

**Bonsin-Synthese nach Fischer-Tropsch - Ruhrchemie.
Mitteldrucksynthese.**

A. Gasherstellung, Gasreinigung.

Die Mitteldrucksynthese stellt eine Abart der Normaldrucksynthese dar, die aus verschiedenen Gründen empfehlenswert ist. Sie geht genau wie diese von einem Synthese-Gas aus, das in bekannter Weise aus festen oder gasförmigen Brennstoffen durch Vergasung mittels Wasserdampf oder Sauerstoff hergestellt wird und Kohlenoxyd und Wasserdampf im Verhältnis etwa 1 : 2 enthält. Das Synthese-Gas wird von anorganischem und organischem Schwefel wie üblich befreit und bis auf etwa 10 atü komprimiert. Die Schwefelreinigung, speziell die Feinreinigung, kann auch im komprimierten Gas vorgenommen werden. Enthält das Synthese-Gas viel Kohlendioxyd, so kann es unter Umständen zweckmäßig sein, die Kohlensäure vor dem Eintritt in die Reaktionskammer zu entfernen, was nach bekannten Methoden, z.B. Druckwasserwäsche geschehen kann. In speziellen Fällen kann auch empfohlen werden, einen Teilstrom des Gases von Kohlendioxyd zu befreien, falls dieser den größten Teil davon enthält. Dies ist z.B. der Fall, wenn das Synthese-Gas durch Vergasung von Koks mit Konvertierung eines Teilstromes hergestellt wird. Das CO_2 befindet sich zum größten Teil in diesem Teilstrom und kann infolge seiner hohen Konzentration leicht entfernt werden.

B. Synthese.

Das komprimierte, feingereinigte Synthese-Gas wird in Kontaktkammer geleitet, die zwar eine etwa andere Konstruktion als bei den Normaldruckverfahren darstellen, prinzipiell aber in gleicher Weise arbeiten. Die Verschiedenheit der Konstruktion ist in erster Linie durch den erhöhten Druck bedingt, wobei allerdings darauf hingewiesen werden muss, dass keine legierten Stähle für den Bau der Kontaktkammer herangezogen werden müssen, sondern normaler Stahl, der genügend Festigkeitseigenschaften besitzt. Die Temperaturen sind ebenfalls unverändert; sie liegen zwischen $175 - 200^\circ$. Auch die zweistufige Arbeitsweise wird zweckmäßigerweise beibehalten, da dann eine höhere Umsetzung des Synthese-Gases möglich ist.

Die während der Reaktion freiwerdende Wärme wird zur Erzeugung von gespanntem Wasserdampf verwendet, der zur Heizung oder Energie-Erzeugung benutzt werden kann.

C. Kondensation.

Durch Anwendung des erhöhten Druckes bei der Synthese wird der Siedebereich der Primärprodukte mehr nach der Seite der schwer siedenden Produkte verschoben, wobei vor allem der Hartparaffinanteil bis auf etwa 40 % der Gesamtmenge erhöht wird. Infolgedessen fällt ein Teil der Primärprodukte bereits in der Reaktionskammer in flüssiger Form an und kann durch einen Abscheider nach leichter Kühlung vom gasförmigen Rest abgetrennt werden. Das Restgas wird mittels indirekter Kühlung bis auf 20° abgekühlt, wobei Reaktionswasser und Schwefel abgeschieden werden. Das jetzt nur noch Leichtbenzin enthaltende Restgas wird entweder unter erhöhtem Druck mit Waschöl von allen Leicht siedenden Anteilen befreit, oder es geht durch eine Aktivkohleanlage, die entweder ebenfalls unter Druck, oder auch bei normalem Druck betrieben wird. In beiden Fällen können auf dem beschriebenen Wege auch die gasartigen Kohlenwasserstoffe (C_3+C_4 , d.h. Propan, Propylen, Butan, Butylen) gewonnen werden, deren Menge allerdings gegenüber der drucklosen Synthese geringer ist.

D. Katalysatorherstellung und Regeneration.

Der Katalysator besteht im wesentlichen aus Kobalt, das auf einem Trägermaterial aufgetragen ist. Er hat eine Lebensdauer von mehr als 4 Monaten. Nach dieser Zeit wird er regeneriert, d.h. der Kontakt wird aus dem Ofen herausgeholt und in der Katalysatorfabrik auf frischem Kontakt umgearbeitet.

E. Verarbeitung der Rohprodukte.

Die Ausbeute an Primärprodukt beträgt etwa 140 g flüssige Produkte/m³ Reingas, d.h. auf den m³ reines Gemisch von 2 H₂ und 1 CO im Synthesegas bezogen und 5 g Gasöl. Die Primärprodukte setzen sich in folgender Weise zusammen:

30 % bensinartige Kohlenwasserstoffe	- 200° Siedepunkt,
30 % Dieselöl	- 320° " "
40 % paraffinartige Kohlenwasserstoffe.	

Die Rohprodukte der Synthese können in üblicher Weise aufgearbeitet werden. Zur Herstellung von Autobensin werden die hochsiedenden Produkte in einer Krackanlage aufgespalten. Zur Erzeugung eines Fertighbensins mit einer Oktanzahl von annähernd 65, müssen etwa 70 - 80 % der Primärprodukte so behandelt werden. Die Ausbeute an Fertighbensin beträgt in diesem Falle etwa 75 %, bezogen auf die flüssigen Produkte ohne Zuhilfenahme der Polymerisation und zwischen 75 und 80 % wenn die Primärgasole und die bei der Spaltung anfallenden Gasole in zweckentsprechender Weise zu hochwertigen Bensinen polymerisiert werden. Bezogen auf das eingesetzte Gas ist der Anfall an Fertighbensin zwischen 105 - 112 g/m³ Idealgas. Wird ein Benzin von höherer Oktanzahl als 65 verlangt, so geht die Ausbeute zurück.

