


 AUSGEGEBEN AM
 13. JANUAR 1942

 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 716078

KLASSE 26a GRUPPE 2

K 138425 VI/26a

1926

Heinrich Koppers G. m. b. H. in Essen

 Verfahren zur Erzeugung eines Kohlenoxyd und Wasserstoff im Raumverhältnis 1 : 2
 enthaltenden Gases von niedrigem Kohlensäuregehalt aus Braunkohlenbriketten
 oder ähnlichen bituminösen Brennstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 30. Juni 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Dezember 1941

Die Erfindung bezieht sich auf die Erzeugung eines Gases, das neben einem geringen Kohlensäuregehalt praktisch nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht und diese letzteren Stoffe im Raumverhältnis 1 : 2 enthält.

Die Erzeugung von Gasen der vorstehend angegebenen Zusammensetzung ist in neuerer Zeit sehr wichtig geworden. Vor allem werden große Mengen derartiger Gase für die synthetische Gewinnung von Treib- und Schmierstoffen unter Verwendung von Kobalt-, Nickel- oder Eiseinkatalysatoren nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch benötigt. Das als Ausgangsprodukt dieses Verfahrens zu verwendende Gas, vielfach Synthesegas genannt, soll zu 85 bis 90% aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Raumverhältnis 1 : 2 bestehen und praktisch frei von Kohlenwasserstoffen sein.

Es lag nahe, die Herstellung von Synthesegas auf dem Wege über die Wassergasreaktion zu versuchen; da es sich um große Gasmengen handelt, schien die bekannte kontinuierliche Wassergaserzeugung nach dem Spülgasverfahren besonders geeignet. Bei diesem Verfahren wird der zu vergasende Brennstoff mit einem hocherhitzten Gemisch von Wasserdampf und Wassergas behandelt, das

als Wärmeträger dient und die für die endotherme Wassergasreaktion erforderliche Wärme in den Gaserzeuger bringt. Das Wasserdampf-Wassergas-Gemisch wird vielfach Spülgas genannt; es wird im Kreislauf durch den Gaserzeuger und einen damit verbundenen Erhitzer geleitet. Der im Kreislauf für die Wassergasbildung verbrauchte Dampf wird laufend ersetzt. Es ist auch schon in anderem Zusammenhang (vgl. britische Patentschrift 20659 aus dem Jahre 1899) vorgeschlagen worden, einen Teil des Brennstoffs (Kohle) unvergast unten aus dem Gaserzeuger zusammen mit der Asche abzuführen, um ein Verschlacken der Asche zu verhindern. Dieser Teil des Brennstoffs kann zur Erzeugung von Heizgas (Generatorgas) benutzt werden. Die Wassergaserzeugung im kontinuierlichen Spülgasverfahren ist vornehmlich für leicht reaktionsfähige Brennstoffe geeignet, die sich wie Braunkohle bzw. Braunkohlenkoks schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur mit Wasserdampf umsetzen.

Wenn bituminöse Brennstoffe, die bei der Erhitzung gasförmige Kohlenwasserstoffe abgeben, im Spülgasverfahren zu Wassergas vergast werden, entstehen neben Wassergas noch Zersetzungsgase, die sich beim Durch-

leiten der in den Entgasungsgasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, wie Methan u. a., durch den Gaserhitzer des Spülgaskreislaufs bilden. Bei der Zersetzung der Destillationsgase entsteht viel Wasserstoff neben Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ein Wassergas, das aus 85 bis 90% Kohlenoxyd und Wasserstoff, und zwar im Verhältnis 1:2, besteht, läßt sich praktisch nur durch Umsetzen von Kohlenstoff mit Wasserdampf nicht gewinnen. Man erhält nach der Wassergasreaktion ein Gas, das einen wesentlich geringeren Wasserstoffgehalt, als für Synthesegas vorgeschrieben, aufweist und das einer besonderen Behandlung, wie CO-Konvertierung und CO₂-Wäsche, bedarf, um auf die Zusammensetzung des Synthesegases zu kommen. Das nach dem bekannten Spülgasverfahren aus bituminösen Brennstoffen, wie Braunkohlenbriketts, erzeugbare Wassergas enthält zwar infolge Zersetzung der Destillationsgase mehr Wasserstoff als reines oder Kokswassergas, aber es erreicht doch nicht die oben angegebene Zusammensetzung des Synthesegases und bedarf daher ebenfalls einer Nachbehandlung.

