Abschrift der Aktennotiz Ober-Ing. Sabel vom 10. 11. 1938:

Über Synthesegasherstellung aus Hy-Rückgasen im Cowper beim Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen am 3. 11. 38.

In Leuna befindet sich ein Versuchscowper, bestehend aus zwei Hälften mit einem freien Querschnitt der Cowperkammer mit je $0,5 \text{ m}^2$ im unteren Teil und je $0,8 \text{ m}^2$ im oberen Teil. Die Füllmassen des Cowpers sind etwa 10 m hoch. Der heißere Teil ist mit Sillimanit, der kältere Teil mit Schamottebrocken gefüllt. Die beiden Cowperhälften sind unten durch eine leere ausgekannte Kammer verbunden. Die Kammer verbindet die heißesten Teile des Cowpers. In der Kammer waren Vorrichtungen zum Zuführen von Heißgas und Luft für die Heißperiode und zur Zuführung von Sauerstoff während der Gasseperiode. Abwechselnd wurde eine Cowperseite hochgeheist und durch beide Cowper anschließend gegast, indem das zugesetzte Gas in dem hochgeheisten Cowperteil von oben nach unten strömte, dann die Verbindungskammern durchströmte, wo Sauerstoff zugesetzt werden konnte. In dem zweiten Cowperteil ging dann das ungesetzte Gas von unten nach oben und ließ dabei seine Abhitze im Cowpergitterwerk zurück. Bei der nächsten Periode wurde umgekehrt gefahren.

Die Versuche zur Synthesegaserszeugung wurden mit den Rückgasen der Hydrierung vorgenommen. Die Hydrierungsrückgase hatten 40 - 45 % Kohlenwasserstoffe (CH_4 - C_5H_{12}) und etwa 40 % Wasserstoff, Rest Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Mit diesem Cowper konnte ein Wassergas mit 88-89% Kohlenoxyd + Wasserstoff, davon 11 - 14 % Kohlenoxyd, hergestellt werden, wobei der Methangehalt sicher unter 1 % gehalten wurde. Trotz

Sauerstoffsaure während der Gasperiode und Überhitzung des Zersetzungsschachts in der heißen Verbindungskammer zwischen den beiden Cowpern konnte Rußbildung nicht ganz verhindert werden. Es mußte im Dauerbetrieb mit 50 - 1000 mg Ruß/Nm³ erzeugtes Wassergas gerechnet werden. Die Rußbildung machte für den Cowperbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. Der Ruß verhinderte jedoch, daß das im Cowper erzeugte Gas noch heiß unmittelbar dem Kontaktwasserstoff zugeführt werden konnte. Es war eine Kühlung und Zwischenreinigung des Rußes notwendig, um den Katalysator der CO-Konvertierung vor dem Ruß zu schützen.

1 Nm³ Hy-Gas + 0,1 - 0,15 Nm³ Sauerstoff + 2,3 - 2,5 kg Dampf + 1800 - 2000 Wd Heizgas ergaben 3,3 - 3,5 m³ Wassergas. Die Durchsatzleistung des Cowpers war 700 - 1000 Nm³ Wassergas/m² Gesamtschacht (beide Schächte zusammen gerechnet).

Da das zur Zersetzung kommende Hy-Gas einen zu geringen Kohlenstoffgehalt hatte, um das Verhältnis 1 : 2 im Synthesegas zu erreichen, wurden Versuche durchgeführt, Synthesegas durch Zusatz von Kohlensäure zu erzeugen. Es gelang ohne weiteres, ein Gas mit dem Verhältnis 1 : 2 zu erzeugen bei Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bis auf 1 % Methan. Das erzeugte Gas hatte etwa 29 % Kohlenoxyd, 56 % Wasserstoff und 0,8 % Methan. Bei der Krackung des Rückgases mit Kohlensäure war der Rußanfall im allgemeinen höher als bei der Krackung mit Wasserdampf. Er stieg auf 1 - 3 g Ruß/Nm³ erzeugtes Synthesegas.

