

Die Herstellung von Synthesegas aus Koks oder Kohle.

2. Ergänzung zum Bericht vom 22.11.38.

Im nachstehenden soll auf die, in den Abhandlungen vom 22.11. und 10.12.38, verschiedentlich gestreifte Konvertierung von Wassergas zu Synthesegas ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) näher eingegangen werden.

Bei den bisher erbauten Syntheseanlagen wurde ein Teilstrom des Wassergases ziemlich weitgehend konvertiert und mit dem Restgas gemischt, sodaß das gewünschte Verhältnis von  $\text{CO}:\text{H}_2$  entstand. Es ist nun verschiedentlich vorgeschlagen worden, das gesamte Gas durch die Konvertieranlage zu schicken, oder diese Umsetzung schon im Wassergasgenerator vorzunehmen.

Die Betriebskosten der Konvertierung werden zur Hauptsache beeinflußt von dem Aufwand an Wasserdampf, von dem ein Teil für die Reaktion selbst verbraucht wird, während der andere zur Einstellung des Gleichgewichtes der Reaktionsgase als Überschuß erforderlich ist. Dieser letztere ist wieder abhängig u.a. von der Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, und von dem  $\text{CO}$ -Gehalt im konvertierten Gas. Je niedriger die Temperatur und je mehr  $\text{CO}$  im Gas verbleibt, desto geringer kann dieser Dampfüberschuß sein.

Schickt man nun das ganze Gas durch die Anlage, so braucht man prozentual wenig  $\text{CO}$  umzusetzen, während bei der Konvertierung eines Teilstromes diese Umwandlung viel weiter getrieben werden muß; also auch mit größerem Dampfüberschuß zu arbeiten ist.

Aus der beigefügten graphischen Darstellung läßt sich die Abhängigkeit des Dampfverbrauches von der Temperatur und der Größe des zu konvertierenden Teilstromes ersehen.

Es zeigt sich, daß der Eigenverbrauch der Reaktion immer gleich ist, daß dagegen der Dampfverbrauch für die Gleich-

gewichtseinstellung mit der Temperatur zunächst langsam, dann immer stärker steigt. Andererseits ändert sich derselbe mit dem Teilstromverhältnis (wenn dieses nicht zu klein genommen wird) bei niedriger Temperatur nur wenig.

Die Beschränkung der Konvertierung auf einen Teilstrom scheint daher durchaus gerechtfertigt, wenn man Anlagekosten und Kraftverbrauch für die Gasbewegung berücksichtigt und beachtet, daß von dem Dampf ein Teil durch Regeneration wieder gewonnen wird.

Aber auch für die Konvertierung des Gesamtstromes spricht verschiedenes.

Zunächst zeigt das Diagramm die größere Unabhängigkeit von der Temperatur in diesem Fall. Man kann also notfalls bei etwas höherer Temperatur mit einem weniger aktiven, dafür aber robusteren Katalysator arbeiten. (Abgerösteten Magnesit?)

Wichtiger ist noch, daß der erforderliche Dampfüberschuß bei der Umsetzung des Gesamtgases dem Wasserdampfgehalt eines bei etwa 20° gesättigten Gases entspricht, sodaß eine Kühlung zur Entfernung des Wasserdampfes nicht erübrigt. Ändert man nun das Verfahren - wie weiter unten beschrieben - noch etwas ab, so kann man den Kühler, den Luftsättiger und die Pump<sup>en</sup>anlage mit allem Zubehör ganz fortlassen. Da auch der Wärmeaustauscher, trotz des größeren Gasdurchsatzes, auf etwa 1/4 der jetzigen Größe verkleinert und der Durchflußwiderstand der Kontaktschicht verringert wird, so ergibt sich eine sehr billige, robuste und wirtschaftlich arbeitende Anlage, die an Energie nur den bei der Konvertierung in CO und H<sub>2</sub> umgesetzten Dampf verbraucht und dazu noch ein auf etwa 200° erwärmtes Gas für die Feinreinigung liefert.

Die Verfahrensänderung besteht darin, daß zur Temperaturregelung kein Wasser eingespritzt, sondern diese durch stufenweise Zumischung von nicht vorgewärmtem Gas bewirkt wird.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Konvertierung des Gesamtgases im Generator oder gar im Hochofen selbst vornehmen will. Die Aufgabe lautet dann meistens so, daß ein im unteren Teil des Schachtofens bei höherer Temperatur erzeugtes, CO-reiches Gas durch besonders zugeleiteten Wasserdampf umgesetzt werden soll.

Zunächst bereitet die Durchmischung des von unten auf-

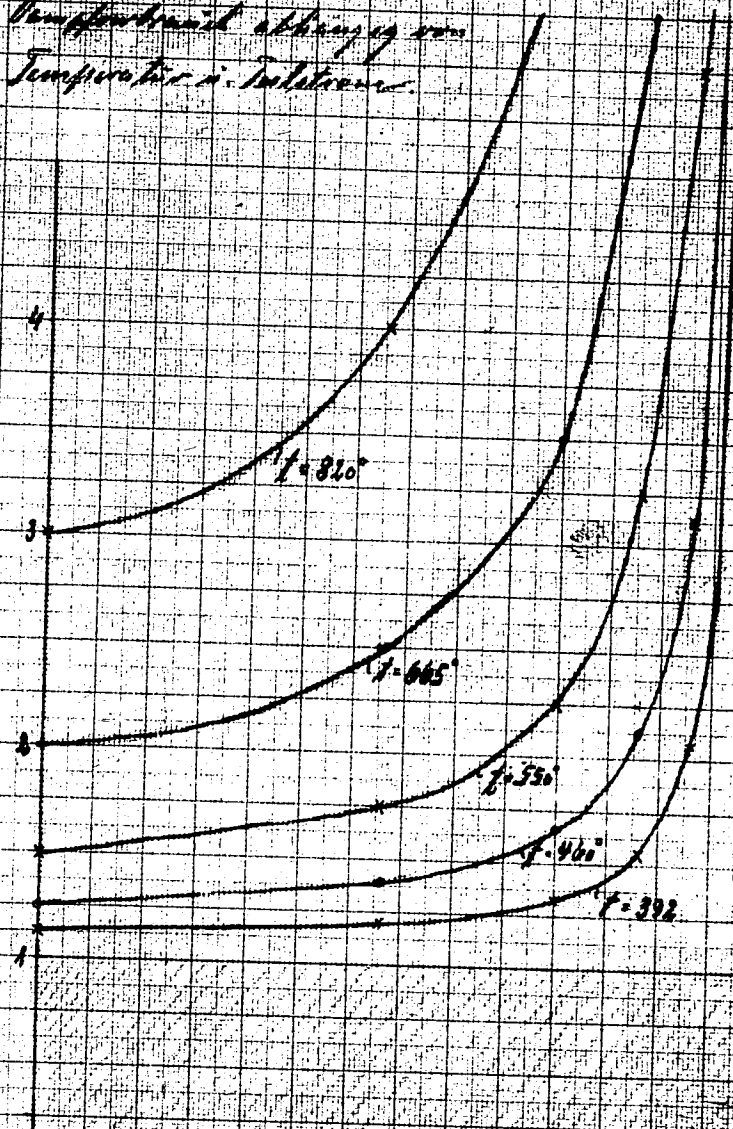
steigenden Gases mit dem seitlich eingeblasenen Wasserdampf eine kaum zu lösende Schwierigkeit - besonders wenn es sich um große Schachtdurchmesser handelt. Hieran sind auch die in der Abh. v. 10.12.38 erwähnten russischen Versuche gescheitert.

