

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 - RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
31. OKTOBER 1951

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2275

Nr. 753 234

KLASSE 26a GRUPPE 18 01

M 146945 VI/26a

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr.-Ing. Otto Hubmann, Bad Homburg v. d. Höhe und
Dr.-Ing. Friedrich Danulat, Frankfurt/Main
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Verfahren zum Erzeugen von Kohlenwasserstoffen
aus methanhaltigen Synthesegasen

Patentiert im Deutschen Reich vom 27. Januar 1940 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 13. September 1951

Die Erfindung bezweckt eine technische
und wirtschaftliche Verbesserung der be-
kannten Synthese von Kohlenwasserstoffen
durch katalytische Hydrierung von Kohlen-
oxyd. Nachdem ursprünglich unter atmo-
sphärischem Druck gearbeitet wurde, hat sich
im Laufe der Entwicklung gezeigt, daß die
Durchführung der Katalyse unter einem
mäßigen Druck von 10 bis 20 Atm. wesent-
lich höhere Ausbeuten ergibt als das Arbeiten
unter atmosphärischem Druck. Bei diesem
katalytischen Verfahren ist die Ausbeute an
Kohlenwasserstoffen um so höher, je höher
der Gehalt des Gases an den wirksamen Be-
standteilen CO und H₂ ist. Im Großbetrieb
wurden als Ausgangsgase für Synthesezwecke
bisher nur Generatorgas und Wassergas ver-

wendet, die durch Konvertierung eines Teils
des in ihnen enthaltenen Kohlenmonoxyds
und durch Reinigung auf die gewünschte Zu-
sammensetzung und Kontaktgiftfreiheit ge-
bracht wurden. Auch ist das thermische
Spalten von Kohlenwasserstoff enthaltenden
Gasen zur Herstellung von Synthesegasen
nicht neu. Weiter ist bekannt, daß man durch
Vergasung von Brennstoffen mit Sauerstoff
oder sauerstoffangereicherter Luft und
Wasserdampf ein kohlenoxyd- und wasser-
stoffreiches Gas unter einem Druck von
mehreren Atmosphären herstellen kann. Da
die Vergasung unter Druck infolge der Mög-
lichkeit, billige, feinkörnige Brennstoffe zu
verwenden und eine hohe Ausbeute an wert-
vollen Nebenprodukten zu erzielen, einen

außerordentlich niedrigen Gestehtungspreis für das verdichtete und gereinigte Synthesegas ergibt, würde ein derartiges Gas, das unter einem Druck von mehreren Atmosphären zur Verfügung steht, für Synthesezwecke, für die ja billige Gase besonders erwünscht sind, besonders brauchbar sein, insbesondere wenn die Synthese unter höherem Druck, aber auch wenn sie bei normalem Druck durchgeführt wird. Das durch normale Druckvergasung gewonnene Gas hat nun einen ziemlich hohen Methangehalt, der, z. B. bei der Vergasung unter 20 atü, 15% und mehr berechnet auf kohlendioxidfreies Gas beträgt, und der bei der Vergasung unter niedrigem Druck, z. B. 10 atü, nur um 2 oder 3% geringer ist. Auf Grund dieses hohen Gehaltes an Methan, das bei der Synthese nicht verändert wird, hat man dieses Gas bisher als für Synthesezwecke nicht geeignet angesehen. Demgemäß wurden, um Synthesegas durch Druckvergasung zu erzeugen, besondere Maßnahmen im Vergasungsprozeß getroffen, die dahin wirkten, daß der Methangehalt weitgehend, z. B. bis auf etwa 7% und weniger herabgedrückt wurde. Methangehalte in dieser Größenordnung wurden zwar noch als zulässig erachtet. Für vorteilhaft hielt man jedoch eine Verminderung des Methans im Synthesegas auf 2% und weniger.

Nach der Erfindung wird nun das Problem der Verwendung von durch Druckvergasung gewonnenen Gasen für Synthesezwecke in der Weise gelöst, daß methanreiche Gase, die in bekannter Weise durch Vergasung von Brennstoffen mit Sauerstoff oder sauerstoffangereicherter Luft und Wasserdampf oder Kohlendioxid oder Wasserdampf und Kohlendioxid unter einem Druck von mehreren Atmosphären erzeugt wurden und, z. B. bei der Vergasung unter einem Druck von 20 atü, 15% und mehr Methan enthalten und dann in bekannter Weise gereinigt wurden, der Synthese unterworfen werden und das den Synthesefen verlassende Gas thermisch gespalten und erneut der Synthese zugeführt wird.