In dem Bestreben, Synthesegas in einem Arbeitsgang aus bituminösen Brennstoffen, wie Braunkohlenbriketts, zu erzeugen, ist man schließlich auf eine übliche Destillation unter Zusatz von Wasserdampf in senkrechten Kammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks mit Außenbeheizung der Kammern übergegangen, wobei man, um eine Zersetzung der abdestillierenden Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff zu erreichen, die im oberen Teil der Verkokungskammer entstehenden Destillationsprodukte abwärts durch heißere Koks-massen führte und erst dann in die Vorlage abzog. Wie in Gaswerksöfen üblich, wurde in die Verkokungskammer von unten Wasserdampf eingeblasen, um den entstandenen Koks zu kühlen und die Kokswärme zur Wassergasbildung auszunutzen, während der restliche Koks in Generatoren für die Beheizung der Ofenkammern umgesetzt wurde. Das Verfahren hat für die Synthesegaserzeugung aber den wesentlichen Nachteil, daß die Zersetzung der Destillationskohlenwasserstoffe nur unvollkommen ist und mit dem Abwärtsziehen der Destillationsgase in den Kammern entgegen dem Auftrieb größere Druckunterschiede zwischen Ofenkammern und Heiz-zügen unvermeidlich sind, die Rauchgasüber-tritte aus den Heizkanälen in das Nutzgas be-wirken. Dies zeigt sich besonders dann, wenn die Öfen mit höherer Leistung betrieben werden, so daß große Gasmengen in die Kam-mern abwärts zu saugen sind.

Die Erfindung löst die Aufgabe, ein von schädlichen Kohlenwasserstoffen freies Synthesegas mit 85 bis 90% Kohlenoxyd und

Wasserstoff im Raumverhältnis 1:2 aus Braunkohlenbriketts und ähnlichen bituminösen Brennstoffen in einem Arbeitsgang herzustellen, und zwar unter Anwendung der bekannten kontinuierlichen Wassergaserzeugung nach dem Spülgasverfahren.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Vergasung der Braunkohlenbriketts in einem schachtartigen Gaserzeuger mittels eines von unten nach oben durch die Gaserzeugerfüllung streichenden heißen Wassergas-Dampf-Gemisches unter Ableiten des Nutzgases aus einer mittleren Zone des Gaserzeugers, in welcher der Brennstoff bereits entgast ist, aus dem Gaserzeuger eine solche Menge unvergastem Brennstoff (Koks) ausgebracht wird, daß aus einer Einheit des rohen bituminösen Brennstoffs im Verhältnis zu dem durch vollständige Zersetzung der Destillationsgase entstandenen wasserstoffreichen Zersetzungs-gas eine derart begrenzte Menge Wassergas erzeugt wird, daß am Nutzgasabgang ein Mischgas von der Zusammensetzung des Synthesegases anfällt.

Daß man auf diese Weise in einem einzigen Arbeitsgang durch kontinuierliche Vergasung nach dem Spülgasverfahren aus Braunkohlenbriketts normengerechtes Synthesegas herstellen kann, war nach dem Stande der Technik nicht ohne weiteres zu erwarten. Denn der frühere Vorschlag, Koks bzw. unvergaste Kohle aus dem Gaserzeuger auszu-tragen, bezweckte lediglich, ein Verflukern der Asche zu verhindern. Bei den neueren Versuchen, Wassergas nach dem Spülgas-verfahren zu erzeugen, ist ein Koksabzug nicht vorgesehen worden und konnte auch nicht vorgesehen werden, weil der Gaserzeuger unten mit einer üblichen, als Tauchung ausgebildeten Ascheschüssel ausgestattet ist, so daß etwa ausgebrachter Koks völlig von Wasser durchtränkt und damit praktisch unbrauchbar wird.

Für den Fall, daß von sauerstoffreichen Brennstoffen ausgegangen wird, kann vor der die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe liefernden Destillation des Brennstoffes eine Vorerhitzung vorgenommen werden, so daß der Hauptanteil des Sauerstoffes in Form von Kohlensäure entweicht, die zusammen mit geringen Mengen anderer Gase und Dämpfe getrennt abgezogen wird. Falls es sich um die Verarbeitung teerarmer und sauerstoffreicher Brennstoffe handelt, werden der zusammen mit der Kohlensäure aus dem Brennstoff ausgetriebene Teer und gegebenenfalls die sonstigen Kohlenwasserstoffe für sich gewonnen und ebenfalls in Wasserstoff und Kohlenoxyd umgewandelt, d. h. dem Wassergaserzeuger zugeführt.

Bei der Ausführung der Erfindung kann beispielsweise in folgender Weise verfahren werden:

Der zu verarbeitende Brennstoff, beispielsweise Braunkohlenbriketts, wird zunächst einer Vordestillation bis 400° unterworfen. Die dabei entstehenden Gase, nämlich etwa 80 m³ pro Tonne mit 55% CO₂, 20% CO, 10% H₂, Methan und N₂ werden für sich abgezogen. Der Brennstoff gelangt dann in eine zweite Destillationszone, in der er bis etwa 800° erhitzt wird. Dabei entstehen 188 m³ Gas pro Tonne, die 13,5% CO₂, 17,5% CO, 48,5% H₂, 17,7% Methan und 2,8% N₂ enthalten.

