

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

25. FEBRUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 745 069

KLASSE 26a GRUPPE 18 01

M 147077 VIb/26a

# 261



Dipl.-Ing. Erich Brüggemann in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verwendung eines durch Druckvergasung erzeugten Gases für die Synthese

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. Februar 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 25. November 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Die synthetische Herstellung von Ammoniak erfolgt bekanntlich unter hohem Druck. Auch für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Kohlenmonoxydhydrierung hat sich die Anwendung von Druck als vorteilhaft erwiesen. Wird z. B. die Synthese nach Fischer-Tropsch, unter einem Druck von etwa 10 bis 20 Atm. durchgeführt, so ergeben sich neben anderen Vorteilen höhere Ausbeuten als beim Arbeiten unter atmosphärischem Druck.

Durch Erzeugung des für die Synthese verwendeten Gases unter Druck lassen sich hierbei weitere Kompressionskosten völlig oder zum Teil ersparen. Auch bietet die unter

Druck durchgeführte Gaserzeugung die Möglichkeit, billige und feinkörnige Brennstoffe mit hoher Gasausbeute und unter Gewinnung von wertvollen Nebenerzeugnissen zu verarbeiten. Im praktischen Großbetrieb wurden aber als Ausgangsgase für Synthesezwecke bisher hauptsächlich Generatorgas und Wassergas verwendet, die durch Umsetzung des in ihnen enthaltenen Kohlenmonoxyds oder eines Teils desselben und durch Reinigung auf die gewünschte Zusammensetzung und Kontaktgiftfreiheit gebracht wurden. Andere bekannte Vorschläge, Synthesegase durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Kohlenoxyd und Wasserstoff, z. B. Spaltung von

7

Kokereigas, Erdgas oder Endgasen der Kohlenmonoxydhydrierung zu gewinnen, haben wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit keine allgemeine Einführung in die Praxis finden können.

Methanreiche kohlenoxyd- und wasserstoffhaltige Gase, die durch Vergasung von Brennstoffen mit Sauerstoff oder sauerstoffreicherer Luft und Wasserdampf unter einem Druck von mehreren Atmosphären hergestellt wurden, sind bisher wegen ihres hohen Methangehaltes als wenig geeignet für Synthesezwecke angesehen worden. Methangehalte von 4 bis 5% im gereinigten Gas wurden zwar noch für zulässig erachtet. Als vorteilhaft wurde jedoch eine Verminderung des Methans auf 2% und weniger angesehen, die durch besondere, bei der Vergasung eingeschaltene Maßnahmen erreicht werden kann. Demgegenüber wird nach der Erfindung ein durch Druckvergasung absichtlich zunächst mit hohem Methangehalt in bekannter Weise erzeugtes und anschließend an die Vergasung durch thermische Behandlung zum Zwecke der Zersetzung des Methans umgewandeltes sowie gereinigtes Gas für die Synthese verwendet. Zweckmäßig werden dabei im Rohgas vorhandenes Kohlendioxyd oder bei der Gaserzeugung entstandenes Wasser oder beide Stoffe bei der thermischen Umwandlung verwertet. Beispielsweise wird erfindungsgemäß ein durch Vergasung von Brennstoffen mittels Sauerstoffs bzw. sauerstoffreicherer Luft oder Wasserdampfs oder Wasserdampfs und Kohlensäure unter Druck z. B. bei 5 bis 50 atü, insbesondere bei 10 bis 20 atü hergestelltes methanreiches kohlen säurehaltiges Rohgas nach Befreiung von Öl und Teer u. dgl. kondensierbaren Stoffen, die z. B. durch Kühlung und Ölwaschung erfolgt, unmittelbar unter Druck zwecks Aufspaltung des Methans erhitzt, so daß nach der Aufspaltung des Gases, die z. B. unter Verwendung von vorhandener Kohlensäure und gegebenenfalls von Wasserdampf bei Temperaturen von über 800° C erfolgen kann, und nach erfolgter Reinigung ein methanarmes Gas mit hohem Wasserstoffgehalt oder gegebenenfalls hohem Wasserstoff- und Kohlenoxydgehalt der Synthese zugeführt, das sich zum größten Teil aus den an der Umsetzung der Synthese teilnehmenden Bestandteilen zusammensetzt.

