

AUSLEGESCHRIFT 1 009 607

R 8094 IVb/12 o

ANMELDETAG: 16. JANUAR 1952

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

6. JUNI 1957

1

Die Vorteile der Vergasung von Brennstoffen mit reinem Sauerstoff unter Zusatz von Wasserdampf unter Druck sind bekannt. Diese Druckvergasung ergibt ein Gas, das nahezu stickstofffrei und sehr wasserstoffreich ist. Dieser Wasserstoffreichtum verhinderte es, daß die Druckvergasung ohne weiteres für die Herstellung von Ausgangsgasen für die Fischer-Tropsch-Synthese angewandt wurde. Die an sich zweckmäßige Kombination wurde daher dadurch möglich gemacht, daß die Druckvergasung zur Herstellung von Synthesegasen für die Fischer-Tropsch-Synthese unter Zusatz von Kohlensäure im Kreislauf durchgeführt wurde. Hierbei wurde ein Teil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd gespalten und das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Produkt der Druckvergasung dadurch von 1:2 auf 1:1,4 bis 1:1,2 gebracht. Diese Arbeitsbedingungen weichen von dem Optimum für die Druckvergasung ab und ergeben im übrigen ein stark kohlen säurehaltiges Gas, das vor der Synthese von seiner Kohlensäure befreit werden muß.

Es wurde gefunden, daß die Druckvergasung in üblicher Weise, also ohne Zusatz von Kohlensäure, dann besonders günstig zur Herstellung von Synthesegasen für die Kohlenoxydhydrierung angewandt werden kann, wenn man die Fischer-Tropsch-Synthese mit der Gewinnung von heizkräftigen Gasen, wie Stadtgas oder Ferngas, kombiniert und das hierbei erhaltene, etwas zu kohlenoxydreiche Restgas der Synthese durch Konvertierung eines Teiles desselben und Vermischen mit dem nicht konvertierten Teil in ein heizkräftiges Gas übergeführt, dessen Kohlenoxydgehalt unterhalb 10%, vorzugsweise unter 8%, und dessen Kohlendioxydgehalt innerhalb der üblichen Grenzen liegt. Hierbei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zwecks Feineinstellung des Heizwertes des Gases einen geringen Teilstrom des Synthesegases nicht durch die Synthese, sondern direkt in die Konvertierung einzuleiten.

In Ausübung der Erfindung geht man von den üblichen für die Druckvergasung geeigneten Brennstoffen, beispielsweise Braunkohle oder nicht backender Steinkohle, aus und vergast diese Brennstoffe mit Sauerstoff und Wasserdampf, aber ohne Zusatz von Kohlensäure unter Druck. Der zu verwendende Druck hängt einerseits von den Ausgangsbrennstoffen, andererseits von den Wünschen an das als Endprodukt zu erzielende Stadtgas und damit an das Synthesegas ab. Im allgemeinen verwendet man Drücke von 10 bis 40, vorzugsweise von 20 bis 30 at. Bekanntlich steigt das Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenoxyd im Druckvergasungsgas mit dem Druck der Vergasung. Bei den bevorzugten Druckverhältnissen wird je nach Ausgangsstoff ein Gas

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Hydrierung von Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Gewinnung von Stadtgas

Anmelder:
Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen (Rhld.)-Holten

Dr. Heinrich Tramm, Mülheim-Speldorf,
Dr. Otto Roelen, Oberhausen-Holten,
und Dr.-Ing. Friedrich Wilhelm Simon Danulat,
Frankfurt/M.,
sind als Erfinder genannt worden

2

erhalten, dessen H_2 :CO-Verhältnis 2,5 bis 3:1 beträgt.

Bei dieser Druckvergasung wird ein Gas erhalten, das stickstoffarm ist, aber für die Synthese zu hohe Kohlensäuremengen enthält. Dieses Gas wird von der Kohlensäure weitgehend und von organischen und anorganischen Schwefelverbindungen, Cyanverbindungen, Harzbildnern und anderen für die Synthese schädlichen Beimengungen bis zur Synthesereinheit befreit. Hierzu können die üblichen Reinigungsmethoden verwendet werden. Die Bedingungen der Reinigung werden zweckmäßig so gewählt werden, daß ein Gas erhalten wird, das weniger als 2% Kohlensäure, vorzugsweise 0,5 bis 1% Kohlensäure, aufweist. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Reinigung mit niedrigmolekularen Alkoholen, insbesondere Methanol, Äthanol oder deren Gemischen, bei tiefen Temperaturen von -30 bis -50° gemäß Patent 935 144 erzielt. Hierbei ist es zweckmäßig, diese Reinigung unter dem Druck der Druckvergasung durchzuführen. Derartige Reinigungsverfahren sind bereits in anderem Zusammenhang vorgeschlagen worden. Sie haben sich jedoch im Zusammenhang mit dem Verfahren nach der Erfindung als besonders zweckmäßig erwiesen.

Nach dieser Reinigung wurde beispielsweise ein Gas erhalten, das 61,0% H_2 , 23,5% CO, 14,0% CH_4 , 0,5% CO_2 und 1,0% N_2 enthält. Das Verhältnis

H_2 : CO in diesem Gas beträgt 1 : 2,6. Dieses Gas ist zu wasserstoffreich, um eine vollständige Aufarbeitung im angegebenen Verhältnis des Kohlenoxyds und Wasserstoffs bei der Kohlenoxydhydrierung zu gestatten. Es wäre daher als reines Synthesegas nicht voll ausnutzbar. Andererseits hat dieses Gas einen Heizwert, der für das Normenstadtgas, noch mehr für das Ferngas, zu tief liegt. Beide Nachteile lassen sich erfindungsgemäß durch Kombination der Fischer-Tropsch-Synthese mit der Stadtgas- bzw. Ferngas-erzeugung, gegebenenfalls unter Einschaltung einer Konvertierung, vermeiden. Bei dieser Synthese muß aber zur Herstellung eines geeigneten Syntheserestgases dafür gesorgt werden, daß genügend Kohlenoxyd im Verhältnis zum Wasserstoff verbraucht wird, um ein möglichst CO-armes Syntheserestgas zu erhalten. Andererseits darf das Verbrauchsverhältnis nicht zu stark zum Kohlenoxydverbrauch verschoben werden, da dann wegen der zu starken Kohlendioxidbildung eine Kohlenäurewäsche für das gesamte Restgas erforderlich wäre.

Als besonders zweckmäßig hat sich daher eine Synthese erwiesen, welche zu einem Restgas führt, das ein größeres H_2 : CO-Verhältnis hat als das eingesetzte Synthesegas, z. B. die einstufige Synthese an alkali- und kieselensäurehaltigen trägerfreien Eisenkatalysatoren nach den Patenten 919 288 und 923 128.

Hierbei ist es zweckmäßig, die Synthese unter dem Druck der Druckvergasung und bei hoher Belastung des Katalysators durchzuführen. Die Belastung beträgt beispielsweise 400 bis 1000 Raumteile Synthesegas auf 1 Raumteil Katalysator und Stunde.

Das Restgas wird zweckmäßig im Kreislauf geführt, wobei ein Kreislaufverhältnis von 0,5 bis 3,5, bezogen auf eingesetztes Frischgas, angewandt werden kann.

Die geschilderten Synthesebedingungen, insbesondere die hohe Katalysatorbelastung, fordern die Durchführung der Synthese in großräumigen Reaktionsrohren. Dementsprechend werden erfindungsgemäß Reaktionsrohre von mehr als 5, vorzugsweise 10 bis 12 m Länge, mit einem Durchmesser von mehr als 20 mm, vorzugsweise 30 bis 80 mm, verwendet.

Das Restgas, das noch Syntheseprodukte enthält, wird im Wärmeaustausch mit dem Synthesegas abgekühlt und dann einer Kondensation unterworfen, bei der die flüssigen Kohlenwasserstoffe niedergeschlagen und mit den bei der Synthese abgeführten flüssigen Produkten vereinigt werden. Das Abgas der Kondensation wird einer Ölwäsche unterworfen, um die gasförmigen Kohlenwasserstoffe herauszuwaschen. Es wird hierbei ein Gas erhalten, das beispielsweise 53,4% H_2 , 10,1% CO, 28,7% CH_4 , 5,3% CO_2 , 0,6% C_2 -Kohlenwasserstoffe und 1,9% N_2 enthält. Das H_2 : CO-Verhältnis in diesem Gas beträgt also mehr als 5 : 1.

