

Pat.-Abt. Ham/Am
R 594

ATK

Verfahren zur Kombination von Stadtgaserzeugung und
Benzinsynthese-Kohlenoxydhydrierung.

Wenn das Restgas einer auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung durchgeführten Benzinsynthese als Stadtgas geeignet sein soll, müssen hinsichtlich Raumgewicht und Heizwert bestimmte Normen eingehalten werden. Zur Erzielung von Restgas-Eigenschaften, die diesen Stadtgas-Normen entsprechen hat man bei der Kohlenoxydhydrierung bereits mit erhöhter Kontaktbelastung gearbeitet. Hierbei fanden vornehmlich Kobaltkontakte Verwendung unter Benutzung eines Synthesegases, das auf 1 Raumteil Kohlenoxyd etwa 1,8 - 2,2 Raumteile Wasserstoff enthielt. Durch Verwendung von stickstofffreien Synthesegasen, wie sie beispielsweise bei der Sauerstoff-Druckvergasung erzeugt werden, lassen sich auf diese Weise Restgase gewinnen, die bei einem unteren Heizwert von etwa 4 500 Kcal ein Raumgewicht von etwa 0,500 (Luft = 1) aufweisen.

Wenn anstelle von Kobaltkontakten die üblichen Eisenkatalysatoren Verwendung finden, dann hat man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Raumverhältnis der Synthesegase betriebstechnisch möglichst weitgehend dem Verbrauchsverhältnis derartiger Kontakte angepasst und Synthesegase verarbeitet, die auf 1 Raumteil Kohlenoxyd nur 1 - 1,5 Raumteile Wasserstoff enthalten. Mit einem hiervon abweichenden CO/H_2 -Verhältnis lässt sich bei der ausschließlich auf Benzinsynthese abgestellten Eisenkontakt-Kohlenoxydhydrierung bekanntermassen kein rationeller Verflüssigungsgrad erzielen, weil die an Eisenkontakten stets auftretende Konvertierung unter diesen Umständen einen unwirtschaftlich hohen Umfang annimmt.

Es wurde gefunden, dass man bei der Kombination zwischen Benzinsynthese und Stadtgaserzeugung unerwartete Erfolge erzielen kann, wenn abweichend von der sonst üblichen Arbeitsweise auch bei Verwendung von Eisenkontakten ein Synthesegas eingesetzt wird, das auf ein Raumteil Kohlenoxyd annähernd 1,8 - 2,2 Raumteile Wasserstoff enthält. Wird hierbei gleich-

zeitig mit gesteigerter Kontaktbelastung und erhöhter Synthesetemperatur gearbeitet, so beeinflusst die auftretende Methanbildung in Verbindung mit dem Wasserstoff das Raumgewicht und den Verbrennungswert der Restgase ganz unerwartet in derart günstiger Weise, dass die vorgeschriebenen Stadtgas-Normen ohne Schwierigkeit voll erreichbar sind. Des erhöhten Wasserstoffgehaltes wegen treten unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. Kontaktschädigungen durch Kohlenstoffabscheidungen nicht auf. Der Anfall an Stadtgas erfährt pro Synthesofen eine sehr erhebliche Vermehrung, wobei die Produktion an flüssigen Syntheseprodukten trotzdem noch wesentlich höher liegt, als wenn ohne Stadtgaserzeugung im normalen Synthesebetrieb auf höchste Ausbeuten an flüssigen Syntheseprodukten hingearbeitet wird.

Als Ausgangsmaterial wird bei dieser Arbeitsweise ein auf dem Wege der Sauerstoffdruckvergasung hergestelltes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemisch benutzt, das praktisch frei von Stickstoff ist. Das Restgas durchläuft vor seiner Weiterverwendung eine Kohlensäurewäsche, welche den störenden CO_2 -Gehalt möglichst weitgehend herabsetzt.

Unter Berücksichtigung dieser an sich bekannten, zusätzlichen Massnahmen sind im nachfolgenden vier verschiedene Beispiele für die Eisenkontakt-Kohlenoxydhydrierung angeführt.

Das erste Beispiel (A) betrifft eine normale Benzinsynthese mit Wassergas und Kreislaufführung der Synthesogase, wobei das Synthesziel in einer möglichst hohen Benzinausbeute besteht. Das hierbei anfallende Restgas ist infolge einer zu hohen Gasdichte als Stadtgas nicht besonders gut geeignet, während sein Heizwert die Stadtgasabbedingungen erfüllt.