Weiter ist auch die Temperatureinstellung, die bei getrennter Konvertierung keine Schwierigkeiten macht, nicht ohne weiteres zu lösen. Die fühlbare Wärme der CO-haltigen Gase und die Reaktionswärme (welche die Temperatur im Umsetzungsraum um einige  $100^{\circ}$  heraufsetzen kann) bewirken, daß man zwangsweise in ein Temperaturgebiet kommt, in dem die Schachtbeschickung nicht mehr rein katalytisch wirkt, sondern an der Umsetzung teilnimmt. Diese chemische Reaktion bewirkt, daß sich die Temperatur selbsttätig einstellt, wenn Gas und Wasserdampf im richtigen Verhältnis zueinander stehen und zwar, wie Rechnungen und Versuche gezeigt haben, auf  $600 - 650^{\circ}$ , wenn man Synthesegas (1:2) erhalten will. Der bei dieser Temperatur erforderliche Dampfüberschuss ist schon recht erheblich; er liegt etwa  $0,3 - 0,6 \text{ kg je } 1 \text{ Nm}^3 \text{ J-Gas}$  höher als bei getrennter, katalytischer Konvertierung.

Selbst bei niedrigem DampfpPreis übersteigen daher die Kosten dieses Verfahrens diejenigen der katalytischen Umsetzung nach der vereinfachten Arbeitsweise.

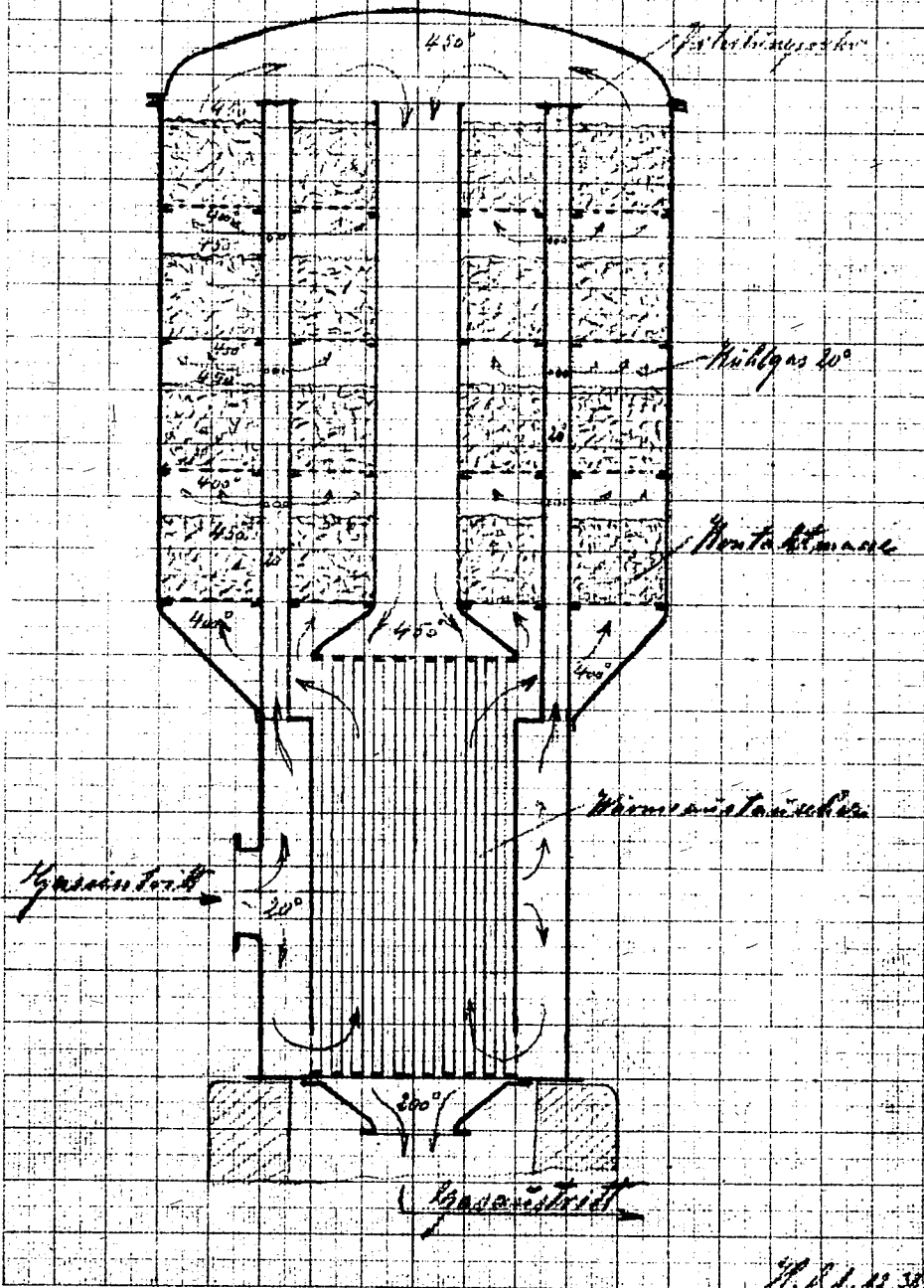
Herstellung von Sauerstoffgas 60:11 = 1:2  
 Dampfdruck abhängig von  
 Temperatur in Celsius

Dampfdruck in mm Hg  
 f. d. Herstellung des Sauerstoffgas



Für N. 9 50:50	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Für N. 9 40:50:10	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
80 im Norm. Gas = 28.5%	20%	12%	7%	4%	0%	60				

Wärmehaubeanlage mit Temperaturregelung durch  
Kühlgas.



W. P. H. 12.38

Die Herstellung von Synthesegas aus Koks oder Kohle.

1. Ergänzung zum Bericht vom 22.11.38.

In der mehr zusammenfassenden Abhandlung vom 22.11.38 war bereits die Frage behandelt, welche Vorteile eine Koppelung von Roheisenerzeugung mit Synthesegasherstellung verspricht. Im nachstehenden ist hierauf näher eingegangen.