Ein großer Teil des Synthesegases, der etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des gesamten Synthesegases ausmacht, wird so in Form von Methan unverändert durch die Synthese geführt. Dann wird das Methan gespalten, zweckmäßig unter Ausnutzung von bei der Druckvergasung und/oder Synthese gebildeter Kohlensäure, und es wird dieser Teil des Ausgangsgases nunmehr ebenfalls der Synthese unterworfen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Arbeitsweise eine erhebliche Vereinfachung der Kohlenwasserstoffherzeugung ergibt, ferner eine überaus hohe Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen bezogen auf die eingesetzte Kohle, und

daß infolgedessen der Brennstoffaufwand und die Größe der Vergasungsanlage wesentlich eingeschränkt werden kann im Vergleich zu einer Anlage, die von vornherein den Brennstoff weitgehend in CO und H₂ umwandelt. Die Erzeugung eines methanreichen Gases erfordert außerdem wesentlich weniger Sauerstoff als die Erzeugung eines methanarmen Gases und, da der Gehalt an nutzbarem Kohlenstoff und Wasserstoff im Gas bei hohem Methangehalt entsprechend höher ist, vermindern sich auch die Anlage- und Betriebskosten für die Reinigung des Rohgases und Beseitigung der Katalysatorgifte.

Die Erfindung macht sich ferner die Tatsache zunutze, daß bei der Synthese unter erhöhtem Druck die Gegenwart von inerten Bestandteilen kein Nachteil ist und die Wärmeübertragung innerhalb des Kontaktofens erleichtert. Durch die Gegenwart des Methans und gegebenenfalls von Kohlensäure aus der Vergasung ist es daher möglich, die Leistung und die Arbeitsperioden der Kontaktofen selbst erheblich zu steigern und pro Kilogramm Kontaktmasse eine wesentlich größere Ausbeute zu erzielen. Oder es kann bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. In diesem Falle wird durch die Erfindung auch eine höhere Paraffinbildung bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen erreicht. In dem methanreichen Restgas steht dann eine erhebliche Gasquelle zur Verfügung, die bereits unter Druck sich befindet und völlig von kontaktschädlichen Bestandteilen frei ist. Es bedarf daher nur einer Spaltung dieses Restgases unter den günstigen Bedingungen, die bei einem reinen Gas vorliegen, um weitere erhebliche Mengen an Kohlendioxid und Wasserstoff zu erzeugen.

Am zweckmäßigsten wird das gespaltene Restgas ohne weitere Reinigung dem gereinigten methanhaltigen Rohgas aus der Vergasung beigemischt und mit diesem zusammen in den Kontaktofen eingeführt. Es kann aber auch eine Aufarbeitung des gespaltenen Gases auf Kohlenwasserstoffe in besonderen Kontaktofen vorgesehen werden.

Für die Durchführung der an sich bekannten Gasspaltung kann das Restgas der Synthese teilweise oder völlig entspannt werden, je nach dem anzuwendenden Spaltverfahren. Es wird dann nach der Spaltung gegebenenfalls wieder auf den für die Synthese erforderlichen Druck verdichtet.

Besonders vorteilhaft ist es, die Spaltung des Restgases ohne Entspannung unter dem Druck der Synthese durchzuführen, wodurch besondere Einrichtungen für die Verdichtung des gespaltenen Gases und die erheblichen Kosten der Verdichtung gespart werden können.

In diesem Falle wird die thermische Spaltung des Restgases erfindungsgemäß am vorteilhaftesten durch eine Teilverbrennung des Gases mittels Sauerstoffs unter Druck, die an sich bei der Synthesegasgewinnung aus Brennstoffen bekannt ist, bewirkt, wodurch die Schwierigkeiten vermieden werden, die sich bei einer Spaltung von Methan unter Druck in außen beheizten Reaktionsräumen ergeben. Die Spaltung selbst kann auch bei Teilverbrennung mit Sauerstoff in der üblichen Weise unter Hinzuziehung von Spaltkatalysatoren bekannter Art erfolgen. Diese Arbeitsweise reiht sich besonders gut in das Gesamtverfahren ein, weil die Anlage zur Erzeugung von Sauerstoff bereits für die Erzeugung des Rohgases vorhanden ist.

