


 Gesuch eingereicht: 27. Juni 1949, 18¹/₄ Uhr. — Patent eingetragen: 31. Mai 1952.

HAUPTPATENT
Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holteln (Deutschland).
Verfahren zur Herstellung von für Synthesezwecke bestimmten Gasmischen.

Bei der Verarbeitung von Erdölen entstehen als Abfallprodukt in großer Menge Kohlenwasserstofföle hoher Siedelage, Teere, Crackrückstände und sonstige Ölrückstände. Ähnliche Rückstände ergeben sich beispielsweise auch bei der Hydrierung von Brennstoffen, bei der Kohlenverschmelzung und sonstigen Brennstoff-Veredlungsverfahren. Für derartige Abfallprodukte ist bisher keine angemessene und lohnende Verwendung vorhanden, so daß sie meist nur als gewöhnliches Heizöl verbraucht werden können. Aber auch hier sind die vorhandenen Absatzmöglichkeiten oftmals sehr beschränkt. Eine rationale Vergasung dieser Rückstände ist bisher, vornehmlich ihrer physikalischen Beschaffenheit wegen, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von für Synthesezwecke, insbesondere zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung, bestimmten Gasmischen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß schwere Öle enthaltende Produkte mit Sauerstoff enthaltenden Gasen unvollständig zu Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasmischen verbrannt werden.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich in der angegebenen Art wertvolle industrielle Gase gewinnen lassen. Vorteilhaft kann die Verbrennung mit Luft oder andern sauerstoffhaltigen Gasen, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf, Kohlendioxyd und bzw.

oder Methan, vorzugsweise auch unter Druck erfolgen.

Das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis der entstehenden Gasmischungen kann durch Abänderung des Sauerstoff-, Wasserdampf-, Kohlendioxyd- und Methan-Zusatzes in weiten Grenzen geändert werden. Der Zusatz von Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd und Methan kann so bemessen werden, daß auf ein Raumteil Kohlenoxyd 0,6 bis 2,5 Raumteile Wasserstoff entfallen. Wird eine solche Mischung zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung verwendet, so kann man deren Zusammensetzung den Eigenschaften des jeweils verwendeten Kohlenoxyd-Hydrierungskontaktes anpassen. Bei Eisenkontakten ist es wichtig, daß die Gasbestandteile in einem derartigen Verhältnis angeboten werden, wie sie vom Katalysator aufgearbeitet werden. Zur Erreichung einer artgemäßen Gas-Aufarbeitung wird in diesem Falle bei der Verbrennung der genannten Rückstände der Zusatz von Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd und bzw. oder Methan so bemessen, daß Gasmischungen entstehen, die innerhalb der Grenzen von 0,6 bis 1,5 Raumteilen Wasserstoff auf ein Raumteil Kohlenoxyd so viel Wasserstoff enthalten, daß der Eisenkontakt beide Bestandteile vollständig aufarbeitet. Zur Gewinnung von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen wird man, vorzugsweise ebenfalls unter Benutzung von Eisenkatalysatoren, Gasmischungen verwenden, die auf ein Raumteil Kohlen-

oxyd 0,7 bis 0,9 Raumteile Wasserstoff enthalten.

Das erforderliche Kohlendioxyd kann aus den Restgasen der in Frage kommenden Synthese, vorzugsweise der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, in an sich bekannter Weise, z. B. durch eine Druckwasserwäsche oder eine Absorption mit Pottaschelösungen, isoliert werden. Bei einer Druckwasserwäsche wird die 10 Entspannung der Waschlösung zweckmäßig in mehreren Stufen vorgenommen, wobei man als Kohlendioxyd enthaltende Zumischungs-komponente vorzugsweise die in den ersten Stufen der fraktionierten Entspannung entweichenden Gase, die gegebenenfalls auch Methan enthalten, benutzt.

Wenn bei der unvollständigen Verbrennung der zu verarbeitenden Rückstände ein Zusatz von Methan erforderlich ist, kann man 20 die Restgase der Synthese, vornehmlich der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, auch ohne vorherige Auswaschung teilweise in die Verbrennungszone einleiten. Man kann diese Restgase im erforderlichen Umfang auch nach 25 der Verbrennung zumischen.

Die erfindungsgemäß durchzuführende unvollständige Verbrennung der in Frage kommenden Rückstände liefert Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasmischungen 30 von sehr hoher Temperatur. Ihren hohen äußern Wärmeinhalt kann man vor der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zur Kraft-erzeugung ausnutzen. Besonders zweckmäßig ist es, wenn die fühlbare Wärme dieser Gase 35 in einer Gasturbine ausgenutzt wird. Hierzu kann man Gasturbinen verwenden, die von den heißen Gasen unmittelbar durchlaufen werden oder aber Gasturbinen, die mit einem im geschlossenen Kreislauf zirkulierenden 40 Gasvolumen arbeiten, auf das durch indirekten Wärmeaustausch die fühlbare Wärme der heißen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische übertragen wird.