Durch die Erfindung wird eine Reihe äußerst wichtiger Vorteile erzielt. Vor allem gelingt es, aus beliebigen Brennstoffen ein Synthesegas mit einem hohen Gehalt an nutzbaren Bestandteilen, z. B. mit über 90% Kohlenmonoxyd plus Wasserstoff mit hoher Ausbeute zu gewinnen, was bekanntlich bisher nur mit Schwierigkeiten und unter hohen

Kosten gelang. Die Gasreinigung wird wesentlich vereinfacht. Auch ist es nicht mehr notwendig, für die Veredlung des Gases große Mengen Kohlendioxyd und Wasserdampf aus fremden Quellen aufzuwenden.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die Zusammensetzung des Synthesegases ohne wesentliche Änderungen der Anlagen in weiten Grenzen geändert werden kann. Enthält nämlich das Ausgangsgas erfindungsgemäß einen hohen Methangehalt, so können durch entsprechende Leitung der Umwandlung des Methans entweder große Kohlenmonoxymengen oder große Wasserstoffmengen daraus hergestellt werden.

Während beispielsweise für die Hochdruckhydrierung von Teer, Kohle o. dgl. und die Ammoniaksynthese ein möglichst wasserstoffreiches Gas zu erzeugen ist, um die nachfolgende CO-Konvertierung zu erleichtern, verlangt z. B. die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer die genaue Einhaltung eines bestimmten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses.

Bereits durch Änderungen in der Einstellung des Vergasungsbetriebes kann erfindungsgemäß die Zusammensetzung des erzeugten Gases in gewissen Grenzen beeinflußt werden. Eine noch größere Regelmöglichkeit ist bei dem Verfahren nach der Erfindung durch geeignete Wahl der Betriebsverhältnisse der Rohgasspaltanlage gegeben. Bei der Spaltung von Methan kann die bevorzugte Bildung von Wasserstoff oder von Kohlenoxyd in bekannter Weise durch die Zugabe von Dampf oder Kohlensäure beeinflußt werden. Wird z. B. für die Ammoniaksynthese ein wasserstoffreiches Gas angestrebt, so wird dem Gas vor dem Eintritt in die Spaltanlage Wasserdampf zugesetzt. Eine weitere Steigerung des Wasserstoffgehalts kann dadurch erreicht werden, daß die Kohlensäure aus dem Rohgas mehr oder weniger weitgehend vor der Spaltung abgeschieden wird.

Umgekehrt kann, falls ein kohlenoxydreiches Synthesegas angestrebt wird, Kohlensäure im Rohgas belassen oder noch besonders zugegeben werden, die z. B. bei der Synthese von olefinreichen Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas der Synthese entnommen werden kann.

Es ist also erfindungsgemäß möglich, Synthesegaszusammensetzungen zu erhalten, deren Kohlenmonoxyd-Wasserstoff-Verhältnis zwischen etwa 2 : 1 bis 1 : 8 liegt, ohne daß eine Konvertierung des Gases notwendig ist. Eine derartige Elastizität des Betriebes ist nur durch Verwendung des gekennzeichneten Ausgangsgases ohne Kohlenmonoxydkonvertierung zu erreichen. Bei anderen Gasen ist sie nicht gegeben.

Zweckmäßig erfolgt die Rohgasspaltung unter dem Druck, mit dem das Rohgas zur Verfügung steht.

In anderen Fällen ist es vorteilhaft, die Spaltung unter dem Druck vorzunehmen, unter dem die Synthese durchgeführt wird. Das Rohgas wird dann vor der Spaltung auf diesen Druck verdichtet oder entspannt. Man kann aber auch das Rohgas, das beispielsweise unter einem Druck von 10 oder 20 Atm. erzeugt würde, zunächst auf einen geringeren Druck, z. B. von 2 oder 5 Atm. oder Atmosphärendruck entspannen und bei diesem niedrigeren Druck die Spaltung vornehmen und das Gas nach der Spaltung auf den Druck, unter dem die Synthese durchgeführt wird, verdichten bzw. entspannen.

Für die thermische Behandlung, die die Umwandlung des im Rohgase enthaltenen Methans zum Ziel hat, sind alle bekannten Wege gangbar.

Dabei kann die Art der Wärmezufuhr für die thermische Behandlung des Gases in vorteilhaftester Weise den jeweils gegebenen Verhältnissen angepaßt werden. Wird beispielsweise unter Atmosphärendruck oder mäßigem Druck von 2 bis 5 atü gespalten, so können hierfür mit Katalysatoren gefüllte Kammern verwendet werden. Diese können von außen beheizt werden, besonders wenn heizkräftiges Abfallgas, wie Restgas aus der Synthese, zur Verfügung steht. Bei höheren Drücken ist eine Teilverbrennung des Rohgases mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherter Luft oft vorteilhafter, insbesondere wenn man bauliche Schwierigkeiten, die sich bei höheren Drücken und mittelbarer Beheizung ergeben, vermeiden will. Die Spaltung kann auch zwei- oder mehrstufig durchgeführt werden; z. B. wird in zwei Stufen so gearbeitet, daß zunächst bei hohen Temperaturen durch Teilverbrennung mit mehr oder weniger hochprozentigem Sauerstoff die teilweise Zersetzung des Methans erfolgt, worauf die restliche Umsetzung in Gegenwart von bekannten Spaltkatalysatoren bei niedrigeren Temperaturen vonstatten geht. Dabei kann in der zweiten Stufe noch Wärme durch äußere Beheizung des Kontaktraumes zugeführt werden.

