

Erzeugung von Benzin-Synthesegas durch Teilverbrennung  
des Methans in Koksofengas im Zweischachtofen.

(Verfahren der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.G.) (Niederschrift eines am 28.7.1938 bei der Ruhrchemie gehaltenen Vortrages.)

Bisher stellte man aus festen Brennstoffen entweder durch Entgasung methanreiche Gase wie Koksofengas her oder durch Vergasung Kohlenoxydwasserstoff-Gemische, wie sie als Synthesegase Verwendung finden. Es fehlte die befriedigende Lösung für die Aufgabe, methanhaltige Gase in Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische zu überführen. Deshalb werden auch heute noch grosse Mengen methanhaltiger Gase verbrannt, obwohl sie wie das Koksofengas grosse Mengen des für Synthesezwecke so begehrten Wasserstoffs enthalten. Die künftige Entwicklung der Eisen-Industrie wird zu einer gewaltigen Steigung des Gichtgasanfalls und der Koksofengaserzeugung führen, und man wird sich besonders in der Zukunft die Frage vorlegen, ob man weiterhin das Gichtgas abfackeln, den wertvollen Wasserstoff im Koksofengas verbrennen und nach teuren Verfahren aus festen Brennstoffen den benötigten Wasserstoff herstellen soll. Das neue Verfahren, über welches hier berichtet wird, erscheint berufen, die Brücke zu bilden, über welche der gesuchte Ausgleich vonstatten gehen wird. Das Verfahren betrifft die Umwandlung methanhaltiger Gase in Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische und besonders des Koksofengases in Benzin-Synthesegas. Die theoretischen Grundlagen des Verfahrens sind ebenso einfach wie seine praktische Ausführung. Methan zerfällt bei hohen Temperaturen in Kohlenstoff und Wasserstoff. Verbrennt man das Methan mit Sauerstoff und führt die Verbrennungsprodukte über glühenden Koks, so sind lediglich Kohlenoxyd und Wasserstoff stabile Endprodukte der Verbrennung neben Resten von unzersetztem Methan, Kohlensäure und Stickstoff. Die Teil-Oxydation des Methans liefert Wärme. Diese wird benutzt, um das methanhaltige Gas vor der Verbrennung vorzuwärmen. Bisher verwendete man für die Gas-Erhitzung mit Steinen gefüllte Erhitzungskammern ähnlich den Winderhitzern der Hochöfner oder Röhrenaustauscher, wie sie neuerdings für die Winderhitzung von Schack gebaut werden. Beide Vorrichtungen sind teuer und für die Erhitzung von Methan und Wasserstoff enthaltenden Gasen unbrauchbar, da der ausgeschiedene Kohlenstoff sie zerstört. Bei dem neuen Verfahren werden als Regeneratoren mit Koks gefüllte Schächte verwendet, die wesentlich billiger sind und deren Füllung durch einen besonderen Kunstgriff kostenlos ständig erneuert wird. Die beiden Wärmeaustauscher sitzen nämlich übergangslos auf der mit heissem Methan, Sauerstoff und Koks gespeisten Reaktionszone auf, woraus sich die Form des Zweischachtofens ergibt, welcher in der beiliegenden Schemaskizze 72494 dargestellt ist. Das zu zerlegende methanhaltige Gas wird abwechselnd einem der beiden Schächte des Ofens von oben zugeführt, wärmt sich im Niedergehen an der heissen Koksschicht an und tritt in die Reaktionszone ein. Diese besteht aus zwei rechts und links von der Querverbindung der beiden Schächte liegenden Flammenzonen, welche der dort in den Ofen geblasene Sauerstoff bildet. Nach dem Durchgang durch die erste Flammenzone ist der grösste Teil des Methans verschwunden, der Rest wird in der zweiten Flammenzone zerstört. Das aus der Reaktionszone abziehende Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff gibt seinen Wärmeinhalt im zweiten Schacht während des Emporsteigens

an die Koksfüllung ab und verlässt den Ofen mit einer mittleren Temperatur von etwa 150 - 200° C. Nach einer gewissen Zeit wird der Gasweg umgekehrt. Aus Koksofengas gewinnt man auf diese Weise in einem Zug ein Gas, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem für die Benzin-Synthese erwünschten Verhältnis 1 : 2 enthält und daneben noch etwa 0,4% CO<sub>2</sub>, 0,3 - 1,0% CH<sub>4</sub> sowie 6 - 8% Stickstoff, der aus dem verwendeten Koksofengas stammt, aufweist.