Der hohe Anfall an Paraffin gibt auch die Möglichkeit in verstärktem Masse, als es bei der Normaldrucksynthese möglich war, Dieselöl herzustellen. In diesem Falle werden die Paraffine nur schwach thermisch behandelt und können dabei mit über 80 % Ausbeute in Gasöl umgewandelt werden. Dabei entsteht neben etwas Gas Benzin, sodass als Endprodukte ca. 45 % Autobensin und ca. 55 % Dieselöl erhalten werden.

In gleicher Weise wie bei der Normaldrucksynthese, kann man von den Primärprodukten auch zu hochwertigen Schmierölen - Motorenöl - gelangen, darüber hinaus kann die Paraffinerzeugung gesteigert werden und es ist möglich, aus den festen Paraffinen durch Oxydation zu Fettsäuren zu gelangen, die ein hochwertiges Ausgangsmaterial für die Seifenfabrikation darstellen.

F. Grösse der Anlage.

Im Interesse der Wirtschaftlichkeit ist zu empfehlen, zum mindesten eine Anlage von 50 000 t Primärprodukt, entsprechend eine Bensinerzeugung von 37 000 - 40 000 t / Jahr zu erstellen, falls die Anlage nicht in Verbindung mit verwandten Industrien gebaut wird. Der Synthesegasbedarf für eine solche Anlage beträgt täglich 1 Million m³ Reingas, entsprechend 1,1 Millionen Synthesegas mit 10 % Inertem. Der Wasserbedarf für eine solche Anlage beträgt, falls das Wasser immer rückgekühlt wird, an Frischwasser ca. 10 000 m³ / Tag. Der Dampf wird bei der Synthese selbst gewonnen, während

die elektrische Energie (etwa 170 000 kWh/Jahr) s.z. aus dem Restgas und falls dieses nicht ausreicht, auf anderen Wege gewonnen werden muss. Der Vorteil der Mitteldrucksynthese gegenüber der Normaldrucksynthese ist im wesentlichen eine grössere Variationsmöglichkeit in der Art der Fertigprodukte. Es kann entweder vorzugsweise Benzol oder zum grösseren Teil Dieselöl, oder auch eine grössere Menge Paraffin erzeugt werden, je nachdem es die wirtschaftlichen Verhältnisse verlangen.

Die sonstigen Vorteile des Verfahrens gegenüber anderen Verfahren zur Benzinerzeugung bleiben unverändert bestehen.

- 1.) Aber zur Wassererzeugung geeignete Brennstoff kann für die Benzinerzeugung benutzt werden.
- 2.) Die Qualität der erzeugten Benzine ist vollkommen unabhängig von den Rohstoffen.
- 3.) Die Benzine sind frei von Schwefelverbindungen und sonstigen Verunreinigungen
- 4.) Aus dem Rohöl sind hochwertige Nebenprodukte zu gewinnen.
- 5.) Die erforderliche Apparatur ist verhältnismässig einfach, da alle Arbeitsvorgänge sich bei Temperaturen unter 300°C abspielen. Die Bedienung stellt keine besonderen Ansprüche, da die mit dem Betrieb verbundenen Gefahren ausserordentlich gering sind.
6. Das Verfahren lässt sich schon in verhältnismässig kleinen Einheiten mit gutem wirtschaftlichen Erfolg betreiben.

Benzin-Synthese nach Fischer-Tropsch - Ruhrchemie.
Mitteldrucksynthese.

A. Gasherstellung, Gasreinigung.

Die Mitteldrucksynthese stellt eine Abart der Normaldrucksynthese dar, die aus verschiedenen Gründen empfehlenswert ist. Sie geht genau wie diese von einem Synthese-Gas aus, das in bekannter Weise aus festen oder gasförmigen Brennstoffen durch Vergasung mittels Wasserdampf oder Sauerstoff hergestellt wird, und Kohlenoxyd und Wasserdampf im Verhältnis etwa 1 : 2 enthält. Das Synthese-Gas wird von anorganischem und organischem Schwefel wie üblich befreit und bis auf etwa 10 atü komprimiert. Die Schwefelreinigung, speziell die Feinreinigung, kann auch im komprimierten Gas vorgenommen werden. Enthält das Synthese-Gas viel Kohlendioxyd, so kann es unter Umständen zweckmässig sein, die Kohlensäure vor dem Eintritt in die Reaktionskammer zu entfernen, was nach bekannten Methoden, z.B. Druckwasserwäsche geschehen kann. In speziellen Fällen kann auch empfohlen werden, einen Teilstrom des Gases von Kohlendioxyd zu befreien, falls dieser den grössten Teil davon enthält. Dies ist z.B. der Fall, wenn das Synthese-Gas durch Vergasung von Koks mit Konvertierung eines Teilstromes hergestellt wird. Das CO₂ befindet sich zum grössten Teil in diesem Teilstrom und kann infolge seiner hohen Konzentration leicht entfernt werden.

