


 REICHSPATENTAMT  
 PATENTSCHRIFT
 3281

Nr 693370

KLASSE 24e GRUPPE 105

W 98051 V/24e

 Wintershall Akt.-Ges. und Dipl.-Ing. Hans Schmalfeldt in Kassel  
 Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas für die drucklose Benzin-Synthese

Patentiert im Deutschen Reiche vom 5. Februar 1936 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. Juni 1940

Bei der Erzeugung von Treibstoffen und Ölen nach der drucklosen Benzin-Synthese, also z. B. nach der Fischer-Tropsch-Synthese, geht man von einem Synthesegas aus, das Wasserstoff und Kohlenoxyd ungefähr im Verhältnis 2 : 1 enthält und in dem ferner die Summe von Kohlenoxyd und Wasserstoff möglichst hoch sein muß. Das Synthesegas kann nun auf verschiedene Weise hergestellt werden, z. B. aus Steinkohlen-Wassergas in Mischung mit wasserstoffreicheren anderen Gasen oder aus Wassergas, das aus Braunkohlenprodukten erzeugt worden ist, und zwar so, daß sich Wasserstoff und Kohlenoxyd schon von vornherein ungefähr wie 2 : 1 im Gas verhalten.

Die letztere Methode liefert ein sehr billiges Synthesegas, da einmal der Heizwert in der Braunkohle verhältnismäßig billig ist und andererseits weitere Operationen zur Einstellung des Synthesegases im richtigen Wasserstoff-Kohlenoxyd-Verhältnis sich erübrigen.

Es gibt nun eine ganze Anzahl Verfahren, um aus Braunkohlenprodukten, also z. B. Braunkohlenbriketts, Synthesegas für die drucklose Benzin-Synthese herzustellen. Man kann z. B. in ähnlichen Kammern wie in den bekannten Koksöfen die Braunkohlenbriketts zuerst entgasen und dann mit Hilfe von Wasserdampf bis zu einem gewissen Grade auch vergasen. Eine andere Gruppe von Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas aus

Braunkohlenprodukten arbeitet wesentlich anders, indem die für das Ent- und Vergasen nötige Wärme durch hoch aufgeheizte Umwälzgase in den Prozeß eingebracht wird. Diese Umwälzgase bestehen aus einem Gemisch von Wasserdampf und einem Gas von der Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases. Dabei werden Wasserdampf und Synthesegas in einem solchen Verhältnis benutzt, daß sich durch die gleichzeitig verlaufende Konvertierung des Kohlenoxydes mit Wasserdampf das Syntheseverhältnis schon richtig einstellt, daß sich also Wasserstoff und Kohlenoxyd wie 2 : 1 verhalten.

Bei der Synthese der Treibstoffe aus dem auf irgendeine Weise hergestellten Synthesegemisch benutzt man zur Umsetzung besondere Syntheseöfen. In diesen Öfen findet nun eine restlose Umsetzung des Synthesegemisches nicht statt. Es verbleibt vielmehr ein Restgas, in dem sich wegen der verhältnismäßig starken Kontraktion während der Synthese die inerten und nicht umsetzbaren Gasbestandteile des Ausgangsgases ziemlich stark angereichert haben, und zwar etwa im Verhältnis 1 : 3; denn die Kontraktion beträgt etwa 65 bis 75 %. Daneben hat sich während der Synthese auch eine gewisse Menge gasförmiger Kohlenwasserstoffe, vor allem Methan, gebildet; denn die Umsetzung der Ausgangsgase am Kontakt vollzieht sich nicht allein auf die Bildung verflüssigbarer Kohlen-

wasserstoffe, sondern auch auf Methan und gasförmige Homologe. Neben diesen für die Synthese nicht mehr brauchbaren inerten Gasen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen verbleibt natürlich im Restgas noch ein bedeutender Anteil an nicht umgesetztem Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Es liegt nun nahe, und die Praxis folgt zum Teil auch diesem Gedanken, die Restgase noch ein zweites Mal durch Synthescofen zu schicken und damit das Restgas noch weiter umzusetzen. Bei dieser zweiten Umsetzung ergibt sich jedoch als Nachteil, daß der Umsetzungsgrad und die Leistung der Öfen stark abnehmen, und daher die Anlagekosten für die Einheit bei einer zweiten Umsetzung erzeugter flüssiger Produkte sehr hoch werden. Demnach ist ersichtlich, daß eine Umsetzung des Synthesegases, die höher ist als eine solche, die bei gutem Durchsatz in einer Einzelstufe erreicht werden kann, nur mit einem stark erhöhten Kapitalaufwand erkauft werden kann.