Die Erhitzung des Rohgases auf die Spalttemperatur kann aber auch in anderer Weise durchgeführt werden. Z. B. werden Wärmespeicher nach Art der Cowper oder Regeneratoren verwendet, die abwechselnd heiß gelassen und mit dem zu spaltenden Rohgas beaufschlagt werden.

Für die Ammoniaksynthese ist bekanntlich ein Gas erforderlich, das drei Teile Wasserstoff auf einen Teil Stickstoff enthält, und das im Großbetrieb durch Konvertierung von

Generatorgas erzeugt wird. Erfindungsgemäß kann das gewünschte Stickstoff-Wasserstoff-Verhältnis dadurch vorbereitet werden, daß die Spaltung des methanreichen Rohgases durch teilweise Verbrennung mittels Luft oder Sauerstoff angereicherter Luft erfolgt. Die Sauerstoffanreicherung der Luft wird dann so bemessen, daß durch die Luft bereits die für die nachfolgende Synthese erforderlichen Stickstoffmengen in das Gas eingeführt werden.

Bei den bekannten Verfahren zur Erzeugung von Synthesegasen aus Brennstoff werden in dem Gas enthaltene Harzbildner und organische Schwefelverbindungen, die als Kontaktgifte wirken würden, in besonderen Arbeitsgängen entfernt, die den Nachteil haben, daß sie ziemlich kostspielig sind. Demgegenüber hat das Verfahren gemäß der Erfindung den besonderen Vorteil, daß Harzbildner schon durch die Methanspaltung zerstört werden. Gleichzeitig werden hierbei die organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff umgewandelt, der auf wesentlich einfachere Art restlos aus dem Gas entfernt werden kann, als organische Schwefelverbindungen.

Vielfach ist es nun zweckmäßig, bei der Vergasung entstehendes oder nach der thermischen Behandlung im Gas noch vorhandenes Kohlendioxyd ganz oder teilweise aus dem Rohgas abzuscheiden. In diesem Falle kann der Schwefelwasserstoff zusammen mit dem Kohlendioxyd entfernt werden. Die Abscheidung kann z. B. besonders wirksam und einfach durch Druckwasserwäsche erfolgen, wobei das gespaltene Rohgas mit einem für die Druckwasserwäsche geeigneten Druck anzuliefern ist.

Das Verfahren gemäß der Erfindung löst also auch die Aufgabe der Reinigung des Synthesegases in einer technisch besonders einfachen Weise.

Um eine weitere Erhöhung der Gasausbeute zu erzielen, kann ein Teil des in der Syntheseanlage anfallenden Restgases, wenn nicht eine anderweitige Verwendung vorgesehen ist, dem Rohgas vor der Spaltung wieder zugeführt werden.

Nach der Spaltung enthält das Gas einen hohen Betrag an fühlbarer Wärme. Diese Wärmemenge kann vorteilhaft für die Vorwärmung des der Spaltung zuzuführenden Rohgases verwendet werden oder für die Vorwärmung von Gas, Luft oder Dampf bzw. für die Erzeugung von Wasserdampf oder ähnlichen Stoffen, die in den Vergasungs- bzw. den Spaltprozeß eintreten. Mit besonderem Vorteil kann erfindungsgemäß ein Teil des bei der Gaserzeugung anfallenden Gaswassers zur Sättigung des in den Spaltöfen eintretenden

Rohgases Verwendung finden, wodurch eine wesentliche Ersparnis hinsichtlich der Abwasserreinigungskosten erzielt wird.

In der Zeichnung ist ein Schema des Verfahrens gemäß der Erfindung beispielsweise dargestellt. Das Schema bezieht sich auf die Herstellung von Synthesegas für eine unter Druck arbeitende Syntheseanlage nach Fischer. In dem Gaserzeuger 1 wird ein teerreicher, fester Brennstoff mittels Sauerstoffs und Wasserdampfs unter 20 atü Druck vergast. Die Abscheidung von Teer und Öl erfolgt z. B. in einem Röhrenkühler 2. Das Gasbenzin kann in einem mit Waschöl beaufschlagten Wäscher 3 auf bekannte Art ausgewaschen werden.

Darauf wird das ungereinigte, methan- und kohlenäurereiche Rohgas in einem Rohgasspaltoven 4 einer thermischen Behandlung bei etwa 1300° durch Teilverbrennung mit Sauerstoff, gegebenenfalls unter Dampfzusatz, unterzogen, so daß ein Gas entsteht, welches vorwiegend aus CO und H<sub>2</sub> mit einem geringen Anteil an CO<sub>2</sub> besteht. Die für die Kontakte der Synthese schädlichen Harzbildner werden bei der Spaltung zerstört; die organischen Schwefelverbindungen setzen sich vorwiegend in H<sub>2</sub>S bzw. SO<sub>2</sub> um.