B. Synthese.

Das komprimierte, feingereinigte Synthese-Gas wird in Kontaktkammern geleitet, die zwar eine etwas andere Konstruktion als bei den Normaldruckverfahren darstellen, prinzipiell aber in gleicher Weise arbeiten. Die Verschiedenheit der Konstruktion ist in erster Linie durch den erhöhten Druck bedingt, wobei allerdings darauf hingewiesen werden muss, dass keine legierten Stähle für den Bau der Kontaktkammern herangezogen werden müssen, sondern normaler Stahl, der genügend Festigkeitseigenschaften besitzt. Die Temperaturen sind ebenfalls unverändert; sie liegen zwischen 175 - 200°. Auch die zweistufige Arbeitsweise wird zweckmässigerweise beibehalten, da dann

722 03908

eine höhere Umsetzung des Synthese-Gases möglich ist. Die während der Reaktion frei-werdende Wärme wird zur Erzeugung von gespanntem Wasserdampf verwendet, der zur Heizung oder Energie-Erzeugung benutzt werden kann.

C. Kondensation.

Durch Anwendung des erhöhten Druckes bei der Synthese wird der Siedebereich der Primärprodukte mehr nach der Seite der schwersiedenden Produkte verschoben, wobei vor allem der Hartparaffinanfall bis auf etwa 40 % der Gesamtmenge erhöht wird. Infolgedessen fällt ein Teil der Primärprodukte bereits in der Reaktionskammer in flüssiger Form an und kann durch einen Abscheider nach leichter Kühlung vom gasförmigen Rest abgetrennt werden. Das Restgas wird mittels indirekter Kühlung bis auf 20° abgekühlt, wobei Reaktionswasser und Schweröle abgeschieden werden. Das jetzt nur noch Leichtbenzin enthaltende Restgas wird entweder unter erhöhtem Druck mit Waschöl von allen leichtsiedenden Anteilen befreit, oder es geht durch eine Aktivkohle-Anlage, die entweder ebenfalls unter Druck, oder auch bei normalem Druck betrieben wird. In beiden Fällen können auf dem beschriebenen Wege auch die gasartigen Kohlenwasserstoffe (C₃ + C₄ d.h. Propan, Propylen, Butan, Butylen) gewonnen werden, deren Menge allerdings gegenüber der drucklosen Synthese erheblich geringer ist.

D. Katalysatorherstellung und Regeneration.

Der Katalysator besteht im wesentlichen aus Kobalt, das auf einem Trägermaterial aufgetragen ist. Er hat eine Lebensdauer von mehr als 4 Monaten. Nach dieser Zeit wird er regeneriert, d.h. der Kontakt wird aus dem Ofen herausgeholt und in der Katalysatorfabrik auf frischem Kontakt umgearbeitet.

E. Verarbeitung der Rohprodukte.

Die Ausbeute an Primärprodukt beträgt etwa 140 g flüssige Produkte / m³ Idealgas, und 5 g Gasol, d. s. 126 g Primärprodukte / m³ ~~Syn-Gas~~ mit 10 % Inerten und 4,5 g Gasol / m³ Synthesegas. Die Primärprodukte setzen sich in folgender Weise zusammen:

1787 032011

30 % benzinartige Kohlenwasserstoffe	- 200°	<i>Drucklos</i>
30 % Dieselöl	- 320°	
40 % Paraffin		

Die Rohprodukte der Synthese können in üblicher Weise aufgearbeitet werden. Zur Herstellung von Autobenzin werden die hochsiedenden Produkte in einer Krackanlage aufgespalten. Zur Erzeugung eines Fertigbenzins mit einer Oktanzahl von annähernd 65, müssen etwa ⁷⁰ 80 % der Primärprodukte aufgespalten werden. Die Ausbeute an Fertigbenzin beträgt in diesem Falle etwa 75 %, bezogen auf die flüssigen Produkte ohne Zuhilfenahme der Polymerisation und zwischen 75 u. 80 %, wenn die Primär-~~gas~~ ^{gas} und die bei der Spaltung anfallenden Gasole in zweckentsprechender Weise zu hochwertigen Benzinen polymerisiert werden. Bezogen auf das eingesetzte Gas ist der Anfall an Fertigbenzin zwischen 105 - 112 g / m³ Idealgas. Wird ein Benzin von höherer Oktanzahl als 65 verlangt, so geht die Ausbeute zurück.

Der hohe Anfall an Paraffin gibt auch die Möglichkeit in verstärktem Masse, als es bei der Normaldrucksynthese möglich war, Dieselöl herzustellen. In diesem Falle werden die Paraffine nur ganz schwach thermisch behandelt und können dabei mit über 80 % Ausbeute in Gasöl umgewandelt werden. Die bei dieser Umwandlung unvermeidliche Benzinnbildung erhöht den Anfall an Primärbenzin. Die Verteilung der Fertigprodukte ist dann derart, dass den 40 % Autobenzin, 60 % Dieselöl erscheinen.

In gleicher Weise wie bei der ^{Drucklosen} Synthese, kann man von den Primärprodukten auch zu hochwertigen Schmierölen - Motorenöl - gelangen, darüber hinaus kann die Paraffinerzeugung gesteigert werden und es ist möglich, aus den festen Paraffinen durch Oxydation zu Fettsäuren zu gelangen, die ein hochwertiges Ausgangsmaterial für die Seifenfabrikation darstellen.

F. Grösse der Anlage.

Im Interesse der Wirtschaftlichkeit ist zu empfehlen, zum mindesten eine Anlage von 50 000 t(?) Primärprodukt, entsprechend eine Benzinerzeugung von 37 000 - 40 000 t / Jahr zu erstellen. Der Synthesegasbedarf für eine solche Anlage beträgt täglich 1 Million m³ Idealgas, entsprechend 1,1 Millionen Synthesegas mit 10 % Inerten.

