


 AUSGEBEN AM
 20. JULI 1943

 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 737 620

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³C 5193a IVd/12^o

Carbo-Norit-Union Verwaltungsgesellschaft m. b. H. i. L. in Frankfurt, Main*)

 Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus den Endgasen
 der Kohlenwasserstoffsynthese

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. August 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Juni 1943

Bei der Gewinnung von Benzin oder gasförmigen, leicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen aus Syntheseendgasen mit Hilfe fester Adsorbentien verfährt man in der Regel so, daß die mit Kohlenwasserstoffen beladenen Adsorbentien zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ausgedämpft und danach mit noch nicht mit Adsorptionsmitteln behandeltem Syntheseendgas oder mit dem aus den Adsorbentien austretendem Austrittsgas getrocknet und gekühlt werden, worauf sie von neuem beladen werden können. Da bei dieser Arbeitsweise für die Trocknung bzw. Kühlung üblicherweise nur geringe Gas mengen zur Verfügung stehen, ist es fast immer erforderlich, das Gas zum Zwecke der Trocknung und Kühlung mehrfach im Kreislauf zu führen. Hierunter leidet naturgemäß die Einfachheit der Anlage insofern, als Zusatzaggregate, z. B. Kreislauf-einrichtungen, Aufheiz- und Kühlvorrichtungen, vorgesehen werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß man für die Trocknung und Kühlung von Adsorbentien, die zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Syntheseendgasen gedient haben, mit Vorteil das für die Synthese bestimmte, nachfol-

gend stets als Syntheserohgas bezeichnete Gas verwenden kann. Dieses Gas steht in den meisten Fällen in einer für die Trocknung und Kühlung der Adsorbentien ausreichenden Menge zur Verfügung, so daß fast immer ein nur einfacher Durchgang durch die zu trocknenden bzw. zu kühlenden Adsorbentien genügt, um eine ausreichende Trocknung bzw. Kühlung zu erreichen. In den Fällen, in denen ein einfacher Durchgang zur Trocknung und Kühlung nicht genügt, wird aber auf alle Fälle ein zwei- oder höchstens dreimaliger Wechsel genügen.

Das Verfahren der Erfindung hat den Vorteil, daß neben der Trocknung und Kühlung noch eine Feinreinigung des Syntheserohgases nach seinem Durchgang durch die Schwefelwasserstoffreinigung erfolgt, bei welcher die bei der Schwefelwasserstoffreinigung zurückgebliebenen Reste an organischem Schwefel und anderen Verunreinigungen entfernt werden. Da es sich bei diesen Stoffen um relativ kleine Mengen aufzunehmender Verunreinigungen im Verhältnis zu der großen zu trocknenden bzw. zu kühlenden Adsorptionsmittelmengende handelt, erfolgt ihre Abscheidung auch bei der hohen Temperatur, wie sie üblicher-

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main-Eschersheim

weise beim Trocknen bzw. Kühlen herrscht, praktisch vollkommen. Auch ein Teil der im Syntheserohgas erhaltenen Kohlensäure wird entfernt, so daß ein Gas von vermindertem Gehalt an inerten Bestandteilen zur Synthese gelangt. Die Folge der neuen Arbeitsweise ist, daß der Syntheseprozess in günstigem Sinne beeinflusst wird. Die Lebensdauer der Kontakte wird ganz erheblich erhöht und ebenso die Ausbeute in der Syntheseanlage.

Das Verfahren der Erfindung wird nachfolgend an Hand einer Gegenüberstellung näher verdeutlicht:

1. 1000 Normalkubikmeter Syntheserohgas je Stunde, das noch 0,5 g Harzbildner bzw. Harzbildner enthaltende Kohlenwasserstoffe und 0,01 g organischen Schwefel je Normalkubikmeter enthält, wird nach bisheriger Arbeitsweise durch zwei hintereinandergeschaltete Kontaktöfen der Fischer-Tropsch-Synthese geleitet, wobei sich stündlich 110 kg Benzin, höher siedendes Öl und Paraffin bilden. Die Gaskonzentration in den Kontaktöfen beträgt 75%, d. h. es verbleiben nach Durchtritt durch die Kontaktöfen 250 Normalkubikmeter Restgas. Bei Abkühlung des Restgases scheiden sich neben Reaktionswasser 75 kg höher siedendes Öl und Paraffin je Stunde ab, während 35 kg Benzin und 15 kg gasförmige leicht verflüssigbare Kohlenwasserstoffe ($C_3 + C_4$ Kohlenwasserstoffe) im abgekühlten Restgas verbleiben, zu deren Rückgewinnung das Gas in einer Aktivkohleanlage behandelt wird.

Die Aktivkohleanlage besteht aus vier Adsorbern, die je 1 t Aktivkohle enthalten und hintereinandergeschaltet betrieben werden, d. h. das Austrittsgas des ersten in Beladung befindlichen Adsorbers tritt von diesem in den zweiten Adsorber nach Aufheizung zum Trocknen und wird von diesem nach Zwischenkühlung durch den dritten Adsorber zur Kühlung der Kohle geführt, während der vierte Adsorber sich in der Ausdampfung befindet. Da Wert auf die Mitgewinnung der gasförmigen, leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe gelegt wird, kann die Aktivkohle nur mit max. 5% ihres Gewichtes an Benzin und gasförmigen, leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen beladen werden. Die Umschaltung wird daher stündlich vorgenommen.