Im zweiten Beispiel (B) wird unter Beibehaltung des Kreislaufes die Eisenkontakt-Kohlenoxydhydrierung mit einer verdreifachten Belastung ausgeführt, wobei gleichzeitig mit erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Hierbei tritt eine starke Konvertierung ein. Der Kohlenoxydgehalt des Restgases erfährt eine wesentliche Verminderung, während der Methangehalt in entsprechender Weise ansteigt. Auf diese Weise lässt sich

der Heizwert auf etwa 5 900 Kcal/Ncbm steigern, während das Raumgewicht mit 0,505 (Luft = 1) die Norm beinahe erreicht.

Diesen beiden Betriebsbeispielen, welche eine Übersicht über die bisher mit Eisenkontakten übliche Arbeitsweise geben, sind in (C) und (D) erfindungsgemäss ausgeführte Kohlenoxydhydrierungen gegenübergestellt.

Wird gemäss (C) bei gesteigerter Kontakt-Belastung mit gleicher Gaszusammensetzung im geraden Gas-Durchgang gefahren, so beobachtet man neben einer weiteren Steigerung des Restgas-Heizwertes gleichzeitig eine sehr erhebliche Abnahme der Restgas-Dichte. In ausserordentlich vorteilhafter und nicht voraussehbarer Weise lassen sich hierbei Restgas-Raumgewichte von etwa 0,463 (Luft = 1) erreichen, womit die Stadtgasnormen bereits mehr als erfüllt sind.

Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Gaszusammensetzung gleichzeitig derart einstellt, dass auf 1 Raunteil Kohlenoxyd etwa 2 Raunteile Wasserstoff entfallen (D). Es war nicht vorauszusehen, dass man hierbei neben Restgas-Heizwerten von über 6000 Kcal/Ncbm in günstiger Weise eine weitere Herabsetzung der Restgas-Raumgewichte bis auf etwa 0,400 (Luft = 1) erreichen würde.

In der nachfolgenden Tabelle sind alle für die Ausführung der Synthese und für die Beurteilung der Synthesergebnisse notwendigen Zahlenwerte verzeichnet. Sowohl die auftretenden Gas-Zusammensetzungen, als auch die Synthesergebnisse sind für vier verschiedene Ofen-Betriebsweisen genau nachgewiesen. Als Katalysator fand stets der gleiche Eisenkontakt Verwendung. Es handelte sich um einen auf Kieselgur gefällten Kontakt, der geringe Mengen von CaO und Cu enthielt. An seiner Stelle können auch andere auf an sich bekannte Weise hergestellte oder vorbehandelte Eisenkontakte Verwendung finden.

Betriebsweise:	A	B	C	D
Synthesetemperatur:	247°C	280°C	290°C	290°C
Synthese-Gasdruck:	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü
Kreislaufbetrieb:	ja	ja	nein	nein
Kreislaufverhältnis				
Frischgas/Rücklaufgas:	1 + 2,5	1 + 2,5	-	-
Gerader Durchgang:	nein	nein	ja	ja
Kontaktofengrösse:	10 cbm	10 cbm	10 cbm	10 cbm
Ofenbelastung, Sy-Gas				
Ncbm/Std./10 cbm-Ofen:	1 000	2 900	2 900	3 100
<u>Synthesegas: Vol.%</u>				
CO ₂	1,0	1,0	1,0	1,0
CO	36,0	36,0	36,0	27,0
H ₂	45,0	45,0	45,0	54,0
CH ₄	17,0	17,0	17,0	17,0
N ₂	1,0	1,0	1,0	1,0
Co/H ₂	1/1,25	1/1,25	1/1,25	1/2,0
<u>Restgas: Vol.%</u>				
CO ₂	13,2	15,3	19,7	16,2
CO	22,4	18,4	12,4	6,2
H ₂	27,2	27,4	29,2	35,8
CH ₄	35,4	37,2	37,2	40,3
N ₂	1,8	1,7	1,5	1,5
Co/H ₂	1/1,21	1/1,5	1/2,35	1/5,8
<u>Restgas nach</u>				
<u>CO₂-Auswaschung: Vol.%</u>				
CO ₂	0,7	0,9	1,2	0,9
CO	25,6	21,5	15,3	7,3
H ₂	31,1	32,1	35,9	42,3
CH ₄	40,5	43,5	45,8	47,7
N ₂	2,1	2,0	1,5	1,5
Co/H ₂	1/1,21	1/1,5	1/2,35	1/5,8
CO/H ₂ -Umsatz: Vol.%	65,6	65,6	65,6	65,6
CH ₄ bezogen auf				
CO-Umsatz: Vol.%	12,3	22,4	29,0	42,8
Gaskontraktion: Vol.%	43,8	39,2	32,9	33,5

