

TITLE PAGE

4. Der heutige Stand der Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Ruhrchemie. (Fischer-Tropsch).
The present status of the hydrocarbon synthesis at Ruhrchemie (Fischer-Tropsch).

Frans Nos. 372 - 402

194

Rohrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Wlk/Wf.

20. Oktober 1958

Der heutige Stand der Synthese von
Kohlenwasserstoffen nach Rohrchemie (Fischer-Tropsch)

- a) Gaserzeugung
- b) Schwefelreinigung
- c) Synthese
- d) Abscheidung der Produkte
- e) Weiterverarbeitung
- f) Stoff- und Energiewirtschaft
- g) Anlagekosten und Eigenbedarf für den Bau einer Syntheseanlage
- h) Die Herstellung von Kontaktmasse unter Regenerierung von ausgedehnter Masse der Bensenanthese
- i) Überblick über den wichtigsten Apparatebedarf
- k) Die Herstellung von Feinreinigungsmasse zur Entfernung des Restschwefels aus dem Synthesegas der Bensenanlage.

Bericht gemäss Artikel IV. des
Vertrages ROHRCHEMIE / U.S.A.C.

a) Gaserzeugung

Der Ausgangsstoff für das Verfahren ist ein Synthesegas, das CO und H₂ in Verhältnis etwa 1:2 enthält. Das Verfahren ist nicht empfindlich für die genaue Einhaltung dieses Verhältnisses. Bei geringeren Gehalt an Wasserstoff im Synthesegas enthalten die gebildeten Kohlenwasserstoffe mehr Olefine.

Zur Erzeugung des Synthesegases können beliebige Brennstoffe, die sich mit Wasserdampf vergasen lassen, herangezogen werden.

Es sind dies folgende Brennstoffgruppen:

- 1) Koks (Hochofentkoks oder Schmelzkoks aus Stein- oder Braunkohle)

Aus diesem Brennstoff wird in normalen Wassergasgeneratoren Wassergas erzeugt mit einem Verhältnis CO : H₂ von ungefähr 1 : 1,25. Das für die Synthese notwendige Verhältnis CO : H₂ = 1 : 2 kann durch Mischung von wasserstoffreichem Gas erreicht werden, das beispielsweise durch Konvertierung eines Teiles des Wassergases hergestellt wird.

Diesem Ausgangsstoffe können auch unter Druck mit Sauerstoff und Wasserdampf vergast werden, so dass unmittelbar Synthesegas erhalten wird.

- 2) Ausgangsstoff: Koks mit Koksofengas.

Man kann ohne Konvertierung unmittelbar Synthesegas erzeugen, wenn das Verhältnis Koks zu Koksofengas entsprechend eingestellt wird. Der Koks wird in normalen Wassergasgeneratoren vergast. Die Aufspaltung des Koksofengases kann auf verschiedenen Wegen vorgenommen werden. Entweder wird die Spaltung in Wassergasgenerator durchgeführt, oder es wird einer Hochofentemperatur-Spaltung in besonderen Öfen unterworfen. Auch kann man in einem Zwischentofen Koksofengas mit Sauerstoff und wenig Koks unmittelbar zu Synthesegas umsetzen.

3) Ausgangsstoff: nicht backende Steinkohle.

Aus nicht backender Steinkohle kann ebenfalls durch Vergasung mit Wasserdampf Synthesegas erzeugt werden, wobei die verschiedenen Vergasungsverfahren unterschiedliche Ansprüche an die Körnung und den Ascheschmelzpunkt stellen.

Je nach Eigenschaften der Kohle kommen verschiedene Vergasungsverfahren infrage:

Außenbeheizte Kammeröfen,

Spülgas-Vergasung,

Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf

oder auch normale Wassergasgeneratoren, wenn die Stückigkeit, Vergasungsfestigkeit und der Ascheschmelzpunkt für diese Methode ausreichend sind.

4) Ausgangsstoff: Braunkohle; lignitisch, als Briketts oder in Staubform.

Zur dieser Brennstoffgruppe ist auch der Torf zu rechnen.

Die Vergasung der Braunkohle ist nach den gleichen Verfahren möglich, die unter 3) genannt worden sind, ausgenommen Wassergasgeneratoren. Weiterhin kann Braunkohle in Staubform vergast werden. Alle genannten Vergasungsverfahren ergeben unmittelbar Synthesegas.

5) Erdgas, Spaltgase von Ölspaltanlagen, Restgase der Synthese,

und ähnliche Gase können mit Dampf oder Kohlensäure und Sauerstoff zur Synthesegas-Herstellung benutzt werden. Die Verwertung von Spaltgasen und Restgasen der Syntheseanlagen zur Erzeugung von Synthesegas ermöglicht eine Ersparnis an Vergasungskohle von 10-15%.

b) Schwefelreinigung.

Da jeder Schwefelgehalt bei der Synthese schädlich auf die Kontakte wirkt, wird der Schwefel vor der Synthese in zwei Stufen in einer Grob- und Feinreinigung

bis auf weniger als $0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ Synthesegas entfernt. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffes erfolgt mit den in der Gastechnik üblichen Methoden, z.B. mit Raseneisenerz oder mit Waschverfahren. Die Feinreinigung zur Entfernung von org. Schwefel erfolgt durch eine besondere Adsorptionsmasse nach unserem eigenen Verfahren, das wie folgt arbeitet:

Das von Schwefelwasserstoff befreite Synthesegas wird in einem Röhrenerhitzer auf im Mittel 230°C erhitzt und geht durch zwei hintereinandergeschaltete Feinreinigertürme. Die Beheizung des Gaserhitzers erfolgt mit Restgas aus der Synthese. Die Reinigungsmasse kann 10% ihres eigenen Gewichtes an Schwefel aufnehmen und muss dann durch neue Masse ersetzt werden. Die Lebensdauer der Reinigungsmasse hängt also von dem Gehalt an organischem Schwefel im Synthesegas ab.

