

Patentanmeldung C 56 916 IV d/12 o vom 25. November 1941.

Verfahren zur Gewinnung von hochwertigem Heizgas bei der Benzinsynthese.

Bekanntlich werden höhere Kohlenwasserstoffe (Benzine) dadurch hergestellt, daß man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur über Katalysatoren leitet. Man geht hierbei von einem als Idealgas bezeichneten Synthesegas aus, das aus einem Gemisch von einem Vol. Teil Kohlenoxyd und zwei Vol. Teilen Wasserstoff besteht. Ein derartiges Gemisch kann man erhalten, indem man Wassergas teilweise mit Dampf konvertiert. Die Bildung weiteren Wasserstoffs erfolgt hier auf Kosten des Kohlenoxyds, von dem ein Teil durch Umwandlung in Kohlendioxyd preisgegeben wird. Vorteilhafter erreicht man die Anreicherung des Wassergases an Wasserstoff dadurch, daß man zusätzlich Kokereigas mit Dampf spaltet, wobei die im Gas enthaltenen niederen Kohlenwasserstoffe, in erster Linie das Methan, zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt werden. Da die Bildung des Wassergases nach der Gleichung $C + H_2O = CO + H_2$, die Spaltung des Methans dagegen nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$ erfolgt, so kann man die Menge des zu spaltenden Methans derart regeln, daß als Ergebnis beider Reaktionen ein Gasgemisch der Zusammensetzung $1 CO + 2 H_2$ resultiert. Es braucht also hier kein Kohlenoxyd geopfert zu werden; außerdem kann man die Umsetzung des Kokereigases im Wassergasgenerator selbst durchführen, so daß sich eine besondere Spaltapparatur erübrigt.

Das so erhaltene Synthesegas enthält noch Beimengungen, z.B. Schwefelverbindungen; die vor Eintritt des Gases in die Kontaktanlage entfernt werden, ferner inerte Gase, wie Stickstoff, dann aber auch niedere Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan, herrührend aus nicht umgesetzten Kokereigas-Anteilen. Bei der eigentlichen Synthese werden Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und Wasser bis auf geringe Bestandteile verbraucht; daneben werden niedere Kohlenwasserstoffe (Methan) zurückgebildet. Nach Abscheidung der bei

Geheim

1. Das  kann ein Staatsgeheimnis nach § 88 RSiGB. sein.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des  gesichertem Verschluss.

Raumtemperatur nicht gasförmigen Reaktionsprodukte hinterbleib. schließlich ein Restgas, das für die Synthese nicht mehr brauchbar, dagegen ein ausgezeichnetes Heizgas ist.

Richtet man nun bei dem gesamten Prozeß, Synthesegas-Erzeugung plus eigentlicher Synthese, das Augenmerk ausschließlich darauf, daß einerseits ein von Kohlenwasserstoffen möglichst freies Synthesegas entsteht, andererseits bei der Synthese selbst auf die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe hingearbeitet wird, so fällt ein Restgas von so niedrigem Methangehalt an, daß dasselbe hinsichtlich seines Heizwertes weder ein Stark- noch ein Schwachgas darstellt. Sein Heizwert ist zu hoch, um eine Verdünnung zu Schwachgas zu rechtfertigen, dagegen zu niedrig, um auf hochwertige Heizgase eingerichtete Feuerungsanlagen damit betreiben zu können. Dieser Zustand ist um so unerwünschter, als das Restgas wegen seiner vorzüglichen Reinheit (Abwesenheit jeglicher Schwefelverbindungen) ein sehr brauchbares Heizgas ergäbe, wenn nicht seiner Verwendung als solches sein abnormaler Heizwert entgegenstände.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe nach der oben beschriebenen Weise ein hochwertiges Restgas von normalem Heizwert erhält, wenn man bei der Herstellung des Synthesegases (Idealgases), also Erzeugung von Wassergas und Anreicherung desselben an Wasserstoff durch Spaltung zusätzlichen Kokereigases mit Wasserdampf, die Menge dieses Kokereigases so bemißt und dessen Umsetzung mit Dampf derart leitet, daß einerseits im Synthesegas auf ein Vol. Teil Kohlenoxyd mindestens zwei Vol. Teile Wasserstoff entfallen, andererseits aber dieses Gas einen höheren Methangehalt, nämlich etwa 4 bis 4,5 %, aufweist. Dieses im Synthesegas von vornherein vorhandene Methan erleidet beim eigentlichen Kontaktprozeß keine Veränderung, erscheint daher im Restgas wieder und erhöht dessen Heizwert derart, daß man ein heizkräftiges Restgas von normalem Heizwert erhält, das ohne weiteres zum Beheizen der Koksöfen oder zu sonstigen Heizzwecken benutzt werden kann.