Nun sind zum Trocknen bzw. Kühlen einer Tonne Aktivkohle rund 1000 Normalkubikmeter Gas notwendig. Es stehen aber stündlich nur 250 Normalkubikmeter Syntheseendgas zur Verfügung, so daß man gezwungen ist, das Trocken- bzw. Kühlgas im Kreislauf durch die zu trocknenden und kühlenden Adsorber zu führen, was erhebliche Kosten verursacht.

Die Lebensdauer der Kontakte in der katalytischen Anlage beträgt bei dieser Arbeitsweise 2 Monate, die der Aktivkohle 4 Jahre.

2. Nach der Erfindung wird im Gegensatz zu der vorbeschriebenen Arbeitsweise das die genannten Verunreinigungen enthaltende Syntheserohgas zunächst als Trocken- bzw. Kühlgas für zu trocknende und zu kühlende Adsorber verwendet. Hierbei gibt es unter gleichzeitiger Trocknung bzw. Kühlung der Kohle seinen Gehalt an organischem Schwefel bis auf 0,002 g je Normalkubikmeter ab. Eine Umführung des Gases im Kreislauf ist nicht notwendig, da 1000 Normalkubikmeter Rohgas je Stunde — anstatt 250 cbm — zur Verfügung stehen, die genügen, die Aktivkohle bei einmaligem Durchgang zu trocknen bzw. zu kühlen.

Der Trocknung bzw. Kühlung mit Rohgas schließt sich sodann die Behandlung der 250 Normalkubikmeter Endgas je Stunde an, bei der die Kohle zusätzlich mit dem im Endgas enthaltenen harzbildnerfreien Benzin und den gasförmigen, leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen beladen wird. Nach beendeter Beladung werden sodann die in den beiden vorangegangenen Arbeitsstufen adsorbierten Stoffe gemeinsam durch Dampfbehandlung wieder von der Kohle abgetrieben und hierauf die ausgedämpfte Kohle wieder von neuem mit dem Syntheserohgas getrocknet und gekühlt usw.

Bei dieser Arbeitsweise werden kostspielige Kreislaufaggregate erspart. Die Lebensdauer der Aktivkohle ist wie bei der bisherigen Arbeitsweise 4 Jahre. Die Lebensdauer der Kontaktmasse erhöht sich jedoch von 2 auf 9 Monate. Gleichzeitig nimmt auch die Ausbeute in der Syntheseanlage um rund 10 kg je Stunde, also um nahezu 100% zu.

Die beim Verfahren der Erfindung in der Aktivkohleanlage zusätzlich aufgenommenen und beim Ausdampfen in das Austreibegemisch gelangten Gasverunreinigungen verteilen sich beim Verflüssigen auf die verschiedenen flüssigen und gasförmigen Produkte. Die Mengen, die infolgedessen in das anfallende Benzin und in die gasförmigen, leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe gelangen, sind jedoch so gering, daß sie bei Verwendung dieser Produkte als Treibstoffe nicht stören.

Die Vorreinigung des Syntheserohgases mit Hilfe von Adsorbentien ist an sich bekannt. Sie erfolgte jedoch bisher stets in einer besonderen Adsorptionsanlage. Die Erfindung macht diese besondere Adsorptionsanlage überflüssig, da erfindungsgemäß die Reinigung der Syntheserohgase in der Trocken- bzw. Kühlstufe des an sich für die Reinigung der Syntheseendgase notwendigen Adsorptionsverfahrens verlegt wird. Durch die Adsorp-

tion der verhältnismäßig geringen Mengen schädlicher Stoffe aus dem Syntheserohgas wird das Adsorptionsmittel nicht mehr merkbar geschädigt, weil anschließend an die Aufnahme der Gasverunreinigungen jeweils größere Mengen Benzin adsorbiert werden und bei der gemeinsamen Ausdampfung des Benzins und der schädlichen Stoffe diese wieder aus dem Adsorbens entfernt werden. Die Adsorbentien werden infolgedessen nicht, wie dies bei einer besonderen Vorreinigungsanlage der Fall ist, unbrauchbar. Die in das ausgedämpfte Benzin gelangenden Verunreinigungen ergeben keine besonderen Schwierigkeiten, da sie bei der üblichen Fraktionierung gegebenenfalls leicht entfernt werden. Auch

wirkt von der Trocknung der Adsorbentien in das Rohgas gelangender Wasserdampf nicht schädlich in der Syntheseanlage.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus den Endgasen der Kohlenwasserstoffsynthese durch Behandeln der Gase mit festen Adsorbentien, Ausdampfen der Adsorbentien mit Wasserdampf zwecks Gewinnung der Kohlenwasserstoffe und Trocknung und Kühlung der Adsorbentien vor abermaliger Beladung, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung und Kühlung der Adsorbentien mit Syntheserohgas durchgeführt wird.