

228

Herrn Dir. H a g e m a n n .

Betr.: Herstellung eines Stadtgases als Restgas einer Eisenschmelze.

A. Einleitung.

Bei der normalen Synthese wird die Methanbildung als Verlust betrachtet und daher soweit wie möglich unterdrückt. Sie beträgt im Mittel 5 - 12% des ungesetzten Kohlenoxyds. Bei den vorwiegend paraffinbildenden Katalysatoren ist die Vergasung besonders gering und liegt zwischen 4 und 7%. Geht man hierbei von einem normalen Koks-Wassergas aus, so hat das Synthese-Endgas einen viel zu geringen Heizwert, um als Stadtgas brauchbar zu sein, vorausgesetzt natürlich, dass die Synthese normal betrieben wurde. Hierüber gibt Zahlentafel 1 nähere Auskunft.

Um den Heizwert der Endgase zu erhöhen, könnte man einen mehr oder weniger grossen Teil der Gasol-Kohlenwasserstoffe darin belassen. Da dies aber als zu teuer abgelehnt wird, bleibt als einzige Möglichkeit, um den erforderlichen Heizwert zu erreichen, die Erhöhung des Methangehaltes.

Tafel 2 zeigt, welches die erforderlichen Mindest-Methangehalte sind, um mit Gasgemischen, welche aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Inerten bestehen, den erforderlichen Heizwert zu erreichen.

Um Endgas mit dem nötigen Methangehalt zu erzielen, gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten:

a. Erzeugung des Methans gleichzeitig mit der Synthese der flüssigen Produkte, b. Methanisieren des Restgases der Synthese der flüssigen Produkte, in einer nachfolgenden Stufe, c. Methanbildung bei der Gas erzeugung bzw. Verwendung von methanhaltigen Ausgangsgasen. Nachfolgend sind diese drei Möglichkeiten näher erläutert.

B.

1. Methanbildung gleichzeitig mit der Synthese der flüssigen Produkte.

Zahlentafel 3 gibt die Beschaffenheit der Endgase aus der Synthese mit Wassergas für drei verschiedene Synthesebedingungen

jedoch bei 100%iger Vergasung. Der 2. Fall nimmt reine Wasserbildung an, ist also mit Eisenkatalysatoren nicht zu verwirklichen. Im 1. Falle ist reine Kohlendioxydbildung und im 3. Falle je zur Hälfte Wasser- und Kohlendioxydbildung angenommen. Das Ergebnis ist, dass in den Fällen 2 und 3 selbst bei vollständiger Methanbildung und $2/3$ CO_2 Auswaschung kein höherer Heizwert als 4400 WH erreicht wird. Hiermit würde also wohl der gewünschte Heizwert erreicht werden, aber es würden keine flüssigen Produkte erhalten.

Diese Zahlenbeispiele zeigen, dass ausgehend von Wassergas für eine Synthese flüssiger Produkte neben der Gewinnung eines genügend heißkräftigen Endgases nicht viel Raum bleibt. Dies ist überhaupt nur möglich, wenn man rein rechnerisch extreme Bedingungen annimmt, wie dies z.B. Heger in seinem Bericht vom 17. J. getan hat. Dort wird ein Umsatz von 96% angenommen. Dabei wird zwar der Heizwert gerade erreicht, aber die Dichte ist mit 0,66 viel zu hoch. Eine derartige Arbeitsweise mit extrem hoher Verflüssigung bietet überdies bei der Erzeugung von Stadtgas deswegen kein Interesse, weil die Menge des Endgases zu gering wird.

Tafel 4 zeigt, auf welche Weise mittels Eisenkatalysatoren die vorliegende Aufgabe ungefähr gelöst werden könnte, dadurch, dass man nicht von Wassergas, sondern von dem wasserstoffreichen Synthesegas mit $CO : H_2$ wie 1 : 2 ausgeht. Die dort gemachten Annahmen von 60 - 80% CO -Umsatz sind jedenfalls technisch zu verwirklichen. Man erhält Endgase, welche bei richtigem Heizwert mit der Dichte etwas zu hoch und bei richtiger Dichte mit dem Heizwert etwas zu tief liegen.

2. Gesonderte Methanbildung in einer nachgeschalteten Stufe.

Die Methanisierung von kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen ist bereits vielfach labormässig bearbeitet aber, soweit bekannt, bis jetzt noch nicht grosstechnisch verwirklicht worden. Die bisherigen Methanisierungsversuche hatten vor allem zum Ziel, zwecks Entgiftung die letzten Reste des Kohlenoxyds zu beseitigen. Demgegenüber dürfte die vorliegende Aufgabe leichter durchführbar sein, wobei ein Restgehalt an Kohlenoxyd nicht hinderlich ist.