1/27 233075

Der Wasserbedarf beträgt, falls das Wasser immer rückgekühlt wird, an Frischwasser ca. 10 000 m³/ Tag. Der Dampf wird bei der Synthese selbst gewonnen, während die elektrische Energie z. T. aus dem Restgas und falls dieses nicht ausreicht, auf anderem Wege gewonnen werden muss. Die wesentlichen Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber der Normaldrucksynthese sind die erhöhte Ausbeute, dadurch Verbilligung des Preises des Primärproduktes und 2. Verbesserung der Eigenschaften des Fertigbenzins, das infolge des erhöhten Anfalles an Spaltbenzin ein höheres spez. Gewicht hat, als das Fertigbenzin der Normaldrucksynthese.

Die sonstigen Vorteile des Verfahrens gegenüber anderen Verfahren zur Benzinerzeugung bleiben unverändert bestehen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

- 1.) Jeder zur Wassergaserzeugung geeignete Brennstoff kann für die Benzingerzeugung benutzt werden.
- 2.) Die Qualität der erzeugten Benzine ist vollkommen unabhängig von den Rohstoffen.
- 3.) Die Benzine sind frei von Schwefelverbindungen und sonstiger Verunreinigungen.
- 4.) Aus dem Rohöl sind hochwertige Nebenprodukte zu gewinnen.
- 5.) Die erforderliche Apparatur ist verhältnismässig einfach, da alle Arbeitsvorgänge sich bei Temperaturen unter 300°C abspielen. Die Bedienung stellt keine besonderen Ansprüche, da die mit dem Betrieb verbundenen Gefahren ausserordentlich gering sind.
- 6.) Das Verfahren lässt sich schon in verhältnismässig kleinen Einheiten mit gutem wirtschaftlichen Erfolg betreiben.

Benzinsynthese nach Fischer - Ruhrchemie.

Eine Anlage nach unserem Verfahren besteht aus folgenden Stationen: (Siehe beigefügte Skizze)

- a) der Gaserzeugung,
- b) der Schwefelreinigung,
- c) der Synthesestation,
- d) der Kondensation und Abscheidung der Produkte,
- e) der Krackstation,
- f) der Katalysatorherstellung und Regeneration,
- g) der Schwefelreinigungsmasse-Herstellung.

a) Gaserzeugung.

Der Ausgangsstoff für das Verfahren ist ein Synthesegas, das CO und H₂ im Verhältnis 1 : 2 enthält, zu dessen Erzeugung beliebige Brennstoffe, die sich mit Wasserdampf vergasen lassen, herangezogen werden können. Im einzelnen können zur Gaserzeugung folgende Methoden angewandt werden:

- 1) Ausgangsstoff: Koks (Hochtemperaturkoks oder Schmelzkoks).
In normalen Wassergasgeneratoren wird Wassergas erzeugt. (CO : H₂ ungefähr 1 : 1). Das für die Synthese notwendige Verhältnis CO : H₂ = 1 : 2 kann durch Zumischung von H₂ erreicht werden, der beispielsweise durch Konvertierung eines Teiles des Wassergases hergestellt wird. (Baufirmen für Wassergasgeneratoren sind z.B. Demag, Bamag, Pintsch, Koppers).
- 2) Ausgangsstoff: Koks mit Koksofengas. Man kann ohne Konvertierung direkt Synthesegas erzeugen, wenn das Verhältnis Koks zu Koksofengas entsprechend eingestellt wird. (Baufirmen für derartige Anlagen sind z.B. Koppers, Pintsch, Demag, Linde; letztere benutzt hauptsächlich Kokegas mit Sauerstoff und wenig Koks).
- 3) Ausgangsstoff: Nichtbackende Steinkohle. Durch direkte Vergasung von Kohle kann ebenfalls Synthesegas erzeugt werden, wobei lediglich die Kohle gewisse Eigenschaften wie z.B. geringe Backfähigkeit, hohen Aschenschmelzpunkt, Stückigkeit u.a. besitzen muß. (Baufirmen: Didier, Koppers, Viag).

1727 003057

- 4) Ausgangsstoff: Braunkohle in Staubform oder als Brikett (auch Torf). Die Vergasung der Braunkohle ist nach verschiedenen Verfahren möglich und führt ebenfalls direkt zu Synthesegas. (Baufirmen: Didier, Koppers, Pintsch).
- 5) Ausgangsstoff: Feinkörnige aber staubfreie Braunkohle oder nichtbackende Steinkohle. Diese können nach dem Lurgi-Verfahren unter Druck mit Sauerstoff und Dampf vergast werden. Das Sy-Gas fällt direkt unter erhöhtem Druck an. (Baufirma: Lurgi).
- 6) Erdgas und ähnliche Gase können durch Umsatz mit Dampf und Sauerstoff oder Kohlensäure zur Synthesegasherstellung benutzt werden.

b) Schwefelreinigung.

Da jeder Schwefelgehalt des Synthesegases schädlich auf die Kontakte wirkt, wird der Schwefel vor der Synthese in 2 Stufen in einer Grob- und Feinreinigung bis auf weniger als 0,2 g in 100 m³ Gas entfernt.

c) Synthese.

Das Gas wird in Anwesenheit einer geeigneten Kontaktmasse, in speziell konstruierten Kontaktkammern, bei ca. 175-200°C und atmosphärischem Druck in einer I. Stufe bzw. leicht erhöhtem Druck von ca. 10 ata in einer II. Stufe oder in zwei Stufen bei erhöhtem Druck zum größten Teil in kondensierbare Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Die dabei freiwerdende Wärme wird zur Erzeugung von gespanntem Wasserdampf verwendet.

d) Kondensation.