In einer nachgeschalteten Druckwasserwäsche 5 wird der größte Teil der Kohlensäure ausgewaschen, wobei auch die Schwefelverbindungen praktisch restlos entfernt werden. Es steht dann ein von Kontaktgiften vollkommen befreites Synthesegas mit hohem Gehalt an Wasserstoff und Kohlenoxyd unter einem Druck von etwa 19 atü zur Verfügung.

Beispiel

Eine teerreiche Kohle wird mittels Sauerstoffs und überhitzten Wasserdampfs unter 20 atü Druck zu einem Rohgas folgender Zusammensetzung vergast:

CO <sub>2</sub> .....	31,0 %
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> .....	0,9 %
CO .....	16,8 %
H <sub>2</sub> .....	35,2 %
CH <sub>4</sub> .....	15,1 %
N <sub>2</sub> .....	1,0 %

Teer, Mittelöl und Leichtöl fallen dabei als Nebenerzeugnisse an und werden durch Kühlung und Ölwaschung abgeschieden. Das Rohgas wird darauf einem Spaltoven zugeführt und hier unter Zufuhr von Sauerstoff und Wasserdampf in ein Gas folgender Zusammensetzung umgewandelt:

CO <sub>2</sub> .....	15,5 %
CO .....	41,4 %
H <sub>2</sub> .....	43,4 %
CH <sub>4</sub> .....	0,8 %
N <sub>2</sub> .....	0,9 %

Dabei erhöht sich das Volumen des trockenen Gases, bezogen auf Normalzustand, um ungefähr 10 %. Das Spaltgas wird unter Ausnutzung seiner fühlbaren Wärme abgekühlt und einer Druckwasserwäsche zugeleitet. Durch Waschen mit Wasser unter Druck erfolgt die Befreiung des Gases von dem Gehalt an Schwefelwasserstoff u. dgl.; gleichzeitig wird die Kohlensäure auf einen Restgehalt von etwa 1 % ausgewaschen. Es ergibt sich ein synthesesfertiges Gas folgender Zusammensetzung:

CO <sub>2</sub> .....	1,0 %	75
CO .....	48,4 %	
H <sub>2</sub> .....	48,4 %	
CH <sub>4</sub> .....	0,9 %	
N <sub>2</sub> .....	1,3 %	80

Bei der Druckwasserwäsche tritt eine Volumenverminderung von 18 % ein, d. h. aus einem Nm<sup>3</sup> Rohgas werden 0,9 Nm<sup>3</sup> synthesesfertiges Gas gebildet.

Mit Hilfe des neuen Verfahrens ist es möglich, ein Gas von hoher Synthesereinheit und hohem Gehalt an für die Synthese nutzbaren Bestandteilen unmittelbar unter Druck zu erzeugen. Es werden dabei wertvolle Nebenerzeugnisse in hoher Ausbeute gewonnen. Der verfügbare Brennstoff wird weitgehend in syntheseswertvolle Gasbestandteile und Nebenerzeugnisse umgesetzt, die Abscheidung von Kontaktgiften wird wesentlich vereinfacht und verbilligt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verwendung eines durch Druckvergasung erzeugten methanreichen, durch thermische Behandlung umgewandelten und gereinigten Gases für die Synthese.

2. Herstellung des Gases nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Ammoniaksynthese der erforderliche Stickstoff durch Spaltung des Gases mit Luft oder sauerstoffangereicherter Luft eingebracht wird.

3. Herstellung des Gases nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor der thermischen Behandlung ein Teil der im Rohgas vorhandenen Kohlensäure entfernt wird.

4. Herstellung des Gases nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rohgas vor der thermischen Behandlung ein Teil des in der Syntheseanlage anfallenden Restgases zugesetzt wird.

5. Herstellung des Gases nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die thermische Behandlung erforder-

derlicher Wasserdampf durch Berieseln mit dem bei der Gaserzeugung anfallenden Gaswasser eingeführt wird.

- 5 Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften .... Nr. 131 915, 211 575, 628 482; 10  
USA.-Patentschrift ..... Nr. 2 094 946;  
Chemiker Zeitung 1938 S. 437;  
Die Chemische Fabrik 1938 S. 505, 506, 508;  
Das Gas- und Wasserfach 1933 S. 543 I. Sp.  
Abs. 6 u. 1937 S. 809, 810; 15  
Brennstoff-Chemie 1932 S. 421, 423, 424.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 745 069  
Kl. 26 a Gr. 18 01

Zu der Patentschrift 745 069  
Kl. 26 a Gr. 18 01





