



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT NR. 173675

Angesgeben am 10. Jänner 1953

KL 12a, 1/65

ÖSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT IN LINZ
Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen

Angemeldet am 14. Juni 1951. — Beginn der Patentdauer: 15. Juli 1952.
Als Erfinder wird genannt: Dipl. Ing. Dr. techn. Ferdinand Weinrotter in Linz.

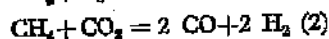
Technische Gasgemische von Wasserstoff- und Kohlenoxyd, wie sie z. B. zur Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch und zur Methanolsynthese verwendet werden oder durch Zufügen von Stickstoff und nach Konvertierung des Kohlenoxyds zur Ammoniaksynthese dienen, werden meist aus Koks oder Kohle in geeigneten Generatoren sowie auch aus gasförmigen Rohstoffen (Erdgas, Kokereigas) unter Anwendung entsprechender Umwandlungsprozesse gewonnen.

Weniger üblich ist die Umwandlung flüssiger Ausgangsprodukte, wie z. B. Erdöl oder Erdölrückstände in Kohlenoxyd-Wasserstoffmischungen. Dieser Prozeß erfolgt grundsätzlich in der Weise, daß der Öldampf bzw. dessen gas- oder dampfförmige Zersetzungsprodukte bei Temperaturen von etwa 1000° mit Wasserdampf und bzw. oder mit beschränkten Mengen Sauerstoff bzw. Sauerstoff-Luftgemischen zur Reaktion gebracht werden. Die technische Verwirklichung dieses Prozesses wird in der Regel durch die Bildung von Ruß sehr erschwert, welche bei Zersetzungsreaktionen von Ölen bei Anwesenheit von beschränkten Mengen Sauerstoff nur schwer verhindert werden kann. Die Entfernung eines einmal gebildeten Rußes ist aber immer schwierig; er reagiert selbst bei hohen Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtslage zur Rußbeseitigung an sich günstig wäre, sowohl mit Wasserdampf als auch mit Kohlensäure nur relativ langsam. Um die zum Teil endothermen Spaltvorgänge bei möglichst hohen Temperaturen vornehmen zu können, ist man auch zur diskontinuierlichen Fahrweise übergegangen, wobei regenerativ durch hoch erhaltene, im Kreislauf geführte Gase oder Feststoffe dem Prozeß zusätzlich Wärme zugeführt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Kombination der Umwandlung von flüssigen Erdöl- oder Teerprodukten in Gemische aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (Ölvergasung) mit der Umwandlung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen enthaltenden Rohgasen, wie Kokerei- oder Erdgas, zu Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen (Gasspaltung) in einem kontinuierlichen Verfahren.

Es hat sich nämlich ergeben, daß die Ölvergasung bei Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses auch ohne Katalysatoren ohne Schwierig-

keiten zu einem rußfreien Verlauf gebracht werden kann und daß es andererseits möglich ist, anschließend die dabei erhaltenen Umwandlungsprodukte des Öles (CO , CO_2 , H_2O) unter gleichzeitiger Ausnützung der erzielten Reaktionswärme mit einem zu spaltenden Rohgas umzusetzen, wobei die bekannten Reaktionen



rasch und ohne Rußbildung bei den hierzu nötigen Temperaturen auch ohne äußere Wärmezufuhr oder zusätzliche innere Verbrennung vor sich gehen können.

Als flüssige bzw. verflüssigbare Ölprodukte können sowohl Erdöl und Teere sowie deren höher oder tiefer siedende Fraktionen, Destillationsrückstände, sowie bei gewöhnlicher Temperatur feste Gatsche verwendet werden, indem man sie in geeigneten Zerstäubungsvorrichtungen in feine Verteilung mit dem zur Vergasung erforderlichen Sauerstoff bzw. Sauerstoff-Luftgemischen und gegebenenfalls Wasserdampf bringt.