Für die Herstellung von Synthesegas ist es notwendig, daß der Hochofen mit reinem Sauerstoff betrieben wird. Die technische Durchführung dieses Verfahrens dürfte keine ernststen Schwierigkeiten bereiten, da Versuche auf den Chernovechensky-Werken (Rußland), über die Suslow im Iron Age 134 (1934) berichtet, gut verliefen. Der hier benutzte kleine Hochofen hatte einen Durchmesser von 1,5 m im Gestell und von 1,7 m im Schacht bei 13 m Gesamthöhe. Selbst nach Entfernung von 75 % des Stickstoffgehaltes des kalt eingeblasenen Windes, ließ sich der Betrieb ganz normal führen, sodaß auch die Entfernung von weiteren 20 % Stickstoff keine Überraschungen bringen dürfte; besonders da von der Möglichkeit, die Temperatur durch etwas Wasserdampfzusatz zum Wind zu mässigen, noch nicht einmal Gebrauch gemacht wurde.

Die im gleichen Hochofen durchgeführten Versuche das stark CO-haltige Gas durch in den Schacht eingeführten Wasserdampf (4 m oberhalb der Windformen) zu konvertieren, sind praktisch gescheitert. Wirtschaftlicher dürfte auch eine Konvertierung in bekannter Weise außerhalb des Ofens sein. (s. Abh. v. 22.11.38.)

Nachdem der Sauerstoffbetrieb durch diese Versuche technisch als gelöst zu betrachten ist, dürfte es von Interesse sein auch die wirtschaftliche Seite des Verfahrens durch einige Zahlen zu klären.

Zu diesem Zwecke ist in den Anlagen 1 u. 2 eine Stoff- und eine Wärmebilanz eines modernen, mit heisser Luft betriebenen Hochofens aufgestellt.

Bei der Durchsicht derselben fällt zunächst der hohe Wärmeverlust durch Abstrahlung usw. auf, der sich als Restglied

ergibt, aber auch durch Kühlwassermessungen an Hochofen bestätigt wird. Derselbe beträgt etwa 11% vom Heizwert des Kokes und zeigt an, daß der thermische Wirkungsgrad heißgehender Schachtofen kein besonders guter ist; besonders wenn man beachtet, daß die Wärmeverluste durch die geschmolzene Schlacke und die fühlbare Gaswärme noch dazu kommen.

Das Hauptglied auf der Seite der abgeführten Wärme bildet aber der Aufwand an WE zur Reduktion des Eisenerzes (Braun- u. Roteisenstein) mit 24 % des Koks-Heizwertes.

Aus der Stoffbilanz ersieht man weiter, welche Bedeutung der „Wind“ und das Gichtgas auf den Mengendurchsatz haben. Ersterer wiegt genau soviel wie die ganze Beschickung mit festen Stoffen zusammen und das Gichtgas hat das 5-fache Gewicht des erzeugten Roheisens. Durch die Vorwärmung des Windes auf  $800^{\circ}$  wird dem Hochofen daher eine erhebliche Wärmemenge zugeführt (23 % der bei der Koksvergasung und Verbrennung entstehenden fühlbaren Wärme).

Diese Wärmezufuhr fehlt, wenn man den Hochofen mit kaltem, reinem Sauerstoff betreibt (Eine Vorwärmung würde bei dem kleinen Volumen nur wenig helfen). Es zeigt sich daher - und die russischen Versuche haben dieses bestätigt -, daß der mit Sauerstoff betriebene Hochofen etwa 20 % mehr Koks und Sauerstoff verbraucht als ein normaler Hochofen.

Diese Veränderung im Wärmedurchsatz ergibt sich auch aus den Stoff- und Wärmebilanzen eines mit 95 %igem Sauerstoff betriebenen Hochofens, die auf den Anlagen 3 und 4 zusammengestellt sind. Auch hieraus sind einige Zahlen von Interesse.

So läßt sich berechnen, daß auf 100 kg Roheisen  $152 \text{ Nm}^3$   $\text{CO} + \text{H}_2$  anfallen, die durch Konvertierung auf jedes gewünschte Mischungsverhältnis gebracht werden können, ohne daß sich das Gesamtvolumen  $\text{CO} + \text{H}_2$  ändert. Ein mittlerer Hochofen für 400 tato Roheisen könnte also  $25\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  I-Gas (100 %  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) liefern, und für eine Stundenleistung von  $150\,000 \text{ Nm}^3$  J-Gas wären 6 Hochofen mit 2400 tato Roheisenerzeugung erforderlich. (In der Besprechung v. 26.11.38 bei der G.H.H. war die Zahl der Hochofen auf 2 geschätzt worden!)

Weiter ergibt sich aus der Bilanz, daß je  $1 \text{ Nm}^3$  I-Gas etwa  $0,52 \text{ Nm}^3$   $\text{O}_2$  erforderlich werden. (Beim Generatorbetrieb wird nur  $1/3$  dieser Menge benötigt). Der Koksverbrauch für  $1 \text{ Nm}^3$  be-

trägt 0,75 kg (wasserfrei) (Beim Generatorbetrieb nur etwa die Hälfte dieses Gewichtes).

Die Eisenerzeugung verzehrt eben einen großen Teil der im Hochofen umgesetzten Energie; dafür trägt sie aber auch einen erheblichen Teil der Kosten.

An Hand der vorstehenden Zahlen kann die Frage nach der Wirtschaftlichkeit der Synthesegaserzeugung im Hochofen wenigstens überschläglich beantwortet werden:

Es ergibt sich, daß ein reines Hochofenwerk (ohne Weiterverarbeitung des Eisens), welches bisher sein überschüssiges Gichtgas (60%) nur mit 0,75 Pfg. für 5000 WE zur Kesselbeheizung abgeben konnte (Stromerzeugung), schon sämtliche Mehrkosten des Sauerstoffbetriebes decken kann, wenn es für 1 Nm<sup>3</sup> I-Gas 1,00 Pfg. erläßt. (Das Werk muß allerdings von vornherein für diesen Betrieb gebaut werden, oder vorhandene und überflüssig werdende Winderhitzer, Gablase, Gasreinigungsanlagen usw. müssen mit 0 bewertet werden.)

Sind dem Hochofenwerk jedoch Kokereien und Weiterverarbeitungsbetriebe angeschlossen, für die das Gichtgas mit 1,5 Pfg. für 5000 WE bewertet werden kann, so muß das Synthesegas schon mindestens 1,20 Pfg. einbringen, wenn die Eisenerzeugung nicht verteuert werden soll.

In vielen Fällen wird das Hochofenwerk einen Teil seines Gases zu dem höheren, einen anderen zum niedrigeren Wärmepreis einsetzen müssen. Das Synthesegas wird dann mit 1,00 - 1,20 Pfg. je 1 Nm<sup>3</sup> I-Gas zu bewerten sein.

Da dieser Preis z.Zt. im Ruhrgebiet als günstig angesprochen werden muß, da die Eisenerzeugung auch ihren Erlös abwirft und dieser durch den Sauerstoffbetrieb noch gesteigert werden dürfte, so sind aus der Koppelung von Eisen- u. Benzinerzeugung erhebliche wirtschaftliche Vorteile zu erwarten.

Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß ~~schon~~ durch den Erlös aus der vergrößerten Gichtgasmenge beim normalen Wärmepreis (1,5 Pfg. für 5000 WE) die erhöhten Betriebskosten des Sauerstoffbetriebes gedeckt werden können, wenn ein 75-80 %iger Sauerstoff zur Anwendung kommt, der für etwa 1,00 Pfg. je 1 Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> herzustellen ist. Das erzeugte Gas hat dann einen Heizwert von etwa 2000 WE. Für Synthesezwecke hat dieses Gas, welches nach Konvertierung und Auswaschung der Kohlensäure noch etwa 15 %



Inerte enthält, nur ein beschränktes Verwendungsgebiet. Der Preis würde sich auf 0,9 Pfg. je 1 Nm<sup>3</sup> I-Gas stellen.

Zusammenfassung:

Der Hochofenbetrieb mit reinem Sauerstoff ist technisch möglich. Über seine Auswirkung auf die Durchsatzleistung, das Eisen- und Manganausbringen, die Qualität der verschiedenen Roheisensorten ist noch wenig bekannt, sodaß diese Faktoren bei einer Wirtschaftlichkeitsrechnung noch nicht berücksichtigt werden können. Dagegen steht fest, daß mit einem etwa 20 % größeren Koksverbrauch je kg Roheisen gerechnet werden muß, und daß etwa die doppelte Menge Wärmeeinheiten im überschüssigen Gichtgas zur Verfügung steht. Die Abnahme dieser Gasmenge für Synthes Zwecke wird eine wesentliche Entlastung für die Hüttenwerke bedeuten. Andererseits sind die Preise, die der Hochofener für die Gasabgabe braucht, um seinen Betrieb nicht zu verteuern, für Synthes Zwecke recht günstig. Mengenmäßig wirkt sich die Kombination so aus, daß auf 1 t Roheisen bis zu 0,2 t Benzin gewonnen werden kann. Eine Verbindung beider Betriebe wird daher erhebliche Vorteile bringen.

-----

Die weitere Entwicklungsarbeit wird m.E. in erster Linie der Eisenhüttenmann zu leisten haben, da das Eisen immer der ausschlaggebende Partner ist und der Sauerstoffbetrieb noch im Großen erprobt werden muß. In die Planungen kommt aber eine ganz andere Sicherheit, wenn der Hüttenmann weiß, daß für die ungeheuren überschüssigen Gasmengen ein unbegrenzter Absatz zu angemessenen Preisen zu schaffen ist. Der Synthetiker wird diese Preise aber nicht nur anhand der heutigen Gesteungskosten für Synthesegas prüfen, sondern auch die Möglichkeiten berücksichtigen, die durch die Verarbeitung billiger Brennstoffe mit Sauerstoff in Generatoren gegeben sind, und der Bergmann wird bei dieser Kalkulation auch die Relation zwischen ~~zwischen~~ Koks und Kohle, das Sortenproblem, den Abbau aschenreicher Flöze und ähnliches beachten.

Anlage 1Gewichtsbilanz : Hochofen mit heißem Wind von 21 % O<sub>2</sub>

Einsatz:	Fe + Mn	Oxyde	C	O	H	N	Summe
Erz (100 %) ohne geb. H <sub>2</sub> O	100	-	-	43	-	-	143
Gangalit + Kalkstein	-	71	6	16	-	-	93
Wasser (5 %) u. geb. H <sub>2</sub> O	-	-	-	16	2	-	18
Koks	-	9	87	2	1	1	100
Wasser (9%)	-	-	-	8	1	-	9
Wind	-	-	-	95	-	264	359
Wasser	-	-	-	8	1	-	9
<b>Summe:</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>93</b>	<b>188</b>	<b>5</b>	<b>265</b>	<b>731</b>

Austrag:

Roh Eisen:	99	2	4	-	-	-	105
Schlacke	1	78	-	-	-	-	79
Gichtgas	-	-	89	156	1	265	511
Wasserdampf	-	-	-	32	4	-	36
<b>Summe:</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>93</b>	<b>188</b>	<b>5</b>	<b>265</b>	<b>731</b>

Koksverbrauch auf 1 kg Roh Eisen: 0,95 (wasserfrei) oder 1,00 kg (mit 5 % H<sub>2</sub>O)O<sub>2</sub>-Verbrauch " " " : 0,90 (100 %) oder 3,42 kg Luft.

Gichtgasauswertung zu Synthesegas:

Gewicht →	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	St.: ←	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	St.: ← Vol %
Gichtgas	99	146	1	265	511	13	30	3	54	100
Konvert. (1:2 Mol)	244	53,4	7,6	265	570	27	9	18	46	100
Nach CO <sub>2</sub> -Wäsche	-	53,4	7,6	265	326	-	12,5	25	62,5	100
Idealgas	-	53,4	7,6	-	61	-	33	67	-	100

Koksverbrauch auf 1 m<sup>3</sup> Synthesegas (Idealgas) = 0,78 kg (wasserfrei) = 0,82 kg (5 % H<sub>2</sub>O)O<sub>2</sub>-Verbrauch " " " " = 0,52 m<sup>3</sup> (100 %) = 2,90 m<sup>3</sup> Luft.

## Anlage 2.

Wärmebilanz : Hochofen mit heißem Wind von 21% O<sub>2</sub>

Zugeleitet:	G.	cp.	W	t°	Summe
Fühlbare Wärme Erz	143	0,15	-	15	316
"  "  Gangart u. Kalk	93	0,21	-	15	300
"  "  H <sub>2</sub> O	18	1,00	-	15	250
"  "  Koks	100	0,20	-	15	300
"  "  H <sub>2</sub> O	9	1,00	-	15	140
"  "  Wind	359	0,245	-	800	70400
"  "  H <sub>2</sub> O-Dampf	9	0,46	-	800	3300
Reaktion: 2 C + O <sub>2</sub> = 2 CO + 59,5 W.E.	62	-	2,450	-	152000
"  C + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + 97 "	20,5	-	8,050	-	165000
Summe:					392000

Abgeleitet:	G.	cp.	W	t°	Summe
Fühlbare Wärme in flüss. Eisen	105	0,185	-	1350	26300
Schmelzwärme Eisen	100	-	50	-	5000
Fühlbare Wärme i. flüss. Schlacke	79	0,250	-	1450	28600
Schmelzwärme Schlacke	79	-	125	-	10000
Fühlbare Wärme in Gichtgas	511	0,255	-	250	32500
"  "  "  H <sub>2</sub> O-Dampf	36	0,47	-	250	4200
Verdampfungswärme H <sub>2</sub> O	27	-	580	-	15700
Reaktion: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2 Fe + 1,5 O <sub>2</sub> - 197	99	-	1750	-	173500
"  "  C <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> = CaO + CO <sub>2</sub> - 35,5	50	-	355	-	17800
Wärmeabstrahlung und sonstiges	-	-	-	-	78400
Summe :					392000