Die Cowperversuche wurden über viele Monate durchgeführt, ohne daß technische Schwierigkeiten auftraten. Es wurde gefunden, daß man durch einen Zusatz mit geeigneten Metalloxyden, die Sauerstoff während der Heizperiode aufnehmen und während der Gasperiode wieder abgeben, die Rußbildung herabsetzen kann. Es ist zu erwarten, daß bei größeren Cowpern mit geeigneten Zwischenkammern und etwas höherem Sauerstoffzusatz, als bei den Versuchen, aus technischen Gründen angewandt werden konnte, die Rußbildung vielleicht ganz unterdrückt werden kann.

gez. Sabel.

Über den Inhalt dieser Aktennotiz hinaus wurden bei der Besprechung in La 10 noch folgende Angaben gemacht:

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Hy-Abgase war
 O_2 2 - 2,3 H_2 6,4 - 6,6

Die Cowper haben an der heißesten Stelle eine Temperatur von 1300 - 1400°C. Die Silimanitfüllung, die von der Firma Koppers geliefert war, kann 1400°C im Dauerbetrieb aushalten.

Zu Beginn der 30 Minuten-Periode kann durch die O_2 -Zugabe in der Kammer die Rußabscheidung vollständig vermieden werden, am Ende der Periode aber 100 - 200 mg Ruß im m^3 Wassergas enthalten.

C. Versuche und Kalkulationen der Kellogg Co. (Keith)

Die Versuche der Kellogg Co. wurden von vornherein unter dem Gesichtspunkt ausgeführt, daß Erdgas als Ausgangsmaterial für die Synthese verwendet werden soll und die Endgase der Synthese gegebenenfalls wieder in die Spaltanlage zurückgeführt werden. Anfänglich erschien als billigster Weg die Umsetzung der Erdgase mit Sauerstoff. Es wurden Versuche bei 850 - 940° in 75 - 100 mm - Röhren durchgeführt, wobei ohne Kohlenstoffabscheidung ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch mit nur 1-2% Methan erhalten wurde. Es wird dabei ein V_2O_5 -Katalysator benutzt.

Mit $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Analysen des erzeugten Synthesegases

| <u>Temperatur</u> | <u>CH_4</u> | <u>CO_2</u> | <u>H_2/CO</u> |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 910° | 1,0 % | 0,1 % | 2,0 % |
| 870° | 2,6 % | 1,3 % | 2,0 % |
| 800° | 5,6 % | 2,0 % | 2,1 % |

Mit Stadtgas (1,9 % CO_2 , 53,2 % H_2 , 22,1 % CH_4 , 6,4 % CO):

| <u>Temperatur</u> | <u>CH_4</u> | <u>CO_2</u> | <u>H_2/CO</u> |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 910° | 12 - 14 % | 16 % | 2,8-3,0 |
| 1060° | 2,5-3 % | 14 % | 2,24 |

Die Kalkulation ergab jedoch zu hohe Kosten für Apparatur und Sauerstoff.

Daher wurden Versuche nach I.H.F.-Patenten über die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf aufgenommen. Auch hierfür erschienen aber die Kapitalkosten zu hoch.

Demgegenüber ergibt die Kalkulation eines Verfahrens des Bureau of Mines (Bureau of Standards?) viel niedrigere Kapitalkosten als die beiden oben genannten Verfahren. Das Verfahren arbeitet in Gegenwart eines Katalysators bei $1000 - 1200^{\circ}$ in Behältern von 1200 mm Durchmesser mit abwechselnden Heiz- und Blaseperioden von je $3\frac{1}{2}$ Minuten und Raumgeschwindigkeiten von $200 : 1$ am Eingang und $500 : 1$ am Ausgang. Die Konstrukteure haben Temperaturen von $1000 - 1200^{\circ}$ angenommen, man glaubt aber, ohne Schwierigkeiten bei $1200^{\circ} - 1300^{\circ}$ arbeiten zu können. Das Verfahren erfordert nur 15 % Dampfüberschuß und einen Druck von 0,56 atü. Nach einer Schätzung kann der Quadratmeter Regeneratortfläche mit $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ belastet werden bei einer Höhe des Regenerators von 5,2 m; dieses ist mit feuerfesten Steinen ausgemauert, die mit Katalysator getränkt sind.