Das umgewandelte Synthesegas wird in einem Kühlturm auf etwa 20°C abgekühlt und dabei der größere Teil der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form entnommen.

Die in gewissen Mengen noch im Gas mitgeführten leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe werden entweder in einer A-Kohle-Anlage oder in einer Ölwäsche gewonnen. Die im Endgas der Synthese enthaltenen leichtkondensierbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Propan und Butan, können ebenfalls in der A-Kohle-Anlage oder mit besonderen Maßnahmen auch in einer Ölwäsche gewonnen werden. Dieses als Gasol bezeichnete Gasgemisch stellt in Flaschen unter 10 - 15 at Druck in flüssiger Form einen begehrten Brenn- und Treibstoff mit hoher Oktanzahl dar. Das die A-Kohle-Anlage ver-

7/23 080000

lassende Endgas kann als Heizgas oder dgl. verwandt werden.

Die in der Kondensation und der A-Kohle-Anlage gewonnenen flüssigen Produkte sind folgendermaßen zusammengesetzt: ca. 30-45 % benzinartige Kohlenwasserstoffe (= etwa 42-63 g/m³ Reingas), ca. 40-65 % ölige und paraffinische Kohlenwasserstoffe (= etwa 56-91 g pro m³ Reingas), ca. 10 % Propan, Butan, Propylen und Butylen (= etwa 14 g/m³ Reingas). (Reingas ist ein Gemisch von 33,3 % CO und 66,6 % H₂, also inertfreies Gas). Durch Wahl der Betriebsbedingungen hat man es in der Hand, mehr öl- und paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe und weniger benzinartige oder umgekehrt entstehen zu lassen.

e) Krackanlage.

Sollen möglichst viel hochwertige Benzine erzeugt werden, so wird die ganze Menge des in der Kondensation durch Kühlung gewonnenen hochsiedenden Rohöls und Paraffins gekrackt. Das Spaltbenzin, das in diesem Fall von besonderer Reinheit und guter Qualität ist, wird dem Primärbenzin zugemischt. Das primär anfallende Öl-Paraffingemisch kann auch leicht durch mildere thermische Behandlung in Dieselöl neben Benzin umgewandelt werden.

f) Katalysatorherstellung und Regeneration.

Der verwendete Katalysator enthält als hauptsächlichsten Bestandteil metallisches Kobalt. Er hat im Durchschnitt eine Lebensdauer von ca. 4 Monaten. Danach wird er regeneriert, d.h. die in ihm vorhandenen Kontaktsubstanzen, besonders das Kobalt, zurückgewonnen und wieder erneut verwendet.

Größe der Anlage.

Im Interesse der Wirtschaftlichkeit empfehlen wir den Bau einer Anlage, die wenigstens 35.000 jato primäre flüssige Synthesekohlenwasserstoffe entsprechend ca. 25.000 jato fertiges Benzin erzeugt. Der Bedarf an Synthesegas mit 17 % Inerten ist täglich ca. 800.000 m³.

Aus einem Normalkubikmeter Reinsynthesegas, das aus 33,3% CO und 66,6 % H₂ besteht, dem sogenannten Idealgas, sind durchschnittlich 140 g (bis 160 g) verflüssigbarer primärer Kohlenwasserstoffe und, falls diese auf Benzin umgearbeitet werden, ca. 105-115 g Benzin zu erhalten. Das erhaltene Fertigbenzin, das aus den flüssigen Primärprodukten mit 75-80 % Ausbeute erhalten wird, hat eine Oktanzahl von ca. 65. Man kann aber auch Benzin

720 0000

von niedriger oder höherer Oktanzahl herstellen. Es besitzt im übrigen die Eigenschaften eines normalen Auto-Benzins.

Die Produktionsmöglichkeiten an anderen verkaufsfertigen Produkten sind vielseitig, man kann, wie erwähnt, hauptsächlich Benzin erzeugen aus der Mischung von Primärleichtbenzin und Spaltbenzin, dabei können die Gasole entweder als Treibgas verwandt werden oder zu Benzin polymerisiert werden. Man kann aber auch die über 200°C siedenden Öle und paraffinischen Kohlenwasserstoffe größtenteils auf Gasöl für Dieselmotoren in bekannter Weise verarbeiten. Ferner hat man auch die Möglichkeit, einen Teil des Primärproduktes in hochwertige Schmieröle (Motorenöle) umzuwandeln, und schließlich kann man aus den festen Primärprodukten Paraffine verschiedenen Schmelzpunktes gewinnen. Aus den Olefinen der Gasole und Leichtbenzine sind höhere Alkohole, Ketone und dgl. herzustellen.

Falls man die Gesamtanlage auf eine möglichst hohe Gasölproduktion einrichtet, sind als Endprodukte zu erhalten:

- ca. 40 % Autobenzin (= etwa 56 g)
- " 50 % Dieselöl (= " 70 g)
- " 10 % Propan und Butan (= etwa 14 g)

Für eine Anlage genannter Leistung sind erforderlich:

Handwerker		35 Mann	
Betriebsarbeiter			
gelernte Arbeiter	50 Mann		
ungelernte Arbeiter	60 Mann	110 Mann	
Allgemeine Arbeiter			
gelernte Arbeiter	35 Mann		
ungelernte Arbeiter	30 Mann	65 Mann	
Ingenieure, Chemiker einschl. Meister		<u>20 Mann</u>	
	insgesamt		230 Mann

Der Wasserbedarf beträgt, falls das Wasser immer rückgekühlt wird, an frischem Wasser ca. 7.000 m³/Tag. Der benötigte Dampf wird bei der Synthese selbst gewonnen, die nötige elektrische Energie unter Mitverwendung des anfallenden Restgases oder auch Dampfes.