Heizwert des eingesetzten Kokes 100 kg · 7.300 = 730 000 W

"  "  Gichtgases 511 kg = 389 m<sup>3</sup> · 1000 W = 389 000 W

Anlage 3

Gewichtsbilanz: Hochofen mit kaltem Bild von 95 % O<sub>2</sub>

Einsatz:	Fe + Mn	Oxyde	C	O	H	N	Summe
Erz (100 %) ohne geb. H <sub>2</sub> O	100	-	-	43	-	-	143
Gangart + Kalkstein	-	71	6	16	-	-	93
Wasser (5%) u. geb. H <sub>2</sub> O	-	-	-	18	2	-	18
Koka	-	11	104	2	1	1	119
Wasser	-	-	-	8	1	-	9
Wind	-	-	-	118	-	6	124
Wasserdampf	-	-	-	-	-	-	-
<b>Summe:</b>	<b>100</b>	<b>82</b>	<b>110</b>	<b>263</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>506</b>

Austrag:

Roheisen	99	2	4	-	-	-	105
Schlacke	1	80	-	-	-	-	81
Gichtgas	-	-	106	179	1	7	293
Wasserdampf	-	-	-	24	3	-	27
<b>Summe:</b>	<b>100</b>	<b>82</b>	<b>110</b>	<b>263</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>506</b>

Koksverbrauch auf 1 kg Roheisen : 1,14 (wasserfrei) oder 1,18 kg (mit 5 % H<sub>2</sub>O)

O<sub>2</sub>-Verbrauch " " " : 1,13 (100 %) oder 1,18 kg (95 %)

Gichtgasauswertung zu Synthesegas:

Gewicht →	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Sum.:	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Sum. ← Vol. %
Gichtgas	100	185	1	7	293	23,5	68,5	5,5	2,5	100
Konvert. (1:2 Vol. %)	286	66,5	9,5	7	369	47	17	34	2,0	100
Nach CO <sub>2</sub> - Wäsche	-	68,5	9,5	7	83	-	32	64,5	3,5	100
Idealgas 1 : 2	-	68,5	9,5	-	78	-	33	67	-	100

Koksverbrauch auf 1 m<sup>3</sup> Synthesegas (Idealgas) = 0,745 kg (wasserfrei) = 0,775 (5% H<sub>2</sub>O)

O<sub>2</sub>-Verbrauch auf 1 m<sup>3</sup> " " " = 0,52 m<sup>3</sup> (100 %) = 0,54 m<sup>3</sup> (95 %)

## Anlage 4

Wärmebilanz: Hochofen mit kaltem Wind von 95%  $O_2$ 

Zugeleitet:	G	cp	Ws	t°	Summe
Fühlbare Wärme Erz	143	0,15	-	15°	310
"  "  Gangart u. Kalk	93	0,21	-	15°	300
"  "  H <sub>2</sub> O	18	1,00	-	15°	250
"  "  Koks	119	0,20	-	15°	360
"  "  H <sub>2</sub> O	9	1,00	-	15°	140
"  "  Wind	124	0,245	-	15°	440
"  "  H <sub>2</sub> O - Dampf	-	0,460	-	15°	-
Reaktion: $2 C + O_2 = 2 CO + 59,5 \text{ Me}$	79	-	2450	-	194000
" $C + O_2 = CO_2 + 97 \text{ Me}$	205	-	8050	-	165000
<b>Summe:</b>					<b>360800</b>

Abgeleitet:

Fühlbare Wärme im flüssigen Eisen	105	0,185	-	1350	26300
Schmelzwärme Eisen	100	-	50	-	5000
Fühlbare Wärme in flüssiger Schlacke	81	0,250	-	1450	29400
Schmelzwärme Schlacke	81	-	125	-	10100
Fühlbare Wärme im Gichtgas	293	0,250	-	100	7300
"  "  "  H <sub>2</sub> O - Dampf	27	0,460	-	100	1200
Verdampfungswärme H <sub>2</sub> O	27	-	580	-	15700
Reaktion: $Fe_2O_3 = 2 Fe + 1,5 O_2 - 197 \text{ Me}$	99	-	1750	-	173500
" $CaCO_3 = CaO + CO_2 - 35,5 \text{ Me}$	50	-	355	-	17800
Wärmeabstrahlung und sonstiges	-	-	-	-	74500
<b>Summe:</b>					<b>360800</b>

Heizwert des eingesetzten Kokses 119 kg : 2300 = 273 000 Me  
 "  "  Gichtgases 293 kg = 216 <sup>3</sup> · 2150 = 465 000 Me

M. Kelting

Sekretariat Hg.
Eingang: 29. 11. 38
Lfd. Nr.: 1262
Beantw.: /

467 *Klein D. Hagenmann*  
63

Mülheim, den 22. November 1938.  
M.

8456

Die Herstellung von Synthesegas aus Koks oder Kohle.  
(unter Berücksichtigung des Galoczy-Koller-Verfahrens)

Die Umsetzung von Kohlenstoff mit Wasserdampf zu CO bzw.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  erfordert eine erhebliche Wärmezufuhr, während umgekehrt die Verbrennung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO bzw.  $\text{CO}_2$  Wärme liefert. Die Verbindung dieser beiden Reaktionen für die Herstellung brennbarer Gase ist daher fast so alt wie diese selbst.

Bereits im Wilson-Generator setzte man der Verbrennungsluft Wasserdampf zu und erhöhte dadurch den Heizwert des Gases auf Kosten der fühlbaren Wärme.

Vielleicht weiter mit dem Dampfzusatz zur Luft als Wilson ging Ludwig Mond. Durch diese Beimischung förderte er die wärmeverbrauchende Reaktion so stark, dass die Temperatur im Generator auf etwa  $600^\circ$  zurückging und erreichte damit dreierlei:

Zunächst blieb er unter dem Schmelzpunkt der Kohlenasche, sodass diese unverschlackt (genau wie im Brennstoff vorhanden) ausgetragen wurde.

Weiter konnten die in der Kohle enthaltenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe (Teer und Gas) schonend ausgetrieben und der Stickstoff der Kohle weitgehend in Ammoniak verwandelt werden.

Endlich bildete sich ein sehr wasserstoffreiches Gas und die in England betriebenen 40 Mond-Anlagen mit über 1 000 000 jato Kohlendurchsatz haben schon vor 30 Jahren ein Gas geliefert, das, abgesehen vom Stickstoff, für die Benzinsynthese direkt geeignet gewesen wäre.

Besonders wertvoll ist aber aus dieser Zeit die Erfahrung, dass man Kohle in jeder Körnung und jedem Aschegehalt bis zu Waschbergen und Torf ohne Schwierigkeit verarbeiten kann.