In den Zeichnungen sind verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens an Hand schematischer Darstellungen beispielsweise erläutert.

Der zu verarbeitende Rückstand, beispielsweise ein hochsiedendes Heizöl, befindet sich im Behälter 1 (Fig. 1) und wird von dort 50 durch eine Pumpe 2 der Brennkammer 3 zugeführt. Hier erfolgt unter Zusatz von sauerstoffhaltigen Gasen, die durch Leitung 4 über einen Wärmeaustauscher 5 zuströmen, die unvollständige Verbrennung. Innerhalb der an- 55 schließenden Kammer 6 ist eine Wärmeaustauschvorrichtung 7 angebracht, welche die Verbrennungswärme auf flüssige oder gasförmige Medien überträgt.

Darauf durchläuft das erzeugte Gasgemisch 60 einen Kühler 8 und gelangt dann in eine Entschwefelungsvorrichtung 9. Das hier ausreichend gereinigte Gasgemisch wird danach im Syntheseofen 10 zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung benutzt. Die entstandenen 65 Syntheseprodukte werden in einer nachgeschalteten Vorrichtung 11 abgeschieden, die beispielsweise aus einer Kondensationsanlage, einer Wascheinrichtung, einer Aktivkohleanlage oder einer zweckmäßigen Kombination 70 derartiger Einrichtungen bestehen kann.

Die von den Syntheseprodukten befreiten Restgase durchlaufen einen Waschturm 12, wo sie unter erhöhtem Druck mit Wasser oder andern geeigneten Lösungsmitteln von ihrem 75 Gehalt an Kohlendioxyd befreit werden. Zur Entspannung der CO₂haltigen Lösung dienen zwei hintereinandergeschaltete Entspannungsbehälter 13 und 14 und ein Entgasungsturm 15. Die im Behälter 13 und 14 entwei- 80 chenden Gase werden in die Verbrennungszone zurückgeleitet. Die zur Kohlensäureauswaschung benutzte Flüssigkeit kehrt durch Leitung 16 in den Waschturm 12 zurück.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 2 85 werden die im Waschturm 12 behandelten Restgase durch Leitung 17 teilweise zur Brennkammer 3 zurückgeführt, während der übrige Teil dieser Gase durch Leitung 18 andern Verwendungszwecken zugeleitet wer- 90 den kann. Auch die im Entspannungsgefäß 13 und in einem weiteren, dem Entspannungsgefäß 14 von Fig. 1 entsprechenden Gefäß entweichenden kohlenwasserstoffhaltigen Gase kehren bei dieser Ausführungsform nicht in 95

den Betriebskreislauf zurück. Alle übrigen, teilweise nicht gezeichneten Einrichtungen entsprechen der in Fig. 1 gezeigten Anlage.

Gemäß Fig. 3 kann auch eine Gasturbine benutzt werden, die mit einem geschlossen umlaufenden Gasvolumen arbeitet. Die aus Vorratsbehälter 1 entnommenen und in der Kammer 3 mit Sauerstoff unvollständig verbrannten Rückstände liefern heiße Gase, die ihre fühlbare Wärme in der Strahlungskammer 26 auf ein Rohrsystem 27 übertragen. Danach werden die Gase über den Wärmeaustauscher 5 durch eine Leitung 28 der beabsichtigten Synthese zugeführt.

Die im Rohrsystem 27 erhitzte Gasmenge gelangt zunächst in eine erste Verdichtungsstufe 29, dann in einen Wärmeaustauscher 30, anschließend in einen Kühler 31 und schließlich in eine zweite Verdichtungsstufe 32. Von hier aus strömen sie über einen Wärmeaustauscher 33 der Gasturbine 34 zu. Aus der Gasturbine gelangen die Umlaufgase über den Wärmeaustauscher 30 in das Rohrsystem 27 zurück, um ihren Kreislauf von neuem zu beginnen. Die Gasverdichter 29 und 32 können mit der Turbine 34 auf einer Welle sitzen und den Generator 35 antreiben.

Beispiel:

Es wurden 100 kg Heizöl mit 90 m³ Sauerstoff (95%ig) in der Brennkammer 3 verbrannt. Hierbei ergaben sich 300 Normal-m³ Synthesegas mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 Raumteil Kohlenoxyd zu 0,75 Raumteil Wasserstoff. Bei der Verbrennung entstanden 175 000 kcal. (annähernd). Die entstandenen Gase hatten eine Temperatur von 1600° C. Im Strahlungsraum 26 (Fig. 3) wurden sie bis auf etwa 600° C durch Wärmeaustausch mit dem Umlaufgas des Turbinenbetriebes abgekühlt. Ein nachgeschalteter Kühler 5 (Fig. 1) setzte ihre Temperatur auf annähernd 450° C herab, um hierbei das eintretende Sauerstoffgas entsprechend zu erwärmen. Durch den angeschlossenen Kühler 8 wurde die Gastemperatur auf annähernd 80 bis 100° C herabgesetzt. Mit dieser Temperatur traten die Gase in die

Schwefelreinigung ein, um dann zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung benutzt zu werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von für Synthesezwecke, insbesondere zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung bestimmten Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß schwere Öle enthaltende Produkte mit Sauerstoff enthaltenden Gasen unvollständig zu Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemischen verbrannt werden.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man von Heizölen ausgeht.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man von Erdölrückständen ausgeht.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man von Teeren ausgeht.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man von Crackrückständen ausgeht.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte mit Luft verbrannt werden.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte mit Sauerstoff und Wasserdampf enthaltenden Gasen verbrannt werden.

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte mit Sauerstoff und Methan enthaltenden Gasen verbrannt werden.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte mit Sauerstoff und Kohlendioxyd enthaltenden Gasen verbrannt werden.

9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte unter Druck verbrannt werden.

10. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Sauerstoff so bemessen wird, daß Gemische

entstehen, die auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 0,6 bis 2,5 Raumteile Wasserstoff enthalten.

11. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Sauerstoff und Wasserdampf so bemessen wird, daß Gemische entstehen, die auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 0,6 bis 2,5 Raumteile Wasserstoff enthalten.

12. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Sauerstoff und Methan so bemessen wird, daß Gemische entstehen, die auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 0,6 bis 2,5 Raumteile Wasserstoff enthalten.

13. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz von Sauerstoff und Kohlendioxyd so bemessen wird, daß Gasgemische entstehen, die auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 0,7 bis 0,9 Raumteile Wasserstoff enthalten.

14. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufarbeitung von Produkten der

katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnenes Kohlendioxyd bei der unvollständigen Verbrennung der ölhaltigen Produkte zugemischt wird.

15. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die ölhaltigen Produkte mit Sauerstoff und Wasserdampf enthaltenden Gasen unvollständig verbrannt werden und die bei der Aufarbeitung der Produkte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung in den ersten Stufen der fraktionierten Entspannung des zur Kohlendioxydabwaschung verwendeten Druckwassers gewonnenen, Kohlendioxyd und Methan enthaltenden Gase bei der unvollständigen Verbrennung der ölhaltigen Produkte zugemischt werden.

16. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Syntheserestgase der katalytischen Kohlenoxydhydrierung der unvollständigen Verbrennung der ölhaltigen Produkte zugeführt werden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Vertreter: Dr. Schoenberg, Basel.

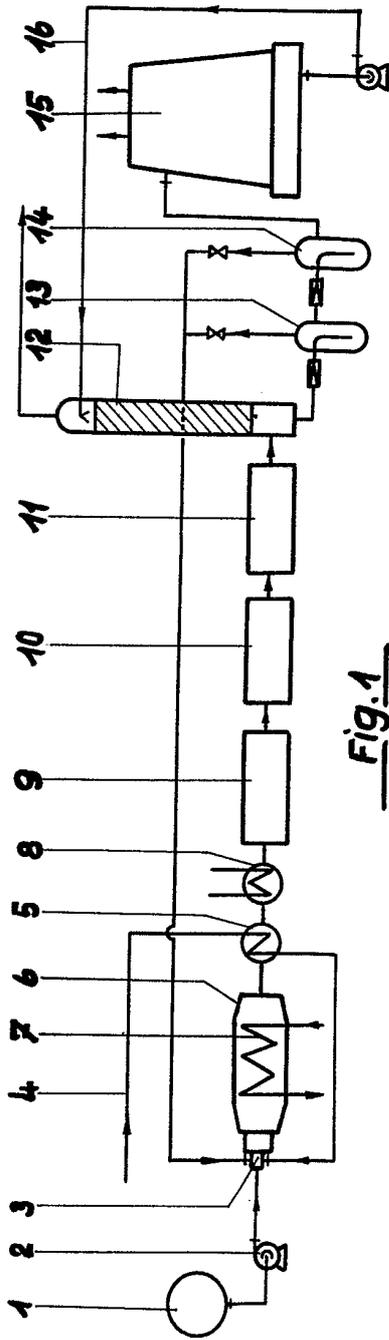


Fig. 1

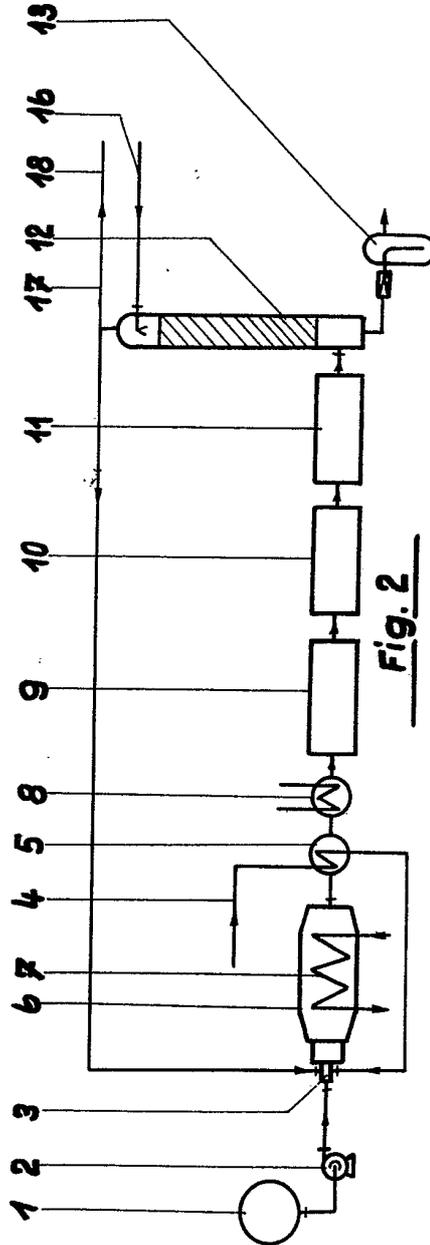


Fig. 2

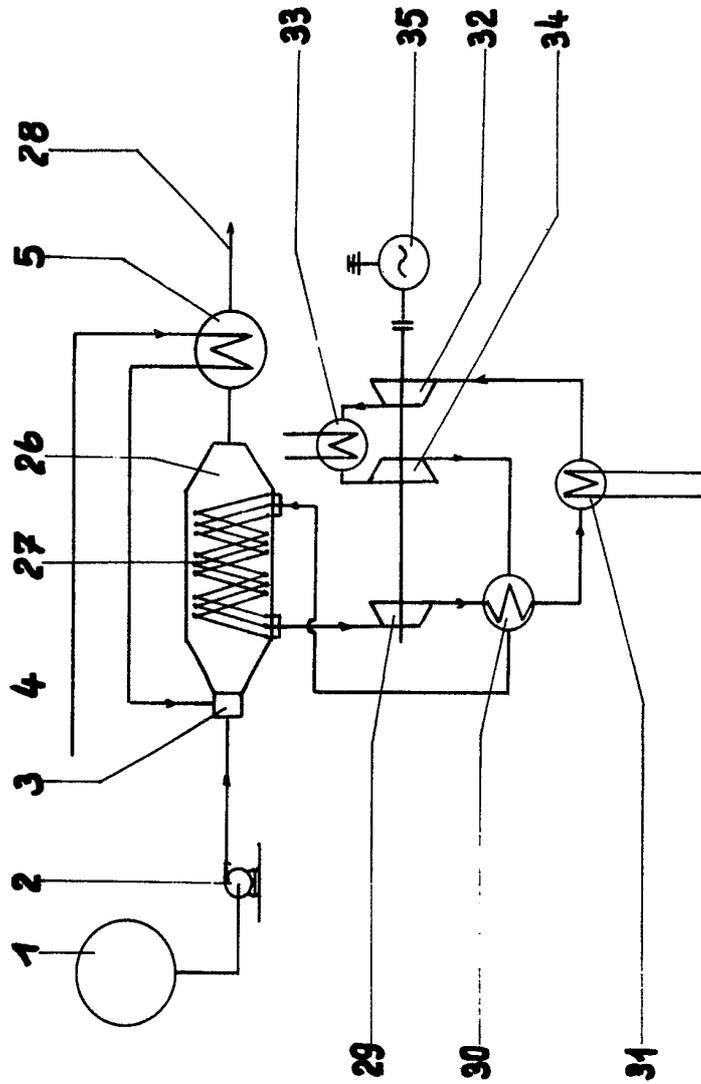


Fig. 3