Zur Rentabilitätsberechnung kann ungefähr angegeben werden, daß nach deutschen Verhältnissen die genannte Anlage ohne die Gaserzeugung und ohne Gelände aber einschl. Tahlager, Betriebslaboratorium, Propan- und Butanabfüllung sowie einschl.

707 003070

Katalysatorfabrik, Spaltanlage und Raffination 11 - 12 Millionen RM kostet. Für größere Anlagen vermindern sich die Anlagekosten pro t Jahreskapazität Benzin berechnet entsprechend. Die Betriebskosten betragen nach deutschen Verhältnissen einschließlich Reparaturen und dgl. ca. 5,0 - 6,0 Pfg/kg Primärprodukt. Dazu kommt der Preis für das verwendete Gas sowie die Amortisation der Anlage.

Die wesentlichen Vorteile des Verfahrens sind folgende:

- 1.) Jeder zur Wassergaserzeugung geeignete Brennstoff kann für die Benzingerinnung benutzt werden.
- 2.) Die Qualität der erzeugten Benzine ist vollkommen unabhängig von den Rohstoffen.
- 3.) Die Benzine sind frei von Schwefelverbindungen und sonstigen Verunreinigungen.
- 4.) Aus dem Rohöl sind hochwertige Nebenprodukte zu gewinnen.
- 5.) Die erforderliche Apparatur ist verhältnismäßig einfach, da alle Arbeitsvorgänge sich bei Temperaturen unter 300°C abspielen. Die Bedienung stellt keine besonderen Ansprüche, da die mit dem Betrieb verbunden^{en} Gefahren außerordentlich gering sind.
- 6.) Das Verfahren läßt sich schon in verhältnismäßig kleinen Einheiten mit gutem wirtschaftlichen Erfolg betreiben. ^

Überschlägliche Anlagekosten für zweistufige Drucksynthese.

Erzeugung 36.800 t Primärprodukt.

Generatoren	2.300.000,-	RLI
Gasometer für Wassergas	220.000,-	"
Gebläse	50.000,-	"
Kaltreinigung	400.000,-	"
Heißreinigung	320.000,-	"
CO-Umwandlung	250.000,-	"
Kontaktofenanlage 46 Öfen	3.500.000,-	"
Metall	400.000,-	"
Kondensation	250.000,-	"
Aktivkohleanlage	300.000,-	"
Spaltanlage mit Stabilisierung, Redestillation	1.500.000,-	"
Tanklager	200.000,-	"
Speisewasseraufbereitung	75.000,-	"
Rückkühlwerk mit Pumpen	150.000,-	"
Rohrleitungsnetz	470.000,-	"
Elektr. Verteilung	320.000,-	"
Gleise, Straßen, Kanalisation, Einfriedigung	300.000,-	"
Werkstatt, Magazin	150.000,-	"
Waschkauen und hygienische Einrichtungen	100.000,-	"
Betriebslaboratorium	100.000,-	"
Restgasbehälter	75.000,-	"
Wasserstofferzeugungsanlage	220.000,-	"
Transportmittel	100.000,-	"
Katalysatorfabrik	1.100.000,-	"
Kompressoren	600.000,-	"
CO ₂ -Wäsche	650.000,-	"
	<u>14.100.000,-</u>	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtent

Oberhausen-Holtent, den 5.10.1937

Überschlägliche Kalkulation der Betriebskosten Drucksynthese.

Erzeugung: 25 000 t Fertigbenzin
1 850 t Paraffin
2 450 t Gasol
29 300 t Fertigprodukt

Kosten für 1 kg Fertigprodukt
Anlagekosten 14 Mill. RM

		RM	pro kg Prod.	Prod.
			Pfg/l.	Pfg/l.
Koks (12,- M/t)	161000 t	1.930.000,-	5,50 kg	6,59
El. Energie (0,016 M/kWh)	45505000 kWh	728.000,-	1,56kWh	2,48
Frischwasser(0,06 M/m^3)	900000 m ³	54.000,-	16 Ltr.	0,18
Speisewasser(0,14 M/m^3)	453800 m ³	63.300,-	15 Ltr.	0,22
Kondensat (0,35 M/m^3)	44000 m ³	15.400,-	1,5 Ltr.	0,05
Heizgas (0,42 Pfg/m ³)	10,7.10 ⁶ Nm ³	45.000,-	0,36 m ³	0,15
Hydrierwasserstoff (0,02Pfg. u. 0,03Pfg/m ³)	3,76.10 ⁶ Nm ³	82.800,-	0,13 m ³	0,28
Stickstoff (0,04Pfg/m ³)	63000 m ³	2.500,-	2,1 m ³ /t	0,01
Löhne 177 Mann	-	508.000,-	-	1,74
Gehälter (20% der Löhne)	-	102.000,-	-	0,35
Dampf (i.Mittel 1,74 M/t)	160200 t	279.000,-	5,47 kg	0,95
Reparaturen (2,5% d.Anlagekosten)	-	350.000,-	-	1,19
Chemikalien	-	414.000,-	-	1,41
Kapitaldienst (13,6% d.Anlagekosten)	-	1.900.000,-	-	6,49
Generalien	-	280.000,-	-	0,96
		<u>6.754.000,-</u>		<u>23,05</u>
<u>Gutschrift:</u>				
Dampf 137.000 t	247.000,-		4,68 kg	0,84
Restgas 58.10 ⁶ Nm ³	<u>243.000,-</u>	490.000,-	1,98 m ³	<u>0,83</u>
		<u>6.264.000,-</u>		<u>1,67</u>
				<u><u>21,38</u></u>

7/3 303870

Überschlägliche Kalkulation der Betriebskosten Drucksynthese.