, Immerhin ist es nach dem heutigen Stand noch fraglich, ob eine derartige Methanisierung mit den bisher bekannten Kobalt- oder

Eisenkatalysatoren befriedigend durchzuführen ist. Zweckmäßig sieht man zunächst hierfür noch die Verwendung von Nickeltkatalysatoren vor.

Tafel 5 gibt nähere Angaben über eine derartige Synthese mit Wassergas, welche in der 1. Stufe mit Eisen und in der 2. Stufe mit Nickel arbeitet. Hierbei erhält man zwar ein genügend heizkräftiges Endgas, aber die Dichte desselben wird mit 0,8 viel zu hoch.

Besser würden die Ergebnisse werden, wenn man statt von Wassergas ^{von} auf Sy-Gas 1 : 2 ausgehen würde. Von einer rechnerischen Behandlung dieses Falles haben wir zunächst abgesehen, da nicht ohne weiteres zu überblicken ist, welchen Verlauf die Synthese in der 1. Stufe hierbei mit Eisenkatalysatoren annehmen wird.

3. Eisensynthese ausgehend von methanreichen Gasgemischen.

Bei den bisher besprochenen Fällen ^{hier} dürfte nicht nur die Synthese der flüssigen Produkte sondern auch die Bildung der erforderlichen Methanmengen notwendigerweise zu einer Anreicherung der Inerten im Endgas führen. Dieser Umstand wirkt sich auf die Beschaffenheit des Endgases verschlechternd aus, entweder hinsichtlich der Dichte oder des Heizwertes. Man kann dieser Schwierigkeit dadurch begegnen, dass man bereits von methanhaltigen Gasen ausgeht, welche ja neuerdings technisch auf verschiedene Weise zugänglich geworden sind.

Tafel 6a zeigt z.B., dass aus dem in der Literatur der Lurgi angewendeten Druckvergasungsgas ein Endgas gewonnen werden kann, welches den Bedingungen verhältnismäßig gut entspricht. Da es sich hierbei aber um ein wasserstoffreiches Gas handelt, sind in den Tafeln 6b und 6c die gleichen Verhältnisse für ein Druckvergasungsgas durchgerechnet, bei welchem ein COH_2 -Verhältnis wie im normalen Wassergas angenommen wurde. Da hierbei bereits das Ausgangsgas einen Heizwert von 4300 hat, so werden natürlich Endgase mit zu hohem Heizwert und zu hoher Dichte erhalten. Man könnte daran denken, hierzu wassergasreiche Gase zuzumischen.

Tafel 7 zeigt, wie das Endgas einer normalen Eisensynthese beschaffen sein würde, wenn man von Viag-Wassergas ausgeht. Hierbei ist die Zusammensetzung des Ausgangsgases so angenommen, wie sie uns von Bibus angegeben wurde. Dies stimmt nicht überein mit

den Angaben in den beiden Berichten von Heger vom 1. Nov. 40 und 17.3.41.

C. Zusammenfassung.

Aus den vorstehend beschriebenen Beispielen scheint hervorzugehen, dass es am zweckmässigsten ist, bereits methanhaltige Ausgangsgas in die Synthese einzusetzen. Dies ist am günstigsten sowohl hinsichtlich der Beschaffenheit des Endgases als auch was die Menge des erzielbaren Stadtgases angeht. Ausserdem wird man in diesem Falle nicht nötig haben, extreme oder aussergewöhnliche Synthesebedingungen anzuwenden oder andererseits für eine Methanisierung in einer besonderen Stufe Aufwendung zu machen, zumal hierfür technisch noch keine Vorbilder vorliegen.

Es muss jedoch noch darauf hingewiesen werden, dass eine Grundbedingung für die Durchführbarkeit auch für den Fall, dass von methanhaltigen Ausgangsgasen ausgegangen wird, darin liegt, dass unsere neuen Eisenkatalysatoren angewendet werden, welche es erlauben, das Aufarbeitungsverhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff genau einzustellen.

Anlagen.

Ddr.: Ma.
Mr.



E. 01965

Tafel 1 .Endgas der normalen Paraffin-Synthese mittels Eisentakt.

(Wassergas, 6% Vergasung)

CO-Umsatz %	CO ₂ %	H ₂ %	CO ₂ + H ₂ %	CH ₄ mit CO ₂	CH ₄ ohne CO ₂	Heizwert in Kal/m ³	
40	16	27	25,7	1,4	1,6	2445	2900
60	22	12	34,0	2,2	2,8	2240	2870
70	32	16	48,0	3,0	4,4	1840	2720
90	47	20	67,0	5,6	10,6	1375	2600
Wassergas	7	6	13,0	0,2	-	2650	2850

Tafel 2 .Mindestgehalt an Methan für den Stadtgasheizwert.

Inerte (CO ₂ + H ₂ %)	CO + H ₂ %	CH ₄ %	He Kal/m ³
25	35	40	4850
25	40	35	4550
25	45	30	4210
10 (CO ₂ -Wäsche)	65	25	4550

Tafel 3 .