Der Grad der Methanspaltung hängt von der Temperatur ab. Diese wurde im Versuchsofen mittels eines Thermo-Elements in der Nähe der Wandung des Querkanales als Konvergenz-Temperatur zwischen der wahren Gastemperatur und Strahlungs- und Wärmeleitungseinflüssen gemessen. Nach ihr wurde der Betrieb des Ofens geregelt. Bei gemessenen Temperaturen von 1250 - 1350° lag der Methanspaltungsgrad zwischen 90 - 98%. An sich ergibt Koksofengas bei der Teilverbrennung des Methans ein Gas mit 66% H<sub>2</sub> und 26% CO, also einen Wasserstoffüberschuss. Das Verhältnis H<sub>2</sub> : CO = 2 : 1 wird einreguliert, indem ständig etwas Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO verbrannt wird. Nebenbei wird hierdurch noch erreicht, dass sich die Koksfüllung der Regeneratoren ständig erneuert und säubert und dass die Kühlverluste des Ofens gedeckt werden.

Der Ausnutzungsgrad des Koksofengases sowie der Methanspaltungsgrad und der thermische Wirkungsgrad des Ofens liegen ungewöhnlich hoch. Wenn man von Gasverlusten durch Undichtheiten und Abblasen absieht, gewinnt man von 100 Kcal, die man dem Ofen als Verbrennungswärme des eingesetzten Koksofengases und Koks zuführt, 94% im erzeugten Synthesegas wieder. 2% sind fühlbare Gichtwärmeverluste, 4% Ofenkühlverluste. Bei grösseren Öfen wird sich die letztere Ziffer noch etwas senken lassen.

Der Methanspaltungsgrad lag schon im Versuchsbetrieb in der Regel über 93% und stieg zeitweilig auf mehr als 99%. In der Praxis wird man mit mehr als 95% Spaltung zu rechnen haben, d.i. also mehr, als bei bekannten Methanspaltungsverfahren erreicht wird. Es ist bekannt, dass von dem Koksofengas, welches unter den Wassergasgenerator geblasen wird, nicht mehr als 60 - 70% zersetzt wird. Eine Trennung dieser Arbeitsschritte in einen reinen Wassergasbetrieb und reinen Methanspaltbetrieb wäre darum vorteilhafter.

Ein bekannter Feind der meisten bisher bekannten Methanspaltverfahren ist der Russ. Er stört bei der Umwandlung des Koksofengases im Zweischachtofen nicht im geringsten. Wohl ist das im Zweischachtofen erzeugte Gas staubig und muss nach dem Verlassen des Ofens gekühlt und entstaubt werden, aber der Staub ist in der Hauptsache verdampfte Schlacke, der etwa 5 - 20% Verbrennliches (hauptsächlich Koksabrieb) beigemischt ist.

Die Koksasche wird als flüssige saure Schlacke aus dem Ofen abgestochen. Damit die Verflüssigung der Koksasche leicht vor sich geht, werden zum gegichteten Koks Zuschläge (z.B. Martin-schlacke) gegeben.

Der Betrieb des Ofens ist sehr einfach und beschränkt sich auf die Regelung der Mengen von Koksofengas und Sauerstoff, das Schalten der Gaswechselventile am Kopf des Ofens, das Gichten und das Abschlacken. Am Versuchsofen wird von Hand geschaltet. Neue Öfen werden mit automatischer Schaltung eingerichtet. Sehr wichtig für die

Betriebsführung ist, dass alle gasführenden Ventile vollkommen dicht schliessen und dass beide Öfen vollkommen gleichmässig mit Gas und Sauerstoff beaufschlagt werden.

Der Versuchsofen leistet etwa  $31\ 000\ \text{Nm}^3$  Synthesegas je Tag. Öfen von etwa  $110\ 000$  bis  $140\ 000\ \text{Nm}^3$  Tagesleistung werden gegenwärtig projektiert. Später wird man zu Ofenleistungen von  $300\ 000$  und  $400\ 000\ \text{Nm}^3$  je Tag übergehen.