Erzeugung: 34 350 t flüssige und paraffinische Kohlenwasserstoffe
2 450 t Gasol
36 800 t Gesamtprimärprodukt

Kosten für 1 kg Primärprodukt

Anlagekapital ca. 12,5 Mill.Rm

		RM	pro kg Prod.	Pfg/kg Prod.
Koks (12,- t/t)	161000 t	1.930.000,-	4,4 kg	5,25
El.Energie (0,016 t/kWh)	44445000 kWh	710.000,-	1,21kWh	1,93
Frischwasser (0,06 t/m^3)	900000 m ³	54.000,-	13 Ltr.	0,15
Speisewasser (0,14 t/m^3)	453800 m ³	63.300,-	12 Ltr.	0,17
Kondensat (0,35 t/m^3)	44000 m ³	15.400,-	1,2 Ltr.	0,04
Heizgas (0,42 Pfg./m ³)	10,7.10 ⁶ Nm ³	45.000,-	0,29 m ³	0,12
Hydrierwasserstoff (0,02Pfg. u. 0,03Pfg/m ³)	3,76.10 ⁶ Nm ³	82.800,-	0,10 m ³	0,23
Stickstoff (0,04Pfg/m ³)	63000 m ³	2.500,-	1,71 Ltr.	0,01
Dampf (i.Mittel 1,74 t/t)	134200 t	233.600,-	3,6 kg	0,64
Löhne 168 Mann (1 t/Std.)	-	482.000,-	-	1,31
Gehälter (20% der Löhne)	-	95.000,-	-	0,25
Reparaturen (2,5% der Anlagekosten)	-	310.000,-	-	0,84
Chemikalien	-	414.000,-	-	1,11
Kapitaldienst (13,6% d.Anlagekosten)	-	1.700.000,-	-	4,5
Generalien, usw.	-	280.000,-	-	0,76
		<u>6.417.600,-</u>		<u>17,46</u>

Gutschrift:

Dampf 137.000 t	247.000,-		3,72 kg	0,67
Restgas 58 .10 ⁶ Nm ³	<u>243.000,-</u>	<u>490.000,-</u>	1,58 m ³	<u>0,66</u>
		5.927.600,-		<u>1,33</u>
				16,13

d.h. ca. 16 Pfg./kg Primärprodukt

An Rückkühlwasser sind etwa 5.000.000 m³ erforderlich, für die im wesentlichen Pumpkosten aufzubringen sind. Dieser Kraftbedarf ist Verbrauch an elektr. Energie bereits enthalten.

18th October 1937.

C O N F I D E N T I A L .

Gasoline synthesis according to Fischer-Ruhrchemie.

An installation according to our process consists of the following stations: (see attached drawing)

- a.) the production of the gas,
- b.) desulphurising,
- c.) synthesis,
- d.) condensation and separation of the products,
- e.) cracking,
- f.) production of the catalyst and its recovering,
- g.) production of the mass for the desulphurising step.

a.) Production of the gas.

The starting material for the process is a synthesis gas containing CO and H₂ in a proportion of 1 : 2, for the production of which any fuels which can be gasified by steam can be used. The following methods can be used for the production of the gas:

- 1) Starting material: Coke (high temperature coke or low temperature coke). Watergas is produced in normal watergas-generators (CO : H₂ approximately 1 : 1). The proportion CO : H₂ = 1 : 2 required for the synthesis can be obtained by admixing H₂ which is for instance produced by converting part of the watergas (Firms constructing watergas-generators are for instance DEMAG, BAMAG, PINTSCH, KOPPERS).
- 2) Starting material: Coke and coke oven gas. It is possible to produce synthesis gas directly without conversion if the proportion coke : coke oven gas is fixed correspondingly. (Firms constructing such installations are for instance KOPPERS, PINTSCH, DEMAG, LINDL).
- 3) Starting material: Non-sticking stone coal. By direct gasification of coal, synthesis gas can be produced too in which case the coal must only have certain characteristics as for instance low readiness to stick, high ash melting point, forming lumps. (Constructing firms

707

018677

are DIDIER, KOPPELS, VIAG).

- 4) Starting material. Brown coal in powder or in briquet form (also peat). The gasification of the brown coal can be obtained by different processes and loads also directly into synthesis gas. (Constructing firms are: DIDIER, KOPPELS, PINTSCH).
- 5) Starting Material: Finely granulated brown coal or non-sticking stone coal. This can be gasified according to the Lurgi-process under pressure with oxygen and steam. The synthesis gas is obtained directly at pressure. (Constructing firm: LURGI).
- 6) Natural gas and similar gases can be used to produce synthesis gas by steam and oxygen or carbonic acid.

b.) Desulphurising.

Since every sulphur contents of the synthesis gas will have a noxious efficiency on the contacts the sulphur is removed before the synthesis in two steps consisting in a gross and a final desulphurising which latter results into a sulphur contents of less than 0,2 g on 100 m³ of gas.

c.) Synthesis.