Als gasförmige Rohprodukte, mit deren Umwandlung in Gemische von CO und H_2 die Ölvergasung im Sinne der vorliegenden Erfindung kombiniert werden kann, können Gase verwendet werden, welche Methan, aber auch in geringer Menge dessen Homologen und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten können, wie z. B. Erdgas, Kokereigas und andere Industriegase sowie deren Mischungen.

Das Mengenverhältnis zwischen umzusetzendem Öl und Rohgas kann in weiten Grenzen schwanken. Wo es gewünscht wird, nur relativ kleine Ölmengen anzuwenden, wird man zur Durchführung der Spaltung des Rohgases noch zusätzlicher Energie bedürfen, welche entweder durch Erwärmen oder durch Zufuhr zusätzlicher Mengen Sauerstoff nach an sich bekannten Methoden geliefert werden kann. Auf der anderen Seite ist das Bestreben, möglichst viel Öl mit möglichst wenig Rohgas zu verarbeiten, durch folgenden Umstand begrenzt: Die gewünschte rußfreie Vergasung macht einen je nach dem Charakter des Öles schwankenden

Überschuß an Sauerstoff über die für eine Höchstausbeute an Kohlenoxyd + Wasserstoff theoretisch erforderliche Menge hinaus nötig. Um das dabei gebildete Kohlendioxyd im Sinne einer günstigen Ausbeute an $\text{CO} + \text{H}_2$ möglichst vollständig mit dem Methan des Rohgases in CO zu überführen bzw. die entstandene Wärme möglichst vollständig zur Durchführung der endothermen Spaltungsreaktionen (1) und (2) des Rohgases ausnützen zu können, ist eine gewisse Mindestmenge an Rohgas erforderlich. Die einzuhaltenden Temperaturen richten sich nach den Erfordernissen der Einzelreaktionen (Ölvergasung und Rohgasspaltung).

In jedem Fall wird es zweckmäßig sein, die fühlbare Wärme der ausreagierten Gase zur Vorwärmung der Reaktionspartner des Prozesses nach an sich bekannten Methoden auszunützen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Kombination von Ölvergasung und Rohgasspaltung kann apparativ auf verschiedene Weise verwirklicht werden. Beispielsweise können beide Prozesse unter Wahrung eines getrennten Reaktionsablaufes so durchgeführt werden, daß von einem gemeinsamen Brennerkopf ausgehend das Öl mit einem Überschuß an Sauerstoff zur Reaktion gebracht und über die so gebildete Flamme das zu spaltende Rohgas verteilt wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Öl zunächst für sich im oben beschriebenen Sinne mit Sauerstoff und gegebenenfalls mit Wasserdampf zur Reaktion zu bringen und anschließend räumlich getrennt, aber ohne wesentliche Wärme-

verluste das Rohgas mit den Reaktionsprodukten der Ölvergasung umzusetzen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen, die allenfalls auch noch Stickstoff oder Kohlensäure enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige oder schmelzbare Erdöl- oder Teerprodukte in bekannter Weise durch Umsetzung mit Sauerstoff oder Sauerstoff-Luftgemischen, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf, vergast und die hierbei erhaltenen Umsetzungsprodukte ohne wesentliche Abkühlung mit Industriegasen oder Erdgas vermischt werden, so daß sich deren Kohlenwasserstoffanteile zu Kohlenoxyd und Wasserstoff verwandeln.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der an sich bekannten Vergasung von Erdöl- und Teerprodukten ein zur Vermeidung der Rußbildung notwendiger Überschuß von Sauerstoff über diejenige Menge hinaus verwendet wird, die zur Erzielung einer theoretischen Höchstausbeute an Wasserstoff-Kohlenoxydgemisch notwendig wäre.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des angewendeten Industrie- oder Erdgases so bemessen wird, daß die bei der Vergasung des Öles frei werdende Wärmemenge ausreicht, um den zur Umsetzung der im Gas enthaltenen zu spaltenden Stoffe zu Kohlenoxyd und Wasserstoff notwendigen Energiebetrag zu decken.