

Verfahren zur Koppelung von Benzinsynthese-Kohlenoxydhydrierung und Stadtgaserzeugung

Bei der auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung durchgeführten Benzinsynthese wird aus Gründen der Wirtschaftlichkeit pro cbm Synthesegas eine möglichst hohe Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen angestrebt. Die Erreichung dieses Zieles erfordert ein umfangreiches Kontaktvolumen, dessen katalytische Wirksamkeit keineswegs voll ausgenutzt ist. Steigert man die Belastung des zur Anwendung kommenden Katalysators, so sind je Raumeinheit Synthesegas keine maximalen Benzin-Ausbeuten mehr erzielbar, da unerwünscht grosse Methanmengen entstehen.

Es wurde gefunden, dass sich überraschenderweise eine weit höhere Ausnutzung des Kontaktvolumens und eine pro Ofeneinheit wesentlich gesteigerte Produktion an flüssigen Kohlenwasserstoffen erzielen lässt, wenn mit erhöhter Kontaktbelastung gearbeitet und das entstehende Restgas unmittelbar für Stadtgaszwecke verwendet wird. Hierzu ist ein Kohlenoxyd und Wasserstoff in geeignetem Mengenverhältnis enthaltendes Synthesegas erforderlich, das einen sehr geringen Stickstoffgehalt aufweist und beispielsweise auf dem Wege der Sauerstoffdruckvergasung erzeugt wird. Die erhöhte Benzin-Ausbeute pro Ofeneinheit steigert die Produktionskapazität einer vorhandenen Kontaktanlage in ausserordentlich vorteilhafter Weise. Die zu diesem Zweck bewusst verminderte Synthesegas-Ausnutzung ist trotzdem nicht nachteilig, da die Restgase im Stadtgas-Betrieb eine lohnende Verwertung erfahren.

Die Unterschreitung der im Rahmen einer isolierten Benzinsynthese notwendigen Höchstausbeute an flüssigen Produkten kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Man kann aktive Kohlenoxyd-Hydrierungskatalysatoren beispielsweise bis weit über die Zeit hinaus in Betrieb nehmen, für welche sie gewöhnlich zur Benzinsynthese verwendet werden. Der Verflüssigungsgrad erfährt hierbei eine weitgehen-

de Verringerung, während der Methangehalt des Restgases in erwünschter Weise zunimmt. Man kann die Synthese aber auch mit weniger aktiven Katalysatoren betreiben, die von Anfang an etwas mehr Methan liefern. Vorteilhaft ist beispielsweise auch die Verwendung von aktiven Katalysatoren bei atmosphärischem Druck. Diese Arbeitsweise hat betriebstechnisch den erheblichen Vorteil, dass sowohl mit einfachen Kontaktapparaten, als auch ohne Kompression der Synthesegase gearbeitet werden kann. Weitere Möglichkeiten bestehen darin, dass man eine hohe Kontaktbelastung und/oder eine nicht ganz ausreichende Wärmeableitung verwendet. Auch auf diese Weise ergeben sich erhebliche Vorteile bei der Kohlenwasserstoffsynthese, weil die Syntheseeofen-Anlagekosten eine wesentliche Verminderung erfahren. Bei hohem Durchsatz kann das gleiche Ziel durch Fortfall der Kreislaufführung erreicht werden.

Das Verfahren lässt sich mit fast allen Benzinsynthese-Kohlenoxydhydrierkontakten, insbesondere aber mit Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren durchführen.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sind im nachfolgenden die Vergleichszahlen für zwei Benzinsynthesen angeführt. In beiden Fällen wurde mit einem Kobalt-Katalysator üblicher Zusammensetzung bei einem Synthesedruck von 7 atü gearbeitet. Im ersten Fall (A), der als Normalbetrieb bezeichnet ist, kommt eine Kontaktbelastung von stündlich 520 cbm und im zweiten Fall (B), bei dem die Erzeugung eines normgerechten Stadtgases angestrebt wird, eine Belastung von stündlich 1280 cbm zur Anwendung.

Das aus dem normalen Synthesebetrieb (A) kommende Restgas ist infolge Anreicherung inerter Gasbestandteile und der damit verbundenen Erhöhung seines Raumgewichtes als Stadtgas ungeeignet.

Arbeitet man jedoch erfindungsgemäss unter erhöhter Kontaktbelastung mit einem Synthesegas, wie es bei der Sauerstoff-Druckvergasung entsteht, so erhält man ein als Stadtgas unmittelbar verwendbares Restgas. Ein überraschender Vorteil dieser kombinierten Benzin-Stadtgaserzeugung ist eine pro Ofeneinheit bedeutend höhere Erzeugung an flüssigen Syn-

theseprodukten. Die erzielbare Produktionssteigerung beläuft sich auf etwa 35 %:

A.) Normalbetrieb (wie bisher üblich):

Ofenvolumen	10 m ³
Co-Inhalt	885 kg
Gasdruck	7 atü
Temperatur	190°C i.Ø
<u>Belastung</u>	<u>520 Nm³ Sygas/Std.</u>

Restgas	156 Nm ³ /Std.
Kreislauf	1 + 3

= 520 Nm³ Sygas + 1560 Nm³ Rücklaufgas (Restgas)

prakt. Ausbeute an flüss. Prod. 122 g/Nm³ Sygas

= 151,8 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂)

Ofenleistung: 63,5 kg flüss. KW/Std.