Synthese und Methanisierung in einer Stufe.

Wassergas

CO-Auswaschung im Endgas bis auf 4 Vol.-%.

	100%ige CO ₂ -Bildung	100%ige H ₂ O-Bildung	50% CO ₂ 50% H ₂ O	} Bilanz
Kontr.-%	24,0	33,6	49,0	
CO-Umsatz %	63,0	90,0	63,0	
H ₂ -Umsatz %	30,2	69,0	39,0	
Vergasung %	100,0	100,0	100,0	
Wasser- gas				
Gasanalyse:				
CO ₂	6,6	4,0	4,0	4,0
C ₂ H ₆	0,0	0,2	0,2	0,2
CO	37,1	21,7	8,9	32,3
H ₂	48,9	41,2	33,2	0,8
CH ₄	0,1	21,2	38,5	43,1
H ₂	7,3	11,7	15,2	17,4
Ho Kal/m ³	<u>3910</u>	<u>4210</u>	<u>3100</u>	
Dichte	<u>0,52</u>	<u>0,52</u>	<u>0,52</u>	

Tafel 4.

Synthese und Methanisierung in einer Stufe.

(Synthesegas)

Je 50% Wasser- und CO₂-Bildung bei der Vergasung. CO₂-Auswaschung bis auf 4 Vol.% im Endgas.

Kontr.		44,2%		72,0%
CO-Umsatz		<u>80,0%</u>		<u>60,0%</u>
Verflüssigung		30,0%		25,0%
Vergasung		70,0%		75,0%
				<u>Endgas</u>
Gasanalyse:	Sp-Gas	Endgas		Endgas
CO ₂	12,0	28,0	4,0	22,5
CO	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	26,5	9,5	12,6	15,5
CH ₄	53,0	27,1	36,2	35,9
N ₂	0,4	20,8	27,8	14,5
	8,1	14,5	19,5	12,0
				<u>264</u>
Ho Kal/M ³		<u>4350</u>		<u>2.519</u>
Dichte		<u>0,549</u>		

Tafel 5.

Methanisierung in der 2. Stufe.

(Hausorgas)

CO₂-Auswaschung im Endgas der 2. Stufe bis auf 4 Vol.-%

	Fe-Kontakt I. Stufe	Ni-Kontakt II. Stufe	I. + II. Stufe
CO-Umsatz %	65	46,3	81,3
fl. Prod. g/m ³	115 - 120 g	-	115 - 120 g
Vergasung %	5	100	23,9
Kontraktion %	47	34,3	69,2
Endgas: CO ₂	24,9	38,0	4,0
COHn	0,6	0,9	0,9
CO	24,7	20,2	31,1
H ₂	34,3	-	-
CH ₄	2,3	20,8	33,0
N ₂	13,2	20,1	31,0
Ho Kal/m ³	2150	2790	<u>4260</u>
Dichte			<u>0,84</u>

Tafel 6.

Synthese nach Druckvergasung.

CO₂-Auswaschung bis auf 4% i. Endgas.

	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>	<u>6e</u>	<u>6f</u>
CO + H ₂ -Umsatz %	69%	69%	40%			
Vergasung %	7%	7%	7%			
Zl. Produkte g/Hm ³	70 g	95 g	97 g			
↓ Kontraktion %	28,6%	39,9%	24,3%			
	Ausgangsgas Endgas		Ausgangsg. Endg.		Ausgangsg. Endg.	
Gasanalyse: CO ₂	3,0	9,4	3,2	23,5	3,2	4,0
CO	22,8	21,4	32,7	20,7	32,7	26,4
H ₂	48,7	42,2	39,8	26,2	39,8	33,3
CH ₄	22,6	33,0	22,6	44,7	22,6	32,8
N ₂	2,3	3,3	2,3	4,2	2,3	3,0
He Kal/Hm ³	4300	4770	4320	3620	4320	4050
Dichte	-	0,50	-	0,52	-	0,52

6a) H₂-reiches Gas aus Literatur (Lurgi).

6b) Wassergaszusammensetzung angenommen, bei gleichem Gesamtgehalt an(CO + H₂) wie bei 6a.

6c)

X nach CO₂-Auswaschung bis auf 4 Vol. %

CO₂ 4,0 %
CO 12,0 %
H₂ 44,8 %
CH₄ 34,9 %
N₂ 3,5 %

H₂ = 5200

Dichte = 0,448

Tafel 7.

Ving - Wassergas.

CO + H ₂ -Umsatz	80%
Vergärung	10%
Kontraktion	60%

CO₂-Auswaschung im Bodge auf 4 Vol.%

	Ving-Wassergas	Bodge
Gasanalyse: CO ₂	4,0%	4,0%
CO	40,0%	27,2%
H ₂	49,0%	33,2%
CH ₄	3,9%	23,2%
H ₂	3,9%	11,9%
Mo Kal/Km ³		4110
Dichte		0,32