

e) Synthese.

Das Synthesegas wird über einer geeigneten Kontaktmasse in speziell konstruierten Kontaktkammern in kondensierbare Kohlenwasserstoffe umgewandelt, und zwar in zwei Stufen, die unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Die Synthese kann unter atm. Druck bei Temperaturen von $175 - 200^{\circ} \text{C}$ arbeiten und ergibt dann einen höheren Anteil an leicht siedenden Bestandteilen mit höherem Olefingehalt. Sie kann aber auch bei leicht erhöhtem Druck bis ca. 10 atm. bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt werden und führt dann zu einem grösseren Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen überwiegend paraffinischen Charakters.

Die Ausbeute an flüssigen Primärprodukten bei der Synthese unter atm. Druck beträgt betriebsmässig ca. $120 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$, daneben etwa 10 g C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffe.

Die Lebensdauer der Kontakte, d.h. die Betriebszeit zwischen zwei Regenerationen beträgt bei der atm. Drucksynthese etwa 4 Monate, während bei der Synthese mit erhöhtem Druck die Lebensdauer etwa 6 Monate beträgt.

Bei der Synthese unter atm. Druck hat es sich als zweckmässig erwiesen, zum Zwecke der Hydrierung der im Kontakt kondensierten Paraffine nach etwa je 1000 Stunden eine 10-12 stündige Behandlung mit wasserstoffreichem Gas, das kein Kohlenoxyd enthält, vorzunehmen. Der für eine solche Hydrierung gebrauchte Wasserstoff beträgt $3 - 4 \text{ 000 Nm}^3$ je Hydrierung. Es kann dazu der Restwasserstoff aus der Katalysatorfabrik benutzt werden. Bei dieser Hydrierung wird ein Teil der Hydrier-Produkte als Öl aus dem Ofen ausge tragen, der andere Teil besteht im wesentlichen aus Methan, das den Restgas zugeführt wird.

Bei der Synthese unter erhöhtem Druck scheint nach unseren bisherigen Erfahrungen eine solche Zwischenhydrierung kaum erforderlich zu sein.

Die Synthese der Kohlenwasserstoffe erfolgt unter erheblicher Wärmeentwicklung. Diese Reaktionswärme wird zur Gewinnung von gespanntem Wasserdampf benutzt. Der Dampfdruck hängt ab von der Reaktionstemperatur in der Synthese und beträgt normal 9 atü. Je kg flüssiger Primärprodukte werden rund 5 kg Dampf erzeugt. Dieser Dampf findet an verschiedenen Betriebsstellen nutzbringende Verwendung.

Die gewonnenen flüssigen Primärprodukte umfassen das gesamte Gebiet der Kohlenwasserstoffe von C_5 bis zu sehr hoch schmelzenden Paraffinen. Die leicht siedenden Fraktionen enthalten bei der Synthese unter atm. Druck etwa 35% Olefine, während bei der Synthese unter erhöhtem Druck die Olefinezahl dieser Fraktion nur bei etwa 20% liegt.

Die beigelegten Zahlentafeln 1 und 2 und Schaubilder am 106/16 und 17 geben die durchschnittliche Siedeanalyse und sonstige kennzeichnende und sonstige kennzeichnende Eigenschaften der erzeugten flüssigen Produkte für die drucklose Synthese und für die Synthese unter erhöhtem Druck an.

Durch bestimmte Fahrweise der Synthese wie Änderung der spez. Belastung der Öfen und der Betriebstemperatur und durch Änderung des Verhältnisses $CO : H_2$ lassen sich gewisse Änderungen in der Siedelage und im Olefingehalt der Produkte gegenüber den normalen Werten gemäß den Zahlentafeln 1 und 2 erreichen. Diese Änderungen gehen dahin, dass mit Erhöhung der Ofentemperatur und der spez. Ofenbelastung mehr leicht siedende Produkte erzielt werden, während bei Herabsetzung des Verhältnisses $CO : H_2$ die Bildung von Olefinen erhöht wird.