Für die Umsetzung des Methans in Kohlenoxyd und Wasserstoff, die übrigen nach allen bekannten Verfahren erfolgen kann, ist die Gegenwart von Kohlensäure oder Wasserdampf bei der Spaltung erforderlich. Falls ein wasserstoffreiches Gas erzeugt werden soll, etwa in dem bei Kobaltkatalysatoren üblichen Mischungsverhältnis für Kohlenoxyd und Wasserstoff von 1 : 2, wird dem zu spaltenden Gas Wasserdampf vor der Spaltung zugesetzt. Soll dagegen ein kohlenoxydreicherer Gas erzeugt werden, wie es für die Synthese mittels Eisenkontakten und die Erzielung olefinreicher Kohlenwasserstoffe notwendig ist, so ist für die Spaltung in erheblicher Menge Kohlensäure erforderlich. Die Beschaffung dieser Kohlensäure kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in außerordentlich einfacher Weise erzielt werden. Da die Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck ein kohlenensäurereiches Rohgas ergibt, ist es möglich, die Kohlensäure des Rohgases teilweise ebenso wie das Methan durch die Kontaktöfen hindurchzuführen und auf diese Weise einen erheblichen Gehalt an Kohlensäure im Restgas zu erzielen, das dann ohne weiteres zu einem kohlenoxydreichen Gas gespalten werden kann. Die Verdichtung der Kohlensäure wird dadurch vermieden.

Sofern eine sehr kohlenoxydreiche Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischung angestrebt wird, die z. B. das Verhältnis $\text{CO}:\text{H} = 1:1$ aufweisen soll, kann vorteilhaft die Kohlensäure aus dem Rohgas, die bei der Reinigung und Druckwasserwäsche des Rohgases anfällt, dem zu spaltenden Restgas zugeführt werden. Noch vorteilhafter kann die für die Spaltung erforderliche Kohlensäure aus dem abzustößenden Anteil des Restgases der Synthese in bekannter Weise gewonnen und dem zu spaltenden Teil des Restgases zugesetzt werden. Die so gewonnene Kohlensäure ist bereits frei von Katalysatorgiften und erfordert deshalb keine weitere Reinigung.

Die Abscheidung von Kohlensäure aus dem Rohgas oder Restgas kann in bekannter Weise durch Druckwasserwäsche erfolgen; jedoch ist in diesem Falle eine Kompression der Kohlensäure auf den Arbeitsdruck der Spaltanlage erforderlich. In manchen Fällen, z. B. bei hohen Stromkosten, wird sich daher die Abscheidung der Kohlensäure mittels Pottasche oder anderen Laugen, wobei auch die Regeneration der Laugen durch Wärme unter Druck durchgeführt werden kann, vorteilhaft bei dem Verfahren anwenden lassen zwecks Ersparnis von Kompressionskosten.

Ein Schema des Verfahrens ist in der Abbildung beispielsweise dargestellt. Die Einrichtung besteht aus dem Gaserzeuger 1, in dem z. B. bituminöser, fester Brennstoff mittels Sauerstoffs und Wasserdampfs unter einem Druck von beispielsweise 20 Atm. vergast wird. Das erhaltene Rohgas wird in dem Kühler 2 gekühlt zwecks Abscheidung von Wasserdampf und Teeröl. Hierauf wird das Gas in den Wäscher 3 geführt, in dem es mittels Waschöls in bekannter Weise gewaschen wird zwecks Gewinnung von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen. Das Gas gelangt dann in den Wäscher 4 für die Abscheidung von Kohlensäure. Hier wird das Gas mit Hilfe von Wasser unter Druck gewaschen. Gleichzeitig mit der Kohlensäure wird auch der Schwefelwasserstoff aus dem Gas abgeschieden. Das ganz oder teilweise von Kohlensäure befreite Gas gelangt dann in einen Turm 5, der mit Reinigungsmasse gefüllt ist und in dem der restliche organische Schwefel bei einer Temperatur von etwa 200 bis 300° zersetzt und abgeschieden wird. Das dann für die Synthese fertig gereinigte Gas wird in den Kontaktofen 6 weitergeleitet, worin die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Kohlenwasserstoff bewirkt wird. Der Kontaktofen selbst kann in bekannter Weise entweder in geradem Durchgang ein- oder mehrstufig oder auch im Kreislauf betrieben werden. Das nach der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff verbleibende Restgas wird nach dem Spaltofen 7 geführt. In diesem Spaltofen wird durch Einführung von Sauerstoff und gegebenenfalls unter Einführung von Kohlensäure oder Wasserdampf eine Erhitzung des zu spaltenden Gases auf etwa 1500° herbeigeführt und dabei das Methan gespalten und durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf in eine vorwiegend aus CO und H₂ bestehende Mischung übergeführt. Das gespaltene Restgas wird mittels eines Gebläses 8 in den Kontaktofen zurückgeführt. Ein Teil des Restgases muß dauernd aus der Synthese abgeführt werden, z. B. durch die Leitung 9, um eine zu starke Anreicherung an Stickstoff in der Synthese zu vermeiden.

Dieses Gas steht für andere Zwecke, wie Erzeugung von Dampf oder Kraft, zur Verfügung.

