

Meerbeck b. Moers, d. 13.1.1947

Methan-Spaltung in der Gasumformer-Anlage

Es war im Jahre 1935 die Aufgabe gestellt, für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch ein Synthesegas zu erzeugen mit einem Verhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

An Betriebsmitteln standen zur Verfügung:

- 1) Koks
- 2) Koksofengas
- 3) Wasserdampf

Die Basis für die Synthesegas-Erzeugung bildete die Vergasung von Koks in Wassergassgeneratoren. Aufgrund der Versuche von Fischer, (Kaiser Wilhelm Forschungsinstitut in Mülheim) war die einfache Arbeitsweise vorgesehen, Koksofengas mit Wasserdampf gemischt durch den Wassergaserzeuger zu drücken und somit in einem Arbeitsgang Synthesegas der geforderten Zusammensetzung zu erzeugen.

Dieses Verfahren ergab unbefriedigende Ergebnisse, da die Umsetzung des Methans über 30 - 40 %, bezogen auf die eingebrachte Methanmenge nicht hinausging.

Eine getrennte Arbeitsweise, die Erzeugung von Wassergas und Umformung von Koksofengas in verschiedenen Apparaten, war demnach nicht zu umgehen.

Während die Aufgabe der Erzeugung von Blauwassergas in Wassergassgeneratoren als gelöst betrachtet werden konnte, musste für die Gasumformung ein geeignetes Verfahren gesucht werden.

Bekannt waren folgende Verfahren:

- 1) Gaszerlegung durch stufenweise Verdichtung von Linde.

Hierbei werden nur die ca. 50 Volumenprozent Wasserstoff des Koksofengases gewonnen.

Die als Synthesegas unerwünschten Anteile werden durch stufenweise Verdichtung entfernt und anderen Zwecken zugeführt.

Abgesehen von den hohen Anlagekosten verlangt dieses Verfahren Absatzmöglichkeiten für die einzelnen Teilfraktionen.

2) Gasumformverfahren von Linde-Karwat.

Dieses Umformverfahren besteht aus zwei unten verbundenen, mit Koks beschickten Schächten, deren Verbrennungszonen Sauerstoff zugeführt wird, während das Koksofengas wechselweise in den einen oder anderen Schacht eingeleitet und aus dem anderen abgeführt wird. Methan und schwere Kohlenwasserstoffe werden an der heißen Koksoberfläche thermisch zersetzt, wobei das aufsteigende Gas seine fühlbare Wärme auf die Kokssäule überträgt. Die Umkehr des Strömungsweges wird durch ein selbsttätiges Steuerungswerk bewirkt.

Nach Thau werden $570 - 600 \text{ Nm}^3$ Koksofengas bei einem Verbrauch von $120 - 130 \text{ Nm}^3$ Sauerstoff und 60 kg Koks in 1000 Nm^3 Synthesegas überführt, das $92 - 95 \%$ Wasserstoffe + Kohlenoxyd enthält.

Das Verfahren bedingt die Aufstellung einer teuren Sauerstoffgewinnungsanlage.

3) Thermisch-katalytische Umformung.

Nach dem Verfahren der I.G. Farbenindustrie wird die Umformung des Koksofengases mit hohem Dampfüberschuss über Nickel-Katalysatoren durchgeführt. Dieselben befinden sich in von aussen auf ca. 850°C beheizten Rohren aus Chromnickel-Spezialstählen. Das Verfahren verlangt die vorherige vollständige Reinigung des Koksofengases von organischem und anorganischem Schwefel. Die Anordnung der Rohre aus Chromnickel-Spezialstählen ist teuer.

4) Kuhlmann-Verfahren.

Diese rein thermische Umformungsanlage besteht aus mehreren liegend angeordneten, mit feuerfestem Material ausgesetzten Regeneratoren.

Abwechselnd werden dieselben über Verbrennungskammern wechselweise hochgeheizt und abwechselnd wird das mit Wasserdampf gemischte Koksofengas durch die aufgeheizten Regeneratoren hindurchgedrückt, wobei $65 - 75 \%$ des Methans nebst schweren Kohlenwasserstoffen aufgespalten werden.

Die Temperaturen liegen bei maximal 1400°C und trotz des hohen Wasserdampf-Überschusses tritt eine starke Russbildung ein und führt zu hohen Verlusten.

Zur Überbrückung der hohen Anlage- und Betriebskosten oben angeführter Verfahren bzw. zur Vermeidung von Verlusten hat die Firma Koppers aufgrund von Versuchen, die Herr Dr. Steinschlager im Jahre 1935 auf unserer Zeche Neumühl sowie die Firma Koppers selbst unter unserer Mitwirkung auf dem Gelände der Chemischen Werke Rheinpreussen in Meerbeck im Jahre 1937 in halbtechnischen Anlagen durchführten und ausgehend von ihren Erfahrungen mit der Gaserzeugung aus Braunkohlenbriketts ein rein thermisches Verfahren entwickelt.

Dieses Verfahren wurde zur Umformung des Koksofengases gewählt und eine Anlage für die Umformung von $10\,000\text{ Nm}^3$ Koksofengas pro h kam 1938 in Betrieb.

Das anliegende Schema zeigt die Gesamtanordnung der Anlage..

Koksofengas wird in einem Vorwärmer erhitzt und nach Zumischung des notwendigen Reaktionsdampfes mit einer Gemischtemperatur von über 100°C dem aufgeheizten Spalter zugeführt. Durch die Überhitzung des Koksofengas-Dampfgemisches werden Kondensationen verhindert und weiterhin vermieden, dass Wasser in Nebelform auf das feuerfeste Material trifft und dieses zerstört.

In den mit Gittersteinen ausgesetzten und in seinem oberen Teil auf ca. 1400°C aufgeheizten Spalter steigt das Koksofengas-Dampfgemisch nach oben, tritt in den Brennschacht über und passiert zur Ausnutzung seiner fühlbaren Wärme einen Regenerator, der in ähnlicher Weise wie der Spalter mit Gittersteinen ausgesetzt ist und den das Spaltgas mit ca. 400°C verlässt. Auf dem vorbeschriebenen Wege werden Methan und die schweren Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss des hochtemperierten Mauerwerkes mit Wasserdampf umgeformt.

Über einen Sicherheitswasserabschluss (Tauchtopf) wird das Spaltgas in den Kühlwascher geführt und mittels Wasserberieselung auf 30°C heruntergekühlt.

Der Russanfall ist gering, erfordert aber die Feinreinigung des Spaltgases mittels Desintegrator (Theisen-Wascher), dem ein Tropfenfänger, verbunden mit Schlusskühler, nachgeschaltet ist.

Das Arbeiten im Wechselbetrieb erfordert die Anordnung von zwei Spaltern zu einem Spalterpaar.

Während ein Spalter wie vorbeschrieben auf Spalten steht, wird der andere Spalter aufgeheizt.

Die Brennluft wird durch ein Gebläse in den Regenerator geschickt, in welchem sie die gespeicherte Wärme des Spaltgases aufnimmt und somit auf ca. 1000°C vorgewärmt zu dem Brenner des Brennschachtes gelangt und hier mit dem kalt zugeführten Brenngas (Koksofengas oder Restgas) verbrennt. Die Ausbildung des Brenners und der anschliessenden Brennraum vermeiden örtliche Überhitzungen und erlauben eine gleichmässige Beaufschlagung des Gitterwerkes in der Kuppel des Spalters. Auf dem Wege durch das Gitterwerk des Spalters wird die fühlbare Wärme der Rauchgase aufgenommen und für den nachfolgenden Spaltvorgang gespeichert. Mit im Mittel 215°C verlassen die Rauchgase den Spalter und sichern mit dieser relativ geringen Temperatur einen guten thermischen Wirkungsgrad.

Das Umschalten erfolgt automatisch mittels besonderer Pressluftsteuerung.

In beiliegender Anlage "Verbrauchs- und Erzeugungszahlen" sind die Betriebszahlen zusammengestellt.

Aus dem dazugehörigen Wärmeflussbild ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von 75,0 %, d.h. 75,0 % der insgesamt eingebrachten fühlbaren und gebundenen Wärme erscheinen im Spaltgas als gebundene Wärme. Dieser Wirkungsgrad lässt sich bei teilweiser Ausnutzung der fühlbaren Wärme des Spaltgas- und Wasserdampfgemisches durch Umlaufwasser und Vorwärmung sowie Sättigung des Koksofengases mittels dieses Wassers, eine Einrichtung, die in unserer Anlage vor der Stilllegung gerade eingeführt werden sollte, um ca. 5% erhöhen.

Zu den Betriebszahlen sind folgende Ausführungen bemerkenswert:

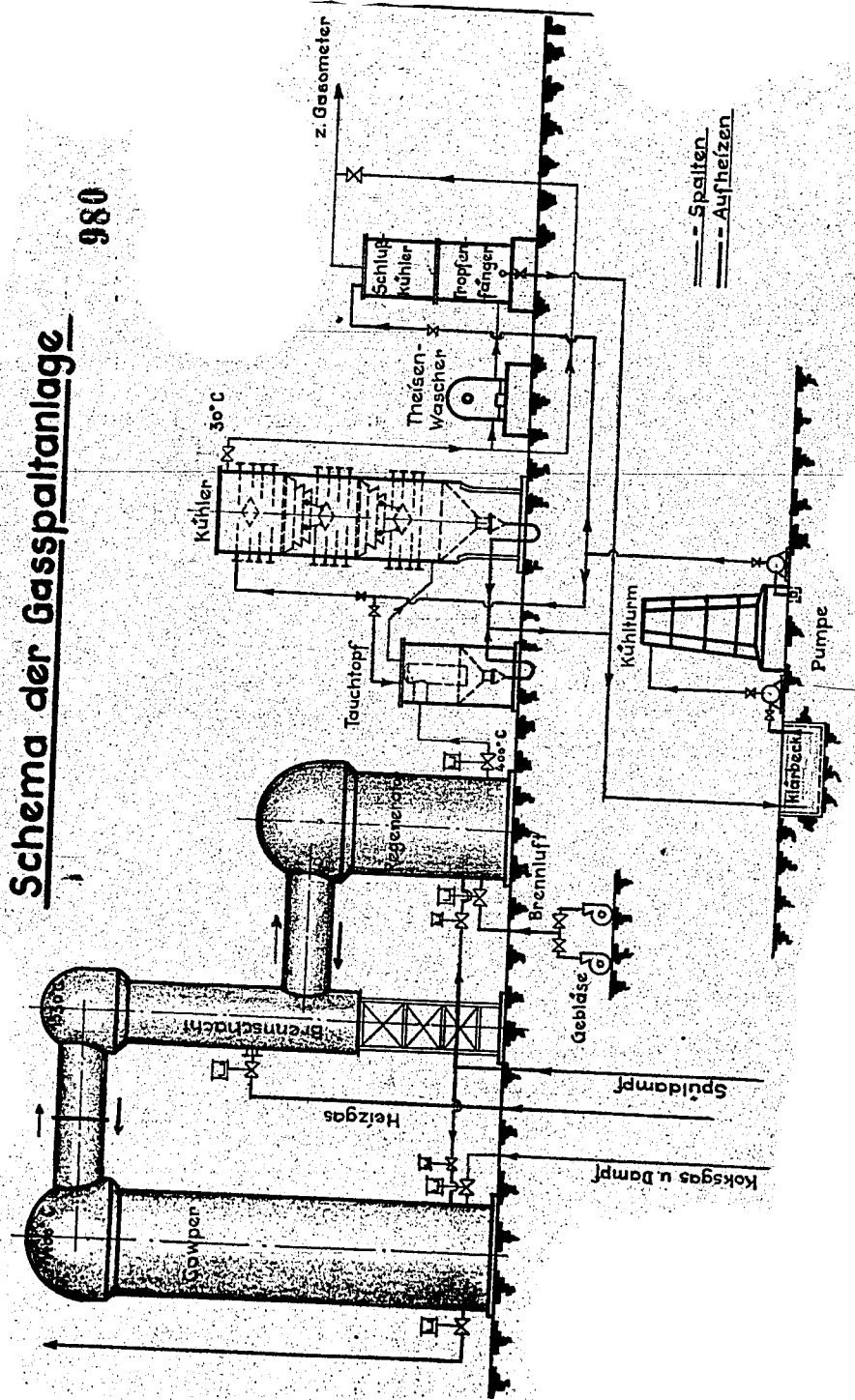
- 1) Der Schwefelgehalt des Koksofengases beeinflusst die Spaltung nicht nachteilig. Nach der Zumischung zum Blauwassergas wird das so erhaltene normgerechte Synthesegas in den üblichen bewährten Verfahren von seinen Schwefelverbindungen befreit.
- 2) Betriebsversuche haben ergeben, dass bei vollständigem Fehlen von Acetylen und ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen der Methangehalt im umgeformten Gas, wenn erforderlich, auf 0,6% gehalten werden kann.
- 3) Der Russgehalt im Spaltgas ist gering und nach Passieren des Desintegrators ist eine für die Synthese ausreichende Reinheit des Gases erreicht.
- 4) Die Anlage arbeitet unbedingt betriebssicher.

Anlage:

Schema der Gasspaltanlage
Verbrauchs- und Erzeugungszahlen
Wärmeflussbild

Schema der Gasspaltanlage

980



Steinkohlenbergwerk „Rheinpreußen“
Chem. Werke den 29. 1. 46