Betriebsweise:	A	B	C	D
Ausbeute an flüss. Produkten incl. Gasol g/Ncbm Nutzgas(CO+H ₂):	107,8	81,9	62,8	51,2
Ofenproduktion an flüss. Produkten incl. Gasol kg/Std./10 cbm-Ofen:	87,2	192,2	147,6	128,6
Ncbm Restgas pro Std. u. Ofen:	492	1507	1909	2030
Ncbm Restgas pro Ncbm Synthesegas:	0,49	0,52	0,66	0,65
Heizwert des eingesetzten Synthesegases				
a) Ho in WE/Ncbm:	4085	4085	4085	4087
b) Hu " "	3710	3710	3710	3667
Pro Ncbm Synthesegas in Restgasvolumen anfallende Restwärme:				
a) Ho in WE	2745	3000	3900	3965
b) Hu " "	2478	2700	3500	3522
<u>Restgas (Stadtgas)</u> (nach CO ₂ -Auswaschung)				
1.) Heizwert				
a) Ho in WE/Ncbm	5584	5776	5923	6056
b) Hu " "	5040	5199	5314	5386
2.) Dichte (Luft = 1,0)	0,526	0,505	0,463	0,401

Aus der vorstehenden Zahlensammenstellung ergibt sich, dass bei der erfindungsgemässen, durch (C) und (D) gekennzeichneten Betriebsweise pro Syntheseofen eine wesentlich erhöhte Bildung an normgerechten Stadtgas erzielbar ist. Und zwar steigt die Stadtgasproduktion auf 1900 - 2000 Ncbm pro Ofen an. Trotzdem erzielt man noch 129 - 148 kg flüssige Produkte pro Ofen, was wesentlich mehr ist, als wenn der Ofenbetrieb gemäss (A) auf eine Höchstaubeute an flüssigen Produkten pro Ncbm Nutzgas abgestellt ist. In diesem Fall erzielt man an flüssigen Syntheseprodukten einschliesslich Gasol zwar 107,8 g pro Ncbm CO + H₂, aber nur 87,2 kg pro Ofen und Stunde.

Der besondere Vorteil der neuen Arbeitsweise besteht darin, dass trotz erhöhter Ofenproduktion ausserordentlich grosse Stadtgasmengen anfallen, die in überraschender Weise die vorgeschriebenen Stadtgasnormen nicht nur erfüllen, sondern sogar weit übertreffen. Nach heute geltenden Vorschriften soll der obere Heizwert eines Stadtgases sich aus mindestens $H_o = 4\ 300\ \text{WE/Ncbm}$ belaufen, während die Dichte nicht über 0,500 liegen darf (Luft = 1). Demgegenüber erkennt man aus den letzten Zahlen der Kolonnen (C) und (D), dass der obere Heizwert erfindungsgemäss gewonnener Restgase etwa $H_o = 6\ 000\ \text{WE/Ncbm}$ erreicht, trotzdem die Gasdichte zwischen 0,4 - 0,46 liegt. Mit der erfindungsgemässen Ofen-Betriebsweise erzielt man also bei Verwendung von Eisenkontakten in nicht voraussehbarer Weise ein ganz ausserordentlich wertvolles Stadtgas. Es besitzt derart günstige Eigenschaften, dass es vor seiner Verwendung für Stadtgaszwecke noch mit anderen Restgasen verdünnt werden kann, welche die Stadtgasnormen nicht erfüllen. Hierfür kommen z.B. Restgase der gewöhnlichen Kohlenoxydhydrierung oder Wassergase infrage, die einen Heizwert von etwa $3\ 000\ \text{WE/Ncbm}$ bei einer Dichte von 0,7 (Luft = 1) aufweisen.

Patentanspruch

Verfahren zur Kombination von Stadtgaserzeugung und Benzinsynthese-Kohlenoxydhydrierung, wobei die letztere mit Hilfe von Eisenkontakten mit einer dem normalen Synthesebetrieb gegenüber gesteigerten Kontaktbelastung und erhöhten Synthesetemperatur unter Verwendung eines Synthesedruckes von etwa 10 bis 25 atü ausgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass bei vornehmlich geradem Gasdurchgang ein Synthesegas Verwendung findet, das im Verhältnis zum vorhandenen Kohlenoxyd mehr Wasserstoff enthält, als es für Eisenkontakte bei der ausschliesslichen Benzinsynthese üblich ist, wobei man zweckmässig auf ein Raunteil Kohlenoxyd annähernd zwei Raunteile Wasserstoff verwendet.