

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O. Z. 14396.

Ludwigshafen/Rh., den 10. Sept. 1943.

J/K.

Synthesegasversuche (1)
Eing. - 8. JAN. 1944
abgelegt:

Verfahren zur Herstellung von Gas für die Ammoniaksynthese.

Es ist bekannt, dass bei der katalytischen Synthese von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff die nach Fischer-Tropsch bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck, nach anderen Vorschlägen unter höherem Druck durchgeführt wird, die Synthesegase nicht restlos umgesetzt werden können. Ein grosser Teil des in dem ursprünglichen Ausgangsgas vorhandenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs bleibt unverändert, namentlich wenn diese Gase durch von vornherein anwesende, im Laufe der Umsetzung sich immer mehr anreichernde inerte Gase sowie durch die entstandenen gas- und dampfförmigen Verbindungen, insbesondere Methan, Wasserdampf und gegebenenfalls auch Kohlendioxyd; immer stärker verdünnt sind. Das Restgas, das am Schluss der Synthese nach Abscheidung der flüssigen Anteile übrigbleibt, enthält ausser nicht umgesetztem Kohlenoxyd und Wasserstoff erhebliche Mengen Methan, ferner Kohlendioxyd und aus dem Ausgangssynthesegas stammenden Stickstoff.

Dieses Restgas ist bisher im allgemeinen zu Heizzwecken verwendet worden. Da es aber sehr rein ist - es enthält weder Schwefel noch sonstige Katalysatorgifte - , ist dies technisch gesehen wenig wirtschaftlich. Um es besser zu verwerten, hat man schon vorgeschlagen, aus ihm neues Ausgangsgas für die Synthese herzustellen, und zwar durch Umsetzung des in dem Gas enthaltenen Methans mit Wasserdampf nach der Gleichung



Man hat diese Umsetzung teils durch Rückführung in die Generatoren, teils in besonderen Spaltanlagen ausgeführt. Das

Methan wird aber auf diese Weise nicht vollständig umgesetzt, so dass ein beträchtlicher Teil davon in dem Gas verbleibt. Ausserdem wirkt der vorhandene Stickstoff störend, da er sich durch die Zurückführung des Spaltgases in dem Synthesegas unter Verminderung der Konzentration von Kohlenoxyd und Wasserstoff immer mehr anreichert, wodurch der Umsetzungsgrad des Synthesegases und damit auch die Ausnutzung des Katalysatorraumes beeinträchtigt werden. Man kann deshalb immer nur einen geringen Teil des Restgases spalten und zurückführen. Wollte man dagegen den im Restgas enthaltenen Stickstoff vor oder nach der Spaltung entfernen, so müsste man eine sehr kostspielige Zerlegung des Gases vornehmen. Infolge dieser blieb in der Regel nur die Verwendung des Restgases zum Heizen übrig.

Es wurde nun gefunden, dass man das Restgas aus der katalytischen Kohlenoxydreduktion zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, sehr vorteilhaft zur Herstellung von Gas für die Ammoniak-synthese verwenden kann. Es wird hierzu in an sich bekannter Weise in Anwesenheit von Wasserdampf und bzw. oder Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasen und gegebenenfalls von Kohlendioxyd, zweckmässig in Gegenwart von Katalysatoren, bei hohen Temperaturen gespalten und darauf das in dem Spaltgas vorhandene Kohlenoxyd in an sich bekannter Weise mit Wasserdampf konvertiert.

Man hat zwar schon durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen wasserstoffhaltige Gase für verschiedene Zwecke, z.B. für die Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe, hergestellt. Dabei war es aber belanglos, wenn noch merkliche Mengen von Kohlenwasserstoffen ungespalten blieben, weil diese bei der Hydrierung infolge ihrer Löslichkeit in den flüssigen Kohlenwasserstoffen oder anderen Reaktionsprodukten fortlaufend so weitgehend aus dem Kreislaufgas entfernt werden, dass eine unzulässige Anreicherung nicht eintritt. Dagegen kann bei der Ammoniak-synthese Methan nicht auf diese Weise aus dem Kreislaufgas herausgelöst werden, denn die Löslichkeit des Methans in dem gebildeten flüssigen Ammoniak ist hierzu viel zu gering. Überraschenderweise kann jedoch der Methangehalt durch die Spaltung so weit herabgesetzt werden, dass er die Ammoniak-synthese nicht mehr beeinträchtigt, eine störende An-

reicherung des Methans findet also entgegen der Befürchtung nicht statt.

