



AUSGEGEBEN AM
30. NOVEMBER 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 699 489

KLASSE 12i GRUPPE 101

G 90439 IVb/12i

713

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. in Hölriegelskreuth
Verfahren zur Herstellung wasserstoffreicher Gasgemische unter Teilverbrennung
von Methan mit Sauerstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 12. Mai 1935 ab.

Patenterteilung bekanntgemacht am 31. Oktober 1940

Es ist bekannt, Methan oder methanhaltige Gase mit Sauerstoff zu Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen umzusetzen. Hierfür ist vorgeschlagen worden, das Methan und den Sauerstoff durch Wärmeaustausch mit den von der Methanverbrennung kommenden Gasen anzuwärmen, zu mischen und die Produkte der teilweisen Verbrennung durch mit Wasser gekühlte Düsen auf ein glühendes Koksbett zu blasen. Ein ähnliches Verfahren, bei dem der Wärmeaustausch mit Hilfe von Regeneratoren erfolgt, ist im Patent 529 048 beschrieben.

Diese Arbeitsweisen konnten aber bisher nicht befriedigen. Bei der Anwärmung des Methans scheidet sich nämlich im Wärmeaustauscher Ruß ab, der den Gasdurchgang und den Wärmeaustausch behindert und hierdurch Betriebsstörungen verursacht. Bei den Temperaturen, die für eine befriedigende Methanspaltung notwendig sind, werden außerdem alle für die Wärmeaustauscher in Frage kommenden keramischen Materialien vom Ruß stark angegriffen. Man hat zwar versucht, diesen Schwierigkeiten dadurch zu begegnen, daß der im Wärmeaustauscher abgelagerte Ruß periodisch verbrannt wurde. Dieses Verfahren macht aber eine sehr umständliche Arbeitsweise erforderlich, denn es muß nicht nur nach jeder Umschaltung des Regenerators Luft oder Sauerstoff zur Rußverbrennung eingeleitet werden, sondern zwischen diesen

Verfahrensschritten müssen die Regeneratoren noch mit einem inerten Gas durchgespült werden. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist, daß, besonders bei der Behandlung von Gasen, welche neben Methan Wasserstoff enthalten, wie z. B. Koksofengas, der zugeführte Sauerstoff zunächst vornehmlich den im Gas vorhandenen bzw. aus Methan gebildeten Wasserstoff verbrennt, so daß erst durch weitere Umsetzung von Wasserdampf mit Methan die vollständige Aufspaltung des letzteren vor sich geht. Da sowohl in der Verbrennungskammer als auch auf dem Wege der vorverbrannten Gase durch die wassergekühlten Düsen zu der mit glühendem Koks gefüllten Kammer ein wesentlicher Teil gerade der Wärme verlorengeht, die man durch die Wasserstoffverbrennung bei hoher Temperatur im Gas erzeugt hatte und für die Methanspaltung benötigt, entzieht sich ein Teil des Methans jeweils der Umsetzung, während das entstandene Wasser mit Koks und nicht mit Methan reduziert wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, welches diese Nachteile vermeidet.

Erfindungsgemäß wird das Anwärmen des methanhaltigen Gases in Regeneratoren aus Koks vorgenommen. Zu diesem Zweck wird das umzusetzende Gas in einem mit Koks gefüllten Zweischachtofen periodisch abwechselnd in dem einen Schacht beim Abwärtsströmen regenerativ angewärmt und dann am

2
Fuß der Schächte mit dort eingeblasenem Sauerstoff umgesetzt, worauf das Reaktionsgas im anderen Schacht beim Aufwärtsströmen regenerativ abgekühlt wird. Die Menge des zugesetzten Sauerstoffs ist dabei so bemessen, daß sie zur Teilverbrennung des Methans ausreicht und darüber hinaus noch so viel Koks verbrennen kann, wie zur Aufrechterhaltung der Temperatur notwendig ist. Im Vergleich zu den umgesetzten Gasmengen, ist die verbrannte Koksmenge sehr klein, denn der Wärmebedarf wird im wesentlichen durch die Teilverbrennung des Methans geliefert. Der ständige Verbrauch des Koks ist aber insofern sehr bedeutungsvoll, als dadurch die Füllung der als Wärmespeicher dienenden Schächte fortlaufend erneuert wird, so daß Störungen infolge von Rußabscheidungen im Wärmespeicher vermieden werden.