Die anfänglichen Ergebnisse wurden später wesentlich verbessert, durch die Vorwärmung von Luft und Dampf, die seinerzeit bis auf  $250^\circ$  getrieben werden konnte. Geht man mit dieser Vorwärmung noch weiter (was heute keinerlei Schwierigkeiten mehr bereitet) etwa bis zur Zündtemperatur

des Brennstoffes und höher, so dürften mit dieser Arbeitsweise noch bessere Durchsatzleistungen, auf die Raumeinheit bezogen, zu erreichen sein.

Der Ersatz von Luft durch Sauerstoff wirkt sich in der gleichen Richtung aus, während die Temperatur des Generators hierdurch nur wenig beeinflusst wird, da dieselbe bei diesem "Tieftemperaturverfahren" kaum vom Gasvolumen, sondern fast ausschliesslich von den chemischen Umsetzungen und ihren Gleichgewichtsverhältnissen bedingt ist.

Versuche mit diesem verbesserten Mond-Verfahren wurden auf Anregung von Dr. Müller schon 1936 zusammen mit der Fa. Dr. Otto & Co. in Holten durchgeführt und zwar mit Schmelzkoks als Rohstoff. Trotz des verwendeten primitiven Generators konnten schon bei den ersten Versuchen spezifische Leistungen erzielt werden, die nur 10-20 % unter denen der modernsten Wassergaseinrichtungen lagen. Auch sonstige Schwierigkeiten; der Wirkungsgrad des Verfahrens war ausgezeichnet, und es konnte direkt die richtige Gaszusammensetzung erreicht werden.

Unter den gleichen Bedingungen, nur mit erhöhtem Druck, arbeitet auch die Druckvergasung der Lurgi. Die zahlreichen Versuche dieser Firma mit den verschiedensten Brennstoffen beweisen, welche Vorteile ein Arbeiten unter Aschenschmelztemperatur auch für den mechanischen Betrieb der Generatoren hat, denn ein Druckgasbetrieb ist bei stärkerer Schlackenbildung kaum möglich.

Anfang 1935 in Holten durchgeführte umfangreiche Berechnungen (s. Bericht vom 14.3.1935) haben ergeben, dass bei Koks als Rohstoff das Tieftemperaturverfahren nur etwas kleinere Betriebskosten erfordert als das normale, periodisch arbeitende Wassergasverfahren mit nachgeschalteter Konvertierung. Stehen dagegen billige, nichtbackende Steinkohlen zur Verfügung, so ändert sich diese Kalkulation wesentlich zu Gunsten des Tieftemperaturverfahrens.

In dem oben erwähnten Bericht vom Jahre 1935 war als drittes Verfahren die Vergasung von Koks mit Sauerstoff und Dampf bei hoher Temperatur im Generator mit flüssigem Schlackenabstich zum Vergleich herangezogen. Die erforderli-

- 3 -

che Konvertierung sollte hier ebenfalls getrennt vom Generator unter den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen erfolgen. Damals schloss diese Arbeitsweise von den 3 Verfahren am schlechtesten ab. Da nun neuerdings für ein etwas abgeändertes Verfahren (Galoczy-Koller) lebhaft geworben wird, so soll auch hierzu Stellung genommen werden (als Unterlagen dienen ein Exposé der Thyss.Gas- und Wasserwerke vom 29.8.38. und mündliche Angaben von Herrn Breisig, die gelegentlich einer Besichtigung der Versuchsanlage in Hamborn gemacht wurden).

Der Generator für flüssigen Schlackenabstich wirkt durch die Einfachheit des Aufbaues und die grosse Durchsatzleistung immer aufs neue bestechend, wenn man sich mit der Planung von Grossgasereien beschäftigt. Trotzdem hat er sich in 25 Jahren Entwicklungszeit nicht einführen können. Dem einfachen Aussehen entspricht ein durchaus nicht so einfacher Betrieb. Das dauernde Aufbrechen der Abstichöffnungen mit schwerem Stemmzeug (oder das Aufschmelzen mit Sauerstoff) der Zubau derselben, die Ableitung des Eisens und der Schlacke, die Granulierung derselben mit Wasserkreislauf, Klärbecken usw., ferner die Möllierung der Zuschläge erfordert bei einem einzigen Abstichgenerator mehr Material, Arbeit und Aufsicht als eine ganze Batterie von Drehrost-Gaserzeugern.

Auch der beim flüssigen Abstich zu erzielende geringere Verlust an unverbranntem Koks wird ausgeglichen durch den Verlust an fühlbarer Wärme in der Schlacke und durch die erforderliche intensive Kühlung von Düsen und Kühlmantel, bei der eine Wärmeausnutzung zur Dampfbildung nicht möglich ist.

Ein weiterer grundsätzlicher Nachteil des "Hochtemperatur-Generators" ist der Staubgehalt der erzeugten Gase. Bei den hohen Temperaturen, die zur Flüssighaltung der Schlacke erforderlich sind, vergast bereits ein Teil der Asche, besonders der Kä<sup>s</sup>e<sup>l</sup>säure. Die Kondensation dieser Dämpfe führt dann zu einem äusserst feinen Staub, der selbst dem Elektrofilter Schwierigkeiten macht.

Galoczy-Koller wollen nun diesen Generator bezw. den Betrieb desselben wie folgt ändern:

- 4 -



- 4 -

- 1) An Stelle von Luft soll ein Gemisch von Sauerstoff, Gas und Wasserdampf eingeblasen werden, wobei als Gas evtl. das Restgas der Benzinsynthese verwendet werden kann.
- 2) Statt des bisher verwendeten Brennstoffes von über 40 mm Korngrösse soll solcher von einer Körnung bis herunter auf 5 mm verwendet werden. Die Leistung je Einheit soll gleichzeitig auf ein Vielfaches der bisher gebauten Apparate gesteigert werden.
- 3) Der Generator soll nach oben durch eine Zone erweitert werden, in welcher unter Zusatz von weiterem Sauerstoff und Wasserdampf eine Konvertierung des Gases auf ein Verhältnis von  $\text{CO:H}_2 = 1:2$  erfolgt.
- 4) Oberhalb dieser Zone soll der Rohstoff, wenn dieser aus Kohle besteht, durch die aus der Konvertierung abziehenden Gase abgeschwelt werden.
- 5) Durch die Gewinnung hochwertiger Eiseglegierungen als Nebenprodukt soll eine Verbilligung des Synthesegases erreicht werden.

Zu 1) ist zu sagen: Die Verbrennung des zugesetzten Gases mit einem Teil des Sauerstoffes vor den Düsen bewirkt eine ausgezeichnete Vorwärmung des einzublasenden Sauerstoff-Wasserdampf-Gemisches. Diese ist schon bei kleinen Generator-Einheiten durchaus erwünscht und für grosse unbedingt erforderlich. Dahin gehen auch die Erfahrungen des Hochofenbetriebes, bei dem man mit wachsendem Gestelldurchmesser immer höhere Windtemperaturen anwendet.