Der entgaste Brennstoff gelangt jetzt in einen Wassergaserzeuger, beispielsweise in einen kontinuierlich arbeitenden Wassergaserzeuger, dem die zur Wassergasreaktion erforderliche Wärme durch hochoverhitzten Wasserdampf und Wassergas als Spülgas zugeführt wird.

Bei restloser Vergasung des bei der Destillation der Rohbraunkohlenbriketts entstehenden Kokes entstehen im Wassergaserzeuger etwa 1800 bis 1900 m³ Wassergas pro Tonne Ausgangsmaterial. Das Wassergas möge eine Zusammensetzung von 28,2% CO, 53,4% H₂, 12,6% CO₂ und 5,8% N₂ haben.

In den Wassergaserzeuger werden nun die in der zweiten Destillationszone entstehenden in den Wälzgasstrom gelangten gas- und dampfförmigen Produkte sowie gegebenenfalls der in der ersten Destillationsstufe gewonnene Teer eingeführt. Die Kohlenwasserstoffe und die Kohlensäure, insbesondere Methan, wandeln sich im Wassergaserzeuger unter Umsetzung mit Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff um. Beispielsweise ergeben 20 Teile Methan bei dieser Umsetzung 20 Teile CO und 60 Teile Wasserstoff.

Durch die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe wird also im Wassergaserzeuger ein kohlenstoffreiches, hoch wasserstoffreiches Gasgemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet, das sich dem erzeugten Wassergas beimischt.

Die durch die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe entstehende Gasmenge beträgt etwa 300 m³ mit folgender Zusammensetzung: 0% CO₂, 28,7% CO, 69,5% H₂, 1,8% N₂.

Diese Gasmenge ist jedoch nicht so groß, daß sie bei Zuzusammischung zu dem aus dem gesamten Schmelzkoks herstellbaren Wassergas eine Änderung des Wasserstoff- und Kohlenoxydgehalts des Gesamtgas im Sinne der für die Fischer-Synthese geforderten Zusam-

mensetzung bewirken kann. Infolgedessen wird gemäß der Erfindung der Wassergaserzeuger so betrieben, daß aus dem Schmelzkoks nur 1100 m³ Wassergas mit der oben genannten Zusammensetzung entstehen, beispielsweise dadurch, daß 30% des in den Wassergaserzeuger eingesetzten Brennstoffes als unvergaster Rückstand abgezogen werden.

Setzt man diesen 1100 m³ Wassergas die oben angegebenen 300 m³ umgewandeltes Destillationsgas zu, so erhält man 1400 m³ Mischgas folgender Zusammensetzung:

CO₂ = 10%, CO = 28,3%, H₂ = 56,7% und N₂ = 5%.

Der Gesamtgehalt des Gases an Kohlenoxyd und Wasserstoff ist somit 85% und das Verhältnis von CO : H₂ etwa 1 : 2. Das Mischgas entspricht also praktisch genau den Bedingungen, die an das Synthesegas gestellt werden.

Der aus dem Wassergaserzeuger abgezogene Restbrennstoff wird zweckmäßig in einem Generator vergast unter Erzeugung von üblichem Generatorgas, das zur Erhitzung des für die Wassergasreaktion erforderlichen Wasserdampfes und Spülgases, zur Herstellung von Dampf oder für sonstige Zwecke verwendet werden kann.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Erzeugung eines Kohlenoxyd und Wasserstoff im Raumverhältnis 1 : 2 enthaltenden Gases von niedrigem Kohlendioxidgehalt aus Braunkohlenbriketten oder ähnlichen bituminösen Brennstoffen, wobei der Brennstoff mit einem als Wärmeträger dienenden und im Kreislauf durch Gaserzeuger und einen Erhitzer bewegten Gas-Dampf-Gemisch derart behandelt wird, daß der Brennstoff zunächst entgast und dann unter Wassergasbildung vergast wird und die in den Gas-Dampf-Kreisstrom gelangten Destillationsgase zersetzt werden, während Nutzgas aus der Wassergasbildungszone des Gaserzeugers für sich abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des aus einer Einheit des zu verarbeitenden Brennstoffs erzeugten Wassergases im Verhältnis zu der Menge des anfallenden zersetzten Destillationsgases durch Abzug von Koks in regelbarer Menge aus dem Gaserzeuger derart geregelt wird, daß am Nutzgasabgang ein kohlenwasserstoffreies Gas anfällt, in dem Wasserstoff und Kohlenoxyd im Raumverhältnis 2 : 1 enthalten ist.