Das Verfahren wird an Hand der Abbildung für ein Ausführungsbeispiel näher erläutert. Die Abbildung zeigt schematisch einen für die Ausführung des Verfahrens geeigneten Ofen. Er trägt über einer Hochtemperaturzone 1 zwei Schächte 2 und 3. Hochtemperaturzone und Schächte sind mit Koks gefüllt, der durch die Begichtungsrichtungen 4 und 5 eingeführt wird. In einen der beiden Schächte wird abwechselnd das methanhaltige Gas von oben eingeleitet, während durch den anderen Schacht jeweilig das in der Hochtemperaturzone durch die Umsetzung des Methans mit Sauerstoff entstandene Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch von unten nach oben abströmt. 6 und 7 sind die für die Gasführung nötigen Schaltorgane. Bei der in der Abbildung dargestellten Strömungsrichtung tritt das methanhaltige Gas in den Schacht 2 ein, wird dort von der Koksfüllung erwärmt, wodurch sich letztere abkühlt. Die Koksfüllung des Schachtes 3 wird in der gleichen Zeit von dem in der Hochtemperaturzone gebildeten heißen aufwärts strömenden Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch angewärmt. In bestimmten Zeitabständen wird die Richtung der Gasströme durch die beiden Schächte mit Hilfe der Umschaltvorrichtungen 6 und 7 umgekehrt und so die von abströmenden Gasen an den Koks abgegebene Wärme auf das Frischgas übertragen.

In der Hochtemperaturzone wird dem Methan je nach der Strömungsrichtung der Gase bei 8 und 9 bzw. 10 und 9 Sauerstoff zugesetzt. 12 ist das für den Wechsel der Einblasestelle nötige Schaltorgan. Die Stellen, an denen der Sauerstoff eingeblasen wird, sind so gewählt, daß die umzusetzenden Gase durch die entstehende Flammenzone möglichst vollständig hindurchströmen müssen.

Die Temperatur in der Hochtemperaturzone muß so hoch gehalten werden, daß einerseits

der Methanzerfall am glühenden Koks mit genügender Geschwindigkeit vor sich geht, andererseits Wasserdampf oder Kohlensäure, die evtl. als Zwischenprodukte der Reaktion entstanden sind, ausreichend schnell und vollständig in Wasserstoff und Kohlenoxyd übergeführt werden. Man wird also zweckmäßig Temperaturen von 1300° anwenden, wie sie bisher nur für die Herstellung eines Gemisches von Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Acetylen aus Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen wurden.

Das Aufrechterhalten dieser Temperatur macht bei Verwendung von Sauerstoff technisch keinerlei Schwierigkeiten. Um hohe Methanspaltungen zu erreichen, ist es erforderlich, daß das gesamte Gas durch die Flammenzone streicht, welche durch Einblasen von Sauerstoff in das Koksbett des Ofens entsteht. Reiner Sauerstoff gibt nun eine relativ kleine Flamme, ferner drängt das in der Brenzone entstehende und von dort abströmende heiße Kohlenoxyd den durch den Ofen geführten Strom methanhaltigen Gases von den heißesten Stellen hinweg, wodurch eine gleichmäßige Erhitzung des ganzen Ofenquerschnittes und damit die konstruktive Gestaltung der Brenzone erschwert wird.

Gemäß der Erfindung wird die Flammenzone dadurch ausgedehnt, daß man den Sauerstoff in an sich bekannter Weise mit Wasserdampf verdünnt. Es gelingt dann leicht, die Flammenzone so weit zu vergrößern, daß sie sich über den ganzen Querschnitt des Schachtes erstreckt. Im allgemeinen genügt hierfür eine Wasserdampfmenge, die z. B. 10% der Sauerstoffmenge beträgt. Aus dem Wasserdampf entsteht bei der Umsetzung mit dem heißen Koks und dem Sauerstoff lediglich Kohlenoxyd und Wasserstoff, so daß eine Verunreinigung des im Ofen erzeugten Gasgemisches nicht eintritt.

Wie sich ferner gezeigt hat, wird durch zeitweiligen Zusatz von Wasserdampf zum umzusetzenden Gas der Widerstand gebrochen, den mitunter die Koksfüllung dem Durchgang der Gase entgegensetzt. Ein dauernder Zusatz von Wasserdampf verbietet sich im allgemeinen, denn durch die wärmeverbrauchende Reaktion des Wasserdampfes mit dem Koks wird die Ofentemperatur in unzulässiger Weise herabgesetzt. Naturgemäß kann diese Maßnahme gelegentlich auch zum beabsichtigten Senken der Ofentemperatur dienen.

Um die Abführung der flüssigen Koksasche zu erleichtern, gibt man dem Koks geeignete Zuschläge, wie Kalk oder basische Hochofenschlacke. Koks- und Gasschwefel werden dabei größtenteils von der Schlacke aufgenommen.

