



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 01 B

3/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) PATENTSCHRIFT A5

625 192

(21) Gesuchsnummer: 7813/76

(22) Anmeldungsdatum: 18.06.1976

(30) Priorität(en): 19.06.1975 US 588563

(24) Patent erteilt: 15.09.1981

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1981

(73) Inhaber:
Rockwell International Corporation, El Segundo/CA (US)

(72) Erfinder:
Kenneth M. Barclay, Woodland Hills/CA (US)
James R. Birk, San Jose/CA (US)
William E. Parkins, Woodland Hills/CA (US)

(74) Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von Synthesegas.

(57) Das neue Verfahren zur Herstellung eines Synthesegases läuft in einer Salzsammelze bei Temperaturen zwischen 760 und 1100°C ab. Die Schmelze besteht dabei aus einem Hauptteil von Natriumcarbonat und einem kleineren Anteil von mindestens 1 Gew.% Natriumsulfid. Der Schmelze wird Kohlenstoff in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% zugesetzt. Dieser Schmelze wird nun ein schwefelhaltiges Kohlenstoffmaterial sowie Sauerstoff und aus dem Verfahren zurückgeführtes Kohlendioxid zugeleitet. Das Molverhältnis von Kohlendioxid zu Sauerstoff liegt dabei zwischen 0,6:1 bis 1,2:1. Zur Begünstigung der CO-Bildung bei der Zersetzung des Kohlenstoffmaterials wird ohne Dampf gearbeitet, wobei die Schwefelkomponenten des Kohlenstoffmaterials in der Salzsammelze zurückgehalten werden.

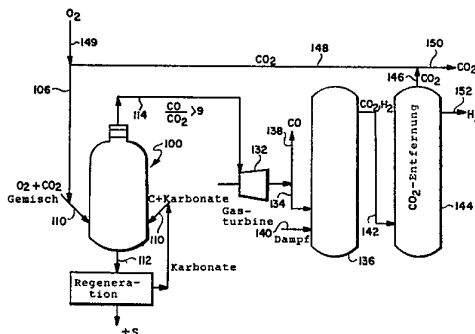
Die anfänglich anfallenden Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid sind im wesentlichen frei von schwefelhaltigen Verunreinigungen. Diese primären Gasprodukte werden nun einer Synthesegasreaktion unterworfen, wobei die Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf umgesetzt werden. Anschliessend wird aus dem Sekundärgas, das hauptsächlich Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, das Kohlendioxid abgetrennt.

Das Verfahren kann dabei so durchgeführt werden, dass ein Synthesegas mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von etwa 3:1 oder ein solches mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von etwa 2:1 erhalten wird.

Das Verfahren wird vorteilhafterweise in einer An-

lage durchgeführt, die einen Salzsammelreaktor 100 mit Regenerations- und Rückföhrleitung für Carbonate 112, 110 aufweist. In einer anderen Rückföhrleitung 148 wird CO₂ aus der letzten Verfahrensstufe in den Reaktor zurückgeföhrte. Vor dem Eintritt des CO₂ in den Reaktor wird der notwendige Sauerstoff durch die Leitung 149 zugeföhrte.

Das Primärgas tritt aus der Leitung 114 durch die Expansionsturbine 132 in den Synthesegasreaktor 136 ein. Durch die Leitung 140 tritt der benötigte Dampf in den gleichen Reaktor ein. Das sekundäre Gas wird der CO₂-Entfernungsanlage 144 zugeföhrte, woraus anschliessend das Synthesegas gewonnen wird und das CO₂ zum Teil in den Salzreaktor zurückgeföhrte wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Synthesegases, dadurch gekennzeichnet, dass man in eine Reaktionszone mit einer Salzschnmelze, die auf einer Temperatur von 760 bis 1100 °C gehalten wird und welche im wesentlichen aus einem Hauptanteil von Natriumcarbonat und einem kleineren Anteil von mindestens 1 Gew.-% Natriumsulfid besteht und Kohlenstoff in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Salzschnmelze, und eine Gesamtfeststoffkonzentration von weniger als 25 Gew.-% aufweist, ein schwefelhaltiges Kohlenstoffmaterial sowie Sauerstoff und aus dem Verfahren rückgeführtes Kohlendioxid einführt, wobei das Molverhältnis von Kohlendioxid zu Sauerstoff 0,6:1 bis 1,2:1 beträgt, dass man ohne Einleitung von Dampf die vorstehend genannten Bedingungen zur Begünstigung der CO-Bildung bei der Zersetzung des Kohlenstoffmaterials regelt, wobei die Schwefelkomponenten des Kohlenstoffmaterials in der Salzschnmelze zurückgehalten werden und wobei der Druck in dem Reaktionssystem zwischen 1 und 100 Atmosphären liegt, dass man aus der Reaktionszone ein Anfangsproduktgas aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid erhält, welches im wesentlichen frei von schwefelhaltigen Verunreinigungen ist, und dass man dieses Produkt-Gas einer Synthesegasreaktion unterwirft und aus dem dabei erhaltenen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch das Kohlendioxid abtrennt und einen Teil des abgetrennten Kohlendioxids für die Einführung in die Salzschnmelzen-Reaktionszone zurückführt, während man anderseits ein im wesentlichen von Kohlendioxid freies Synthesegas erhält.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Kohlendioxid zu Sauerstoff im Bereich von 0,8:1 bis 1,1:1 liegt.

3. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzschnmelze 3,5 bis 7,5 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf die Salzschnmelze, enthält.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid im Anfangsproduktgas mindestens 9:1 beträgt.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei 870 bis 980 °C liegt.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenstoffmaterial Kohle, Koks, Brennöl, Roherdöl, Erdölrückstände, Braunkohle oder Torf einsetzt.

7. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenstoffmaterial Kohle einsetzt, dass man das Verfahren bei einem Druck von 5 bis 30 Atmosphären durchführt und dass das Anfangsproduktgas neben Kohlendioxid als brennbare Hauptkomponenten Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 870 bis 1100 °C durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthesegasreaktion derart durchgeführt wird, dass das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Synthesegas etwa 3:1 beträgt.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Synthesegasreaktion derart durchführt, dass das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Synthesegas etwa 2:1 beträgt.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Salzschnmelze als zusätzlicher Katalysator Eisen oder Fe-Verbindungen zugesetzt werden.

12. Synthesegas, dadurch gekennzeichnet, dass es aus dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 erhalten wird.

13. Synthesegas gemäss Patentanspruch 12, erhalten nach dem Verfahren aus Patentanspruch 9.

14. Synthesegas gemäss Patentanspruch 12, erhalten nach dem Verfahren aus Patentanspruch 10.

Die vorliegend beschriebene Erfindung betrifft ein Verfahren zu Herstellung eines Synthesegases.

Die vorliegende Erfindung steht in Beziehung zu US-Patent Nr. 3 916 617 und zur DE-OS 2 514 122.4, welche auf ein Verfahren zur Herstellung von Gas mit einem niedrigen BTU-Wert gerichtet sind.

Die Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Material, z.B. von festen kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, durch Umsetzung mit einer Quelle für gasförmigen Sauerstoff ist altbekannt. Bei einer solchen Reaktion wird eine Menge Luft oder Sauerstoff, welche gleich der für eine vollständige Verbrennung erforderlichen Menge ist oder grösser, verbraucht. Das dabei erhaltene Abgas enthält Kohlendioxid und, wenn überhaupt, nur geringe Mengen Kohlenmonoxid. Es ist ferner bekannt, die Vergasung oder partielle Oxydation von festen kohlenstoffhaltigen Materialien oder Brennstoffen unter Anwendung einer begrenzten Menge Sauerstoff oder Luft durchzuführen, so dass zusammen mit dem Kohlendioxid eine gewisse Menge Kohlenmonoxid gebildet wird.

Derartige herkömmliche Verbrennungsreaktionen wurden im allgemeinen in einer einzigen Stufe durchgeführt, wobei das kohlenstoffhaltige Material oder der kohlenstoffhaltige Brennstoff im wesentlichen vollständig oxydiert wurden, so dass in dem erhaltenen Abgas nur geringe Mengen Kohlenmonoxid enthalten waren. In vielen Fällen enthalten jedoch kohlenstoffhaltige Materialien oder Brennstoffe Verunreinigungen wie Schwefel od. dgl., so dass es während der Vergasung und Verbrennung zu einer unerwünschten Bildung von die Umwelt belastenden sauren Schadstoffen, z.B. Schwefeloxiden, kommt.

Die Verwendung von Salzschnmelzen zur Verbrennung und Vergasung von kohlenstoffhaltigen Materialien ist bereits bekannt. Das US-Patent 3 710 737 beschreibt ein Verfahren zur Wärmeerzeugung, bei dem die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Materialien in einer Salzschnmelze durchgeführt wird, welche geschmolzenes Alkalimetallcarbonat und eine geringe Menge eines Alkalimetallsulfats oder eines Alkalimetallsulfids enthält. Bei einer solchen Verbrennungsreaktion findet die Vereinigung von Sauerstoff und Kohlenstoff indirekt statt und das Alkalimetallcarbonat, z.B. Natriumcarbonat, dient als ein bei den praktischen Betriebstemperaturen verträgliches Salzmedium, welches die für die Durchführung der Verbrennungsreaktion erforderliche Wärme zurückhält und ferner mit den sauren Schadstoffen oder anderen Schadstoffen, z.B. mit schwefelhaltigen Gasen, welche während der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Materialien, z.B. der Kohle, welche Verunreinigungen wie Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen enthält, gebildet werden, reagiert und diese neutralisiert, welche andernfalls eine Umweltverschmutzungsquelle darstellen würden. Eine ähnliche Reaktion in einer solchen Salzschnmelze ist in dem US-Patent 3 708 270 beschrieben, bei dem kohlenstoffhaltiges Material pyrolysiert wird. Eine Beschichtung mit kohlenstoffhaltigem Material wird thermisch in einer Pyrolysezone zersetzt. Dabei wird es in Abwesenheit von Sauerstoff erhitzt und es wird Kohle und ein gasförmiges Produkt gebildet. Gegebenenfalls kann man auch Dampf für die Vergasung des Verkohlungsmaterials einleiten. In einer Wärmeerzeugungszone werden Kohlenstoff und Sauerstoff unter Bildung von Kohlendioxid umgesetzt, wobei die Wärme für die pyrolytische Zersetzungsreaktion gewonnen wird.

In beiden oben beschriebenen Patenten wird die Reaktion in der Alkalischmelze derart durchgeführt, dass die Wärmeentwicklung maximiert wird. Dies gelingt durch eine im wesentlichen vollständige Verbrennung, so dass die Reaktionsprodukte in der Hauptsache CO_2 enthalten und ferner N_2 , falls Luft als Sauerstoffquelle dient. Es muss somit betont werden, dass bei den Verfahren gemäss diesen Patenten, insbesondere gemäss US-PS 3 710 737, eine Bildung von Kohlenmonoxid unerwünscht ist. Kohlenmonoxid ist bei diesen herkömmlichen Verfahren ein in geringer Menge anfallendes Nebenprodukt und wird in einem getrennten Verbrennungs- oder mit einem getrennten Brenner zusammen mit etwaigen anwesenden Kohlenwasserstoffen verbrannt.

In obigen Patenten ist ausgeführt, dass ein Überschuss an Kohlenstoff verwendet wird, d. h. eine Sauerstoffmenge, welche geringer ist als die für eine vollständige Oxydation des kohlenstoffhaltigen Materials in der Schmelze erforderliche stöchiometrische Menge Sauerstoff, so dass unter den Bedingungen des Fließgleichgewichts der in der Schmelze vorhandene Schwefel im wesentlichen vollständig in Sulfidform verbleibt. Diese Bedingungen werden bei den genannten Patenten jedoch nicht zum Zwecke der Erzielung einer unvollständigen Verbrennung und der Bildung von Kohlenmonoxid gewählt, sondern in der Weise, dass eine im wesentlichen vollständige Verbrennung des Verkohlungsmaterials oder der Kohle zu CO_2 erzielt wird unter einer geringstmöglichen Bildung von CO . Dabei wird eine maximale Wärmemenge aus dem Verkohlungsmaterial oder der Kohle erhalten und der grösste Teil dieser Wärme wird in der Salzschnmelze entwickelt. Die vorliegende Erfindung ist demgegenüber auf ein Verfahren zur Bildung von CO als Hauptprodukt durch teilweise Verbrennung und Vergasung in einer Salzschnmelze gerichtet.

Das US-Patent 3 567 412 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von an Wasserstoff reichen Gasen, bei dem ein Zweizonenofen für die Vergasung der kohlenstoffhaltigen Materialien verwendet wird. In einer Zone wird Dampf und kohlenstoffhaltiges Material einer Alkalimetallcarbonatschnmelze zugeführt. Die dabei erhaltenen Verkohlungsprodukte werden in eine zweite schnmelzenhaltige Zone überführt, wo sie katalytisch verbrannt werden und wo die Wärme für die Vergasungsreaktion gebildet wird. Zu diesem Zweck wird mindestens eine kritische minimale Konzentration von 0,4 Gew.-% Natriumsulfat aufrechterhalten.

Das US-Patent 3 567 377 ist auf ein Verfahren zur Absorption von Schwefel aus flüssigen und festen kohlenstoffhaltigen Materialien gerichtet, bei dem diese Materialien mit einer Salzschnmelze in Berührung gebracht werden. Hierbei ist entweder ein Zweistufenverfahren der Vergasung (Dampf + kohlenstoffhaltiges Material) und der Verbrennung ins Auge gefasst, oder ein zweistufiges Verfahren, bei dem einerseits Sulfatreduktion und Pyrolyse und andererseits eine Oxydationsstufe stattfinden, bei der durch eine exotherme Reaktion des kohlenstoffhaltigen Materials Wärme erzeugt wird.

Das US-Patent 3 252 773 beschreibt ein Verfahren, bei dem kohlenstoffhaltiges Feststoffmaterial und Dampf in Berührung mit einer Schnmelze gebracht werden, welche eine Alkalimetallverbindung enthält. Dabei werden die Bedingungen derart gewählt, dass ein an Wasserstoff reiches Gas sowie Verkohlungsprodukte gebildet werden. Zusätzlich kann die Wärme, welche für die Vergasungsreaktion erforderlich ist, durch Verbrennung des erhaltenen Verkohlungsmaterials mit Luft gewonnen werden. Bei diesem System besteht das Erfordernis, dass durch direkte Verbrennung von Kohlenstoff unter Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlendioxid Wärme entwickelt wird.

Die drei oben genannten Patente beschreiben Verfahren auf der Basis von Salzschnmelzen, bei denen Dampf eingesetzt wird. Diese Patente bilden die Grundlage des Kellogg-Verfahrens zur Kohlevergasung in einer Salzschnmelze. Dabei reagiert der Dampf mit den in der Salzschnmelze enthaltenen Sulfiden (welche im allgemeinen den festen oder flüssigen schwefelhaltigen Brennstoffen entstammen) unter Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, welcher umweltverschmutzend wirkt. Dies ist naturgemäss unerwünscht und erfordert eine nachträgliche Entfernung. Das erfindungsgemässe Verfahren vermeidet die Verwendung von Dampf und im wesentlichen die Gesamtmenge der Sulfidverschmutzungsstoffe wird in der Salzschnmelze zurückgehalten.

Die US-Patente 3 533 739 und 3 526 478 beschreiben die Vergasung von festen schwefelhaltigen Brennstoffen, bei denen der Brennstoff in ein geschmolzenes Eisenbad eingeführt wird, welches auf einer Temperatur oberhalb etwa 1400°C gehalten wird. Ferner wird eine begrenzte Menge Sauerstoff oder Luft in das Bad eingeführt. Der in dem Brennstoff enthaltene Kohlenstoff wird von dem Eisen absorbiert und reagiert vorzugsweise mit der Luft oder dem Sauerstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid, welches sodann in dem Eisenbad aufwärts steigt. Auf der Oberfläche des geschmolzenen Eisensbades wird eine geschmolzene Schicht von kalkhaltiger Schlacke aufrechterhalten.

Das US-Patent 2 737 448 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von hochreinem Kohlenmonoxid durch Umsetzung von reinem Sauerstoff mit einem Fliessbett von brennendem Koks, wobei gleichzeitig die Entwicklung von Reaktionswärme durch Zusatz begrenzter Mengen Kohlendioxid unterdrückt wird. Das Kohlendioxid wird durch nachfolgende partielle Verbrennung des gebildeten Kohlenmonoxids mit begrenzten Mengen Sauerstoff unter Bildung eines Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Gasgemisches verbrannt, aus dem sodann das Kohlendioxid entfernt wird und in die anfängliche Reaktion zurückgeführt wird.

Demgegenüber macht das erfindungsgemässe Verfahren von einer Salzschnmelze Gebrauch, in der die partielle Verbrennung und die im wesentlichen vollständige Vergasungsreaktion des kohlenstoffhaltigen Materials stattfindet. Dabei wird eine Mischung von Sauerstoffgas und rückgeführtem Kohlendioxid verwendet. Die Rückführung des Kohlendioxids hat bei diesem Verfahren in Kombination mit der Salzschnmelze spezielle wesentliche Vorteile gegenüber dem Verfahren des US-Patents 2 737 448. Es muss ferner bemerkt werden, dass bei dem erfindungsgemässen Verfahren das verwendete Kohlendioxid nicht durch eine partielle Verbrennung eines Teils des in der ersten Stufe gebildeten Kohlenmonoxids erhalten wird. Es fällt vielmehr als integraler Bestandteil des Verfahrens im Verlauf der Wassergasverschiebereaktion an, welche in einer nachfolgenden Stufe durchgeführt wird.

Das US-Patent 3 385 668 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid durch Umsetzung von Kohlendioxid mit fein verteiltem Kohlenstoff in einem geschmolzenen Natriumchloridbad, welches geringe Mengen von Natriumcarbonat als Katalysator enthält. In diesem Patent findet sich kein Hinweis auf die Verwendung von Sauerstoff zur Verbrennung von Kohlenstoff gleichzeitig mit der Reaktion zwischen Kohlendioxid und Kohlenstoff in der Schnmelze. Ferner schweigt sich dieses Patent in bezug auf die Gewinnung der für die Reaktion erforderlichen Wärme aus. Es wird lediglich ausgeführt, dass das geschmolzene Natriumchloridbad auf einer Temperatur von etwa 1000°C gehalten wird.

Das US-Patent 3 692 506 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung eines Gases mit einem hohen BTU-Wert durch Vergasung von Kohle in Gegenwart von Kohlendioxid, zurückgeführtem Kohlenmonoxid und zugesetztem Sauerstoff in einem ersten Vergaser. Das in dem ersten Vergaser gebildete Kohlenmonoxid wird mit Dampf in einem Wasserstoffgenerator umgesetzt, wobei Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet werden, die sodann getrennt werden. Das Kohlendioxid wird in

den ersten Vergaser zurückgeführt und der Wasserstoff wird mit Kohle in einem zweiten Vergaser umgesetzt, wobei Methan erhalten wird. Auch hier findet wie bei dem US-Patent 2 737 448 die Primärreaktion zwischen Kohlenstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff in dem ersten Vergaser nicht in einer Salzschnmelze statt, wie dies erfindungsgemäss der Fall ist. Ferner sind zwei Vergaser erforderlich, und ebenso wie bei dem US-Patent 2 737 448 wird ein Teil des gebildeten CO mit Sauerstoff verbrannt, um die erforderliche Wärme für den ersten Vergaser zu erhalten.

Die folgenden Verfahren seien nur kurz als Beispiele für die Entwicklung der Kohlenvergasung unter Gewinnung von Pipelinegas erwähnt. Die meisten dieser Verfahren sind allgemein in «Hydrocarbon Processing», Seiten 118–125 (April 1975) beschrieben.

Das Lurgi-Verfahren ist ein Festbettverfahren, bei dem Kohle bei einem Druck von etwa 28 Atü mit einer Sauerstoff-Dampf-Mischung vergast wird und wobei CO und H₂ erhalten wird. Das Verhältnis von H₂ und CO in dem Gas wird sodann durch Gleichgewichtsverschiebung eingestellt.

Das Hygas-Verfahren umfasst als Primärreaktion die direkte Reaktion von Wasserstoff mit Kohle unter Bildung eines Brennstoffgases mit einem hohen BTU-Wert (im wesentlichen Methan). Dieses Verfahren erfordert eine Quelle von billigem Wasserstoff, welche jedoch zurzeit nicht zur Verfügung steht.

Das Bi-Gas-Verfahren erfordert einen kurzzeitigen Kontakt zwischen Dampf und Kohlenstoff bei erhöhten Temperaturen und eine nachfolgende Fließbettvergasung des erhaltenen Kohlenstoffs mit einer Dampf-Sauerstoffgas-Mischung unter Anwendung von Drücken im Bereich von etwa 70 bis 105 Ata.

Das Synthan-Verfahren des U.S. Bureau of Mines umfasst eine primäre Befreiung der Kohle von verflüchtigbaren Bestandteilen in einer freien Fallstrecke, gefolgt von einer Vergasung der gebildeten Kohle in einem Fließbett mit einem Sauerstoff-Dampf-Gemisch, wobei Drücke in einem Bereich ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Bi-Gas-Verfahren angewandt werden.

Das CO₂-Akzeptor-Verfahren umfasst die Vergasung von Kohle, z. B. von Lignit oder von subbituminöser Kohle, durch Dampf.

Die für die Vergasung erforderliche Wärme entstammt zwei Quellen. Eine Wärmequelle ist der sogenannte CO₂-Akzeptor, ein dolomitischer Kalkstein, welcher im Fließzustand durch das System transportiert wird. In dem Vergaser absorbiert dieser Akzeptor Kohlendioxid und setzt Wärme frei, wodurch der endothermen Reaktion $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ entgegengewirkt wird. Die erforderliche zusätzliche Wärme wird durch Kalzinierung des Akzeptors in einem zweiten Gefäss (Regenerator) erhalten, in dem CO₂ entwickelt wird. Die Kalzinierung erfolgt bei einer Temperatur oberhalb der Vergasertemperatur (die Vergasertemperatur liegt bei etwa 870 °C), so dass zusammen mit dem Akzeptor eine beträchtliche Wärmemenge in den Vergaser eingeführt wird, welche die zusätzliche erforderliche Wärmemenge darstellt. Die Wärme für die Regenerierung wird durch Verbrennung von der im Vergaser erhaltenen Kohle mit Luft erhalten. Der Druck, bei dem dieses Verfahren durchgeführt wird, ist nicht bekannt. Es wird jedoch angenommen, dass dieses Verfahren oberhalb 400 psi durchgeführt wird.

Trotz erheblicher Anstrengungen und Entwicklungen auf diesem Gebiet sind alle die beschriebenen Verfahren in verschiedener Hinsicht nicht voll befriedigend und bedürfen verschiedener Verbesserungen hinsichtlich der technischen Durchführung, der Wirtschaftlichkeit und der Umweltbelastung, welche bisher ihre breitere Anwendung verhindern.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Synthesegas aus koh-

lenstoffhaltigem Material zu schaffen, wobei das Verfahren die oben genannten Nachteile nicht aufweisen soll. Ferner soll ein mit einer Salzschnmelze arbeitendes Vergasungsverfahren geschaffen werden, bei dem die Entfernung von Verschmutzungsstoffen, welche in der Vergasungsstufe gebildet werden, unnötig ist. Darüber hinaus soll ein Vergasungsverfahren geschaffen werden, welches für eine grosse Vielfalt verschiedenster kohlenstoffhaltiger Materialien und verschiedenster Kohlen verwendbar ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Synthesegases ist im Patentanspruch 1 charakterisiert.

Es wird als wesentlich angesehen, dass verschiedene Reaktionsschlüsselparmeter geregelt werden und miteinander in Beziehung gebracht werden, so dass eine vollständige Verbrennung des kohlenstoffhaltigen Materials begünstigt wird und so dass eine im wesentlichen vollständige Vergasung erzielt wird, so dass es zu einer maximalen CO-Bildung kommt. Ferner werden die Bedingungen derart gewählt, dass die Temperatur der Salzschnmelze auf einem gewünschten Wert gehalten wird. Darüber hinaus werden die Bedingungen derart gewählt, dass ein adäquater Durchsatz von Kohle oder kohlenstoffhaltigem Material in wirtschaftlichster Weise erzielbar ist.

Die Reaktionszone enthält als geschmolzene Salzmischung einen Hauptanteil von Natriumcarbonat und eine geringere Menge von mindestens 1 Gew.-% Natriumsulfid. Während der Reaktion muss die Salzschnmelze Kohlenstoff in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Salz, und vorzugsweise in einer Menge von 3,5 bis 7,5 Gew.-% enthalten. Ein solcher Gehalt an Kohlenstoff begünstigt die Bildung eines hohen Verhältnisses von CO zu CO₂ in dem anfänglichen Abgas, da nämlich hierdurch die Reaktion zwischen Kohlenstoff und CO₂ unter Bildung von CO gefördert wird.

Das Verhältnis von Kohlendioxid zu Sauerstoff in dem eingesetzten Speisegasgemisch wird derart gewählt, dass eine gewünschte Temperatur in der Salzschnmelze aufrechterhalten wird. Die Reaktion in der Salzschnmelze zwischen Kohlendioxid und Kohlenstoff wird durch die in der Salzschnmelze vorhandenen Komponenten katalysiert. Dabei handelt es sich um eine endotherme Reaktion, welche somit einen Teil der durch die exotherme Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gebildeten Wärme absorbiert. Es ist wesentlich, dass das bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte CO₂ als integraler Bestandteil des Gesamtverfahrens erhalten wird. Das CO₂ wird von den Gasen der Anfangsstufe, welche einer Wassergasverschiebereaktion unterworfen werden, erhalten. Somit ist keine gesonderte Quelle für CO₂ erforderlich. Ein weiterer wesentlicher wirtschaftlicher Vorteil der Verwendung von CO₂ in der Reaktion besteht darin, dass der Bedarf an Sauerstoff und Kohlenstoff um etwa 50 bzw. 25 % zur Erzielung einer gegebenen Menge eines Anfangsproduktgases verringert wird. Das Verhältnis von Kohlendioxid zu Sauerstoff in der Speisegasmischung liegt zu diesem Zweck im Bereich von 0,6 bis 1,2 Molen Kohlendioxid pro Mol Sauerstoff.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Fließdiagramms zur Veranschaulichung des erfindungsgemässen Verfahrens,

Fig. 2 einen Schnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens mit einer Salzschnmelze;

Die Fig. 3, 4 und 5 zeigen Anschlussanlagen an die Anlage zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Fig. 3 ein schematisches Fließdiagramm einer Anlage zur Bildung von CO und/oder H₂;

Fig. 4 ein schematisches Fließdiagramm einer weiteren Anlage zur Erzeugung eines Pipelinegases mit einem hohen Heiz-Wert und

Fig. 5 ein schematisches Fließdiagramm einer letzten Anlage.

Das Kohlendioxid reagiert endotherm mit dem Kohlenstoff, während der Sauerstoff exotherm reagiert. Somit ist eine komplizierte Kühleinrichtung für die Abführung der Wärme aus der Salzschnmelze nicht erforderlich, da das Kohlendioxid die Wärmeentwicklung der Hauptreaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff oder Kohle unterdrückt. Die Verwendung einer zu grossen Menge Kohlendioxid zusammen mit dem Sauerstoff in dem Salzschnmelzenofen sollte jedoch vermieden werden, damit ein zu grosser Wärmeverlust vermieden wird.

Ein zusätzlicher wesentlicher Vorteil der Einführung von zurückgeführtem Kohlendioxid in den Salzschnmelzenofen besteht darin, dass hierdurch die Menge an Sauerstoff und Kohlenstoff herabgesetzt wird, welche für die Gewinnung eines kg des Produkts erforderlich ist. Dies wurde bereits oben erwähnt. Kohlendioxid reagiert mit Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid. Tests haben gezeigt, dass eine einfache Steuerung der Temperatur der Salzschnmelze möglich ist, wenn man ein Moverhältnis von Sauerstoff zu Kohlendioxid von etwa 1 : 1 wählt. Normalerweise würde in Abwesenheit von Sauerstoff der Kohlenstoff mit geschmolzenem Natriumcarbonat bei den angewandten erhöhten Temperaturen reagieren. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlendioxid in der Schmelze wird jedoch diese unerwünschte Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem geschmolzenen Carbonat unterdrückt.

Ferner ist die Oxydation von Kohlenstoff durch das Kohlendioxid unter Bildung von Kohlenmonoxid, welche im allgemeinen eine relativ langsame Reaktion ist, in der Salzschnmelzenreaktion beschleunigt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird auf eine katalytische Wirkung des Sulfat und Sulfid enthaltenden geschmolzenen Salzsystems zurückgeführt, welches während der Verbrennung des kohlenstoffhaltigen Materials in dem Salzschnmelzenofen vorliegt. Dies wird weiter unten näher erläutert.

Da ferner Kohlendioxid bei der nachfolgenden Verschiebungsreaktion gebildet wird, welche mit dem kohlenmonoxidhaltigen Gas des Salzschnmelzenofens durchgeführt wird, führt eine Rückführung eines erheblichen Teils dieses dabei gebildeten Kohlendioxids in dem Salzschnmelzenofen zu einer erheblichen Steigerung der Effizienz des Gesamtsystems.

Man muss offensichtlich eine ausreichende Sauerstoffmenge vorsehen, damit das kohlenstoffhaltige Material zu Kohlenmonoxid umgesetzt werden kann. Hierbei sollte beachtet werden, dass zusätzlich zu dem als O_2 eingeführten Sauerstoff auch jedes Mol CO_2 , welches in das Reaktionssystem eingeführt wird, ein halbes Mol Sauerstoff beiträgt. Die genaue Menge an Sauerstoff und Kohlendioxid für eine optimale Bildung von Kohlenmonoxid variiert je nach der Menge des Wasserstoffs oder anderer oxydierbarer Materialien, welche in dem kohlenstoffhaltigen Material vorhanden sind. Im allgemeinen wird die kombinierte Menge an Sauerstoff und Kohlendioxid derart gewählt, dass etwa 60 bis etwa 100 % und vorzugsweise etwa 66 bis etwa 90 % der Sauerstoffmenge für die nachfolgende allgemeine Reaktion vorliegt



wobei C die Menge des Kohlenstoffs in dem zugeführten kohlenstoffhaltigen Material bedeutet.

Es kann ferner häufig erforderlich sein, eine geringe überschüssige Menge von Sauerstoff oder Kohlendioxid oder beiden einzusetzen, damit diese mit anderen oxydierbaren Materialien der zugeführten kohlenstoffhaltigen Materialien reagieren können. Die optimale Menge an O_2 und CO_2 zur Erzielung einer maximalen CO-Bildung aus einer gegebenen

Menge kohlenstoffhaltigen Materials kann durch Routine-Tests ermittelt werden.

Es kann darüber hinaus in einigen Fällen erwünscht sein oder vorteilhaft sein, bei Bedingungen zu arbeiten, welche von den optimalen Bedingungen für eine maximale CO-Bildung abweichen. Zum Beispiel kann es je nach der Ofenkonstruktion erforderlich sein, eine vollständige Verbrennung eines wesentlichen Anteils des Kohlenstoffs in dem kohlenstoffhaltigen Material zu erzielen, um die gewünschte Betriebstemperatur des Reaktors aufrechtzuerhalten.

Man kann den Sauerstoff und das Kohlendioxid getrennt einleiten oder man kann ein Gemisch derselben einleiten. Als kohlenstoffhaltiges Material wird vorzugsweise Kohle eingesetzt. Diese Ausgangsstoffe werden in eine Salzschnmelze eingeführt, welche bei einer Temperatur gehalten wird, welche im allgemeinen im Bereich von 760 bis 1100 °C gehalten wird. Vorzugsweise liegt die Temperatur der Salzschnmelze im Bereich von etwa 870 bis etwa 980 °C. Wenn die Salzschnmelze im wesentlichen aus Natriumcarbonat besteht, welches 1 bis etwa 25 Gew.-% Natriumsulfid enthält, so ist eine Temperatur im Bereich von etwa 870 bis etwa 1100 °C bevorzugt.

Es wird angenommen, dass unter den Verfahrensbedingungen das Natriumsulfid die Verbrennungsreaktion nach einem komplexen Reaktionsmechanismus katalysiert. Man kann dabei verschiedene intermediäre Reaktionen postulieren. Eine genaue Kenntnis von Details des Reaktionsmechanismus liegt jedoch nicht vor. Zwischen der Kohle und dem Sauerstoff findet eine Vielzahl verschiedener Reaktionen statt. Mindestens sechs solcher Reaktionen sind bekannt, obgleich deren genauer Mechanismus unbestimmt ist. Die zusätzliche Anwesenheit der Salzschnmelze und ihrer Komponenten bietet in dieser Hinsicht weitere Komplikationen. Es ist daher nicht beabsichtigt, durch die nachfolgenden Erläuterungen zum Reaktionsmechanismus die Erfindung einzuschränken.

Die Gesamtreaktion, welche stattfindet, ist eine partielle Oxydation des kohlenstoffhaltigen Materials oder der Kohle durch Sauerstoff und Kohlendioxid. Es wird jedoch angenommen, dass die Vereinigung von Sauerstoff und Kohlenstoff indirekt stattfindet. Es wird angenommen, dass jede dieser Komponenten getrennt mit einer in der Salzschnmelze vorliegenden Komponente reagiert. Es wird angenommen, dass der Sauerstoff mit dem vorliegenden Sulfid reagiert und dieses in Sulfat umwandelt.

Ferner wird angenommen, dass der Kohlenstoff mit dem gebildeten Sulfat reagiert und dieses zu Sulfid reduziert, wobei Kohlendioxid gebildet wird. Ferner wird angenommen, dass die Vereinigung von Kohlendioxid mit Kohlenstoff durch eine oder mehrere Komponenten in der Salzschnmelze katalysiert wird. Auf diese Weise wird durch die Anwesenheit von Natriumsulfid die Verbrennungsgeschwindigkeit erhöht.

Das Natriumcarbonat ist ein verträgliches Medium bei praktisch allen in Frage kommenden Betriebstemperaturen und es wirkt als Dispersionsmedium sowohl für den zu verbrennenden Brennstoff und für den Sauerstoff und das Kohlendioxid, welche für die Verbrennung erforderlich sind. Ferner hat die Schmelze die Funktion, die sauren verunreinigenden Stoffe zu neutralisieren, z.B. die Schwefeloxide und die chlorhaltigen Gase, welche bei der partiellen Oxydationsreaktion gebildet werden. Die dabei gebildeten Produkte werden zurückgehalten. Ferner wirkt die Schmelze als Medium zur Aufnahme der Wärme mit einem hohen Wärmeübergang, so dass die Verbrennungswärme in der Salzschnmelze absorbiert und verteilt wird, wobei die Salzschnmelze als Wärmequelle für das Herausdestillieren der flüchtigen Bestandteile aus dem Brennstoff dient sowie als Absorptionsmittel für die aus dem Brennstoff gebildete Asche.

Verschiedenste Arten von kohlenstoffhaltigen Materialien können als Brennstoff oder als Reduktionsmittel für das erfin-

dungsgemässe Verfahren eingesetzt werden, solange sie eine wirksame Quelle für reaktiven Kohlenstoff sind. So kann man z. B. alle herkömmlichen kohlenstoffhaltigen Materialien einschliesslich Kohle, Koks, Brennöl, Roherdöl, Erdölrückstände, Braunkohle oder Torf einsetzen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist im allgemeinen Kohle ein bevorzugtes kohlenhaltiges Material, und man kann insbesondere auch Kohle mit einem hohen Aschegehalt und einem hohen Schwefelgehalt einsetzen. Ferner ist das erfindungsgemässe Verfahren vorteilhaft im Hinblick auf die Einsatzbarkeit verschiedener Kohlearten einschliesslich Lignit, subbituminöser Kohle, bituminöser Kohle und Anthrazitkohle, ohne dass eine Vorbehandlung zur Verkokung der Kohlen erforderlich ist.

Zusätzlich zu der Einführung des kohlenstoffhaltigen Materials, des Sauerstoffs und des zurückgeführten Kohlendioxids kann es in einigen Fällen erwünscht sein, einen zusätzlichen Katalysator für die obige Reduktionsreaktion einzuführen, welcher vom Natriumsulfid verschieden ist. Eine Eisenmenge im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Schmelze, ist bevorzugt. Das Eisen kann in elementarer Form zugesetzt werden oder vorzugsweise in Form von Verbindungen des Eisens, z. B. in Form von Eisensulfid oder Eisensulfat.

Während der Durchführung der partiellen Verbrennungsreaktion in der Salzschnmelze werden die Verunreinigungen, welche in dem kohlenstoffhaltigen Material enthalten sind, in der Salzschnmelze zurückgehalten. Die Menge und die Art der Verunreinigungen, welche in der Schmelze vorliegen, hängt ab von der Art der eingesetzten kohlenstoffhaltigen Materialien. Die häufigsten Verunreinigungen sind Asche und Schwefel. Schwefel liegt im allgemeinen in der Schmelze in Form von Schwefelverbindungen vor, z. B. in Form von Natriumsulfid. Zur Beseitigung dieser Verunreinigungen wird ein Teil der Natriumcarbonatschnmelze abgezogen, und zwar entweder intermittierend oder kontinuierlich und in einem Regeneriersystem aufgearbeitet, in dem die Asche und die Schwefelverbindungen aus der Schmelze entfernt werden, worauf das regenerierte Natriumcarbonat in den Salzschnmelzenofen zurückgeführt wird. Ein typisches Verfahren zur Beseitigung von Verunreinigungen ist z. B. in den US-Patenten 3 710 737 und 3 708 270 beschrieben.

Das bei der partiellen Verbrennungsreaktion in der Salzschnmelze gebildete entweichende Gasgemisch enthält Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von CO zu CO₂, welches wesentlich grösser als 1 ist und mindestens 2:1 beträgt und im allgemeinen im Bereich von etwa 4:1 bis hinaus zu etwa 200:1 liegt. Es ist natürlich erwünscht, ein möglichst hohes Verhältnis von CO:CO₂ zu erzielen. Dieses Verhältnis liegt im praktischen Betrieb gewöhnlich im Bereich von etwa 4:1 bis etwa 20:1. Das verbrennbare Abgas kann erfindungsgemäss z. B. etwa 90 bis 95% CO und etwa 5 bis etwa 10% CO₂ enthalten (Volumenprozent), bezogen auf diese beiden Komponenten. Wenn Kohle eingesetzt wird, so enthält das Abgas auch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe einschliesslich Methan und Äthan. Es wurde festgestellt, dass die CO-Konzentrationen in dem Abgas steigen, wenn man

- (1) die bevorzugten oder optimalen Verhältnisse von CO₂:O₂ wie oben beschrieben wählt oder
- (2) den Kohlenstoffgehalt in der Schmelze erhöht oder
- (3) die optimalen Reaktionstemperaturen einhält oder
- (4) den Sulfidgehalt der Schmelze erhöht.

Der Kohlenstoffgehalt der Schmelze kann z. B. im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 3,5 bis etwa 7,5 Gew.-% liegen.

Wenn Kohle als kohlenstoffhaltiges Material zusammen mit einer Mischung von Sauerstoff und Kohlendioxid eingesetzt wird, so kann man ein Gas mit dem oben erwähnten hohen Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid erhalten, welches einen hohen BTU-Wert aufweist.

Das Salzschnmelzen-Verbrennungssystem kann bei einem Druck von 1 bis etwa 100 Atmosphären betrieben werden. Ein bevorzugter Druck liegt z. B. im Bereich von 5 bis 30 Atmosphären. Für eine effizientere Durchführung werden jedoch die Drücke bevorzugt im oberen Bereich des genannten Druckbereichs gehalten, d. h. zwischen etwa 10 und etwa 30 Atmosphären.

Bei Betrieb unter Drucken oberhalb Atmosphärendruck erreicht man einen höheren Durchsatz an Kohle, Sauerstoff und Kohlendioxid als bei Atmosphärendruck. Dies ermöglicht die Durchführung der Verbrennungsreaktion in einem kleineren Gefäss bei einem vorgegebenen Durchsatz von Kohle durch das Gefäss. Der Salzschnmelzenofen kann bei Drücken von bis zu 100 Atmosphären betrieben werden. Bei solch hohen Drücken ist jedoch das Gleichgewicht zwischen CO und CO₂ zugunsten von CO₂ verschoben. Bevorzugte Drücke liegen daher im Bereich von etwa 5 bis 30 Atmosphären.

Im folgenden wird auf Fig. 1 Bezug genommen. Sauerstoff wird bei 10 und CO₂ wird bei 12 (z. B. in Form eines Gasgemisches) eingeführt und das kohlenstoffhaltige Material wird bei 14 eingeführt, z. B. als Kohle. Diese Ausgangsstoffe werden in einen Ofen oder einen Reaktor 16, welcher eine Salzschnmelze enthält, eingeführt. Die Salzschnmelze enthält Na₂CO₃ und Na₂S. Die Mischung aus Sauerstoff und Kohlendioxid kann im Bodenbereich der Reaktionszone eingeführt werden und steigt durch die Schmelze aufwärts, wobei es zu einer innigen Durchmischung von Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohle und Salzschnmelze kommt. Die durch die Oxydationsreaktion zwischen dem Sauerstoff und der Kohle entwickelte Wärme reicht aus, um die Salzschnmelze im geschmolzenen Zustand zu halten und um die Temperatur in dem gewünschten Temperaturbereich zu halten, welcher für eine wirksame partielle Oxydation und für eine im wesentlichen vollständige Vergasung des kohlenstoffhaltigen Brennstoffs erforderlich ist. Wie bereits bemerkt, trägt das CO₂ zur Steuerung der Ofentemperatur bei, und zwar durch Absorption der Wärme im Wege der endothermen Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem CO₂.

Ein verbrennbares gasförmiges Abgas verlässt den Salzschnmelzenofen 16 über einen Auslass 20. Dieses Abgas enthält CO und CO₂ in einem gewünschten Volumenverhältnis von CO zu CO₂, z. B. im Verhältnis > 9:1. Dieses entweichende Abgas kann sodann zur Gewinnung von Arbeit einer Expansionseinrichtung oder einer Turbine unter Verminderung des Drucks zugeführt werden, worauf das gekühlte und expandierte Gas einer Wassergasverschiebereaktion unter Bildung eines CO₂-haltigen Gases unterworfen wird. Erfindungsgemäss wird das gasförmige Produkt der Verschiebereaktion einem Trennprozess unterworfen, bei dem CO₂ abgetrennt wird, welches sodann in den Vergaser zurückgeführt wird. Andererseits wird dabei Synthesegas gewonnen, welches zu einem Pipelinegas mit einem hohen Heizwert methanisiert werden kann oder welches einem Methanol-Syntheseprozess zur Gewinnung von Methanol unterworfen werden kann.

Im folgenden wird auf Fig. 2 Bezug genommen. Diese zeigt eine Ausführungsform eines Vergasungsofens mit einer Salzschnmelze, welcher zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet werden kann. Ein Ofen oder ein Reaktionsgefäss 100 enthält einen Körper aus geschmolzenem Salz 102, z. B. aus Natriumcarbonat mit 1 bis 25 Gew.-% Natriumsulfid. Ferner ist ein Einlass 106 für eine Mischung aus Sauerstoff und Kohlendioxid vorgesehen sowie ein Verteilungssystem 108 für diese Gasmischung sowie schliesslich Kohlenstoffeinlässe 110. Das Einlassgas-Verteilungssystem und die Kohlenstoffeinlässe können miteinander in Verbindung stehen. Die Kohlenstoffeinlässe können auch dazu dienen, das Alkalimetallcarbonat in das Reaktionsgefäss einzuführen. Ferner weist der Reaktor einen Auslass 112 für die Schmelze auf sowie einen Gasauslass 114. Der Gasauslass 114 ist mit einem

Nebelabscheider 116 versehen, welcher dazu dient, flüssige Bestandteile oder feste Teilchen aus dem Abgas zu entfernen. Ferner weist der Reaktor in seinem Inneren eine Überlaufeinrichtung 118 auf, mit deren Hilfe das Niveau der Salzschnmelze konstant gehalten wird, sowie eine Ablassöffnung 120. Die Mischung aus Sauerstoff und Kohlendioxid wird in die die Salzschnmelze 102 enthaltende Reaktionszone 122 durch das Speisegasverteilungssystem 108 eingeführt.

Unter den Reaktionsbedingungen gemäss vorliegender Erfindung findet eine partielle Oxydation der Kohle in der Salzschnmelze 102 innerhalb der Reaktionszone 122 statt. Das im Reaktor gebildete Abgas, welches bei 114 entweicht, enthält Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von mindestens 4:1 sowie Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Wasser.

Mit Fortschreiten der Reaktion innerhalb der Salzschnmelze 102 gelangen saure Verunreinigungen, z.B. Schwefel oder schwefelhaltige Materialien des kohlenstoffhaltigen Materials oder der Kohle in die Salzschnmelze und die schwefelhaltigen Materialien bilden Natriumsulfid. Es muss bemerkt werden, dass bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, bei dem Sauerstoff und CO₂ als Speisegas verwendet werden und bei dem in Abwesenheit von Dampf gearbeitet wird, keine giftigen gasförmigen Sulfide, wie H₂S, gebildet werden.

Die Kapazität der Salzschnmelze für das Zurückhalten von Feststoffen (Kohlenstoff, Schwefel und Asche) ist jedoch beschränkt, so dass maximale zusätzliche Konzentrationen dieser Materialien in der Salzschnmelze bestehen. Die Gesamtfeststoffkonzentration der Salzschnmelze darf 25 Gew.-% derselben nicht übersteigen und liegt vorzugsweise bei weniger als etwa 20 Gew.-%. Bei höheren Konzentrationen wird es schwierig, die Schnmelze zum Zwecke der Regenerierung zu entfernen. Bevor solche Konzentrationen erreicht werden, wird ein Fliessgleichgewichtszustand verwirklicht, indem man einen Nebenstrom 112 von schwefel- und aschehaltiger Schnmelze abzieht und indem man regeneriertes Natriumcarbonat oder frisches Natriumcarbonat in den Salzschnmelzenofen zurückführt. Dieser Nebenstrom wird mit Wasser gekühlt, welches das Natriumcarbonat und die löslichen Schwefelverbindungen auflöst. Die unlösliche Asche und irgendwelche unverbrannte Kohle werden durch Klären und/oder Filtrieren von der erhaltenen Lösung entfernt, und zwar vorzugsweise in Anwesenheit von CO₂ zum Zwecke der Senkung der Silikatbildung. Eine Carbonisierung des Filtrats mit Rauchgas und eine Behandlung mit Dampf werden durchgeführt, um das Natriumcarbonat zu regenerieren und den Schwefelwasserstoff freizusetzen. Der Schwefelwasserstoff wird in herkömmlicher Weise zur Gewinnung von elementarem Schwefel oder von Schwefelsäure verarbeitet. Das Natriumcarbonat wird aus der wässrigen Lösung auskristallisiert und nach Zusatz von frischem Carbonat in den Salzschnmelzenofen zurückgeführt.

Ein Betrieb des Salzschnmelzenofens bei relativ niedrigen Drücken, z.B. bei einem Druck kurz oberhalb Umgebungsdruck, besteht der Nachteil, dass in diesem Fall ein Salzschnmelzenofen mit einem grossen Querschnitt erforderlich ist, da der in diesem Fall zum Tragen kommende entscheidende Parameter die Oberflächengeschwindigkeit des gebildeten Gases ist. Zur Verminderung des Querschnitts des Salzschnmelzenofens sollte dieser unter Druck betrieben werden. Typischerweise führt eine Druckerhöhung auf 5 Atmosphären zu einer Senkung des Durchmessers des Ofens um einen Faktor von 2,2. Die für eine Komprimierung der Primärluft erforderliche Energiemenge ist jedoch beträchtlich, und es ist aus wirtschaftlichen Gründen wichtig, diese Energie wieder zurückzugewinnen, indem man das Abgas des Salzschnmelzenofens über eine Gasturbine expandiert.

Im folgenden wird auf Fig. 3 Bezug genommen. Das Abgas 114 eines Kohlevergasers 100 mit einer Salzschnmelze enthält

CO und CO₂ in einem Molverhältnis von vorzugsweise mehr als 9, sowie Methan und Wasserstoff. Dieses steht vorzugsweise unter einem Druck von mindestens 5 Atmosphären. Das Abgas stömt durch eine Expansionseinrichtung oder eine Gasturbine 132 und die zurückgewonnene Energie kann zur Kompromierung des in den Kohlevergaser eingeführten Sauerstoffs und Kohlendioxids dienen. Das erhaltene expandierte Gas, welches aus der Turbine 132 mit vermindertem Druck und verminderter Temperatur austritt, kann sodann über eine Rohrleitung 134 in einen Verschiebkonverter 136 eingeführt werden, in dem die Wassergasverschiebereaktion stattfindet. Falls erwünscht, kann ein Teil des aus der Turbine 132 entweichenden Gases, welches im wesentlichen aus CO besteht, über eine Rohrleitung 138 einer anderen Verwendung zugeführt werden.

Zur Durchführung der Wassergasshiftreaktion in dem Schiebekonverter 136 wird Dampf über eine Rohrleitung 140 in den Schiebekonverter zusammen mit dem kohlenmonoxidhaltigen Abgas (welches über die Rohrleitung 134 eingeleitet wird) eingeleitet. Die Wassergasshiftreaktion ist eine leicht exotherme Reaktion, welche durch den Druck nicht beeinflusst wird, welche jedoch durch niedrige Temperaturen begünstigt wird. Somit kann die Wassergasshiftreaktion bei Temperaturen im Bereich von etwa 345 bis etwa 425 °C durchgeführt werden sowie bei Drücken im Bereich von Atmosphärendruck bis zu etwa 28 Atü, wobei man einen Eisenoxid-Chromoxidkatalysator verwendet. Die Reaktion kann ferner bei niedrigeren Temperaturen, z.B. im Bereich von etwa 175 bis etwa 345 °C und bei Drücken im Bereich von etwa Atmosphärendruck bis ca. 25 Atü durchgeführt werden, wobei man einen Kupfer-Chrom-Zinkoxid-Katalysator verwendet. Der eine niedrigere Temperatur erfordernde Katalysator ist empfindlicher gegenüber einer Vergiftung durch Schwefel und einer Deaktivierung durch Verwendung zu hoher Temperaturen als der Hochtemperaturkatalysator. Das Abgas verlässt den Shiftkonverter 136 über eine Rohrleitung 142. Es besteht im wesentlichen aus CO₂ und H₂. Dieses Abgas wird sodann einem CO₂-Abtrennprozess unterworfen. Hierzu wird das Gasgemisch in ein CO₂-Abtrennsystem 144 eingeleitet. Man wendet z.B. das Heisscarbonatverfahren an oder das MEA-Verfahren (Monoäthanolamin) oder ein anderes Standard-Verfahren zur Abtrennung von CO₂. Das über die Rohrleitung 146 aus dem System 144 abgetrennte CO₂ wird über eine Rohrleitung 148 zurückgeführt und zusammen mit dem Sauerstoff, welcher über die Rohrleitung 149 eingeführt wird, in den oben genannten richtigen molaren Mengenverhältnissen in den Salzschnmelzenofen oder Kohlevergaser 100 durch die Rohrleitungen 106 und 110 eingeleitet. Eine Restmenge an CO₂ kann über eine Rohrleitung 150 an die Atmosphäre entlassen werden oder anderen Zwecken zugeführt werden. Der in dem CO₂-Abtrennsystem 144 abgetrennte Wasserstoff entweicht über die Rohrleitung 152 und kann anderen Zwecken zugeführt werden.

Im folgenden wird auf Fig. 4 Bezug genommen. Die Wassergasshiftreaktion kann derart durchgeführt werden, dass man ein Gasgemisch erhält, welches Kohlenmonoxid enthalten kann oder von Kohlenmonoxid frei sein kann und welches Wasserstoff und Kohlendioxid enthält, je nach dem ins Auge gefassten Verwendungszweck des Gases. Die Reaktion wird dabei derart ausgeführt, dass in dem erhaltenen Gasgemisch eine wesentliche CO-Menge enthalten ist. Gemäss Fig. 4 wird das Abgas des Kohlevergasers 100, welches vorzugsweise ein Molverhältnis von CO zu CO₂ von mehr als 9 aufweist und welches weiterhin Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält, mit Dampf in einem Shiftkonverter 136 umgesetzt. Diese Reaktion wird unter Bedingungen durchgeführt, unter denen man in der Rohrleitung 154 ein Gasgemisch aus CO, CO₂ und H₂ erhält, wobei das Molverhältnis von H₂ zu CO 3:1 beträgt. Dieses Gasgemisch wird sodann in ein CO₂-Abtrennsystem 144

zur Abtrennung von CO_2 eingeführt. Ein Teil des CO_2 wird über eine Rohrleitung 148 zurückgeführt und mit dem Sauerstoff, welcher über die Rohrleitung 149 eingeleitet wird, in einem geeigneten Molverhältnis gemischt und dann in den Kohlevergaser 100 eingeleitet. Restliches CO_2 wird über eine Rohrleitung 150 an die Atmosphäre entlassen.

Das abgetrennte Synthesegas, welches aus dem System 144 entweicht, wird über eine Rohrleitung 156 abgeführt. Es handelt sich dabei um eine gereinigte Gasmischung, welche ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 3 : 1 aufweist. Dieses Gasgemisch wird sodann in einen Methanator 158 eingeleitet. Die Synthesegas-Methanisierungsreaktion im Methanator 158 kann im Festbettsystem oder im Fließbettsystem über einen Katalysator auf Nickelbasis durchgeführt werden, welcher die Reaktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Methan fördert. Die Gesamtreaktion ist exotherm und kann z. B. bei etwa 400°C kontinuierlich durchgeführt werden. Das Gas, welches schliesslich über die Rohrleitung 159 erhalten wird, weist einen Methangehalt von 90 bis 95% auf. Die Reaktion kann unter Druck durchgeführt werden. Da die Methanisierungsreaktion durch hohen Druck begünstigt wird, kann man das unter Druck stehende Abgas des Kohlevergasers 100 direkt in den Shiftkonverter 136 einführen, ohne dieses vorher mittels einer Gasturbine auf einen niedrigen Druck zu expandieren, wie dies bei der Ausführungsform gemäss Fig. 3 geschieht. Das über die Rohrleitung 159 erhaltene Pipelinegas kann bei 161 auf einen hohen Druck gebracht werden.

Fig. 5 zeigt eine weitere Anlage, wobei das Abgas des Salzschmelzenofens zur Gewinnung von Synthesegas verwendet wird, welches dann einer Methanolsynthese zugeführt wird. Die Reaktion zwischen dem Dampf und dem über die Rohrleitung 114 einströmenden Gas des Kohlevergasers 100 wird in dem Shiftkonverter 136 unter derartigen Bedingungen durchgeführt, dass man ein Gasgemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit einem Molverhältnis von 2 : 1 zusammen mit Kohlendioxid erhält. Dieses Abgas verlässt den Shiftkonverter über eine Rohrleitung 160 und gelangt in das System 144 zur Abtrennung von CO_2 . Ein Teil des CO_2 wird zurückgeführt und mit Sauerstoff in den geeigneten Molverhältnissen vermischt, wie bereits oben beschrieben, und dann wieder dem Kohlevergaser 100, welcher die Salzschmelze enthält, zugeführt.

Das in dem System gebildete Synthesegas ist ein gereinigtes Gasgemisch mit 2 Molen Wasserstoff pro Mol Kohlenmonoxid. Dies wird über eine Rohrleitung 162 in eine letzte Reaktionsstufe 164 eingeführt, in der die katalytische Synthese von Methanol stattfindet.

Es wurden bereits verschiedenste katalysierte Methanolsyntheseverfahren entwickelt, welche von Wasserstoff und Kohlenmonoxid ausgingen. Man kann z. B. ein Hochdruckverfahren anwenden, bei dem Drucke im Bereich von etwa 40 bis etwa 100 Atmosphären und Temperaturen von etwa 200 bis etwa 300°C angewandt werden und bei dem ein Zink-Chrom-Katalysator eingesetzt wird. Man kann die Reaktion auch bei niedrigen Drücken durchführen, wenn man einen Katalysator auf Kupferbasis einsetzt. Da die Methanolreaktion unter Druck durchgeführt wird, ist es auch hier wiederum bevorzugt, das aus dem Kohlevergaser entweichende Gas nicht unter Druckminderung zu expandieren, so dass das Abgas nach der Schieberreaktion und nach der Abrennung des Kohlendioxids schon unter einem genügend hohen Druck steht, wenn es in den Reaktor 164 für die Methanolsynthese eingeführt wird. Das gebildete Methanol entweicht aus dem Reaktor 164 über einen Auslass 166.

Falls erwünscht, kann die Anlage auch zur Synthese von Ammoniak verwendet werden. Dies gelingt z. B. durch Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft und von Kohlendioxid als Speisegas für den Salzschmelzenreaktor. Der An-

teil an Sauerstoff in dem Speisegas wird derart eingestellt, dass das Reaktionsprodukt in der Hauptsache eine Mischung von Stickstoff und CO im Verhältnis von einem Mol Stickstoff zu 3 Molen Kohlendioxid ist. Dieses Gas kann sodann einer Wassergasreaktion mit Dampf in zwei Stufen unterworfen werden. In der ersten Stufe wird ein herkömmlicher Hochtemperaturkatalysator angewandt und diese wird bei einer Temperatur von etwa 430°C betreiben. In der zweiten Stufe wird ein Niedrigtemperaturschiebekatalysator angewandt und die Temperatur beträgt etwa 260°C . Sodann enthält das Reaktionsprodukt Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von 1 : 3 : 3. Dieses Produkt-Gas wird sodann in ein System zur Abtrennung von Kohlendioxid überführt. Das abgetrennte Kohlendioxid wird in den Salzschmelzenofen zurückgeführt. Nach der Abtrennung des Kohlendioxids wird das verbleibende Synthesegas, welches Stickstoff und Wasserstoff in einem Molverhältnis von 1 : 3 enthält, einer Ammoniaksynthese in einem Konverter unterworfen. Man kann die katalytische Synthese von Ammoniak in dem Konverter bei verschiedenen Drücken durchführen. Diese können z. B. im Bereich von etwa 140 bis etwa 316 Ata liegen.

Falls erwünscht, kann die Ausführungsform gemäss Fig. 4 zur Bildung von Methanol modifiziert werden, derart, dass man in dem Konverter ein Gasgemisch erhält, welches ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 2 : 1 aufweist. Dieses kann sodann einer Fischer-Tropsch-Reaktion zur Gewinnung von Benzin anstelle von Methanol unterworfen werden. Es muss bemerkt werden, dass alle die verschiedenen oben beschriebenen Synthesereaktionen, welche in den Figuren 4 und 5 erläutert wurden, nämlich zur Gewinnung von Methan, Methanol, Ammoniak oder Benzin, bekannte Reaktionen sind und an sich nicht Teil der Erfindung sind. Es muss jedoch auch bemerkt werden, dass die vorliegende Erfindung ein Verfahren schafft, mit dem man auf einfache Weise ein Synthesegas erhalten kann, das die für diese Reaktionen gewünschte Zusammensetzung hat.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es wird ein Versuch unter Verbrennung von Illinois-Kohle gefahren, wobei man für die Verbrennung Sauerstoff und Kohlendioxid einsetzt. Der Test wird mit einer etwa 10 cm tiefen Salzschmelze durchgeführt, welche in einem Aluminiumoxidrohr mit einem Innendurchmesser von 2,5 bis 1,2 cm enthalten ist und in einen elektrischen Ofen eintaucht. Das bei diesem Test verwendete Salzbett weist eine Zusammensetzung von 88% Natriumcarbonat und 12% Natriumsulfid auf.

Die Kohle wird vor der Einführung in die Salzschmelze gemahlen und getrocknet. Ein Speisegas mit 33 Vol.-% CO_2 und 67 Vol.-% O_2 (0,5 Mole CO_2 /1 Mol O_2) wird mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 15 cm/sec eingeleitet. Zu Beginn des Versuchs wird eine Kohlenmenge in die Salzschmelze gegeben, welche ausreicht zur Erzielung eines festen Kohlenstoffgehaltes von etwa 10%. Im Verlauf dieses Tests wird der gesamte Kohlenstoff verbraucht. Die Temperatur der Salzschmelze während dieses Versuchs liegt bei 925 bis 1015°C . Der Test wird während 14 min durchgeführt. Die Gasproben, welche aus dem Salzschmelzenreaktor entweichen, werden in Intervallen von je 2 min genommen und der Gasanalyse unterworfen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle erkennt man, dass nach einem scharfen Temperaturanstieg in den ersten 2 min des Versuchs die Temperatur im wesentlichen konstant bleibt. Ferner ist die Umwandlung von CO_2 in CO ausgezeichnet und das Abgas enthält immer noch mehr als 90 Vol.-% CO, wenn der Kohlenstoffgehalt in der Schmelze bereits auf 4,7 Gew.-% der

Schmelze abgesunken ist. Während dieser letzteren Zeitdauer liegt der Kohlenstoffgehalt der Schmelze im Bereich von 4,7

bis 9,9% und das Verhältnis von CO/CO₂ liegt im Bereich von 10:1 bis 30:1.

Tabelle 1
Verbrennung von Illinois-Kohle in einer Schmelze aus 88% Na₂CO₃ und 12% Na₂S.
Das Speisegas enthält 33% CO₂ und wird mit 15 cm/sec eingeleitet.

Probe Nr.	Zeit (min)	Temperatur (°F)	Volumen-% CO	Volumen-% CO ₂	Mol-verhältnis CO/CO ₂	% O ₂	Kohlenstoffgehalt der Schmelze, berechnet aus dem Rest Sauerstoff (%)
—	0	1700	—	—	—	—	—
1	2	1886	96,7	3,3	30	<0,1	9,9
2	4	1895	95,3	4,7	20	<0,1	8,2
3	6	1868	94,0	6,0	16	<0,2	6,4
4	8	1868	91,0	9,0	10	<0,1	4,7
5	10	1868	88,6	11,4	8	<0,1	3,1
6	12	1872	83,3	16,7	5	<0,1	1,5
7	14	1859	74,9	25,1	3	<0,2	0

Vergleichsbeispiel 1

Es wird ein Versuch unter Verwendung von Illinois-Flöz-Kohle Nr. 6 (River King Mine) durchgeführt, welche die nachfolgenden Analysenwerte zeigt:

Bestandteil	Gew.-%
Kohlenstoff	60,20
Wasserstoff	4,30
Stickstoff	1,18
Schwefel	3,23
Asche	11,17
flüchtige Bestandteile	35,75
Feuchtigkeit	10,50
fester Kohlenstoff	42,58

Der Versuch wird mit einer Prüfwaagen-Testeinheit durchgeführt, welche ein Salzbett einer Zusammensetzung von etwa 40% Natriumcarbonat, 29% Kalimcarbonat, 12% Natriumsulfid + Kaliumsulfid, 15% Asche, und 1% Natriumchlorid + Kaliumchlorid und 3% unverbrannten Kohlenstoff enthält. Die Betthöhe beträgt im Ruhezustand etwa 15 cm.

Die Kohle wird mit einer von Hand gedrehten Mühle gemahlen und mit Hilfe einer Förderschraube mit einem Durch-

messer von 1,2 cm in den Salzschnmelzenreaktor eingeführt.

Zuvor wird die Kohle einer Siebanalyse unterworfen. Sie enthält 20% Teilchen mit einer Grösse von 8 bis 10 Maschen/2,5 cm, 45% Teilchen mit einer Grösse von 10 bis 20 Maschen/2,5 cm, 20% Teilchen mit einer Grösse von 20 bis 40 Maschen/2,5 cm und 15% Teilchen mit einer Grösse von mehr als 40 Maschen/2,5 cm. Der Kohlenstoffgehalt der Salzschnmelze liegt während des Versuchs im Bereich von etwa 3 bis etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bettes.

Flaschensauerstoff und Flaschenkohlendioxid werden unter Messung mit Rotadurchflussmessern einer Mischvorrichtung zugeführt und es wird eine Mischung von Sauerstoff und Kohlendioxid im Volumenverhältnis 50/50 (1,0 Mol CO₂/1 Mol Sauerstoff) dem Salzschnmelzenreaktor zugeführt. Die Zufuhrate von Sauerstoff und Kohlendioxid beträgt jeweils 0,31 scfm (Kubikfuss unter Standardbedingungen pro Minute) und die Kohlezufuhrate beträgt 21,95 g/min. Die Oberflächengeschwindigkeit des entweichenden Gases beträgt etwa 15 cm/sec. Der Versuch wird während einer Zeitdauer von 35 min durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man erkennt aus dieser Tabelle, dass das Verhältnis von CO/CO₂ des Abgases im Bereich von 4,2:1 bis 4,6:1 variiert. Die Temperaturen der Schmelze liegen während des Versuchs im Bereich von 905 bis 945 °C.

Tabelle 2

Zeit (min)	Temperatur der Schmelze (°F)	Volumenprozent CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂
0	1661	—	—	—	—	—	—
5	1733	68,5	16,5	0,0	2,0	0,3	14,2
15	1733	70,1	15,3	0,0	2,0	0,3	19,3
25	1733	70,5	15,6	0,0	2,0	0,3	19,3
35	1724	66,2	15,9	0,0	2,0	0,4	16,3

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren gemäss Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei eine weitere Testreihe unter Verwendung von Illinois-Flöz-Kohle Nr. 6 durchgeführt wird. Man verwendet das gleiche Testgerät und die gleiche Salzmischung wie bei Beispiel 2. Wiederum beträgt das Volumenverhältnis der Mischung von Sauerstoff und Kohlendioxid 50/50.

Bei diesen Tests werden zwei verschiedene Gas- und Kohlezufuhrgeschwindigkeiten angewandt. Bei einem ersten Test, welcher während 30 min durchgeführt wird, beträgt die Zu-

fuhrgeschwindigkeit für Sauerstoff und Kohlendioxid jeweils ca. 1 m³/min. und die Kohlezufuhrate beträgt 24,5 g/min bei einer Oberflächengeschwindigkeit des Abgases von etwa 15 cm/sec. Sodann wird ein Test während 20 min durchgeführt, bei dem Sauerstoff und Kohlendioxid jeweils mit einer verdoppelten Zufuhrate von ca 2 m³/min zugeführt werden und wobei Kohle mit einer Zufuhrate von 49 g/min eingeführt wird und wobei die Oberflächengeschwindigkeit des Abgases verdoppelt ist und 30 cm/sec beträgt.

Die Ergebnisse dieser beiden Tests sind in Tabelle 3 zu-

sammengestellt. Es wird bemerkt, dass bei dem ersten 30 min-Test mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 15 cm/sec das CO/CO₂-Molverhältnis des Abgases im Bereich von 4,0:1 bis 6,8:1 variiert und dass der höhere Heizwert des Abgases im Bereich von ca. 2700 bis ca. 2880 Kcal/m³ liegt. Die Temperatur während dieses Tests ist relativ konstant und liegt bei 900 bis 908 °C.

Bei dem zweiten 20 min-Test, bei dem die Oberflächengeschwindigkeit 30 cm/sec beträgt, variiert das Molverhältnis von CO/CO₂ im Bereich von 3,4:1 bis 3,8:1 und der höhere Heizwert des entweichenden Gases liegt bei ca. 2590 bis ca. 2690 kcal/m³. Die Temperatur während dieses Tests liegt im Bereich von 880 bis 895 °C. Eine Probe der Salzschnmelze wird nach diesem Test analysiert. Sie enthält 4,56 % Kohlenstoff.

Das Absinken der Umwandlung von CO₂ in CO mit zunehmender Geschwindigkeit bei dem zweiten 20-min-Test wird auf eine Verringerung der Kontaktzeit zurückgeführt. Hierdurch wird angezeigt, dass tiefere Salzschnmelzenbetten

grösser dimensionierter Geräte bessere Umwandlungsergebnisse erbringen würden als das bei dem vorliegenden Test verwendete Gerät.

Das Beispiel 1 zeigt, dass die Verwendung von CO₂ in Mischung mit Sauerstoff im Speisegas dazu führt, dass die Temperatur der Salzschnmelze während der Kohlevergasung relativ konstant gehalten wird. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von CO₂ zusammen mit Sauerstoff im Speisegas wird darin gesehen, dass hierdurch die Sauerstoffmenge pro kg vergaster Kohle herabgesetzt wird. Die Umwandlung von CO₂ zu CO während der Vergasung in der Salzschnmelze ist gut. Ferner führt die Aufrechterhaltung eines geeigneten Molverhältnisses von CO₂ zu O₂ im Speisegas und die Aufrechterhaltung einer geeigneten Kohlenstoffkonzentration in der Salzschnmelze während der Vergasung zu einem Produkt-Gas des Salzschnmelzenofens mit einem Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, welches wesentlich grösser als 1 ist und welches grösser als 9:1 sein kann.

Tabelle 3

Zeit (min)	Temperatur der Schmelze (°F)	Volumenprozent CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂
0	1666	—	—	—	—	—	—
5	1666	55,3	13,9	0,0	2,5	0,4	23,0
15	1661	62,9	9,2	0,0	2,2	0,4	24,6
25	1652	57,8	13,1	0,0	2,2	0,4	24,2
30		Zufuhr rate von Kohle und Gas verdoppelt					
35	1643	54,8	16,2	0,0	2,0	1,1	25,4
40	1625	56,1	14,6	0,0	2,0	0,5	25,4
50	1661	55,8	15,4	0,0	2,0	0,5	24,6

Beispiel 2

Das nachfolgende Beispiel veranschaulicht die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung gemäss Fig. 4, wobei Kohle vergast und zu einem Qualitäts-Pipelinegas mit hohem Heizwert weiterverarbeitet wird. Man verwendet Illinois-Flöz-Kohle Nr. 6 mit dem in Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Analysenwert. Sie wird mit einem Durchsatz von 4500 kg/h eingeführt. Die in dem Vergaser enthaltene Salzschnmelze umfasst 3375 kg Natriumcarbonat sowie einen Kohlenstoffgehalt von 4–5 % und einen Gehalt an Natriumsulfid von etwa 12 %. Ferner führt man in den Vergaser 2250 kg Sauerstoff pro Stunde und 2790 kg Kohlendioxid pro Stunde ein. Die Einspeiseraten von Sauerstoff und Kohlendioxid führen zu einem Molverhältnis von Sauerstoff zu Kohlendioxid von etwa 1,1. Dieses Molverhältnis reicht aus zur Aufrechterhaltung der Temperatur des Vergasers von etwa 1000 °C im Fließgleichgewicht. Ein Teil der Salzschnmelze wird kontinuierlich mit einem Durchsatz von 3150 kg/h zum Zwecke der Regenerierung (Entfernung von Asche und Schwefel) entnommen und in den Vergaser zurückgeführt.

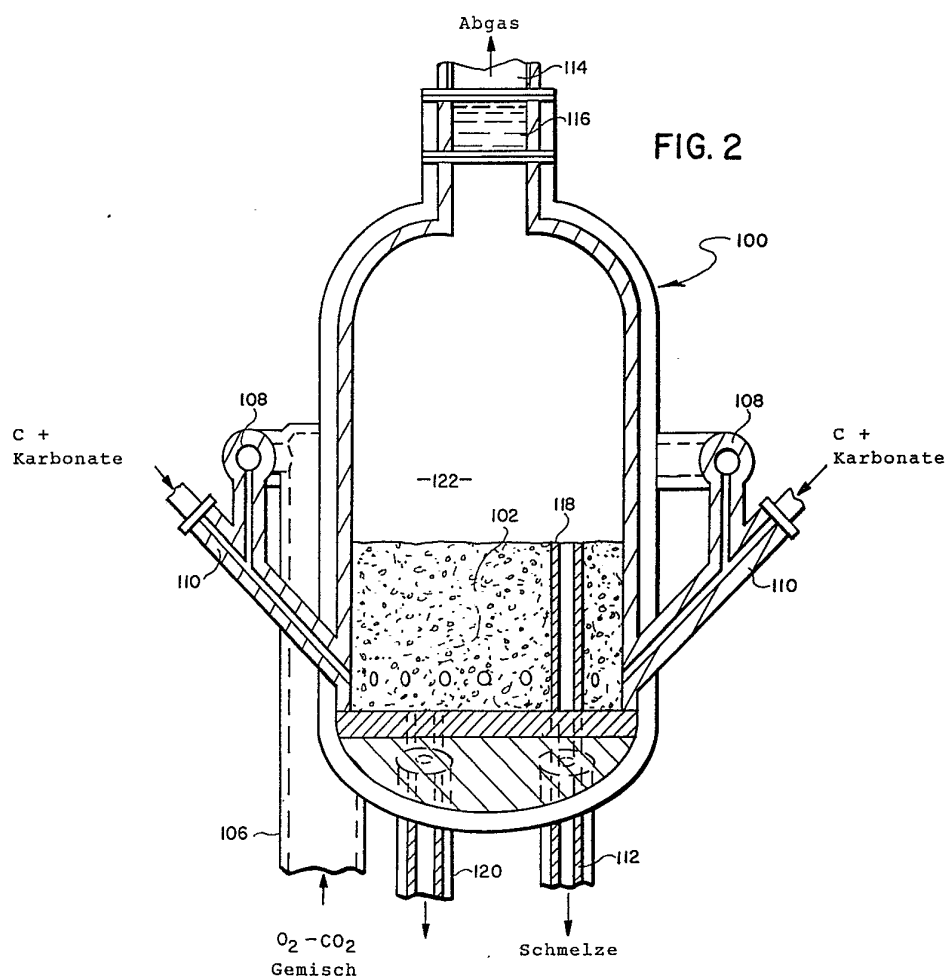
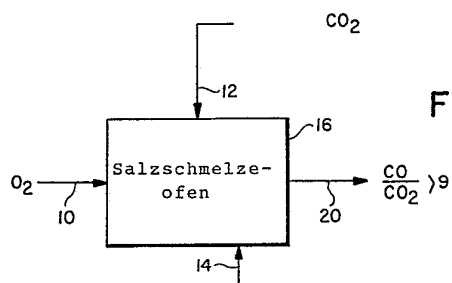
Das gebildete Produkt-Gas wird mit einem Durchsatz von etwa 6615 kg/h erhalten. Die Analyse zeigt, dass es im wesentlichen frei von Schwefel ist. Es hat die folgende Zusammensetzung: 70 % CO, 6 % CO₂, 6 % CH₄ und 18 % H₂. Das Produkt-Gas wird in einen Wassergas-Shiftkonverter eingeführt, welcher ein Produkt-Gas mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 3:1 liefert. Der Wassergas-Shiftkonverter wird auf einer Temperatur von etwa 420 °C gehalten und der Druck beträgt etwa 28 Atü. Man verwendet einen Eisen-Chrom-Katalysator. Dampf wird in den Shiftkonverter mit einem Durchsatz von 4725 kg/h eingeführt. Man erhält dabei ein Produkt-Gas mit dem gewünschten Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 3:1. Das Produkt-Gas

des Wassergas-Shiftkonverters gelangt sodann in eine Anlage zur Entfernung von Kohlendioxid, in der das gewünschte Synthesegas erhalten wird. Das Abgas wird zu diesem Zweck mit heissem Kaliumcarbonat behandelt, wobei das Kohlendioxid aus dem Gasstrom entfernt wird. Das Kohlendioxid wird in dem Kaliumcarbonat absorbiert, welches nachfolgend erhitzt wird, um das Kohlendioxid wieder auszutreiben und um das Kaliumcarbonat zu regenerieren.

Das Kohlendioxidgas wird bei diesem Prozess mit einem Durchsatz von 5960 kg/h erhalten. Dies bedeutet, dass mehr Kohlendioxid erhalten wird, als für die Rückführung in das Verfahren erforderlich ist. Das überschüssige Kohlendioxid wird in die Atmosphäre entlassen oder zu anderen Zwecken verwendet. Das erhaltene Synthesegas, welches aus der Anlage zur Abtrennung von CO₂ austritt, wird sodann in einen Methanator eingeführt, welcher bei einer Temperatur von etwa 400 °C und einem Druck von etwa 28 Atü betrieben wird. Man verwendet als Katalysator Raney-Nickel. Das Produktgas verlässt den Methanator mit einem Durchsatz von etwa 990 kg/h. Es enthält 95 % Methan. Ferner enthält es geringe Mengen C₂H₆, CO, CO₂ und H₂.

Somit wird durch das vorstehende Beispiel 2 demonstriert, dass die Vergasung von Kohle zu einem Pipelinegas hoher Qualität und mit hohem Heizwert führen kann. Dabei wird die Kohle mit einer Mischung von Sauerstoff und Kohlendioxid vergast und das bei dem Prozess anfallende CO₂ wird in den Vergaser zurückgeführt.

Aus vorstehender Beschreibung erkennt man, dass erfindungsgemäss ein effizientes wesentlich verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Gas mit einem relativ hohen Heizwert durch Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Material und insbesondere von Kohle in einer Salzschnmelze geschaffen wird.



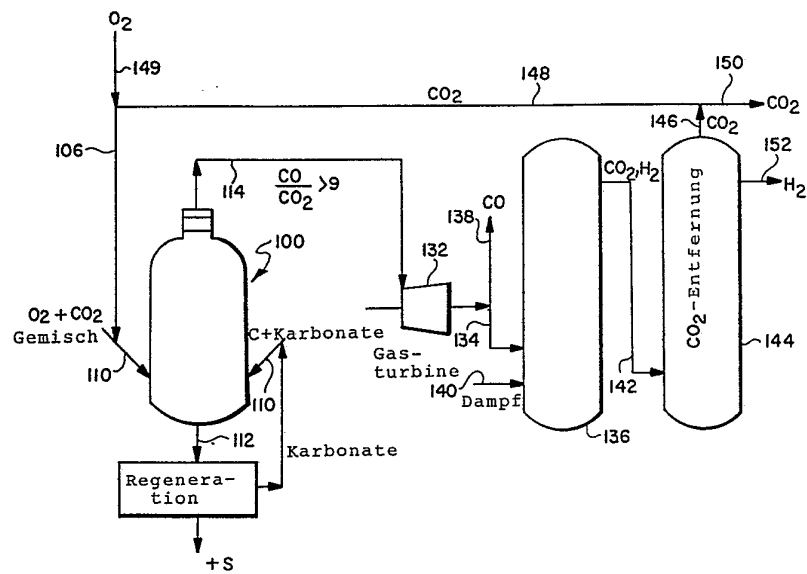


FIG. 3

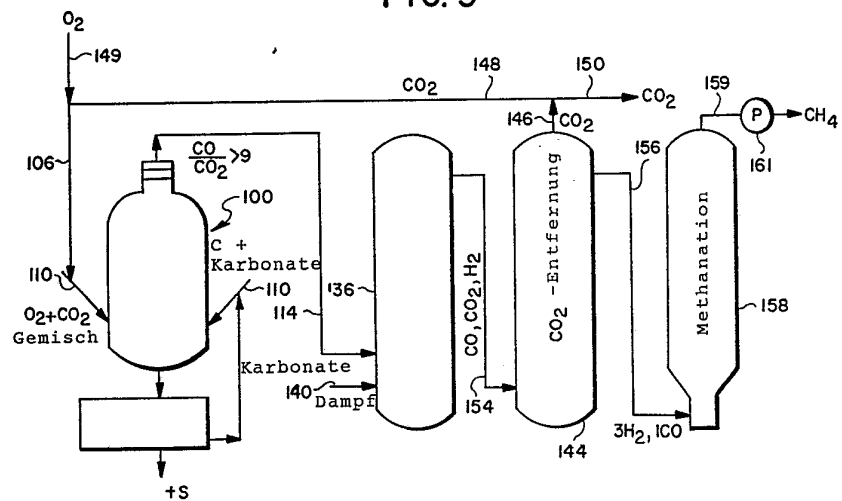


FIG. 4

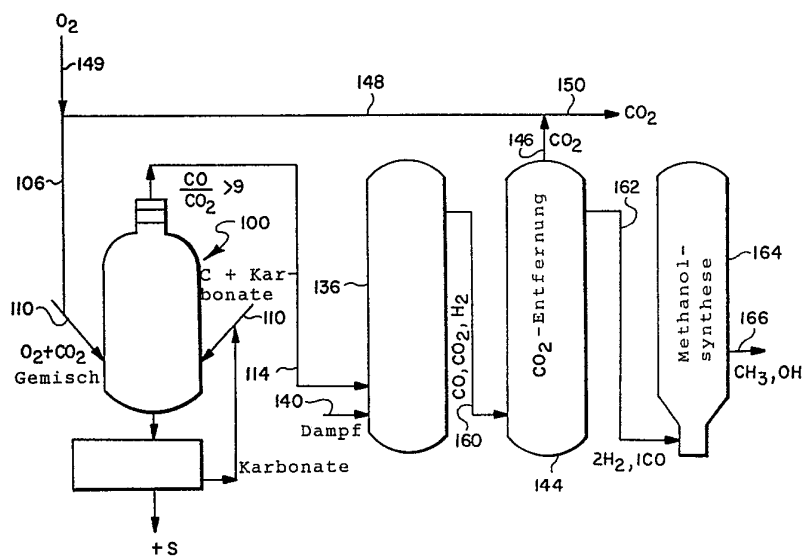


FIG. 5