



AUSGEGEBEN AM
2. MÄRZ 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 593 369

KLASSE 12 g GRUPPE 4 02

A 56936 IVb/12 g

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 8. Februar 1934

3421

„L'Air Liquide“ Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés
Georges Claude in Paris

Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung katalytischer exothermer Gasreaktionen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. Februar 1929 ab

Die Priorität der Anmeldung in Frankreich vom 2. März 1928 ist in Anspruch genommen.

Um Gasgemische, die für exotherme Synthesen bestimmt sind, von schädlichen Verunreinigungen zu befreien, unterwirft man diese Gasgemische katalytischen oder nichtkatalytischen Reaktionen, durch welche die Verunreinigungen entweder in kondensierbare oder in unschädliche Stoffe umgesetzt werden. Gewöhnlich leitet man die zu reinigenden Gase durch ein — gegebenenfalls Katalysatoren enthaltendes — Reaktionsgefäß, das mit den üblichen Heizeinrichtungen ausgestattet ist und auch einen Wärmeaustausch zwischen den eintretenden und austretenden Gasen gestattet, so daß die für einen praktisch vollständigen Verlauf der Reinigungsreaktion erforderliche Temperatur eingehalten werden kann.

Wie ohne weiteres verständlich ist, spielen die Heiz- und Wärmeaustauscheinrichtungen hierbei eine große Rolle, da ohne sie die Reaktionstemperatur nicht auf der erforderlichen Höhe gehalten werden kann, wenn die Reinigungsreaktion nicht oder nur schwach exotherm verläuft oder wenn der Gehalt des Gasgemisches an Verunreinigungen nur gering ist.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Reinigungsreaktion bedeutend vereinfacht und vorteilhafter gestaltet werden kann, wenn hierbei die bei der Hauptreaktion entstehende Wärme zur Aufrechterhaltung der erwähnten Reaktionstemperatur in der Weise herangezogen wird, daß man die Reinigungsreaktion nicht in einem

gesonderten Reaktionsgefäß vornimmt, sondern die Haupt- und Reinigungsreaktion im Wärmeaustausch und in unmittelbarer Berührung miteinander in einem gemeinsamen Behälter sich vollziehen läßt. Man erhält so ohne eine wesentliche Vergrößerung der Apparatur einen Verlauf der Reinigungsreaktion von wesentlich höherer Sicherheit und Regelmäßigkeit.

Zur Ausführung der Erfindung leitet man das frische, die Verunreinigungen enthaltende Gas zunächst über die der Reinigung dienenden Stoffe und danach über die der Hauptreaktion dienenden Katalysatoren, entweder in unmittelbarer Aufeinanderfolge oder nach vorangegangener Entfernung der aus den Verunreinigungen gebildeten Stoffe durch Kühlung oder durch sonstige Maßnahmen.

Die den beiden aufeinanderfolgenden Reaktionen unterworfenen Gasmengen können natürlich auch verschieden groß sein, sei es, indem man der gereinigten Gasmischung bestimmte Mengen von reinen Gasen hinzufügt, die z. B. dem Gasgemischanteil entstammen können, der beim Bestreichen des Katalysators der Hauptreaktion unumgesetzt geblieben ist, sei es, indem ein bestimmter Teil des gereinigten Gasgemisches abgetrennt wird, bevor der Rest der Hauptreaktion unterworfen wird.

Soll beispielsweise ein Gasgemisch gereinigt werden, das für die Synthese von Ammoniak bestimmt ist, so unterwirft man dieses einer

Lagerexemplar

Reinigungsreaktion, durch die der Sauerstoff zu Wasser umgesetzt wird, das Kohlenoxyd zu Methan oder zu anderen Kohlenwasserstoffen und zu Wasser.

5 Beispielsweise Ausführungsformen des Verfahrens sind in der Zeichnung erläutert, und zwar zeigt

Abb. 1 einen Axialschnitt durch eine Vorrichtung zur Reinigung mit unmittelbar darauffolgender Synthese,

Abb. 2 einen Axialschnitt durch eine Vorrichtung zur Reinigung und Synthese nach zwischengeschalteter Entfernung der Umsetzungsprodukte der Verunreinigungen.