Wenn man schon im Ofen eine möglichst weitgehende Wasserstoffbildung anstrebt, so mischt man dem Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch Wasserdampf bei und sorgt für die Anwesenheit katalytisch wirkender Substanzen in den Schächten, wie Calciumoxyds, Eisenerzes oder alkalisierten Hochofenkokes, ferner Schwel- und Halbkokse der Stein- oder Braunkohle. Der Wasserdampf wird, auf Temperaturen bis 500° überhitzt, an einer solchen Stelle des Schachtes eingeblasen, an der er sich mit festem Brennstoff nicht mehr umsetzt. Durch diese an sich bekannten Maßnahmen wird schon ein Teil des Kohlenoxyds im Schacht zu Kohlensäure konvertiert und die nachfolgende Konvertierungsanlage entlastet.

Es ist schon vorgeschlagen worden, feste Brennstoffe mit Wasserdampf in der Weise zu vergasen, daß man durch zwei urten miteinander in Verbindung stehende, mit dem Brennstoff gefüllte Schächte den Wasserdampf abwechselnd durch einen der beiden Schächte oben einleitet und das erzeugte Gas durch den anderen oben abzieht, während Luft bzw. Sauerstoff in den unteren Teil eingeführt wird. Wenn auch der beim Verfahren der Erfindung verwendete Ofen im Prinzip dem zur Ausführung des vorbekannten Verfahrens dienenden Ofen gleicht, so besteht doch der grundsätzliche Unterschied, daß bei dem vorbekannten Verfahren das erzeugte Gas ausschließlich aus dem festen Brennstoff stammt, während bei der angegebenen Arbeitsweise nur etwa der zehnte Teil des Gases durch Vergasung des festen Brennstoffes entsteht. Der Unterschied zwischen dem Verfahren gemäß der Erfindung und dem im Patent 514 194 beschriebenen kann am besten an Hand der folgenden Beispiele erläutert werden:

Beispiel 1

In einem Ofen der beschriebenen Art werden z. B. stündlich 721 Normalkubikmeter Koksofengas, die neben 51,5 % Wasserstoff, 24,7 % Methan und 5,3 % Kohlenoxyd noch Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und schwerere Kohlenwasserstoffe enthalten, mit 152 Normalkubikmeter Sauerstoff und 77 kg trockenem Koks umgesetzt und nach dem Verfahren gemäß der Erfindung 1203 Normalkubikmeter Gas erzeugt. Der Koks wird in einer Korngröße von 40 bis 60 mm verwendet. Die Umschaltzeit beträgt 5 Minuten. Das am oberen Ende der Schächte mit einer mittleren Temperatur von 170° abziehende Gas wird gekühlt und entstaubt und stellt dann ein fertiges Benzinsynthesegas mit 30,5 % Kohlenoxyd, 60 % Wasserstoff, 1,1 % Methan und 0,5 % Kohlensäure dar, der Rest ist Stickstoff. Es enthält auch noch kleine

Mengen von Schwefel, der zum Teil aus dem ursprünglichen Gas stammt und zum Teil aus dem Koks ausgenommen wurde. Beispielsweise sind 0,2 bis 0,3 g pro Kubikmeter Schwefelwasserstoff und 0,8 g pro Kubikmeter organischer Schwefel im Gas enthalten. Das Methan bzw. die höheren Kohlenwasserstoffe des Koksofengases wurden zu 92 % umgesetzt. Einer erzeugten Gasmenge von 1203 cbm steht ein Koksverbrauch von 77 kg gegenüber. Wollte man die gleiche Gasmenge aus festen Brennstoffen erzeugen, so müßte man z. B. im Wassergasprozeß 800 bis 850 kg Koks aufwenden. Der Koksverbrauch beträgt also im vorliegenden Beispiel nur 9 % des für den Wassergasprozeß üblichen, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß der Koks hier nur dazu dient, einen Teil der Wärmeverluste zu decken. Bei größeren Öfen liegt der Koksverbrauch noch niedriger. Denn die von der Oberfläche abhängenden Wärmeverluste treten zurück gegenüber der durch Teilverbrennung der Kohlenwasserstoffe erzeugten Wärmemenge, die vom Gasdurchsatz abhängt, der mit dem Volumen des Ofens ansteigt.