Es gibt nun eine Möglichkeit, einen hohen Umsatz zu erreichen bei gleichzeitig hoher Leistung aller Syntheseoefen. Dieses wird erreicht, indem ein Teil, z. B. die Hälfte des Restgases, wieder dem Synthesegemisch in geeigneter Weise zugesetzt wird. Eine bloße Beimischung des zuzusetzenden Restgasanteiles hätte nur wenig Zweck, da der Bestandteil an inerten Gasen und an Methan im Restgas zu hoch ist und daher das bezüglich Kohlenoxyd und Wasserstoff verhältnismäßig dünne Restgas auch das Synthesegas verdünnen würde, was mit einer Minderleistung aller Öfen verbunden wäre.

Aus diesem Grunde wird nun erfindungsgemäß folgendermaßen verfahren: Das zuzusetzende Restgas wird durch eine Kohlensäurewäsche von einem Teil, zweckmäßig fast der ganzen vorhandenen und gebildeten Kohlensäure befreit und dann dies von der Kohlensäure befreite Gas dem Umwälzgas eines Vergasungsverfahrens zugegeben. Es ist also ersichtlich, daß sich das neue Verfahren nur ausüben läßt im Zusammenhang mit einer Synthesegaserzeugung, die vor allem bei Verarbeitung von Braunkohle und ähnlichen Kohlen sich eines Vergasungsverfahrens mittels Umwälzgas bedient. Zu diesem Zweck wird eine etwa der Menge des zuzusetzenden, von der Kohlensäure befreiten Restgases entsprechende Menge Umwälzgas aus dem Kreislauf herausgenommen und die entsprechende Menge von Kohlensäure befreiten Restgases zugegeben. Da nun das Umwälzgas in der in Frage kommenden Braunkohlenvergasung naturgemäß vor seinem Eintritt in die eigentliche Vergasung hoch erhitzt werden muß und dieses Umwälz-

gas ferner einen erheblichen Teil Wasserdampf enthält, so werden die mit dem Restgas eingeführten Kohlenwasserstoffe bei dieser Erhitzung ohne weiteres in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten. Es ist also ersichtlich, daß das zugesetzte Restgas den größten Teil seines für die Synthese unbrauchbaren Gehaltes an Methan und ähnlichen Kohlenwasserstoffen verliert und dafür während des Durchganges durch die Erhitzungsapparate eine gewisse Menge Kohlenoxyd und Wasserstoff, die für die Synthese brauchbar sind, neu erhält, so daß ein hochwertiges Synthesegas entsteht. Das gesamte entstandene Synthesegas ist also nunmehr reich an Kohlenoxyd und Wasserstoff, so daß die Syntheseoefen mit einem guten Umsatz arbeiten werden. Es findet also nunmehr eine bessere Aufarbeitung des Synthesegases statt, in ähnlicher Weise wie bei einer nachgeschalteten zweiten Stufe, ohne daß diese zweite Stufe tatsächlich angewendet wird.

Man könnte natürlich einen Teil des Restgases ohne weiteres wieder in das Synthesegas zurückbringen, müßte jedoch, nachdem die Kohlensäure ausgewaschen worden ist, eine besondere Krackung in diesem Restgas vornehmen, die umständlich ist. Diese teure Operation fällt fort, wenn erfindungsgemäß so verfahren wird, daß bei der Erzeugung des Synthesegases nach einem Vergasungsverfahren, das mit Umwälzgas arbeitet, das rückführende Restgas einen Teil des Umwälzgasen ersetzt. Besondere Betriebskosten entstehen in diesem Falle nicht, da ja das Umwälzgas bzw. das Mischgas sowieso hoch erhitzt werden muß, und zwar auf die gleichen Temperaturen, die zum Spalten der Kohlenwasserstoffe im Restgas benötigt werden.

Begünstigt wird die Anwendung des Verfahrens noch dadurch, daß bei Synthesegas aus Braunkohlenprodukten die inerten Bestandteile in erster Linie aus Kohlensäure und nur aus geringen Mengen Stickstoff bestehen.

Um eine Anreicherung an Stickstoff im Synthesegas zu vermeiden, darf natürlich nie das ganze Restgas wieder verwendet werden, sondern nur ein Teil desselben. Die Größe dieses Teiles bestimmt dann den Stickstoffgehalt im Synthesegas.

Es sind bereits Verfahren bekanntgeworden, bei welchen das Restgas dem Umwälzgas zugesetzt wird, jedoch erfolgt dieser Zusatz nicht vor dem Erhitzen, und außerdem wird die Kohlensäure aus dem Restgas nicht ausgewaschen. Der besondere Vorteil, welcher mit dem Auswaschen der Kohlensäure verbunden ist, besteht darin, daß man durch Spaltung des Methans im Restgas wieder auf