Eine Sache der Kalkulation ist es jedoch, ob man diese Vorwärmung nach den bisherigen Methoden des Hochofners im Cowper oder, wie bei den Holtener Sauerstoffversuchen, im Schlangrohr-Erhitzer oder, wie hier vorgeschlagen, durch direkte Verbrennung von Gas und reinem Sauerstoff vornimmt. Grundsätzlich ist der Zusatz von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zusammen mit Sauerstoff und Wasserdampf im Abstichgenerator nichts Neues (DRP 108 158 von Linde). Auch beim periodischarbeitenden, normalen Wassergas-Verfahren wird bereits im grossen und mit gutem Erfolg Koksofengas im Generator zersetzt (Eheinpreussen). Linde ist sogar noch

weiter gegangen und hat ein Verfahren entwickelt (Franz. Patent 593 650, deutsche Patentanmeldung vom Februar 1936), bei dem ein Doppelschacht-Abstichgenerator zur Hauptsache zur Gaszerlegung dient und der Koksabbrand mit Sauerstoff nur die Gaszusammensetzung reguliert. Grossversuche mit diesem Ofen sind in den Jahren 1936/37 in Holten durchgeführt und haben die Brauchbarkeit des Verfahrens ergeben. U.a. zeigte sich dabei, dass eine weitgehende Aufspaltung des Methans bei Abstichgenerator-Temperatur möglich ist.

Der zu 1.) gemachte Vorschlag ist also durchaus diskutabel. Etwas anders steht es mit der Verwendung der Restgase der Synthese hierfür. Eine Rückführung derselben in den Generator bzw. zum Doppelschachtofen von Linde ist vom Beginn der Arbeiten am Fischer-Tropsch-Verfahren an Gegenstand von Kalkulationen und Prüfungen gewesen. Gegen diese Arbeitsweise sprach immer die dabei unvermeidliche Verunreinigung dieses kontaktgiftfreien Gases bei der Berührung mit Koks, weiter die Notwendigkeit, dasselbe dann durch die ganze Reinigungsanlage mit hindurchzuführen und nicht zuletzt die dazu erforderlich werdende Kohlensäurewäsche ( $\text{CO}_2$ -Anreicherung im Kreislauf) mit den hohen Anschaffungs- und Betriebskosten. Es sind daher eine Reihe von anderen Vorschlägen zur Nutzbarmachung der Restgase gemacht worden, die eine bessere Lösung ergeben dürften (u.a. Bericht Holten vom 5.2.35. und vom 11.2.36.) Wenn bisher eine befriedigende Verwertung dieser Gase noch nicht erfolgte, so liegt das daran, dass zunächst noch wichtigere Probleme zu lösen waren und auch erst im Grossen festgestellt werden musste, welche Restgasmengen in Frage kommen, d.h. wie weit die Gasverflüchtigung wirtschaftlich im ersten Durchgang getrieben werden kann.

Zu 2) ist zu sagen: Der Gedanke, hochofenartige Generatoren mit Brennstoff bis herunter zu 5 mm Korn betreiben zu wollen, ist sehr kühn. Dagegen sprechen alle bisher mit Abstichgeneratoren und die am Hochofen gemachten Erfahrungen. Je grösser diese Apparate werden, desto empfindlicher sind sie gegen Schwankungen in der Korngrösse der Beschickung und gegen zu feines Korn. Die Versuche in Hamborn

in dem rohrartigen Versuchsöfchen dürfen nicht falsch ausgewertet werden. In so kleinen Schächten lässt sich praktisch alles vergasen. Jedenfalls nimmt die spezifische Leistung mit Verkleinerung der Korngrösse unter 30-40 mm und wachsendem Schachtdurchmesser erheblich ab - im Gegensatz zum Drehrostgenerator, der auch feinkörnigeres Material noch anstandslos verarbeitet. Die Ursache für dieses verschiedene Verhalten liegt in der Art der Windzuführung bei beiden Systemen (einmal durch einen grossflächigen Rost von unten über den ganzen Querschnitt, das andere Mal von der Seite durch Düsen).

Solange daher nicht im Grossbetrieb die bisherigen Erfahrungen vollständig auf den Kopf gestellt sind, tut man gut, der Kombination von grossen Einheiten mit ungleichmäßigem und feinkörnigem Brennstoff gegenüber skeptisch zu sein. Dagegen bestehen keine Bedenken gegen grosse Abstichgeneratoren für einen einheitlichen, gröberen Koks oder gegen ganz kleine Einheiten mit feinkörnigem Material.

Bei 3) muss beachtet werden: In dem bei hoher Temperatur erzeugten Gasmischungsverhältnis verhält sich das  $\text{CO}$  zum  $\text{H}_2$  etwa wie 2:1. Um zu dem Verhältnis 1:2 zu kommen, bedarf es einer weitgehenden Konvertierung. Diese kann selbstverständlich im oberen Teil der Brennstoffsäule bei den dafür in Frage kommenden Temperaturen (etwa  $600^\circ$ ) erfolgen. Das dabei erhaltene Gas entspricht dann - da die gleichen Gleichgewichtsbedingungen vorliegen - dem beim Tieftemperaturverfahren direkt erhaltenen Synthesegas. Natürlich erfordert die Konvertierung einen bestimmten Reaktionsraum. Dieser entspricht, wenn man die Konvertierung mit hochaktiven Katalysatoren in besonderen Apparaten zum Vergleich heranzieht, etwa dem Füllraum eines Tieftemperaturgenerators der gleichen Leistung.

Bei der Verbindung von Abstichgenerator und Konverter geht daher der Hauptvorteil des ersteren, die hohe spezifische Durchsatzleistung, verloren. Da auch der Dampfverbrauch einer Konvertierung bei  $600^\circ$  wesentlich höher ist als der des katalytischen Verfahrens bei  $400^\circ$ , so dürfte der getrennte Betrieb (normaler Abstichgenerator und normale

Konvertierung) die wirtschaftlichere Lösung sein.

Zu 4) ist zu sagen: Die aus der Konvertierzone aufsteigenden, mit überschüssigem Wasserdampf beladenen Gase sind zum Abschwelen von nichtbackender Steinkohle durchaus geeignet. Wie bereits oben ausgeführt, haben diese Gase etwa die gleiche Temperatur und Zusammensetzung wie die bei der Tieftemperatur-Vergasung (Mond-Verfahren) gebildeten. Ein ähnliches schonendes Abschwelen des Brennstoffes ist daher zu erwarten.

Sehr störend wirkt aber beim Hochtemperaturverfahren der Gehalt des Gases an feinstem Staub auf den gewonnenen Teer; hier liegt das Hauptbedenken gegen die Verwendung desselben bei Steinkohle als Rohstoff. Zu beachten ist aber dabei, dass auch der auf andere Weise gewonnene Generatorsteer nie die Güte des bei niedriger Temperatur durch Destillation erhaltenen Teeres erreichen wird.

Bei 5) ist zu beachten: Der Zusatz von Eisenerz und Kalkstein bei der Möllierung von Abstichgeneratoren erleichtert den flüssigen Schlackenabstich erheblich und schont die feuerfeste Auskleidung des Ofens, sodass man in der Praxis ohne einen geringen Eisenzusatz nicht auskommt. Es war daher naheliegend, Eisenerzeugung und Synthesegasgewinnung zu koppeln. So schreibt auch schon 1936 Karvat (von der Pa. Linde) in der Brennstoffchemie (Bd.17, S.141/9):

"Es sind auch Vorschläge bekannt geworden, durch Anwendung von reinem Sauerstoff und Einblasen von Wasserdampf, Gichtgas oder Koksofengas in Gestell und Rost des Hochofens Gase zu erzeugen, die nach entsprechender Nachbehandlung für die Zwecke der Ammoniaksynthese oder der Benzingewinnung geeignet sind (Iron Age 134, 4.1934). Diese Vorschläge dürften wegen der hohen Kosten des auf Eisen und Schlackenschmelzung entfallenden Anteils an reinem Sauerstoff in Deutschland keine Aussichten auf Anwendung haben. In Russland dürften sie jedoch bald grosstechnisch verwirklicht werden."

Karvat ist der Ansicht, dass es wirtschaftlicher ist, im Hochofen mit billigem, unreinem Sauerstoff auf hochwertiges Eisen, grossen Durchsatz und gutes Ausbringen zu arbeiten, andererseits im Generator mit reinem Sauerstoff auf Synthesegas von bestimmter Zusammensetzung. Dies dürfte richtig sein für eine Zeit, in der beide Verfahren noch in der Ent-

wicklung begriffen sind. Später muss eine derartige Verbindung noch einmal ernstlich geprüft werden.

Da der Hochofen immer billiger arbeiten wird als der Abstichgenerator, so sollte man mit der Bewertung des "Nebenproduktes Eisen" vorsichtig sein. Dieses fällt nicht kostenlos an, sondern jedes Kilogramm erfordert für Schmelze und Reduktion einen erheblichen Aufwand an Koks, Kalk und reinem Sauerstoff, verschlechtert ferner das Gas und setzt die Ausbeute an Synthesegas herunter.

Im Vorstehenden ist gezeigt, dass die von Galoczy-Koller gemachten Vorschläge grundsätzlich nichts Neues bedeuten. Sie sind fast sämtlich als Einzelmassnahmen in dem oben angeführten Aufsatz von Karwat aus dem Jahre 1936 enthalten. Bedenklich ist an ihnen nur die Zusammenfügung von Dingen, die nicht zusammen gehören, wie: hochofenähnliche Abstichgeneratoren mit feinkörnigem Brennstoff; grosse Querschnittsleistungen im unteren mit geringen im oberen Teil eines Schachtofens: staubhaltige Gase zum Abschwelen von Kohle usw.

Diese Massnahmen sind dazu noch vollkommen überflüssig, da mit bekannten und erprobten - teilweise allerdings etwas in Vergessenheit geratenen - Verfahren alle heute gestellten Aufgaben gelöst werden können, wie die nachstehende Zusammenfassung zeigt:

- 1) Für die Verarbeitung von stückigem Koks zu Synthesegas kommen als ziemlich gleichwertig in Frage:
    - a) das Tieftemperaturverfahren nach Mond und Lurgi mit reinem Sauerstoff und Wasserdampf,
    - b) das periodisch arbeitende Wassergasverfahren (Demag, Pintsch, usw.),
    - c) das Hochtemperaturverfahren mit Abstichgeneratoren für vorgewärmten Sauerstoff und Wasserdampf sowie getrennter katalytischer Konvertierung.
- Wünscht man ein wasserstoffreiches Gas ( $\text{CO:H}_2 = 1:2$ ), so kommt Verfahren a) bevorzugt in Frage; für ein kohlenoxydreiches ( $\text{CO:H}_2 = 2:1$ ) dagegen Verfahren c). Die unter b) genannte Arbeitsweise kommt dann in Betracht, wenn man den Koks sehr billig einsetzen kann.

--9 -

- 2) Soll die Benzinerzeugung nicht nur aus Koks, sondern auch aus anderen Brennstoffen, wie Magerkohle, Flammkohle, Braunkohle, Torf, usw., erfolgen oder besteht die Möglichkeit, dass eine Umstellung auf solche Brennstoffe in absehbarer Zeit in Frage kommt, dann dürfte z.Zt. nur die Tieftemperaturvergasung (Mond oder Lurgi) angewendet werden. Wird in diesem Falle ein CO-reiches Gas verlangt, so muss man neben etwas Wasserdampf Kohlensäure in den Vergaser einführen. In diesem Falle dürfte auch die Zurückleitung von kohlensäurehaltigen Restgasen der Synthese in den Vergaser zweckmässig sein.
- 3) Das unter 2) Gesagte gilt auch, wenn ein besonders feinkörniger Brennstoff (bis herunter zu 3 mm Korn) oder ein sehr aschenreiches Material (Mittelprodukt) mit verarbeitet werden soll.
- 4) Für Staubkohle kommen die Verfahren von Winkler-IG oder Schmalfeld-Wintershall in Betracht.
- 5) Das vorstehend über Kohle Gesagte gilt nur für nicht-backende Kohlsorten. Bei backenden ist heute immer noch der Weg über den Koks- oder Schmelofen zum Vergasen der wirtschaftlichste. Allenfalls wäre daran zu denken, den glühenden Koks direkt zum Vergaser zu bringen. Eine Anordnung wie die auf der Zeche Lothringen 4 wäre hierzu gut geeignet.
- 6) Steht als Ausgangsmaterial auch Destillationsgas zur Verfügung, so können bei allen genannten Verfahren erhebliche Mengen mit umgesetzt werden. Das Hochtemperaturverfahren ergibt dabei die beste Methanzersetzung. Für die Zerlegung von grossen Gasmengen kommt auch das Linde'sche Doppelschichtverfahren in Frage.

Es wäre zu begrüessen, wenn bei der Planung neuer Benzinanlagen - besonders in den Flammkohlengebieten - das wohl universellste Verfahren - die <sup>Tief-</sup>Temperaturvergasung (Mond oder Lurgi) - sich durchsetzen könnte, da damit gleichzeitig eine Reihe anderer Zeitfragen eine Lösung fänden, wie der Feinkohlenmangel, der Abbau aschereicher Flöze und das Schwelerei-Problem.

- 10 -

Für die Vorversuche (Festlegung der Durchsatzleistung für die einzelnen Rohstoffe) dürften die beiden Drehrost-Versuchsgeneratoren der Ruhrchemie A.G. sehr geeignet sein, besonders da in Holten auch der erforderliche Sauerstoff zu beschaffen ist. Ferner kommt hierfür die Versuchsanlage der Lurgi in Frankfurt in Frage.

gez. Kelting