Es ist bei der Ferngasherstellung zweckmäßig, den Kohlenoxydgehalt dieses Gases durch die Konvertierung eines Teiles zu senken, wobei ein solcher Teil der Konvertierung unterworfen werden muß, daß der Kohlenäuregehalt des erhaltenen Endgases innerhalb der üblichen Grenzen bleibt. Man verfährt z. B. so, daß etwa ein Viertel dieses Gases der Konvertierung unterworfen wird, wobei das Konvertierungsprodukt 56,8% H_2 , 2,0% CO, 26,6% CH_4 , 12,3% CO_2 , 0,6% C_2 -Kohlenwasserstoffe und 1,7% N_2 enthält. Durch Vermischen des der Konvertierung unterworfenen Viertels des Restgases mit den drei Vierteln nicht behandelten Restgases wird ein Gas erhalten, das 54,3% H_2 , 7,9% CO, 28,2% CH_4 , 7,2% CO_2 ,

0,6% C_2 -Kohlenwasserstoffe und 1,8% N_2 enthält. Der Heizwert dieses Gases beträgt 4660 kal/Nm³.

Im allgemeinen werden die beiden Gasteile so bemessen, daß der Konvertierung der kleinere Teil, vorzugsweise ein Fünftel bis ein Drittel des Gesamtgases, unterworfen werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Hydrierung von Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Gewinnung von Stadtgas bzw. Ferngas, dadurch gekennzeichnet, daß feste Brennstoffe einer Druckvergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf ohne Zusatz von Kohlenäure unterworfen und die erhaltenen, von Schwefelverbindungen und Kohlenäure befreiten Gase einer Fischer-Tropsch-Synthese unterworfen werden, deren Restgas ohne folgende Druckwasserwäsche oder sonstige Herausnahme des CO_2 durch Konvertierung eines Teilstromes und Vermischen mit dem nicht konvertierten Teil in ein Gas übergeführt wird, dessen Kohlenoxydgehalt unterhalb von 10%, vorzugsweise unter 8%, und dessen Inertengehalt innerhalb der üblichen Grenzen liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Feineinstellung des Heizwertes des Gases ein geringer Teilstrom des Synthesegases nicht durch die Synthese geleitet, sondern direkt in die Konvertierung geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vergasung unter einem Druck von 10 bis 40 at, vorzugsweise 20 bis 30 at, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt der Druckvergasung von seinem Gehalt an Kohlenäure, anorganischen und organischen Schwefelverbindungen, Cyanverbindungen und anderen schädlichen Beimengungen in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit niedrigmolekularen Alkoholen bei tiefen Temperaturen, vorzugsweise unter dem Druck der Druckvergasung, befreit wurde.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenäure bei der Reinigung so weit entfernt wird, daß das gereinigte Gas weniger als 2%, vorzugsweise 0,5 bis 1%, Kohlenäure enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese unter Bedingungen durchgeführt wird, unter denen ein Restgas erhalten wird, das ein größeres H_2 : CO-Verhältnis hat als das Synthesegas.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese mit einer Katalysatorbelastung von mehr als 100 Raumteilen, vorzugsweise von 400 bis 1000 Raumteilen, Synthesegas je Raumteil Katalysator und Stunde durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese unter dem Druck der Druckvergasung durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Synthese mit einem Kreislaufverhältnis von 1 Raumteil Frischgas zu 0,5 bis 3 Raumteilen Kreislaufgas gearbeitet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese in großräumigen

5

Reaktionsrohren von mehr als 5 m, vorzugsweise von 10 bis 12 m Länge und einem Durchmesser über 20 mm, vorzugsweise von 30 bis 80 mm, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Syntheserestgas nach Wärmeaustausch mit dem Synthesegas einer Kondensation zur Entfernung der verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe und einer Ölwäsche zur Ent-

6

fernung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe unterworfen wird, dann in zwei Teile zerlegt, von denen der kleinere, vorzugsweise ein Fünftel bis ein Drittel des Gesamtgases, einer Konvertierung unterworfen und mit dem unbehandelten Gas wieder vermischt wird.

Entgegengehaltene ältere Rechte:
Deutsches Patent Nr. 935 144.