15 Die Vorrichtung nach Abb. 1 besteht im wesentlichen aus einem druckfesten Reaktionsgefäß *A*. Die Stickstoff-Wasserstoff-Mischung, die ein wenig Sauerstoff und ein wenig Kohlenoxyd enthält, tritt durch die Bohrung 1 ein, steigt im Ringraum 2 empor und erwärmt sich dabei, strömt durch das Rohr 3 wieder nach abwärts und bestreicht danach die Katalysator-

20 schicht *B* für die Reinigungsreaktion. Das durch die Öffnungen 4 entweichende Gasgemisch enthält kein Kohlenoxyd mehr und trifft im Ringarm *C* auf den Katalysator für die Ammoniakbildung, worauf es samt den umgesetzten Gasgemischanteilen und dem Wasserdampf bei 5 entweicht. Die im Ring-

25 raum *C* entstehende Wärme dient teilweise dazu, im Ringraum *B* die für den vollständigen Verlauf der Reinigungsreaktion erforderliche Temperatur aufrechtzuerhalten.

30 Sofern dies wünschenswert oder nötig ist, kann die Temperatur der Gefäßwandung *A* mit bekannten Mitteln verhältnismäßig niedrig gehalten werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens der Erfindung mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten

40 Vorrichtung umströmt das frische Gasgemisch, durch die Bohrung 1 der druckfesten Gefäßwandung *A* eintretend, zunächst die Hülse *D* und gelangt durch die Öffnungen 2 in den Ringraum *B*, in dem sich der Katalysator für die Reinigungsreaktion befindet. Durch das

45 Rohr 3 mit der wärmeisolierenden Umhüllung *L* austretend, gelangt das Gasgemisch zum Kühler *H*, in dem das Wasser und die anderen Reaktionsprodukte der Verunreinigungen kondensiert werden, so daß sie im Gefäß *J* gesammelt und durch den Hahn 7 abgelassen werden können.

Das Gasgemisch gelangt danach durch die Bohrung 4 der Reaktionsgefäßwandung *A* in

55 den Ringraum an der Innenseite der Hülse *D* und tritt durch die Öffnungen 5 mit der Katalysatorsubstanz im Ringraum *C* in Berührung. Nach teilweiser Umsetzung zu Ammoniak entweicht der Gasstrom durch die Bohrung 6. Durch

60 die elektrische Heizrichtung *E* wird die erforderliche Temperaturhöhe erreicht.

Das Verfahren ist im allgemeinen für katalytische exotherme Reaktionen anwendbar, denen eine Reinigungsreaktion vorausgeht, z. B. für die Ammoniaksynthese, bei welcher das Gas-

65 gemisch durch Bindung des auszuscheidenden Kohlenoxyds mit einem Teil Wasserstoff gereinigt wird. Für die Reinigungsreaktion wird z. B. ein Zinkoxydkatalysator benutzt. Auch ist das Verfahren besonders geeignet für die

70 Synthese von organischen Sauerstoffverbindungen, wie Methylalkohol, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, bei welcher vor der Reaktion die schwer entfernbaren organischen Schwefel-

75 verbindungen durch Überleiten des Gasgemisches z. B. über einen Eisenoxydkatalysator ausgeschieden werden. Schließlich ist auch die Synthese von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu erwähnen, bei welcher die Ent-

80 fernung der Schwefelverbindungen in der oben angegebenen Weise geschieht.

Beispiel

In einer der Abb. 2 entsprechenden Vorrichtung wurden nacheinander die katalytische

85 Reinigung und die synthetische Behandlung eines Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches in für die Ammoniaksynthese erforderlichem Mengenverhältnis durchgeführt. Das Rohr, das den für die Reinigung bestimmten Katalysator ent-

90 hielt, hatte einen Durchmesser von 50 mm und wies etwa 5 kg Katalysatormasse auf; das Rohr, welches den für die Synthese bestimmten Katalysator enthielt, wies dagegen einen Durch-

95 messer von 100 mm auf und enthielt 22 kg Katalysatormasse. Der Katalysator für die Synthese bestand aus eisenhaltigem, katalytischem Material, das nach Patent 476 380 hergestellt worden war. Den Katalysator für die Reinigung bildete eine gebrauchte katalytische

100 Masse, die vorher für die Ammoniaksynthese gedient hatte und einem Syntheserohr entnommen worden war. Die Temperatur des Katalysators für die Hauptreaktion betrug ungefähr 560° beim Zutritt der Gase zu dem

105 Katalysator und 400° beim Austritt der Gase; das gasförmige Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wies einen Druck von etwa 1000 Atm. auf, während sein Gehalt an Kohlenoxyd und Sauerstoff 1% und sein stündlicher Durchgang