Für  $1000\ \text{Nm}^3$  Synthesegas (mit 92 bis 95%  $\text{H}_2 + \text{CO}$  je nach  $\text{N}_2$ -Gehalt des Koksofengases) braucht man  $570\ \text{Nm}^3$  Koksofengas,  $120\ \text{Nm}^3\ \text{O}_2$ , 57 kg Koks. Der Energiebedarf für Sauerstoffherstellung, Gasförderung und Gasentstaubung ist 80 kWh, je Tonne Koks werden also  $17500\ \text{Nm}^3$  Synthesegas erzeugt. Diese Zahl zeigt als charakteristisches Merkmal des Verfahrens an, dass es ein Gasumwandlungsverfahren ist, bei dem der Verbrauch an festem Brennstoff eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Er ist nur 5 - 9% des Verbrauches bei der Synthesegas-Erzeugung aus festen Brennstoffen. Das Verfahren ist also dort am Platze, wo Kokereigas oder andere methanhaltige Gase einer besseren Verwendung als dem Verfeuern zugeführt werden sollen. Es ist für kleine Leistungen von  $1300\ \text{Nm}^3/\text{h}$  an aufwärts wirtschaftlich ebenso ausführbar wie für beliebig grosse Leistungen. Es können also auch kleine Mengen methanhaltigen Überschussgases nach diesem Verfahren umgearbeitet werden. Von den bekannten Methanspaltverfahren unterscheidet es sich durch die Einfachheit des Betriebes und den niedrigen Preis der Apparatur. Durch seine Unempfindlichkeit gegenüber Schwankungen der Gaszusammensetzung und die Sicherheit des Arbeitens. Es werden keine Katalysatoren angewendet. Das Rohgas kann daher auch beliebig viel Schwefel enthalten, da ja ohnehin der vom Koks auf das Gas übertragene Schwefel entfernt werden muss.

Der technisch erreichbare Methanspaltungsgrad übertrifft den aller bekannten Verfahren. Der Ofen ist umso besser zu betreiben je heisser er geht. Es sind also hohe Methanspaltungsgrade betriebsmässig leichter zu erreichen als niedrigere.

Die Anlagekosten sind wesentlich niedriger als bei der Gaserzeugung aus festen Brennstoffen; während die Preise für Gaserzeugungsanlagen für täglich 1 Million  $\text{Nm}^3\ \text{H}_2 + \text{CO}$ -Gemisch im Benzin-Synthesegas bei 7 - 10 Million RM liegen, wird eine Umwandlungsanlage nach dem neuen Verfahren einschl. Sauerstoff-Anlage etwa 2,5 Mill. RM kosten.

Der Platzbedarf der Anlagen ist sehr gering. Für Sauerstoffanlage und Öfen einer Leistung von 1 Million  $\text{Nm}^3$  Synthesegas je Tag wird ein Platz von  $70 \times 60\ \text{m}$  ausreichen.

Die Kosten für das Synthesegas sind auf gleicher Preisbasis für die Kalorie im Einsatz und für die kWh gerechnet niedriger als bei der Gaserzeugung aus festen Brennstoffen auf Steinkohlenbasis.

Bei einem Preis von 1,5 kg je kWh von RM 1,20 je Lohnstunde und 0,04 je  $\text{m}^3$  Kühlwasser, bei 30% Kapitaldienst für Öfen und 15% für die Sauerstoffanlage ist der Preis je  $\text{Nm}^3$  entstaubten, aber nicht entschwefelten Synthesegases abhängig von den Wärmekosten folgender:

4.

Werbekosten je 10 <sup>6</sup> kcal in Gas + Koks	Einsatzkosten Gas + Koks	Energie + Löhne + Kapital- dienst	Synthesegas- Preis
---	-----------------------------	--	-----------------------

---

RM	Pfg. je Nm <sup>3</sup>	Pfg. je Nm <sup>3</sup>	Pfg. je Nm <sup>3</sup>
3	0,88	0,32	1,20
2	0,58	0,32	0,90
1	0,28	0,32	0,61

Nach diesen Preisen zu urteilen kann das hier beschriebene Verfahren der Umwandlung von Koksofengas in Benzin-Synthesegas mit den billigsten Gaserzeugungsverfahren aus festen Brennstoffen in Wettbewerb treten.

Anlage.