Dagegen hat die Verwendung des Restgases der Kohlenoxyd-
reduktion für die Herstellung eines Ausgangsgases für die Ammoniak-
synthese verschiedene erhebliche Vorteile. Selbst ein grösserer
Stickstoffgehalt ist für die Ammoniaksynthese nicht störend, da
Stickstoff sogar vorhanden sein muss. Wegen der Schwefelfreiheit
des Gases lässt sich die Spaltung bei verhältnismässig niedrigen
Spalttemperaturen ausführen und sowohl der Spaltkatalysator wie
eine aus Metall (insbesondere Eisen) gebaute Spaltanlage erhält
eine lange Lebensdauer. Während man ferner die Spaltung des Gases
zur Erzeugung von Gas für die Kohlenoxydreduktion so leiten muss,
dass sich das für diese Umsetzung erforderliche Verhältnis von
Kohlenoxyd zu Wasserstoff ergibt, ist dies für die Ammoniaksynthese
nicht nötig. Da man anschliessend doch das gesamte im Gas noch
vorhandene Kohlenoxyd zu Wasserstoff konvertiert, ist es praktisch
ohne Bedeutung, welches Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis nach der
Spaltung der Kohlenwasserstoffe vorhanden ist. Günstig ist ferner
in vielen Fällen, dass sich in den Syntheserestgasen beträchtliche
Mengen Kohlensäure befinden, meist zwischen 20 und 65 %, die ganz
oder zum Teil bei der Spaltung für die Ammoniaksynthese nutzbar
gemacht werden. Denn auch die Kohlensäure setzt sich mit dem Methan
um nach der Gleichung



In entsprechender Weise werden andere gasförmige Kohlenwasserstoffe,
wie Propan und Butan, umgesetzt.

Es hat sich bei der Spaltung des Restgases mit Wasserdampf
weiter als besonders vorteilhaft gezeigt, die in dem Spaltgas noch
vorhandenen geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen dadurch zu
beseitigen, dass man eine oxydative Nachbehandlung mit einem
Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch, insbesondere Luft, vornimmt. Da
man in dem Gas für die Ammoniaksynthese annähernd ein Verhältnis
von Stickstoff zu Wasserstoff benötigt, wie es dem Verbraucher-
verhältnis entspricht, ist es im allgemeinen erforderlich, dem
Spaltgas noch etwas Stickstoff zuzusetzen. Wenn das in der Form
von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen, besonders Luft, geschieht,
kann man damit eine vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffe
verbinden. Ist ein grösserer Zusatz Stickstoff erforderlich, so
kann man sehr wirtschaftlich in der Weise verfahren,

dass man die vorhergehende Spaltung durch Anwendung hoher Strömungsgeschwindigkeiten unvollständig ausführt und der nachfolgenden Oxydation der Kohlenwasserstoffe einen grösseren Bereich einräumt.

Das Verfahren hat den weiteren Vorteil, dass man die Menge des für die Ammoniaksynthese herzustellenden Gases leicht ändern und dem jeweiligen Bedarf anpassen kann. Dies ist bereits durch die schon erwähnte Mitverwendung von grösseren oder kleineren Mengen Kohlendioxyd bei der Spaltung möglich. Ausserdem kann, je nach Bedarf, die Menge der in dem Restgas der Kohlenoxyd-reduktion enthaltenen Kohlenwasserstoffe geändert werden. So kann man, wenn die Kohlenwasserstoffe mit 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen einem anderen Zweck zugeführt werden können, diese hierfür, z.B. als Treibstoffe, verwenden und lediglich Methan und Äthan spalten. Liegt jedoch ein starker Bedarf an Gas für die Ammoniaksynthese vor, so kann man auch die in dem Restgas nach Abscheidung der Benzinkohlenwasserstoffe noch vorhandenen C₃-, C₄- und sogar C₅-Kohlenwasserstoffe ganz oder zum Teil mit zur Spaltung verwenden, wobei beispielsweise aus einem Mol Propan nach der Gleichung