110 300 cbm betrug. In dem Abscheidegefäß *J* sammelte sich stündlich eine Wassermenge von 2,5 l an. Die stündlich auf synthetischem Wege erzeugte Ammoniakmenge betrug 40 kg.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Ausführung katalytischer exothermer Gasreaktionen, bei welchen die für die Synthese bestimmten Gase einer vorausgehenden Reinigung unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die

120 Reinigungsreaktion unter Verwendung der

5 durch die Hauptreaktion entwickelten Wärme in der Weise ausgeführt wird, daß man die Haupt- und Reinigungsreaktion im Wärmeaustausch und in unmittelbarer Berührung miteinander in einem gemeinsamen Behälter sich vollziehen läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unreine Gasgemisch an der Wandung des den Katalysator für die

Hauptreaktion enthaltenden Innenbehälters 10 vorbeigeleitet wird, bevor es in die Reinigungssubstanz gelangt.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls katalytisch wirksame Reinigungsmasse innerhalb des eigentlichen Katalysators angeordnet ist. 15

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

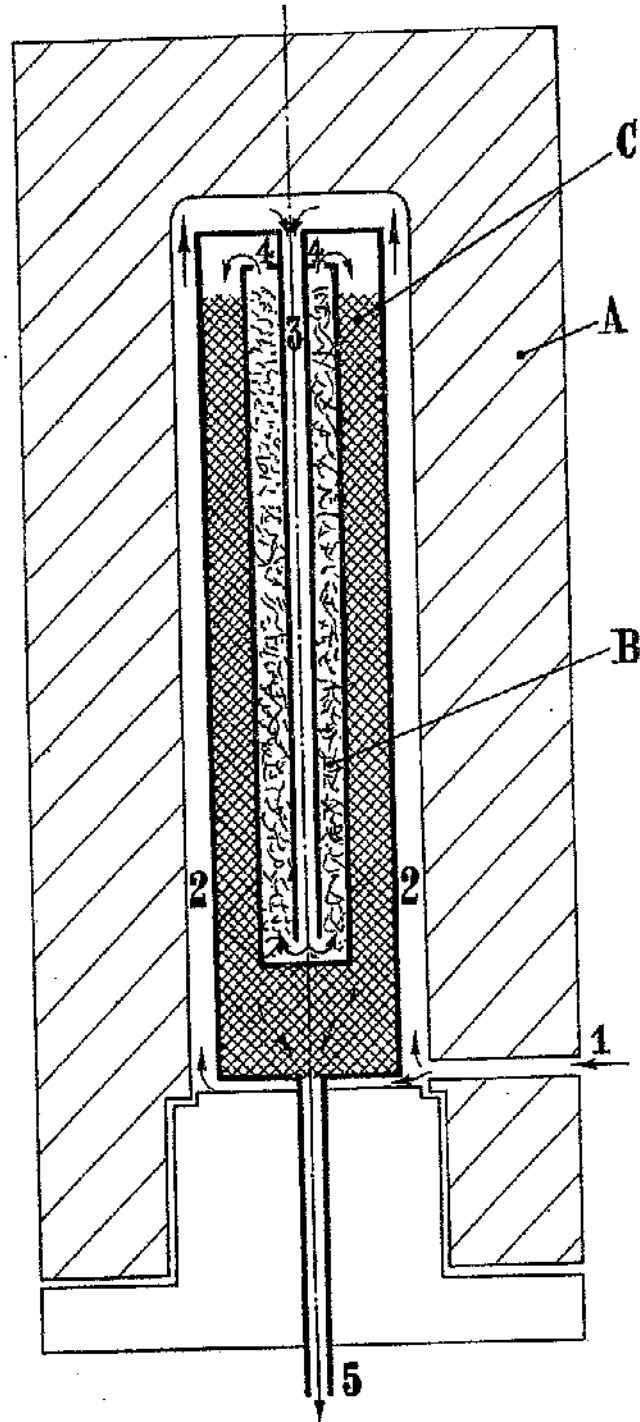
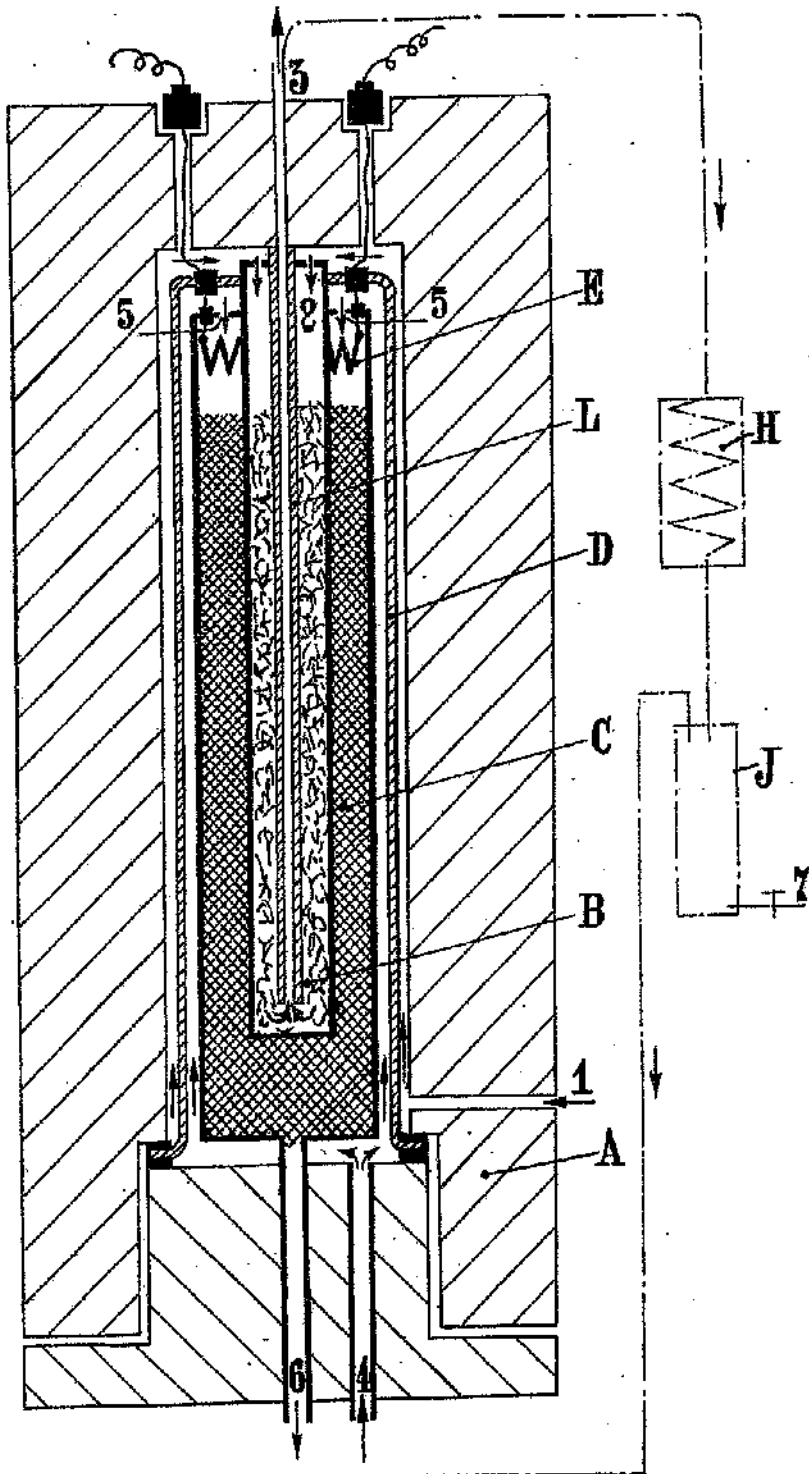