Gesamtprodukt Normaldruck -Synthese1. Siedeverhalten (ohne Gasol)

Siedebeginn	35-40°		
-60	11,5 Gew.%	-260	76,5 Gew.%
-80	20,0 "	-280	81,0 "
-100	28,5 "	-300	85,0 "
-120	36,0 "	-320	88,5 "
-140	43,5 "	-340	91,5 "
-160	50,0 "	-360	94,0 "
-180	56,0 "	Gasol: ca. 12% der gesamten Produkte	
-200	61,5 "	Verhältnis: C ₃ :C ₄ = 40:60	
-220	66,5 "		
-240	72,0 "		

2. Eigenschaften einzelner Fraktionen:

	Gasol	Benzin-200°	Diesel 181 -320°	Paraffin über 320°
d ₁₅	--	0,693	0,765	0,9
Olefine Vol.%	50	35	12	--
Jodzahl	--	--	--	~ 2
Säuresahl	--	0,005	0,02	--
Stockpunkt	--	--	9	--
Kennsiffer	--	115	255	--
Oktansahl	--	44	--	--
Cetansahl	--	--	90	--
Cetansahl	--	--	105	--

Gesamtprodukt Drucksynthese1. Siedeverhalten: (ohne Gasol)

Siedebeginn	35-40°	-240	52,0 Gew.%
-60	7,0 Gew.%	-260	57,5 "
-80	12,0 "	-280	62,5 "
-100	17,0 "	-300	67,5 "
-120	22,0 "	-320	72,0 "
-140	26,5 "	-340	77,5 "
-160	32,0 "	-360	81,5 "
-180	37,0 "	Gasol: ca. 5 Gew.% der gesamten Produkte	
-200	42,0 "	Verhältnis $C_3:C_4$ in Gasol 40:60 %	
-220	47,0 "		

2. Eigenschaften einzelner Fraktionen

	Gasol	Benzin -200	Dieselöl -320	Paraffin -320
d_{15}	--	0,690	0,765	0,9
Olefine Vol.%	30	18	8	--
Jodzahl	--	--	--	~ 2
Siedekennsiffer	--	115	255	--
Stockpunkt	--	--	9°	ca. 80°
Oktenzahl	--	26	--	--
Cetanzahl	--	--	--	--
Cetanzahl	--	--	--	--
Säuresahl	--	0,005	0,02	ca. 1,5

Neben den flüssigen Primärprodukten und C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffen entsteht aus einem gewissen Teil des ungewandelten Kohlenoxyds mit Wasserstoff Methan. Weiterhin wird der bei Aufspaltung des Kohlenoxydes frei werdende Sauerstoff mit einem Teil des Wasserstoffes aus dem Synthesegas zu H_2O gebunden. Die Umsetzung des eingesetzten Kohlenoxyds erfolgt zu etwa 90%. Der nicht umgesetzte Teil des Synthesegases geht zusammen mit dem neugebildeten Methan in das Restgas. Die Restgasmenge beträgt je nach Art des eingesetzten Synthesegases 30 - 15% der Synthesegasmenge mit einem Heizwert von ca. 2000 WE.

Die apparative Ausbildung der Synthese.

Die Synthesekammern erhalten am Kopfteil das Synthesegas angeführt, das von oben nach unten durch den Katalysator tritt. Der Katalysator ruht auf aufklappbaren Siebböden, um eine leichte Entleerung nach unten zu ermöglichen. Die Reaktionswärme der Synthese wird an ein wassergekühltes Rohrsystem abgegeben und in Form von Wasserdampf abgeführt. Das Kühlsystem steht deshalb unter Druck und ist mit einer Kesseltrommel nach Art von Dampfkesseln verbunden, die mit den normalen Dampfkesselarmaturen ausgerüstet sind. Die Regelung der Betriebstemperatur des Kontaktes kann bei dieser Anordnung sehr einfach durch Regelung des Dampfdruckes erfolgen.

Für die Entfernung des ausgebrauchten Katalysators erhalten die Synthesekammern einen Trog, aus dem der Katalysator mit einem beweglichen Kratzförderer in Transportgefäße gefördert wird.

Bei der drucklosen Synthese erfolgt die Ausbildung der Synthesekammern nach den Zeichnungen ZM 106/a-13-15.