Beispiel

Die Arbeitsweise des Verfahrens gestaltet sich für einen Brennstoff mit hohem Teergehalt etwa folgendermaßen: Der Brennstoff wird mittels Wasserdampfes und Sauerstoffes vergast, wobei neben Teeröl und Benzin als Nebenprodukten, ein synthesefertiges Gas folgender Zusammensetzung erzeugt wird: CO_2 3%, C_nH_m 0,9%, CO 25,1%, H_2 48,2%, CH_4 21,8%, N_2 1,0%. Dieses Synthesegas wird dem Kontaktofen für die Synthese zugeführt. Gleichzeitig wird in den Ofen das gespaltene Restgas aus der Synthese eingeführt, wodurch sich ein Kreislauf eines Teils der Gasbestandteile, insbesondere des Methans und der Kohlensäure, durch die Synthese und die Spaltanlage ergibt. Im Normalzustand gelangt in den Kontaktofen eine Gasmischung folgender Zusammensetzung: CO_2 4,3%, C_nH_m 0,5%, CO 36,0%, H_2 45,0%, CH_4 11,4%, N_2 2,8%, die aus 11 Teilen des obigen Rohgases und 9 Teilen des gespaltenen Restgases folgender Zusammensetzung entsteht: CO_2 5,9%, C_nH_m 0,01%, CO 49,5%, H_2 41%, CH_4 2,8%, N_2 5,0%. Auch ungespaltenes Restgas kann außerdem noch in den Kontaktofen zurückgeleitet werden.

Ein Teil des nicht gespaltenen Restgases folgender Zusammensetzung wird dauernd aus der Anlage abgeführt: CO_2 34,6%, C_nH_m 1,0%, CO 9,6%, H_2 11,7%, CH_4 38,0%, N_2 5,1%.

Das Verfahren ermöglicht, mit sehr hohen Vergasungsleistungen und geringem Aufwand an Sauerstoff unter Gewinnung der Nebenprodukte in hoher Ausbeute ein für die Synthese geeignetes Gas zu erzeugen und mit Hilfe einer Spaltung des methanhaltigen Restgases das Rohgas bzw. den verwendeten Brennstoff weitgehend in flüssige Kohlenwasserstoffe überzuführen. Die Anlagen für Gasreinigung und Kompression der Gase können dabei auf einen verhältnismäßig geringen Anteil des Gases bzw. auf die Kompression des zur Vergasung notwendigen Sauerstoffes eingeschränkt werden. Das Verfahren bedeutet daher einen bedeutenden technischen und wirtschaftlichen Fortschritt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Erzeugen von Kohlenwasserstoffen aus methanhaltigen Synthesegasen, die durch Druckvergasung mit

Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherter Luft einerseits und Wasserdampf bzw. Kohlensäure andererseits gewonnen werden, dadurch gekennzeichnet, daß methanreiche Gase mit über 15% Methan, berechnet auf kohlensäurefreies Gas, der Synthese unterworfen werden und daß die den Kontaktofen verlassenden Gase thermisch gespalten und erneut der Synthese unterworfen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gespaltene Restgas zusammen mit dem gereinigten Rohgas in den Kontaktofen eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Synthesegas verwendet wird, das außer Methan zweckmäßig in der Anlage anfallende Kohlensäure enthält.

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

Chemiker-Zeitung 1938, S. 437, Die Erzeugung und Aufbereitung von Synthesegas für die Benzinsynthese, 1939, S. 432, linke Spalte unten und rechte Spalte oben;

Zeitschrift »Die Chemische Fabrik« 1938, S. 505 ff., insbesondere S. 508, Abs. 2 und S. 563 bis 568, 1939, S. 234, rechte Spalte, letzter Absatz und S. 235, linke Spalte, Zeile 1 und 2;

Zeitschrift »Das Gas- und Wasserfach« 1933, S. 543, linke Spalte, Abs. 6 und 1937, H. 45, S. 806 ff., insbesondere S. 808, links, Abs. 2 und 5;

deutsche Patentschriften Nr. 567 069,

613 507, 628 482, 646 915;

USA.-Patentschriften Nr. 1 890 434,

2 094 946;

französische Patentschriften Nr. 788 286, 806 085 und Zusatz-Patentschriften Nr. 49 225, 823 302;

schweizerische Patentschrift Nr. 124 134;

britische Patentschrift Nr. 306 471;

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10, 1930, S. 481 ff., insbesondere S. 482, Abs. 2, Bd. 9, 1930, S. 519 bis 521, Bd. 11, S. 488;

Brennstoff-Chemie Bd. 13, 1932, S. 422, rechts unter b) bis S. 424, S. 461 und 462, Bd. 14, 1933, S. 306 bis 310;

Journal of the Society of Chemical Industry, Japan, Bd. 37, S. 704 B bis 711 B;

Journal of the Society of Chemical Industry, Bd. 54, 1935, S. 313 T bis 318 T.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