Selbstverständlich kann man auch in diesem Falle die Spaltung des Kokereigases im Wassergasgenerator selbst vornehmen. Damit ergibt sich aber noch ein weiterer Vorteil für den Generatorbetrieb. Bekanntlich erfordert die vollständige oder möglichst vollständige Umsetzung von Methan mit Wasserdampf sehr hohe

Temperaturen. Führt man daher diese Umsetzung im Wassergasgenerator selbst durch, so besteht, falls Koks mit niedrigem Ascheschmelzpunkt verarbeitet wird, die Gefahr der Verschlackung. Durch den Verzicht auf die vollständige Umsetzung des Methans ist man jedoch in der Lage, die Generatoren mit entsprechend niedrigeren Temperaturen zu betreiben, so daß der Gefahr einer Verschlackung entgegengewirkt wird.

Auch bei dem eigentlichen Kontaktprozeß macht sich ein Methangehalt im Synthesegas insofern vorteilhaft bemerkbar, als hierdurch, wie weiter gefunden wurde, eine Verlagerung des chemischen Gleichgewichts in dem Sinne eintritt, daß die Bildung von Methan (allgemein niederer Kohlenwasserstoffe) zugunsten der höheren Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt wird.

Besteht eine Anlage zur Gewinnung von Methan in isoliertem Zustand aus Kokereigas (Zerlegung durch Tiefkühlung o. dgl.), so kann man naturgemäß das zur Erhöhung des Restgas-Heizwertes dienende Methan ganz oder teilweise dem Synthesegas direkt, zweckmäßig nach dessen Entschwefelung, zusetzen.

In einer prioritätsälteren Patentanmeldung wird vorgeschlagen, den Methangehalt des Restgases (und damit dessen Heizwert) dadurch zu erhöhen, daß man den eigentlichen Kontaktprozess derart leitet, daß sich bei der Synthese ein gewisser Prozentsatz Methan bildet, das im Restgas wiedererscheint. Mit dieser Arbeitsweise, bei welcher die Methanbildung naturgemäß auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffe erfolgt, hat das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch nichts zu tun, denn bei ihm wird die Synthese so durchgeführt, daß die Bildung niederer Kohlenwasserstoffe (insbes. Methan) tunlichst vermieden wird: Das Methan bildet sich hier nicht sondern ist von vornherein im Synthesegas vorhanden.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Gewinnung von hochwertigem Heizgas bei der Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man dem Synthesegas (Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch) vor dessen Eintritt in die Kontaktanlage Methan in einer derartigen Menge zusetzt, daß nach Beendigung des Kontaktprozesses und Abscheidung der bei Raumtemperatur nicht gasförmigen Produkte als Restgas ein hochwertiges Heizgas von normalem Heizwert hinterbleibt.

2.) Ausführungsform nach Anspruch 1 , d e d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Wassergas erzeugt und außerdem Kokereigas (allgemein Gase der trockenen Destillation bituminöser Brennstoffe) mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Weise umsetzt, daß nach Vermischung des Wassergases mit den Umsetzungsprodukten des Kokereigases einerseits ein Synthesegas entsteht, in dem auf ein Vol. Teil Kohlenoxyd mindestens zwei Vol. Teile Wasserstoff entfallen, andererseits aber das Synthesegas einen solchen Methangehalt, vorteilhaft etwa 4 bis 4,5 %, aufweist, daß nach Beendigung des Kontaktprozesses und Abscheidung der bei Raumtemperatur nicht gasförmigen Produkte als Restgas ein hochwertiges Heizgas von normalem Heizwert hinterbleibt.

3.) Ausführungsform nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Umsetzung des Kokereigases zu Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Belassung des angegebenen Methangehalts im Wassergasgenerator selbst durchführt.