10 Mole eines Gases für die Ammoniaksynthese entstehen.

Die Spaltung wird zweckmässig in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Hierfür eignen sich vor allem Nickel-Magnesia-Katalysatoren, die auf ein Trägermaterial, wie Kaolin, Tonerdezement und dergl., aufgetragen sind (z.B. gemäss der deutschen Patentschrift 552 446). Die Katalysatoren können in geeigneter Weise geformt sein, z.B. derart, dass sie dem Gas einen möglichst geringen Strömungswiderstand bieten. Besonders vorteilhaft sind hohle Körper, z.B. in der Form von Raschigringen. Die Spalttemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 750 und 1000°. Vorteilhaft arbeitet man in einer Anlage, wie sie bei dem sogenannten "Röhren-Verfahren" benutzt wird (vgl. die deutsche Patentschrift 570 026).

Der Wasserdampf oder Sauerstoff wird in bekannter Weise mit dem zu spaltenden Gas innig gemischt.

Falls in diesem Gas zu viel Kohlensäure vorhanden ist, kann man den unerwünschten Überschuss in an sich bekannter Weise entfernen, insbesondere durch Druckwasserwäsche, z.B. bei Drucken von 10 bis 50 at, oder auch durch Waschen mit Waschflüssigkeiten, die durch Erhitzen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, regeneriert werden können, wie z.B. wässrigen Lösungen von Soda, Pottasche, Kaliumphosphat oder mit organischen Basen, wie Äthanolamin, Diaminopropanol und ähnlichen. Ganz besonders vorteilhaft sind Lösungen von Salzen starker Basen mit schwachen organischen Säuren, besonders Aminosäuren, wie Natriumalanin (sogenannte Alkacidlösungen).

Die im Anschluss an die erste Spaltung in vielen Fällen zweckmässige oxydative Spaltung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt werden; vorteilhaft arbeitet man hierbei bei etwa der gleichen Temperatur wie bei der ersten Spaltung. Als Katalysatoren verwendet man ebenfalls zweckmässig aktivierte Nickelkatalysatoren. Zur Ausführung der nachträglichen oxydativen Spaltung mischt man z.B. das heisse, von dem Spaltofen kommende Gas in einem Brenner, der eine genügende Durchmischung ermöglicht, mit der zweckmässig vorerhitzten Luft und leitet das teilweise umgesetzte Gemisch anschliessend über den Katalysator. Gegebenenfalls kann man die Umsetzung auch in mehreren Stufen vornehmen.

Wird die Spaltung der Restgase der Kohlenoxydreduktion mit Sauerstoff oder einem Gemisch von Luft und Sauerstoff durchgeführt, so kann man z.B. gemäss der deutschen Patentschrift 558 430 arbeiten. Die Umsetzung mit Sauerstoff kann ebenso wie die Spaltung mit Wasserdampf auch unter Druck stattfinden, besonders wenn die Kohlenoxydreduktion unter Druck durchgeführt wurde.

Nach der Umsetzung mit Wasserdampf oder sauerstoffhaltigen Gasen oder beiden wird das Gas der Konvertierung unterworfen, wobei die grösste Menge des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd übergeführt wird. Dabei tritt auch von der Spaltung her vorhandener Wasserdampf (beim Spalten mit Wasserdampf im allgemeinen zwischen 200 und 300 g je cbm Endgas) mit in Reaktion. Auch für die Konvertierung ist es ein Vorteil, dass die Gase völlig schwefelfrei sind. Man benötigt niedrigere Konvertierungstemperaturen und geringere Dampfmenngen. Ferner werden die Katalysatoren geschont. Die Konvertierung kann ebenso wie die Spaltung und die etwaige oxydative Nachbehandlung

bei gewöhnlichem, vermindertem oder insbesondere bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Um das etwa 900° heisse Spaltgas auf die zur Konvertierung des Kohlenoxyds erforderliche Temperatur abzukühlen, schickt man es zweckmässig durch einen Abhitzedampfkessel oder man sprüht Wasser ein, wenn der Dampfgehalt für die Konvertierung erhöht werden soll.