Analysen:

Gas	Sygas	Restgas	Kreislaufgas	
CO ₂	1,0	5,0	4,0	Vol.%
CO	28,0	13,6	17,2	"
H ₂	53,0	13,3	23,5	"
CH ₄	17,0	64,8	52,8	"
N ₂	1,0	3,3	2,7	"

Kontraktion	70 %
CO + H ₂ -Umsatz	90 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	57,7 %
<u>CH₄ bez. auf CO + H₂-Umsatz</u>	<u>10 %</u>
Verbrauch von H ₂ : CO	2,05

CO+ H₂-Bilanz:

CO + H ₂ als CO + H ₂	= 10 % (Rest)
" " CH ₂ (flüss.)	= 52 %
" " H ₂ O	= 28,3 %
" " CH ₄	= 9,1 %
" " CO ₂	= 0,6 %

Restgaseigenschaften:

Ho	=	6992	Koal./Nm ³
Hu	=	6305	" "
Ho techn.	=	6500	Kcal./m ³ (15°C/760 mm Hg)
Hu	"	=	5870 " " (" " ")

Dichte 0,608/Luft = 1

B.) Neuer Betrieb (mit Stadtgaserzeugung):

Ofenvolumen	10 m ³
Co-Inhalt	885 kg
Gasdruck	7 atü
Temperatur	200 °C i.Ø
<u>Belastung</u>	<u>1280 Nm³ Sygas/Std.</u>

Restgas 705 Nm³/Std.

Kreislauf 1 + 3

= 1280 Nm³ Sygas + 3840 Nm³ Rücklaufgas (Restg)

prakt. Ausbeute an flüss. Prod. 67 g/Nm³ Sygas

= 83 g/Nm³ Nutzgas (CO + H₂)

Ofenleistung: 85,8 g flüss. KW/Std.

Analysen:

<u>Gas</u>	<u>Sygas</u>	<u>Restgas</u>	<u>Kreislaufgas</u>	
CO ₂	1,0	2,7	2,3	Vol.%
CO	28,0	22,6	24,0	"
H ₂	53,0	36,4	40,4	"
CH ₄	17,0	36,5	31,7	"
N ₂	1,0	1,8	1,6	"

Kontraktion 45 %

CO + H₂-Umsatz 60 %

CO + H₂-Verfl.-Grad 50 %

CH₄ bzgl. auf CO+H₂-Umsatz 19 %

Verbrauch von H₂ : CO 2,13

CO + H₂ - Bilanz:

CO + H ₂	als CO + H ₂	=	40 %	(Rest)
"	" CH ₂ (flüss.)	=	30 %	
"	" H ₂ O	=	18 %	
"	" CH ₄	=	11,4 %	
"	" CO ₂	=	0,6 %	

Restgaseigenschaften:Ho = 5274 Kcal./Nm³

Hu = 4765 " "

Ho techn. = 4900 Kcal./m³ (15 °C/760 mm Hg)

Hu " = 4430 " " (" " " ")

Dichte 0,505/Luft = 1Normaler Druck im Rohrnetz 72 mm WS.

Eine besonders wertvolle Eigenschaft des auf diese Weise gewonnenen Stadtgases ist seine vollkommene Reinheit. Gegenüber anderen Stadtgasen aus Kokerei- oder Gaswerkbetrieben ist es völlig frei von Ammoniak, Naphthalin, Schwefel, Cyan, Teer, Harzbildnern und Sauerstoff.

Aus den vorstehenden Zahlen erkennt man, dass erfindungsgemäss unter Beibehaltung der Syntheseeinrichtung nur mit Vergrößerung der Gaserzeugung eine erhebliche Produktionskapazitäts-Steigerung möglich ist. Die hierbei auftretende stärkere Methanisierung liefert als Restgas dieser Fahrweise überraschenderweise unmittelbar ein Stadtgas, das den deutschen Normvorschriften entspricht.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Koppelung von Benzinsynthese-Kohlenoxydhydrierung und Stadtgaserzeugung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man ein möglichst stickstoffarmes, zweckmässig auf dem Wege der Sauerstoff-Druckvergasung gewonnenes Synthesegas verwendet, die Benzinsynthese-Kontaktöfen so hoch belastet, dass man je Raumeinheit Synthesegas unterhalb der möglichen Höchstausbeute an flüssigen Syntheseprodukten bleibt und die anfallenden Syntheserestgase als Stadtgas verwertet.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man unter Gaskreislauf-führung und überatmosphärischem Synthesedruck arbeitet.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT