



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.  
PATENTSCHRIFT N<sup>R</sup>. 109706.

SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES PROCÉDÉS PRUD'HOMME IN PARIS.

Verfahren und Anlage zur Herstellung eines flüssigen Brennstoffes.

Angemeldet am 10. Jänner 1925; beanspruchte Priorität: Patentanspruch 1 vom 3. Oktober 1924, Patentansprüche 2 bis 4 vom 19. Mai 1924 (Anmeldungen in Frankreich).  
Beginn der Patentdauer: 15. Jänner 1928.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung synthetischer, gesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei man von festen Brennstoffen ausgeht und sie in hochwertige, flüssige Brennstoffe mit größerem Wasserstoffgehalt überführt.

Das Verfahren umfaßt eine an sich bekannte Destillation des Ausgangsmaterials wie Lignit, Torf u. a. bei tiefer Temperatur in einem Apparate (Gaserzeuger, Retorte, Destillierapparat u. dgl.) in welchem die betreffenden Ausgangsmaterialien unter zweckdienlicher Erwärmung von einem Gas- oder Dampfstrom (Wassergas, Wasserdampf, Restgase der Verkokung oder der Herstellung flüssiger technischer Brennstoffe) durchzogen werden; beim Austritt aus dem Gaserzeuger werden die Gase nach vorgängiger Reinigung einer katalytischen Behandlung unterworfen.

Die Erfindung betrifft Verbesserungen dieses bekannten Verfahrens, welche es ermöglichen, durch bessere Ausnutzung der zu behandelnden Ausgangsmaterialien und der während der Umwandlung entwickelten Wärme wirtschaftlicher und rascher zu arbeiten, kurz gesagt, eine unvergleichlich bessere Ausbeute als mittels der bekannten Verfahren zu erzielen. Im Wesen bestehen die Verbesserungen darin, daß man Mittel verwendet, durch die in die Apparate, die den Katalysator enthalten und in denen sich die erste Stufe der Umwandlung vollzieht, Gase eingeführt werden können, die möglichst reich an Kohlenstoff, Wasserstoff und abgebbaren Wärmeeinheiten sind.

Zu diesem Zweck werden erfindungsgemäß die den Gaserzeuger (Generator, Retorte, Destillierapparat usw.) verlassenden Gase in ihrer Gesamtheit, mindestens aber unter Beibehaltung des gesamten Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen, den Katalysatoren zugeführt. Man erreicht dies, indem man in sämtlichen Apparaten einschließlich der Verbindungsrohre eine Temperatur aufrechterhält, bei welcher keinerlei Kondensation stattfinden kann, so daß eine Abscheidung schwerer Kohlenwasserstoffe, insbesondere solcher, die schon oberhalb 400° C kondensieren, verhindert wird. Dabei muß man sich vor Augen halten, daß diese vorteilhafte Wirkung nur zustande kommt, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes entsprechend hoch gehalten und gleichzeitig der Katalysatorapparat so ausgebaut ist, daß die Beibehaltung der schweren Kohlenwasserstoffe auch entsprechend nutzbar gemacht wird.

Zu diesem Zwecke ist der den Katalysator enthaltende Apparat in mehrere Abteilungen geteilt, die in Serie geschaltet sind; sämtliche Abteilungen samt den Verbindungsleitungen werden auf solcher Temperatur gehalten, daß keine Kondensation stattfindet. Die Unterteilung des Apparates bewirkt, daß die schon bei 400° kondensierbaren Dämpfe genau so ihren Teil an der Reaktion haben, wie die erst bei 150 und 200° kondensierbaren. So kommt es, daß im ersten Katalysator eine allgemeine Hydrierung eintritt, eine Desoxydation der leicht zu hydrierenden Verbindungen, in einem Augenblick, wo diese aus den zwischen dem Gaserzeuger und den Katalysatorräumen eingeschalteten Wäschern austreten. Von den nicht kondensierbaren Stoffen liefert Kohlenoxyd bekanntlich  $\text{CH}_4$ , während gleichzeitig die kondensierbaren Stoffe, wie Phenol, ihren Sauerstoff verlieren und in Benzol übergehen.

In dieser vorbereitenden Katalyse kann man nicht sogleich die endgültige Anreicherung durchführen. Aus diesem Grunde führt man die gesamte Gasmenge, immer unter Vermeidung jeder Kondensation beim Durchgang durch den Apparat, in eine zweite Katalysator-kammer, wo die endgültige Anreicherung stattfindet. Dies geschieht zunächst durch eine Aufspaltung, d. h. eine Öffnung der Kette, sowohl beim Methan und seinen Homologen, die sich eben erst durch Wasserstoffanlagerung gebildet haben als auch bei jenen Verbindungen derselben Reihe von gesättigtem Charakter (Dekan, Undekan,

Dodekan usw.), die in den Goudrondämpfen enthalten sind und mitgeführt werden. Das Aufspalten ermöglicht es, daß in einem dritten Katalysatorraum eine neue Hydrierung mittels des Wasserstoffes stattfindet, der im zweiten Katalysatorraum frei wird. Im dritten Katalysatorraum findet also gleichzeitig Polymerisation, die begünstigt wird, durch die Gegenwart naszierenden Wasserstoffes und Sättigung von allen kondensierbaren und nicht kondensierbaren Verbindungen mit Wasserstoff statt. Zum Zwecke dieser schließlichen Sättigung waren die betreffenden Verbindungen in der zweiten Katalysator-

10 Wenn man während der Reinigung der Gasmasse beim Austritt aus dem Gaszenger, beim Durchzug vom Wäscher zu den Katalysatoren und während dem Durchgang des Gases durch die Katalysatorräume stets eine Temperatur aufrecht hält, die Kondensationen nicht zustande kommen läßt, so wird diese Temperatur doch allmählich sinkend in dem Maße, als man dem Austritt des Gases aus dem dritten Katalysatorraum näher kommt und dies nicht nur deshalb, weil die mechanische Mitnahme der kondensierbaren Produkte zum Teil ihre Kondensation verhindert, sondern vor allem weil die Produkte immer leichter werden.

15 Man muß daher in den Wäschern und den Rohrleitungen, die zu den Katalysatorräumen führen, eine Temperatur aufrechterhalten, die bei etwa 350° C jedoch nicht höher liegt, dagegen in den Katalysatorräumen nur mehr eine Temperatur, die 250° nicht überschreitet.

Erfindungsgemäß wird der Strom von warmen Zusatzgasen vor dem Durchgang durch die frischen zu behandelnden Massen über heißen Koks geführt, der von einer vorangehenden Arbeitsweise stammt.

20 Zu diesem Zwecke teilt man den Gaszenger in zwei Elemente, welche der Reihe nach von den heißen Zusatzgasen durchzogen werden. Eines dieser Elemente, u. zw. das dem Eintritt nähere, ist bereits in der Hauptsache durch einen vorangehenden Arbeitsgang erschöpft, und enthält daher vor allem heißen Koks, während das zweite Element der Reihe mit neuem Material beschiekt ist, das somit der Destillation unterworfen wird, wobei natürlich die beiden Elemente abwechselnd die oben geschilderten Funktionen

25 haben. Auf diese Weise kann man die zusätzlichen Gase vorwärmen und verwertet so die im Koks noch enthaltene Wärmemenge, wobei man zu gleicher Zeit den Gehalt an Kohlenstoff in den zusätzlichen Gasen steigert. Insbesondere geht das kohlenstoffhaltige Gas, das einen Teil der heißen Gase bildet, in Kohlenoxydgas über, welches geeigneter ist, in dem Vorgang der Wasserstoffanlagerung, der sich in

30 den Katalysatorräumen abspielt, mitzuwirken. Zur praktischen Durchführung des verbesserten Verfahrens kann man sich einer Anlage bedienen, wie sie schematisch in Fig. 1 der Zeichnung dargestellt ist.

Durch eine Heizschlange 1 läßt man einen aus einer Destillation herrührenden Gasstrom streichen, der z. B. reich an Wasserstoff und Methan sein soll, während wesentlich geringere Mengen von Kohlen-

35 oxyd, Stickstoff und von Kohlenwasserstoffen der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> zugegen sind. Dieses Gas streicht in erhitztem Zustande von oben nach unten durch Destillierblasen 2, die mit einem Brennstoff, z. B. Lignit, gefüllt sind. In den Blasen findet eine trockene Destillation der Lignite bei tiefer Temperatur statt. Die bei dieser Destillation entstehenden Gase enthalten Kohlenoxyd, Wasserstoff und z. B. 15–20 % gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

40 Man erhält auf diese Weise ein Gemisch mit einer ansehnlichen Menge von unbeständigen Azetylenkohlenwasserstoffen C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, von denen sich ein gewisser Teil unter Bildung von Teer zu kondensieren neigt. Die Temperatur der Destillierblase 2 und des angrenzenden Rohrsystems wird genügend hoch gehalten, um eine solche Kondensation vollkommen zu verhindern.

Das gesamte Gasgemisch, das sowohl die permanenten Gase als auch leicht kondensierbare Dämpfe

45 enthält, tritt bei 3 in einen Wäscher über, der mit einer zur Reinigung dienenden Masse z. B. mit Lamingscher Masse gefüllt ist; diese besteht aus einem Gemisch von Kalk und Eisenoxyd, das durch Sägespäne porös gemacht und auf entsprechende Temperatur geheizt wird. Diese Masse befreit das Gas von der Hauptmenge des darin enthaltenen Schwefels, der größtenteils der Destillation der Lignite entstammt. Die Temperatur, auf die man den Reinigungsapparat bringt, ist, wie oben erwähnt, nicht höher als 350° C

50 und bürgt dafür, daß keine Kondensation der im Gasgemisch enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe stattfindet. Man erhält also beim Austritt aus dem Reinigungsgefäß 3 ein Gasgemisch, das von dem größeren Teile aller schädlichen Bestandteile, insbesondere von Schwefel frei und mit Azetylen-Kohlenwasserstoffen beladen ist, welche die später beschriebenen stufenweise durchgeführten katalytischen Prozesse einleiten

55 und begünstigen und die Umwandlung des Gasgemisches in flüssigen Brennstoff regeln. Das den Apparat 3 verlassende Gasgemisch tritt zunächst bei 4 in ein erstes Katalysatorrohr aus Bimsstein, der mit Nickelpulver imprägniert ist und auf 180–200° erhitzt wird. Dabei erhält man eine größere Menge Methan im Gasgemisch, während die Phenole in Benzol übergehen. Es vollzieht sich also, wie bereits oben ausgeführt, im ersten Katalysatorraum eine allgemeine Hydrierung. Dieses

60 Gemisch, das mit Methan beladen ist und das immer noch nennenswerte Mengen Azetylen-Kohlenwasserstoffe enthält, wird bei 5 über mit Vanadin oder Nickel präparierten, auf 200–250° erhitzten Bimsstein geleitet. Dabei wird das Methan unter Bildung von Azetylen und Wasserstoff dehydriert. Hier tritt also

wie oben bereits erläutert, eine Aufspaltung ein, sowohl was das Methan betrifft, das vorher durch Sättigung mit Wasserstoff gebildet wurde, als auch jener Stoffe aus derselben Reihe (Dekan, Undekan, Dodekan usw.), die in gesättigtem Zustande mitgeführt wurden, u. zw. in den Dämpfen des Goudrons.

Das nunmehr an Azetylen-Kohlenwasserstoffen sehr reiche Gasgemisch wird bei 6 über mit Nickel 5 und Kobalt beladenen, auf etwa 180° erhitzten Bimsstein geleitet, wodurch eine Polymerisation der Azetylen-Kohlenwasserstoffe zustande kommt; zu gleicher Zeit mit der Überführung in gesättigte Kohlenwasserstoffe, von allen jenen Verbindungen, die im zweiten Katalysatorraum aufgespalten worden waren; man erhält ein Gasgemisch, das beim Verlassen des Katalysatorrohres 6 eine Anzahl polymerisierter Azetylene enthält, die man in einer Kühlschlange 7 leicht kondensieren und in einer Vorlage 8 auffangen 10 kann.