Abb. 2





AUSGEGEBEN AM
21. FEBRUAR 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2215

№ 593 064

KLASSE 120 GRUPPE 108

M 110337 IVa/120

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 1. Februar 1934

Jean Mercier in Paris

Verfahren zur Herstellung leichter, benzinartiger Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reiche vom 29. Mai 1929 ab

Die Priorität der Anmeldung in Belgien vom 2. Juni 1928 ist in Anspruch genommen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung leichter, benzinartiger Kohlenwasserstoffe nach dem Zweistufenprozeß aus schweren Kohlenwasserstoffen, denen Kohlenoxyd, Wasserstoff und gegebenenfalls auch Wasserdampf zugesetzt wird. Die Nenerung besteht darin, daß ein die Dämpfe der Ausgangsmaterialien enthaltendes Gasgemisch in der ersten Stufe bei über 500° C (zwischen 500° C und 700° C), in der zweiten Stufe bei unter 300° C (etwa zwischen 180° C und 300° C) behandelt wird und durch starke Kühlung der Gase, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Druckverminderung nach der ersten Stufe, ein möglichst plötzlicher Übergang ihrer Temperatur von 500° C auf etwa 300° C oder darunter herbeigeführt wird. Enthält das Ausgangsgemisch auch Wasserdampf, so bildet sich bei der Temperatur von etwa 500° C Wasserstoff, dessen Gegenwart die Bildung der leichten Kohlenwasserstoffe fördert.

Von Bedeutung ist dabei auch, daß in einer oder in beiden Phasen des Verfahrens Katalysatoren, vornehmlich Metalle der Eisengruppe, in Anwendung kommen. Ebenso kann man besonders vorteilhaft arbeiten, wenn die im Verlauf der ersten Phase eingeleiteten Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf, vorher auf hohe Temperatur erhitzt werden und ein Teil der Kohlenwasserstoffe in

der ersten Stufe des Verfahrens durch Einleitung von Sauerstoff oxydiert wird.

Zweckmäßig wird das Verfahren mit Schwäröl als Ausgangsstoff durchgeführt. Man kann zwar mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf, allein beginnen, jedoch praktisch bedeutet dies keinen wesentlichen Unterschied, denn die entstehenden schweren Kohlenwasserstoffe müssen aus wirtschaftlichen Gründen weiterverarbeitet werden.

Die Zeichnung stellt eine Apparatur zur Ausführung des Verfahrens in einer schematischen Abbildung dar.

In der Zeichnung (Abb. 1) bezeichnet 1 eine Retorte mit Katalysatoren, in der die Synthese der Kohlenwasserstoffe erfolgt. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe gehen durch einen Reinigerz, einen Dephlegmator 3 und eine Kolonne 4 in einen Kondensator 5 und Sammelbehälter 7, von dem die nichtkondensierten, mit Benzin gesättigten Gase in eine Fraktionskolonne gelangen, um von hier durch eine Leitung 10 in eine Entbenzinierungskammer 11 überzutreten. Aus dieser Kammer entweichen die nichtkondensierbaren Gase durch die Leitung 12, während die gebildeten schweren Kohlenwasserstoffe mittels einer Pumpe 14 durch eine Leitung 13 gesaugt und durch eine Heizschlange 15 sowie den Zyklonverdampfer 16 getrieben werden.

In die Retorte 1 wird das Gemenge, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, gegebenenfalls Wasserdampf und dem vorher verdampften Schweröl, in angemessenen Mengen eingeführt. Die Öldämpfe werden bei einer Temperatur von mindestens 500° C gespalten. Es wurde gefunden, daß die Mengen an Kohlenstoff bzw. Teer, die sich dabei abscheiden, klein bleiben und geringer sind, als es sonst beim Spaltverfahren üblich ist. Dies scheint daran zu liegen, daß sich beim Spalten gebildete Gase mit den anwesenden Kohlenstoffverbindungen unter Entstehung geringer Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen vereinigen. Dieser Umstand befördert auch die Wirksamkeit und die Lebensdauer mancher Katalysatoren.

Die nähere Arbeitsweise ist folgende (Abb. 2):

Frisches Schweröl wird in 17 eingefüllt und fließt durch die Leitung 18 zum Waschturm 9. Dort begegnet es den im Gegenstrom aufsteigenden Gasen aus 7. Diese enthalten noch eine gewisse Menge unkondensierten Benzins, das zum Teil an das herabrieselnde Rohöl abgegeben wird und auf diese Weise in den Prozeß zurückkehrt. Von dort gelangt das Schweröl durch die Leitung 19 zu einem Schwefelabscheider 20 und dann in den Behälter 21. Von hier fördert es die Pumpe 14 in die Heizschlange 15 und weiter in den Zyklonverdampfer 16. In 15 verflüchtigt sich ein Teil des Öls, und in 16 werden die Dämpfe von den noch flüssigen Anteilen getrennt.

Die Dämpfe strömen dann in die Retorte 1. Die zuzusetzenden, Kohlenoxyd, Wasserstoff und gegebenenfalls Wasserdampf enthaltenden Gase werden gleichfalls in die Retorte 1 eingeführt. Sie können auch bereits in dem Verdampfer 16 oder sogar in der Heizschlange 15 zugesetzt werden. Nach Art und Menge können diese Gase in relativ weiten Grenzen schwanken. So werden mit normalem Wasser- oder Leuchtgas befriedigende Ergebnisse erzielt. Je höher man den Gaszusatz bemißt, desto besser wird der Umsatz, d. h. desto mehr Benzin wird für eine gegebene Menge Schweröl erhalten. Da aber ein größeres Gasvolumen zu verarbeiten ist, so sinkt die Durchsatzleistung des Apparates. Unter diesen Umständen wird das vorteilhafteste Verhältnis in jedem Fall am besten durch einige orientierende Vorversuche bestimmt, die für den Fachmann ohne jede Schwierigkeit durchführbar sind.

Die Reaktionsprodukte verlassen die Retorte und durchqueren die Reinigungskammer 2. Diese Reinigungskammer ist allerdings nicht unbedingt erforderlich. Die Gase werden dann in 3 auf normalen Druck entspannt und plötzlich abgekühlt. In der Krackphase arbeitet man vorteilhaft unter einem Überdruck von einigen Atmosphären.

Die Abkühlung der Gase kann z. B. dadurch

erfolgen, daß sie Rohre durchstreichen, die außen von siedendem Wasser umspült sind. Zweckmäßig erhöht man den Druck außerhalb der Rohre auf einige Atmosphären Überdruck. Ebensogut kann aber auch in anderer bekannter Weise gekühlt werden. Ein wichtiges Erfindungsmerkmal liegt darin, daß das Gasgemisch das Temperaturintervall zwischen 500° C und 350° C so schnell wie möglich durchschreitet.

Von 3 gelangen die Gase in den Kontaktkessel 4, in dem die Hydrierung vollendet wird. Sie ziehen von dort in den Reiniger 20, wo sie vom Schwefel befreit werden und das Rohöl vorwärmen, das den Reiniger im Gegenstrom passiert.

Das Verfahren kann vorteilhaft ergänzt werden durch die Erzeugung des benötigten Kohlenoxyds aus Abfallprodukten des Verfahrens, auf die man Wasserdampf einwirken läßt. Beispielsweise wird das Kohlenoxyd durch Reaktion von Wasserdampf bei 800 bis 1100° C mit den teerigen Rückständen erzeugt, die in 16 und 1 anfallen. Dabei verfährt man wie folgt: Die vom Zyklonverdampfer 16 oder von der Retorte 1 herrührenden Rückstände werden in zwei Kammern 23, 24 gesammelt und durch einen Hahn 26 in eine Leitung 12 übergeführt, wo sie sich mit den Restgasen aus der Kammer 11 vermengen. Der Überschuß dieser Gase kann durch die Leitung 22 abziehen. Eine in die Leitung eingeschaltete Reinigungsvorrichtung 27 gestattet, die Restgase von der Kohlen- säure zu befreien. Die Bildung von Kohlenoxyd erfolgt in der Kammer 28. Dort sammeln sich die teerigen Rückstände, die Restgase, bei 29 eingeführter Wasserdampf und gegebenenfalls bei 30 zugeleiteter Sauerstoff.

Das resultierende Gasgemenge füllt die Leitung 31, in welche bei 32 weiterer Wasserdampf eingeleitet werden kann. Man kann auf diese Weise ein Gemenge aus H₂O, CO und H₂ nach Belieben durch die Leitungen 33, 34, 35 in die Heizschlange 15 bzw. in die Retorte 1 oder den Dephlegmator 3 einleiten.

Unter Umständen kann man auch das Kohlenoxyd in der Retorte 1 selbst erzeugen, indem man durch Leitung 36 Sauerstoff bzw. Luft genügend hoher Temperatur einleitet. Man sorgt in bekannter Weise dafür, daß der eingeleitete Sauerstoff alsbald vollständig verbrennt. Durch die Einleitung von Sauerstoff kann zugleich die sonst erforderliche Außenheizung der Retorte 1 vermindert bzw. unter Umständen ganz entbehrlich gemacht werden.

Nachstehend wird beispielsweise noch die Verarbeitung von Rohöl in dem im normalen Gang befindlichen System beschrieben.

In den Behälter 17 werden 1000 kg Rohöl eingefüllt. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

	Bei einer Temperatur bis Grad C	destillieren % des Rohöls
	250	4
5	300	25
	320	36
	340	48
	360	60
	380	82,5
10	390	96,5

Das Rohöl gelangt in üblicher Weise nach und nach durch 9, 20, 13, 21, 14, 15 und 16 in die Kammer 1. Gleichzeitig mit dem Rohöl wird Wassergas, bestehend aus etwa 50 % Wasserstoff, 30 % Kohlenoxyd und 20 % leichten Kohlenwasserstoffen, eingeleitet. In der Kammer 1 werden die Dämpfe bei etwa 520° C unter etwa 2 Atmosphären Druck in Gegenwart von Eisenspänen gespalten. Die Dämpfe treten alsdann in die Entspannungskammer (Dephlegmator) 3 über. Die teerigen Anteile des Rohöls, die in 16 und 1 abgeschieden werden, sammeln sich in 23 und 24 und können durch 26 gemeinsam abgelassen werden.

Beim Eintritt in 3 werden die Dämpfe auf normalen Druck entspannt. Kammer 3 hat die Form eines Röhrenkessels. Die Gase durchziehen die Röhre innen und von unten nach oben; außen sind die Röhre von Wasser umspült, das unter 4 bis 5 Atmosphären Überdruck am Sieden erhalten wird. Durch Änderung des Wasserstandes und des Druckes wird die Kühlwirkung derart geregelt, daß die aus 1 bzw. 2 eintretenden Dämpfe gleich bei ihrem Eintritt in 3 auf etwa 330° C abgekühlt werden und den Kessel mit etwa 290° C verlassen. Mit dieser Temperatur treten die Gase in den Kontaktkessel 4 ein und werden dort in Gegenwart von Nickelspänen hydriert.

Von 4 gelangen die Gase durch 20 zum Kondensator 6. Hier wird durch entsprechende Kühlung die Hauptmenge (etwa 90 %) des gebildeten Benzins abgeschieden. Dieses fließt nach 7 und wird bei 8 abgezogen. Die Gase strömen durch den Wasserturm 9 und geben einen Teil des noch vorhandenen Benzins an das entgegenströmende Schweröl ab. Schließlich werden in 11, z. B. mittels eines Kohlenfilters, die letzten kondensierbaren Anteile abgeschieden.

Der Durchsatz, d. h. die in der Zeiteinheit erzielbare Menge an Benzin, hängt natürlich von der Größe der Apparatur ab. Zur Verarbeitung des vorerwähnten Rohöls wurde z. B. versuchsweise eine Apparatur benutzt, bei der die Retorte 1 ein Volumen von 0,2 m³ besaß. Die Dimensionen der übrigen Apparate ergeben sich danach ohne weiteres. In dieser Apparatur wurden etwa 1000 kg Rohöl pro Tag in der beschriebenen Weise und unter Zusatz von etwa 160 kg Wassergas verarbeitet. Es ergaben sich

pro 1 t Rohöl 60 kg teerähnliche Rückstände, 900 kg Benzin (von einem spezifischen Gewicht von 0,763 und vollständig flüchtig zwischen 40° C und 200° C) und 290 kg kohlenwasserstoffhaltige Gase. Die Zusammensetzung dieser Gase ist, in Volumprozenten ausgedrückt, etwa folgende: Wasserstoff 50 %, Kohlenoxyd 35 bis 40 % und Kohlenwasserstoffe 10 bis 15 %, die hauptsächlich aus bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen.

Die in dem beschriebenen Verfahren auftretenden Maßnahmen sind an sich zum Teil bereits bekannt, dagegen ist ihre Vereinigung zu der beschriebenen Arbeitsweise neu. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, ähnliche Dampfgemische in zwei Stufen zu behandeln. Von diesen Vorschlägen unterscheidet sich das neue Verfahren im besonderen zunächst dadurch, daß dort die eine oder andere Arbeitsphase oder Maßnahme überhaupt nicht oder doch nur in abgeänderter Form auftritt, während sich das vorliegende Verfahren oder die Erfindung von früheren Methoden und Vorschlägen durch die neue Erkenntnis unterscheidet, daß ein längeres Verweilen der erfindungsgemäß in der ersten Phase behandelten Dämpfe gerade zwischen 500° C und 350° C die Ausbeute an benzinartigen Kohlenwasserstoffen erheblich beeinträchtigt. Daraus folgt die neue wichtige Maßnahme, die Gase so zu kühlen, daß gerade diese Temperaturzone mit größter Beschleunigung durchschritten wird.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Dämpfe von Schwerölen in zwei Stufen zu verarbeiten und sie zwischen den beiden Stufen von etwa 500° C und etwa 250° C abzukühlen. Diesem Verfahren fehlt aber der Zusatz von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf. Außerdem herrscht hier die irriige Auffassung vor, daß die Abkühlung selbst eine wesentliche Rolle spiele, während es sich bei dem neuen Verfahren darum handelt, das spezielle Gasgemisch durch eine nachteilig wirkende Temperaturzone schnell hindurchzuführen, die von der jenes älteren Verfahrensvorschlages erheblich abweicht.

Bei der Bewertung der Ausbeute muß man natürlich den Umsatz, d. h. das Verhältnis des gewonnenen Benzins zum eingesetzten Schweröl, wie auch den Durchsatz, d. h. die in einem gegebenen Apparat in der Zeiteinheit erzielbare Benzinnenge, in gleicher Weise in Betracht ziehen.