Die rechteckigen Kammern werden von nahtlosen Siederohren horizontal durchzogen. Senkrecht zu den

Rohren stehen 4 Lamellen aus Stahlblech von 1,6 mm Stärke in einem Abstand von 7,4 mm. Um eine gute Wärmeübertragung von den Blechlamellen auf die Rohre zu erzielen, werden diese nach Aufziehen der Blechlamellen durch Durchtreiben einer Kugel oder dergl. etwas aufgeweitet.

In dem abnehmbaren Deckel liegt das Gaseinführungrohr mit eingebautem Messrand, der die Gasbelastung jeder Kammer zu überwachen gestattet. Die Kühlrohre treten durch die Stirnwände der Kontaktkammern und sind in diese eingewalzt. Gruppenweise werden die Kühlrohrenden von Sammelkästen umfasst, die mit der Stirnwand der Synthesekammern verschweisst sind. Diese Sammelkästen werden in der gleichen Weise wie bei Sektionaldampfkesseln mit der Kesseltrummel verbunden.

Die Siebklappen, die als Tragfläche für den Katalysator dienen, sind gemäß Zeichnung SM 106/10 so eingerichtet, dass sie während des Betriebes von aussen betätigt werden können. Gewöhnlich werden vier Synthesekammern zusammengefasst zu einem Block mit gemeinsamen Dampfsammler. Eine solche Anordnung zeigt Zeichnung SM 106/7. Die Synthesekammern werden vollständig isoliert.

Bei der Synthese mit erhöhtem Druck sind die Synthesekammern nach den Zeichnungen SM 106/14 und 18 ausgeführt. Sie bestehen aus schweißeseisernen zylindrischen Kesseln, die stehend angeordnet werden und zwischen zwei Rohrplatten ein in der Zeichnung SM 106/18 dargestelltes Doppelrohrsystem erhalten. In dem Ringraum zwischen dem Innenrohr und dem Aussenrohr liegt der Katalysator. Das Kplwasser nimmt den Raum um die Rohre ein und durchströmt die Innenrohre. Auf diese Weise ist für eine intensive Abführung der Reaktionswärme gesorgt. Das System der Kühlung unter Erzeugung von Dampf bleibt unver-

ändert. Entsprechend dem erhöhten Gasdruck ist auch der unter Gasdruck stehende Teil der Synthesekammer druckfest herzustellen. Die Gasführung ist bei diesen Kontaktkammern ebenfalls von oben nach unten. Die Anordnung von vier solchen Synthesekammern in einem Block zeigt Zeichnung ZH 106/14.

Als Beispiel für die Gesamtanordnung einer grossen Syntheschale ist auf der Zeichnung ZH 106/11 eine Anlage in halboffener Bauweise mit einem drucklosen Syntheseteil und einem Teil unter erhöhtem Druck dargestellt. Es sind offene Bauweisen in Bau und in Betrieb, bei denen lediglich die Bedienungsräume geschlossen sind, während die Synthesekammern in Freien stehen.

ANORDNUNG DER NACHSCHÜBUNGEN, HILFSLICHTUNGEN UND BETRIEBSHERRICHTUNGEN.

Bei zweistufiger Synthese sollen gewöhnlich 60-70% der Synthesekammern in die 1. Stufe, 20-30% in die 2. Stufe geschaltet werden. Es ist zweckmässig, das Gasleitungssystem so auszubilden, dass 50% der Synthesekammern auf die 1. und 2. Stufe, 50% nur auf die 1. Stufe geschaltet werden können.

Für die Zwischenbelegung der Katalysatoren in den Synthesekammern sind folgende Einrichtungen vorgesehen:

Ein Gebläse für die stündliche Förderung von ca. 3000 Nm³ wasserstoffreichen, CO-freien Gas drückt dieses Gas durch eine Sammelleitung, an die jede Synthesekammer angeschlossen ist, durch die zu hydrierenden Öfen. Das im Kontakt befindliche Paraffin wird dabei teils zu niedriger siedenden Öl, teils zu Methan umgewandelt. Hinter der Synthesekammer wird das mit Öldämpfen beladene Hydriergas in einem Kühlwascher gekühlt und vom mitgeführten Öl befreit. Es geht dann wieder in den Kreislauf, aus dem jeweils ein Teil methanreiches Gas entnommen und durch frischen Wasserstoff ersetzt wird. Für

diese Einrichtung muss jede Synthesekammer einen Ein- und Auslass erhalten.