The larger part of the gas is converted into condensable hydrocarbons in the presence of an appropriated contact mass in especially designed contact chambers at about 175 - 200° C. and atmospheric pressure in a first step, respectively at a slightly increased pressure of about 10 atmospheres in a second step or in two steps at elevated pressure. The released heat is used for production of steam.

d.) Condensation.

The converted synthesis gas is cooled off in a cooling tower to 20° C. and the larger part of the condensable hydrocarbons taken off in liquid form.

Certain quantities of hydrocarbons of low boiling range still carried on in the gas are obtained either by an activated carbon plant or by an oil washer. The easily condensable gaseous hydrocarbons contained in the end gas of the synthesis, such as Propane and Butane can also be

recovered by the activated carbon plant or after certain provisions being taken also by an oil washer. This mixture of gases named "Gasol" is bottled at 10 - 15 atu pressure and represents in a liquid form a highly desired fuel and burning material of high octane number. The end gas leaving the activated-carbon-plant can be used for heating and the like. The liquid products obtained in the condensation step and from the activated-carbon-plant are of the following composition:

About 30 - 45 % benzine-like hydrocarbons (= about 42 - 63 g/cbm pure gas) about 40 - 65 % oily and paraffinic hydrocarbons (= about 56 - 91 g per cbm pure gas). About 8 % Propane, Butane, Propylen and Butylen (= about 12 g per cbm pure gas). ("Pure gas" is a mixture of 33,3 % CO and 66,6 % H₂, thus being a gas free of inerts). By changing the operation conditions it is possible to obtain either more oily and paraffinic hydrocarbons and less gasoline or reversely.

e.) Cracking unit.

If as much gasoline of high value as possible has to be obtained the total amount of the higher boiling raw-oil and paraffin obtained in the condensation by cooling is cracked. The cracked gasoline, which in this case is of special purity and best quality is blended with primary-gasoline. The mixture of oil and paraffin which is primarily obtained can easily be converted besides of gasoline into Diesel-oil by a milder thermal treatment.

f.) Production of the catalyst and its regeneration.

The catalyst used in this process contains mainly metallic cobalt. Its average life is about 4 months. After this time it is regenerated, which means that the contacting materials present, especially cobalt, are recovered and used again.

Size of the unit.

In the interests of economics we recommend the construction of a unit producing at least 35.000 tons of primary liquid synthetic hydrocarbons corresponding about

25.000 tons per year finished gasoline. The quantity of synthesis gas, containing 17 % inerts, required amounts to about 800.000 cfm per day.

From a normal cubic meter of pure synthesis gas, consisting of 33,3 % CO and 66,6 % H₂, the so-called "ideal gas", 140 g (up to 160 g) liquifyable primary hydrocarbons can be obtained in average, and if these hydrocarbons are converted into gasoline, about 105 - 115 g gasoline can be obtained. The finished gasoline thus obtained, which yields from the liquid primary products with 75 - 80°, has an octane-number of about 65. It is also possible to make a gasoline of a higher or lower octane-number. It has the properties of a normal automobil-gasoline.

The possibilities to make other sellable products are ample. As said, it is possible to produce gasoline mainly out of the mixture of primary light gasoline and cracked gasoline, in this case the "gasols" can be used either as fuelgas or it is possible change them into gasoline by polymerisation. It is also possible to make gasoil for Diesel-engines in the known matter from the oils and paraffinic hydrocarbons boiling above 200° C. It is possible to convert a certain part of the primary-products into lubricating oils (motor oils) and finally paraffin-wax of different melting points can be obtained from the solid primary-products. From the olefins of the "gasols" and the light gasoline higher ranging alcohols, ketons and the like can be produced.

If the total unit is operated to make a production of gasoil as large as possible, the following finished products can be obtained:

- about 40 % motor gasoline (= about 56 g)
- " 50 % Diesel-oil (= about 70 g)
- " 10 % propane and butane (= about 14 g)

For an installation of the capacity mentioned above, the following people are required:

1/37

018878

Mechanics			35 men
Operators	skilled	50	
	unskilled	60	110 men
Workmen	skilled	35	
	unskilled	30	65 men
Engineers, chemists, incl. foremen			<u>20 men</u>
	Total		<u>230 men</u>

The amount of water required is, if the water is cooled steadily, about 7.000 cbm per day of fresh water. The steam required is obtained during the synthesis itself, the electric power by using the restgas or steam.

For the calculation of the economics it can be said, that at German conditions the described installation not including the gas production, ground, but including storage tanks, works laboratory, filling station for propane and butane also including the factory for making the catalysts, cracking-unit and refining plant, costs 11 - 12 million Reichsmarks. For larger installations the investment costs per ton of gasoline yearly capacity are correspondingly smaller. The operating costs at German conditions amount including repairwork and the like about 5 - 6 Pfg. per kilogramm of primary-products. To this the price of the gas used and the amortisation of the installation has to be added.

The principal advantages of the process.

- 1) Every fuel adapted to produce watergas from it can be used for the production of gasoline.
- 2) The quality of the gasolines produced is entirely independent from the starting material.
- 3) The gasoline is free from sulphur compounds and other impurities.
- 4) By-products of high value will be obtained from the raw-oil.
- 5) The installation required is relatively simple, since all operation is done at temperatures of below 360° C. The operating is not asking for special requirements since the dangers connected with the operative are extremely small.
- 6) The process can be operated in relatively small units at good economical success.

Synthetisches Benzin nach Fischer-Ruhrchemie.

730
008979