Das auf diese Weise erzeugte (und von Kohlendioxyd befreite) Gas kann allein oder gemeinsam mit beliebig anders hergestellten Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen für die Ammoniaksynthese verwendet werden.

Die Ammoniaksynthese wird in an sich bekannter Weise durchgeführt.

Beispiel 1.

Ein durch Vergasung von festen Brennstoffen hergestelltes Synthesegas, das 28,5 % Kohlenoxyd, 55,3 % Wasserstoff, 0,5 % Methan, 12,5 % Kohlendioxyd und 3,2 % Stickstoff enthält, wird nach der Entfernung von anorganischem und von organisch gebundenem Schwefel einer Umsetzung bei gewöhnlichem Druck und 185 bis 190° in Plattenöfen über einen Kobalt, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Katalysator in zwei Stufen unterworfen, wobei nach jeder Stufe die gebildeten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden. Nach der Abscheidung hinter der zweiten Stufe wird das Gas zur Entfernung der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe sowie des noch vorhandenen Restes von Benzinkohlenwasserstoffen durch eine Aktivkohleanlage geleitet, die mit Wasserdampf in regelmässigen Abständen regeneriert wird.

Das Restgas enthält 52,2 % Kohlendioxyd, 7,9 % Kohlenoxyd, 11,6 % Wasserstoff, 14,6 % Methan, 0,7 % C₂-Kohlenwasserstoffe, 1,0 % C₃-Kohlenwasserstoffe und 12 % Stickstoff. Die C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe sind zum Teil Olefine.

In einem Spaltofen mit 66 Röhren aus hitzebeständigem Stahl von etwa 6 m Länge und 0,15 m Durchmesser, die mit einem aktivierten Nickelkatalysator gefüllt sind und von aussen mit Gas auf 750° Katalysatortemperatur beheizt werden, setzt man stündlich etwa 10 000 cbm dieses Restgases mit 3,9 t Dampf um, der in einem Abhitzedampfkessel erzeugt wird. Das heisse

Spaltgas wird mit 2000 cbm Luft in einem Brenner vermischt und nochmals über eine Schicht desselben Nickelkatalysators geleitet. Man erhält 15 200 cbm eines Gasgemisches, das Stickstoff und Wasserstoff plus Kohlenoxyd im Verhältnis 1:3 enthält und aus dem die Kohlenwasserstoffe bis auf etwa 0,2 % Methan entfernt sind. In das etwa 850° heisse Gas sprüht man stündlich 5,2 cbm heisses Wasser ein, um die Temperatur auf etwa 400° zu senken und den Dampfgehalt zu erhöhen. Durch Umsetzung des Kohlenoxyds mit dem im Gas vorhandenen Wasserdampf über Eisenkatalysatoren erhält man 18 400 cbm Gas, das 39,2 % Kohlendioxyd, 3,6 % Kohlenoxyd, 42,0 % Wasserstoff, 0,1 % Methan und 15,1 % Stickstoff enthält. Aus diesem Gas wird das Kohlendioxyd bei etwa 15 at mit Wasser ausgewaschen und nach weiterer Kompression der Rest des Kohlenoxyds durch Kupferlauge entfernt. Hierauf wird das Gas für die Ammoniaksynthese verwendet. Das mittels der Kupferlauge entfernte Kohlenoxyd wird dem zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen dienenden Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch zugefügt.

Beispiel 2.

Ein Synthesegas, das in gleicher Weise wie nach Beispiel 1 hergestellt und gereinigt worden ist, jedoch etwa gleiche Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält (41 % CO, 42,8 % H₂), wird unter 20 at Druck bei etwa 183° über einen Eisenschmelzkatalysator geleitet, der in einem die Wärme gut abführenden Röhrenofen mit von siedendem Druckwasser umgebenen Röhren von 12 mm lichter Weite untergebracht ist. Das Gas wird in zwei Stufen umgesetzt, wobei nach jeder Stufe die gebildeten Erzeugnisse abgeschieden werden. Zum Schluss wird das Gas durch eine Ölwäsche von den letzten Resten der flüssigen Kohlenwasserstoffe befreit. Das Restgas enthält 4,75 % Kohlenoxyd, 6,4 % Wasserstoff, 19 % gesättigte Kohlenwasserstoffe (C-Zahl im Durchschnitt = 1,2), 2,3 % Olefine, 56 % Kohlen-säure und 11,6 % Stickstoff.