Die in der Vorlage 8 nicht kondensierten Restgase werden, wenn sie genügend viel Kohlenwasserstoffe enthalten, in die Schlange 1 zurückgeführt, andernfalls zur Beheizung der Apparate verbrannt.

Wie Fig. 2 schematisch zeigt, kann der Apparat eine geteilte Vorrichtung besitzen, z. B. zwei Destillationsretorten b und c, die abwechselnd als Gaserzeuger wirken und als Koksbehälter für die Vorwärmung der Zusatzgase dient, die dem Koks sowohl Wärme als auch Kohlenstoff entnehmen. 15

Läßt man die Zusatzgase durch eine Leitung a zuströmen, und nimmt man an, daß die Retorte b mit warmen Koks beschickt ist, der bei der Behandlung des Ausgangsmaterials gebildet wird, so treten die Gase von a nach b über und gelangen hierauf in die Retorte c, die sodann mit frischem Material beschickt ist; die gesamte Gasmasse streicht von c nach d und durch eine Reinigungsanlage e in den mit 20 Katalysator beschickten Raum f, über dessen Einrichtung oben ausführlich berichtet wurde.

Sobald die Masse e durch Destillation in Koks umgewandelt ist, wird nach Entleerung der Retorte b diese letztere frisch beschickt, nun führt man die Gase von a nach c und läßt sie von dort nach b, d und f übertreten.

Um in der Praxis den Kalorienverlust möglichst gering zu gestalten und das Verfahren der stufenweisen Katalyse auf die gesamte Gasmasse unter Erhaltung der schweren Kohlenwasserstoffe zu sichern, kann man zweckmäßig, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist, die Destillationsapparate 1, 2, den Wäscher 3 und die der stufenweisen Katalyse dienenden Katalysatorräume 4, 5 und 6 in ein einheitliches Mauerwerk einbauen. 25

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Brennstoffes von petroleumähnlichen Eigenschaften durch katalytische Behandlung der bei der Vergasung oder Entgasung fester Brennstoffe gebildeten Gasgemische, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur aller von den Gasen bis zum Austritt aus den Katalysatorkammern durchgezogenen Räume und die Geschwindigkeit des Gasstromes so hoch gehalten werden, daß eine Kondensation der Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe und die Teerbildung in diesen Räumen vermieden wird. 30

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch nach dem Durchstreichen einer Reinigungsmasse der katalytischen Behandlung in drei hintereinandergeschalteten Katalysatorkammern zugeführt wird, von denen die erste auf eine Temperatur von 180 bis 200° erhitzt wird und dazu dient, darin eine Reduktion und Wasserstoffanlagerung sowohl an die kondensierbaren Dämpfe (wie z. B. Phenole) als auch an die nicht kondensierbaren Dämpfe (z. B. Kohlenoxyd) vorzunehmen, die zweite auf eine Temperatur von 200--250° erhitzt wird und den Zweck hat, daß darin die Spaltung der hydrierten Produkte unter Entwicklung von naszierendem Wasserstoff stattfindet, die dritte schließlich auf ungefähr 180° erhitzt wird und der Durchführung der Anlagerung des naszierenden Wasserstoffes sowie der Polymerisation dient. 40

3. Ausführungsform des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch die einer Erhitzung oder Destillation zu unterwerfenden Stoffe einen Strom zusätzlicher Gase, z. B. Wassergas oder Restgas, von der Fabrikation leichter Kohlenwasserstoffe stammend, ziehen läßt, nachdem diese Gase vorgewärmt und an Kohlenstoff angereichert worden sind, indem sie über eine Schichte von heißen Koksrückständen streichen gelassen wurden, die von der Behandlung der vorhergehenden Charge von Ausgangsstoffen stammen und die in einer Apparathälfte eines Gaserzeugers untergebracht sind, deren andere Hälfte mit frischen Ausgangsstoffen beschickt ist. 45

4. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtheit der Apparate: Gaserzeuger, Wäscher und Katalysatorkammern zur Durchführung der stufenförmigen Katalyse, in eine Einheit zusammengebaut sind. 50