Um gegebenenfalls das im Katalysator angesammelte Paraffin weitgehend durch Extraktion entfernen zu können, bevor der ausgebrauchte Katalysator aus dem Ofen entfernt wird, soll eine Leitung zum Füllen der Synthesekammern mit Schwebensin vorgesehen werden.

Erwünscht ist der Anschluss jeder Synthesekammer an eine Leitung, die Schutzgas, wie Kohlendioxid oder Stickstoff, führt.

Bei der drucklosen Synthese werden alle erzeugten Kohlenwasserstoffe mit dem Restgas abgeführt, so dass hierfür keine besonderen Leitungen erforderlich sind.

Bei der Synthese unter erhöhten Druck werden etwa 35% der gesamten Erzeugung an flüssigen Kohlenwasserstoffen bereits in der Synthesekammer kondensiert und über eine Sammelleitung vom Boden der Synthesekammern getrennt abgesogen und unter Druck Behältern zugeführt.

Die restlichen Produkte werden mit dem Syntheserestgas ausgetragen und in der Kondensation verflüssigt.

Für den Kühlkreislauf der Synthesekammern sind an Rohrleitungen erforderlich:

Speisewasserleitungen, Dampfleitungen für Mittel- und Niederdruck zur Abführung des in der Synthese erzeugten Dampfes und ein Anschluss für Hochdruckdampf an jeder Synthesekammer zum Aufheizen; weiterhin Kesselabschleimleitungen und Kondensatabführungsleitung.

Überwachungs-Einrichtungen:

Für die Fahrweise der Synthese ist die Temperatur in der Synthesekammer und die durchgesetzte Gasmenge für jeden Ofen von Wichtigkeit. Die Kammer-Temperatur wird geregelt durch ein elektr. oder pneumatisch betätigtes Ventil in der Dampf-Abführungsleitung jedes Ofenblocks. Die

Steuerung dieses Regelventils erfolgt durch den Druck im Dampfraum der Kesseltrommel. Der Regler ist so ein-
gerichtet, dass er Drücke von 4 bis 25 atü einzustellen
gestattet.

10 durch jede Synthesekammer durchgesetzte Gas-
menge wird durch anzeigende Staurandmessung bestimmt. Zur
Überwachung der Gasumsetzung in den Synthesekammern ist
es zweckmäßig, eine Anzahl automatischer Analysege-
räte zur Ermittlung des CO_2 -Gehaltes im Austrittsgas
hinter den Synthesekammern aufzustellen. Diese Geräte
gestatten einen Überblick über den Grad der Umsetzung in
jedem einzelnen Ofen. Der Grad der Umsetzung des Gases
in der Gesamtanlage wird bestimmt durch Gasmengenummessung
vor und hinter jeder Synthesestufe. Dieses sind die wich-
tigsten Überwachungs-Einrichtungen für die Synthese. Em-
pfehlenswert sind weiterhin Messeinrichtungen für Speise-
wasser, Dampf, Hydrierwasserstoff, Registrierung der Gas-
drücke und der Dampfdrücke, Einrichtungen zum Überprüfen
des Druckverlustes im Gas beim Durchgang durch jede
Synthesekammer sollten getroffen werden.

d) Abscheidung der Produkte.

1) Synthese bei atm. Druck.

Die Syntheseprodukte werden in Dampfform zusammen
mit dem Restgas aus den Synthesekammern ausgetragen und
säurefest ausgekleideten Kühlwäschern zugeführt, die eine
Füllung von säurefesten Steinzeugringen erhalten. Die
Kühlwäscher werden mit im Kreislauf umlaufendem Wasser be-
rieselt. Dabei wird das heiße Synthesegas abgekühlt und
die schwer siedenden Fraktionen des Syntheseproduktes
kondensiert. Die Abscheidung des Öles vom Waschwasser er-
folgt in einfachen, säurefest ausgemauerten Scheidegruben
oder Scheidebehältern nach dem spez. Gewicht. Das Wasch-
wasser wird danach rückgekühlt und wieder verwendet. Die

abgeschiedenen Fraktionen stellen etwa 50% des gesamten Produktes dar mit einem Siedeanfang von etwa 130°C.

Die Gase verlassen die Kühlwascher mit einer Temperatur von etwa 25°C und werden zur Gewinnung der leichtsiedenden Fraktionen entweder mit Öl gewaschen oder in bekannter Weise einer Aktiv-Kohle-Anlage zugeführt. In beiden Fällen können die in der Synthese gebildeten C₃ und C₄ Kohlenwasserstoffe weitgehend gewonnen werden. Die Absorption der flüssigen Kohlenwasserstoffe ist so vollständig, dass praktisch keine Bensenverluste im Restgas auftreten.

Die in der Aktiv-Kohle bzw. Ölwäsche gewonnenen flüssigen Produkte machen rund 50% der gesamten flüssigen Produkte aus. Daneben werden Propan und Butan, Propylen und Butylen gewonnen.

Für die Kühlwascher ist eine Sonderkonstruktion nach Zeichnung: ZN 105/6 entwickelt worden.

In dem schmiedeeisernen Mantel werden vier Tragplatten aus gelochten Blechen und ein Zwischenboden (Glockenboden) eingebaut. Der Mantel einschliesslich sämtlicher Stützen und des Bodens erhält eine sorgfältig ausgeführte Auskleidung mit säurefesten Steinen, wobei besonderer Wert auf die Ausführung dieser Ausmauerung an den Stützen zu legen ist. Die Tragplatten und das Tragkreuz für die Siebböden und für den Glockenboden bestehen aus Siuronal. Die Berieselung des Turmes erfolgt in drei Stufen durch zentrale Wasserverteilerdüsen. Diese Einrichtung ist ebenfalls aus Siuronal hergestellt. Die oberste Berieselung wird mit Frischwasser beschickt, während die beiden tiefer liegenden Berieselungen mit Kreislaufwasser betrieben werden.

Zur Trennung des Waschwassers vom Öl dienen entweder Behälter mit Aluminium-Auskleidung oder säurefest ausgemauerte Gruben. Die Scheidung von Wasser und Öl er-

folgt sehr schnell, so dass die Scheideräume klein bleiben. Da der grösste Teil der in der Synthese gebildeten organischen Säuren im Kühlkreislaufwasser bleibt, ist es zweckmässig, die Pumpen und Rohrleitungen für die Förderung des Kreislaufwassers aus säurebeständigem Material herzustellen. Das Kühlwerk zur Rückkühlung des Kreislaufwassers muss mit Nägeln und Ankern aus nichtrostendem Stahl verarbeitet werden.

Das gewaschene Gas verlässt den Kühlwascher mit einer Temperatur von etwa 25-30°C und führt mit sich alle Kohlenwasserstoffe bis zu etwa 170°C Siedepunkt. Die Abscheidung dieser Produkte aus dem Gas erfordert keine Sondereinrichtungen. Eine Beschreibung erübrigt sich deshalb an dieser Stelle.

2) Synthese bei erhöhtem Druck.

Da die Produkte bei dieser Betriebsweise einen hohen Anteil an hochsiedenden Paraffinen haben, kondensieren unter dem Einfluss des erhöhten Druckes etwa 35% der Gesamterzeugung an flüssigen Produkten in der Kontaktkammer selbst und werden aus dieser flüssig abgesogen. Der Siedebeginn dieses Teils der Produktion liegt bei 200°C.

Der übrige Teil der erzeugten Kohlenwasserstoffe wird wie bei der Synthese unter atm. Druck in Dampfform mit dem Restgas aus den Synthesekammern ausgelesen. Die Kondensation ist gegenüber der normalen Drucksynthese durch den erhöhten Druck sehr erleichtert und kann bis herab zu einem Siedeanfang von 140°C in indirekten Kühlern erfolgen. Da die Produkte ebenso wie das mitgeführte Reaktionswasser sauer sind, müssen diese Kühler aus säurewiderstandsfähigem Stahl hergestellt oder eine Neutralisation mit Alkalien in der ersten Kühlstufe vorgenommen werden. Der Anteil der auf diese Weise zu kondensierenden flüssigen Produkte beträgt etwa 45% der Gesamterzeugung an flüssigen Produkten.

Die leichtsiedenden Produkte einschliesslich der