ein synthesefertiges Gemisch kommt, nämlich auf ein Gemisch, bei dem sich Wasserstoff zu Kohlenoxyd annähernd wie 2 : 1 verhält; wird jedoch keine Kohlensäureauswaschung vorgenommen, so erhält man beim Spalten ein Gas, welches außerordentlich kohlen- und kohlenoxydreich ist, vor allem kohlenoxydreich, das sich nicht direkt für die Benzinsynthese oder ähnliche Synthesen eignet. Es ist endlich auch schon ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem die Kohlensäure hinter der Syntheseanlage ausgewaschen wird. Bei diesem Verfahren treten jedoch durch diese Kohlensäureentfernung nicht die geschilderten Vorteile auf, während erfindungsgemäß durch die besondere Stelle der Kohlensäureabscheidung ein doppelter Vorteil auftritt: erstens wird die Kohlensäure an der Stelle ihrer größten Konzentration, und folglich am leichtesten, entfernt, und zweitens wird ein unzulässiges Anwachsen des Kohlenoxydgehaltes im Wassergas verhindert, beziehungsweise es können besondere Maßnahmen zur Erhöhung des Verhältnisses  $\text{CO}_2$  :  $\text{CO}$  im Wassergas vermieden oder doch vermindert werden.

#### Beispiel

Das ursprüngliche Braunkohlensynthesegas hat folgende Zusammensetzung:

$\text{H}_2$ .....	58 %
$\text{CO}$ .....	28 %
$\text{N}_2$ .....	1,5 %
$\text{CO}_2$ .....	11,5 %
$\text{CH}_4$ .....	1 %

Daraus erhält man in der Synthese ein Restgas von nachstehender Zusammensetzung, und zwar ergeben sich je  $1 \text{ Nm}^3$  Synthesegas  $0,34 \text{ Nm}^3$  Restgas:

$\text{H}_2$ .....	30 %
$\text{CO}$ .....	17 %
$\text{N}_2$ .....	4,5 %
$\text{CO}_2$ .....	35 %
$\text{CH}_4$ .....	13,5 %

Durch Auswaschung der Kohlensäure entsteht zunächst folgendes Gas in der Menge von  $0,235 \text{ Nm}^3$  auf  $1 \text{ Nm}^3$  Synthesegas:

$\text{H}_2$ .....	43,6 %
$\text{CO}$ .....	24,6 %
$\text{N}_2$ .....	6,5 %
$\text{CO}_2$ .....	5,8 %
$\text{CH}_4$ .....	19,5 %

Dieses Gas wird nun mit dem Umwälzgas gemischt, nachdem vorher ein entsprechender Teil des Umwälzgas aus dem Kreislauf herausgenommen wurde. Es ergibt sich daraus nach der Erfindung folgendes Spaltgas:

$\text{H}_2$ .....	64 %
$\text{CO}$ .....	27,8 %
$\text{N}_2$ .....	4,1 %
$\text{CO}_2$ .....	3,7 %
$\text{CH}_4$ .....	0,4 %

Es wird nun angenommen, daß 60 % des Restgases nach der Kohlensäurewaschung dem Umwälzgas zugesetzt wurden. Da sich auf  $1 \text{ Nm}^3$  Synthesegas  $0,235 \text{ Nm}^3$  von Kohlensäure befreites Restgas und weiterhin  $0,37 \text{ Nm}^3$  Spaltgas ergeben, so ist ersichtlich, daß bei 60%iger Rückführung des Restgases  $0,22 \text{ Nm}^3$  Synthesegas neu beim Erhitzen des Umwälzgas entstehen. Man erhält demnach von  $1 \text{ Nm}^3$  ursprünglichen Synthesegas  $1,22 \text{ Nm}^3$  Gesamtsynthesegas von folgender Zusammensetzung:

$\text{H}_2$ .....	59,1 %
$\text{CO}$ .....	28 %
$\text{N}_2$ .....	2 %
$\text{CO}_2$ .....	10 %
$\text{CH}_4$ .....	0,9 %

Bei einem Ertrag von beispielsweise  $100 \text{ g}$  flüssiger Produkte je  $\text{Nm}^3$  Synthesegas würde man also, gerechnet auf  $1 \text{ Nm}^3$  ursprüngliches nur aus der Braunkohlenvergasung erhaltenes Synthesegas nunmehr  $122 \text{ g}$  flüssige Produkte bekommen. D. h. es ist eine bedeutend weitere Aufarbeitung des Synthesegases durchgeführt, ohne eine zweite Synthesestufe zu benutzen; denn unter sonst gleichen Verhältnissen würden sich nur  $100 \text{ g}$  flüssige Produkte je  $\text{Nm}^3$  aus den Braunkohlenprodukten erzeugten Synthesegases erhalten lassen.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Erzeugung von Wassergas für die drucklose Benzin-Synthese aus vorwiegend Braunkohle oder Braunkohlenerzeugnissen mit Wärmebelieferung durch Umwälzgas und Rückführung des Restgases der Synthese in den Umwälzgas-Kreislauf, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Restgas vor der Rückführung die Kohlensäure ganz oder teilweise ausgewaschen wird.