Beispiel 2

Es werden stündlich 2000 Normalkubikmeter eines Gases, das zu 98 % aus Methan und zu 2 % aus Stickstoff besteht, unter Zusatz von 1005 cbm Sauerstoff umgesetzt. Dabei entstehen 5970 Normalkubikmeter Synthesegase mit 33,7 % Kohlenoxyd, 65,6 % Wasserstoff, 0,7 % Stickstoff. Lediglich ein kleiner Teil des zugesetzten Sauerstoffs, nämlich 25 Normalkubikmeter, dienen zusammen mit 29,8 kg trockenem Koks der zusätzlichen Deckung der Wärmeverluste. Die übrigen 980 cbm Sauerstoff werden für die Methanspaltung verbraucht.

Gegenüber den bekannten Ausführungsformen der Methanoxydation mit Sauerstoff besitzt das Verfahren erhebliche Vorteile. Diese werden durch die übergangslose Vereinigung von Wärmetauscher, Verbrennungsraum und Koksbed und durch die Anwendung von Koks als Füllmasse erzielt. Da der Raum, in dem Methan und Sauerstoff zusammenkommen, mit glühendem Koks gefüllt ist, bleibt es gleichgültig, welche Umwege die Reaktionen des Sauerstoffes und des Methanzerfalls machen. Es sind immer die Bedingungen geschaffen, unter denen irgendwelche Zwischenprodukte, wie C_2O_2 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , augenblicklich und ohne Verluste an hochwertiger Wärme in die Endprodukte Kohlenoxyd und Wasserstoff übergehen. Die Arbeitsweise gewährleistet somit die höchste Ausbeute an Wasserstoff aus dem angewandten Methan. Die Koksfüllung beschleunigt katalytisch den Zerfall des Methans in Kohlenstoff

4
 und Wasserstoff. Sie kann ständig erneuert werden, indem durch Umsetzung mit Sauerstoff oder Wasserdampf ein Teil der Koksfüllung in der Hochtemperaturzone verbrannt wird, wodurch etwa in kälteren Zonen abgelagerter Zerfallkohlenstoff verschwindet oder in die Verbrennungszone einrückt. Die Koksfüllung schützt außerdem die Ofenwandungen vor dem Angriff oxydierender Gase. Koks ist als Füllmasse für die Wärmespeicher zudem ein besonders billiger Aufbaustoff.

Die Erzeugung großer Gas Mengen, wie sie für Synthesezwecke ständig an Bedeutung zunimmt, wird durch die Einfachheit der Arbeitsweise und der Apparaturen sehr erleichtert; denn Schächte der hier angegebenen Art lassen sich, auf den Erfahrungen der metallurgischen Technik fußend, technisch einwandfrei billig und in beliebig großen Abmessungen herstellen.

Tatsächlich ist auch das erfindungsgemäße Verfahren die erste Arbeitsweise, die es gestattet, eine technisch brauchbare Gasspaltung bei Temperaturen von etwa 1300° und darüber kontinuierlich zu führen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß ein Gas erzeugt wird, das nur sehr wenig Kohlensäure und unzersetztes Methan enthält.

Die entschwefelnde Wirkung der kalkreichen flüssigen Schlacken entlastet die Feinreinigung des Gases vor seiner Verwendung für Katalysen.

Die neue Arbeitsweise ist neben der Umsetzung von Methan auch zur Umwandlung anderer Kohlenwasserstoffe und deren Gemischen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff geeignet. Sollten jedoch in einem Gasgemisch die Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen durch frühzeitige Abscheidung von Zerfallkohlenstoff Störungen verursachen, so entfernt man sie vorher z. B. durch ein geeignetes Waschverfahren.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umwandlung von Methan oder methanhaltigen Gasen in Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemische, dadurch gekennzeichnet, daß das methanhaltige Gas in einem mit Koks gefüllten Zweischachtofen periodisch abwechselnd in dem einen Schacht beim Abwärtsströmen regenerativ angewärmt und dann am Fuß der Schächte mit dort eingeblasenem Sauerstoff umgesetzt wird, dessen Menge zur Teilverbrennung des Methans und zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur ausreicht, worauf das Reaktionsgas im anderen Schacht beim Aufwärtsströmen regenerativ abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem umzusetzenden methanhaltigen Gas Wasserdampf zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Sauerstoff Wasserdampf zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem abziehenden Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch nach dem Verlassen der Brennzonen zur teilweisen Konvertierung des Kohlenoxyds Wasserdampf zugesetzt wird.

5. Ofen zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einer Hochtemperaturreaktionszone, die zwei Schächte trägt, die mit Einrichtungen zur umschaltbaren Zu- und Abführung von Gasen und mit Gichtverschlüssen versehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Ofen in der Symmetrieebene und unter den Schächten mit Sauerstoffzuführungseinrichtungen versehen ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schlackenabstich vorgesehen ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