Wichtig ist, dass das Synthesegas keine Harzbildner enthält, die sowohl die Feinreinigungsmasse wie die Synthesekontakte schädigen würden. Harzbildner können auftreten bei der Vergasung von Braun- und Steinkohle und bei der Spaltung von Koksöfen. Ist ihre Entstehung nicht durch geeignete Ausbildung des Vergasungsverfahrens zu verhindern, so können die Harzbildner durch Einschaltung von Aktiv-Kohle entfernt werden.

Die Wirkung der Feinreiniger wird verbessert durch Zugabe von geringen Mengen Sauerstoff oder Luft zum Synthesegas. Die Sauerstoffzugabe beträgt $0,2 - 0,4\%$ des durchgesetzten Synthesegases.

Die apparative Einrichtung der Feinreinigeranlage

Jedes Feinreinigeraggregat besteht aus:

dem gasbeheizten Gaserhitzer	Zeichnungen: ZN 106/3
2 Feinreinigertürmen	Zeichnungen: ZN 106/1+2
1 Wärmetauscher	Zeichnungen: ZN 106/4

Die vorliegenden Ausführungen haben eine Leistung von 20 000 bis 25 000 Nm³/h Synthesegas je Aggregat.

Der Gaserhitzer ist ausgelegt für eine Erwärmung des Gases auf max. 350°C. Die wirkliche Gastemperatur liegt im Mittel der Fahrperiode bei ca. 275°C. Der Heizgasbedarf beträgt im Mittel 100 kcal/Nm³ Synthesegas benutzt.

Im einzelnen besteht der Gaserhitzer aus dem feuerfest ausgemauerten Verbrennungsraum mit Gasbrenner, dem Verbrennungsluftventilator und dem Rauchgasumwälzgebläse. Dessen ist so ausgelegt, dass die Feuerraumtemperatur auf 800-900° C gehalten werden kann. Die Gaszufuhr wird durch die gewünschte Temperatur des Synthesegases gesteuert. Der Gaserhitzer selbst ist nach Zeichnung EM 106/3 als Röhrenerhitzer ausgebildet. Die Röhre müssen aus hitzebeständigem Material bestehen. Besondere Sorgfalt ist auf die Aufnahme der Ausdehnung der Röhrenbündel verwandt.

Für die Feinreinigertürme sind 2 Ausführungsarten in Gebrauch.

Der Einsatzstern Zeichnung EM 106/3) enthält die Reini­germasse in herausnehmbaren Siebeinsätzen, die zur Füllung und Entleerung mit einem Kran aus dem Turmmantel herausgenommen werden. Die Abdichtung dieser Einsätze gegen den Reingasraum erfolgt durch Fasson, die mit feinkörniger Reini­germasse gefüllt sind. Jeder Turm enthält 65-70 t Feinreini­germasse.

Das Rohgas tritt am Fuss des Turmes ein und verteilt sich im inneren Zylinderraum auf die vier Einsätze. Die Verteilung des Rohgases erfolgt durch vier senkrechte Gaskanäle am Umfang des inneren Zylinders. Das Reingas gelangt durch Schlitz in den äusseren Ringraum des Feinreini­gerturmes und von da zum Gasaustritt.

Der Deckel des Feinreinigerturmes hat ebenfalls eine Ringtasse zur Abdichten des Rohgasraumes vom Reingasraum. Er ist mit einer Federung versehen, um die Wärmedehnung des Systems aufnehmen zu können.

Die zweite Ausführungsform nach Zeichnung ZM 106/2 enthält statt der Einsatzkörbe für die Feinreiniger-
masse zwei ineinander geschobene Lochblechzylinder. In
dem Ringraum zwischen den beiden Lochblechzylindern
liegt die Feinreinigermasse. Der innere Lochblechzylinder
ist in Einzelteile unterteilt, die von oben heraus-
genommen werden können. Diese Einrichtung ermöglicht die
Entleerung des Turmes nach unten durch den inneren Loch-
blechzylinder. Das Rohgas tritt durch den Stutzen C in
den äusseren Ringraum des Turmes und von dort, gleich-
mässig verteilt durch die ringförmige Lage der Masse,
in das Zentralrohr, um als Reingas durch den Stutzen
"F" auszutreten.

Zwischen den beiden Reinigertürmen kann ein aus-
schaltbarer Wärmetauscher nach Zeichnung ZM 106/4
eingeschaltet werden. Er dient dazu, das ankommende
Rohgas durch das heisse Gas aus dem als ersten geschalteten
Feinreinigerturm vorzuwärmen. Er ist als normaler
Röhren-Wärmetauscher ausgebildet.

Die Anordnung einer Feinreinigergruppe mit den
erforderlichen Rohrleitungen und Armaturen zeigt die
Zeichnung ZM 106/1. Die Gasführung ist so eingerichtet,
dass jeder der beiden Reinigertürme als erster Turm im
Gasdurchgang geschaltet werden kann. Der Wärmetauscher
kann umgangen werden.

Alle Heissgas führenden Teile erhalten Wärme-
schutz.

Um ein schnelleres Abkühlen eines mit Schwefel
abgesättigten Feinreinigerturmes zu erreichen, kann ein
Kühlkreislauf, bestehend aus einem Umwälzgebläse und
einem einfachen Wasserkühler vorgesehen werden. Die Küh-
lung kann durch unlaufendes Synthesegas erfolgen.