Wird eine oder die andere der Maßnahmen, deren Vereinigung das Verfahren gemäß der Erfindung darstellt, fortgelassen oder wesentlich geändert, so läßt sich das sonst erzielte günstige Ergebnis nicht erreichen. Im oben beschriebenen Beispiel ergibt sich eine Ausbeute von 900 kg Benzin pro Tag und Tonne

Rohöl. Wird aber z. B. Rohöl allein unter sonst gleichen Bedingungen verarbeitet, so erhält man nur etwa 800 kg Benzin pro Tag, während 1300 kg Rohöl dabei aufgewendet werden. Die Ausbeute pro Zeiteinheit ist also um etwa 12 %, pro Gewichtseinheit um etwa $\frac{1}{3}$ geringer. Versuchsweise wurde dasselbe Ausgangsmaterial wie in vorerst beschriebener Arbeitsweise ohne plötzliche Abkühlung, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen behandelt, indem der Kühler 3 nur mit Luft statt mit Wasser so gekühlt wurde, so daß die Abkühlung der Gase von etwa 510° C auf etwa 350° C in etwa 1 Minute erfolgte. Dabei trat eine so starke Kohlenstoffabscheidung auf, daß der Betrieb nach kurzer Zeit wegen Verstopfung des Kühlers unterbrochen werden mußte und nur dauernd wiederaufgenommen werden konnte, nachdem die Temperatur in der Retorte 1 auf etwa 495° C erniedrigt wurde. Unter diesen Bedingungen betrug die Ausbeute nur 500 kg Benzin pro Tag bei einem Verbrauch von 650 kg Rohöl, sie war also pro Zeiteinheit um etwa 40 %, pro Gewichtseinheit um etwa 15 % geringer als beim Arbeiten in der vorerst beschriebenen Ausführungsweise.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung leichter, benzinarartiger Kohlenwasserstoffe aus schweren

Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Kohlenoxyd, Wasserstoff und gegebenenfalls Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß ein die Dämpfe der Ausgangsmaterialien enthaltendes Gasgemisch in zwei Stufen behandelt wird, und zwar in der ersten Stufe bei über 500° C (zwischen etwa 500° C und 700° C) und in der zweiten Stufe bei unter 300° C (etwa zwischen 180° C und 300° C), wobei durch starke Kühlung der Gase, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Druckverminderung nach der ersten Stufe ein möglichst plötzlicher Übergang ihrer Temperatur von 500° C auf etwa 300° C oder darunter bewirkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer oder in beiden Stufen unter Verwendung von Katalysatoren, vorzugsweise Metallen der Eisen-Gruppe, gearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verlauf der ersten Stufe eingeleiteten Gase, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff und gegebenenfalls Wasserdampf, vorher auf hohe Temperatur erhitzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Kohlenwasserstoffe in der ersten Stufe durch Einleitung von Sauerstoff oxydiert wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

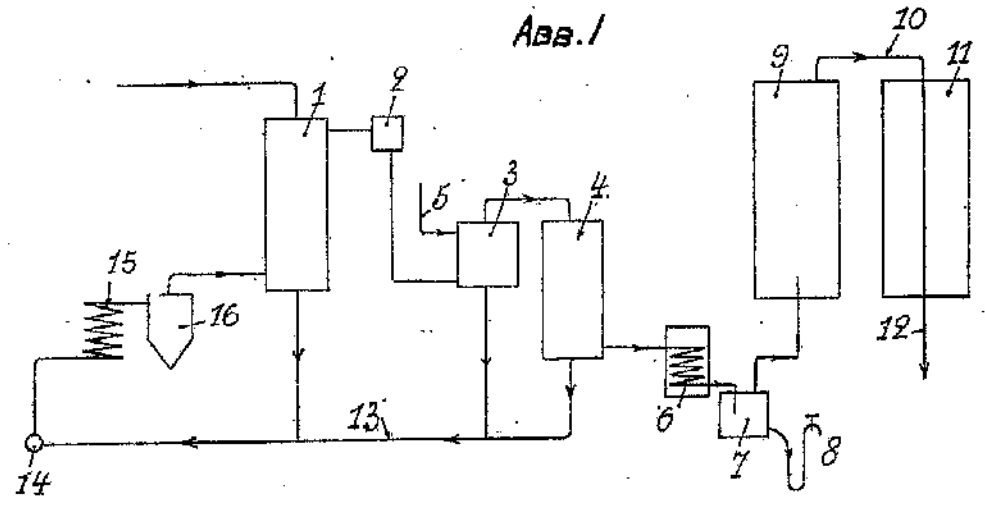


Abb. 2