Das Kohlendioxyd wird durch eine besondere Wäsche bei dem Druck der Kohlenwasserstoffsynthese mit einer wässrigen 30%igen Lösung von Natriumalanin in einem mit Raschigringen gefüllten Waschturm zum grössten Teil ausgewaschen. Die beladene Lösung wird in einem Ausgaser mit Dampf regeneriert, worauf sie auf 50° abgekühlt und erneut zum Waschen verwendet wird. Das gewaschene

Gas enthält dann noch 12 % Kohlendioxyd.

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Spaltofen werden stündlich 4600 cbm dieses Gases mit 5,8 t Dampf gespalten, und das etwa 3 bis 4 % Methan enthaltende Spaltgas wird unter Zugabe von etwa 2500 cbm Luft weiter umgesetzt. Man erhält etwa 14 000 cbm eines Gasgemisches enthaltend 8,1 % Kohlendioxyd, 17 % Kohlenoxyd, 53,3 % Wasserstoff, 0,1 % Methan und 21,5 % Stickstoff. Für die folgende Umsetzung des Kohlenoxyds benötigt man als Zusatz 2,8 t bis 3 t Dampf, die durch Wassereinspritzung in das heisse Gas erzeugt werden können. Es ist aber zweckmässiger, einen Abhitze-dampfkessel zur Abkühlung des Spaltgases von 900° auf 400° zu verwenden und den erforderlichen Dampf als Niederdruckdampf zuzusetzen. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie nach Beispiel 1.

Beispiel 3.

Das nach Beispiel 2 behandelte, von Kohlendioxyd teilweise befreite Restgas der Kohlenwasserstoffsynthese mit 12 % Kohlendioxyd, 9,6 % Kohlenoxyd, 12,8 % Wasserstoff, 32 % Methan, 4 % Äthan, 2 % Propan, 3 % Äthylen, 1,6 % Propylen und 23 % Stickstoff wird mit Wasserdampf gesättigt, durch mittelbaren Wärmeaustausch mit dem Abgas der Kohlenoxydkonvertierung auf 350° vorgewärmt und mit einem ebenfalls vorgewärmten Gemisch von Luft und Sauerstoff in einem Brenner vereinigt. Die 1100-1200° heissen Verbrennungsgase leitet man zunächst über eine Katalysatorschicht aus Nickel auf feuerfestem Ton und dann über eine weitere Schicht eines aktivierten Nickelkatalysators, bestehend z.B. aus Nickel auf Magnesiumoxyd. Die Gase kühlen sich an den Katalysatoren ab und verlassen den Ofen mit einer Temperatur von etwa 750-800°. In einem Ofen, der etwa 7 cbm der beiden Katalysatoren faast, können stündlich etwa 5000 cbm des eingangs genannten Gasgemisches mit 1400 cbm Sauerstoff, 1800 cbm Luft und 1,15 t Wasserdampf umgesetzt werden. Das erhaltene Gas, stündlich etwa 11 600 cbm, besteht aus 9,5 % Kohlendioxyd, 24,2 % Kohlenoxyd, 43,6 % Wasserstoff, 0,2 % Methan und 22,5 % Stickstoff. Durch Einspritzen von Wasser wird der Dampfgehalt erhöht und das Gas auf 400° gekühlt, dann setzt man das Kohlenoxyd mit dem Wasserdampf um und verarbeitet das Gas wie im Beispiel 1 beschrieben auf Ammoniaksynthesegas.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung eines Gases für die Ammoniak-synthese durch Spaltung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf und bzw. oder Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasen und gegebenenfalls Kohlendioxyd und Umsetzung des dann vorhandenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, dass man das aus der katalytischen Kohlenoxydreduktion zu mehr-gliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben sauerstoff-haltigen Verbindungen, stammende Restgas als Ausgangsgas verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Anschluss an die Spaltung mit Wasserdampf eine Nach-spaltung mit Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen, besonders Luft, vornimmt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT