


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C10G 1/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 05620 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. September 1987 (24.09.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT86/00023 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1986 (19.03.86) (71)(72) Anmelder und Erfinder: JAUKE, Hermann [AT/AT]; Josefstädter Strasse 87, A-1080 Wien (AT). (74) Anwälte: SCHÜTZ, Alfred usw.; Fleischmannsgasse 9, A-1040 Wien (AT). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR LIQUEFYING CARBONACEOUS MATERIALS (54) Bezeichnung: KOHLEVERFLÜSSIGUNG (57) Abstract Process for producing liquid hydrocarbons by the reaction of solid carbon-containing materials with a gaseous hydrogen-containing substance. The solid carbon-containing material used may be in the form of graphite, wood, charcoal, carbon, coke, etc. in particle form which is applied in combination with a gaseous hydrocarbon providing free hydrogen, such as methane, propane, butane, ethylene, etc. In this way it is not necessary to produce hydrogen by synthesis, which required the use of a substantial part of the carbon used for the carbonaceous material production of water gas. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Reaktion von festem Kohlenstoff mit einem gasförmigen Wasserstoffträger. Als fester Kohlenstoff kann Graphit, Holz, Holzkohle, Kohle, Koks und dgl. in Partikelform eingesetzt werden, der gemeinsam mit einem freien Wasserstoff liefernden gasförmigen Kohlenwasserstoff, wie Methan, Propan, Butan, Ethylen und dgl., in die Synthese eingebracht wird. Die bisher erforderliche Gewinnung des benötigten Wasserstoffes aus Synthesegas, bei welcher bereits ein erheblicher Teil der eingesetzten Kohle zur Herstellung von Wasser gas verbraucht wird, kann hierdurch erübrigt werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Kohleverflüssigung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen aus gasförmigen Stoffen und in fester Form vorliegendem Kohlenstoff. Im speziellen bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur
5 Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Propan, Butan, Ethylen und dgl. und aus Kohlenstoff, der in fester Form vorliegt, wie Graphit, Holz, Holzkohle, Kohle, Koks. Im besonderen zielt die Erfindung darauf ab, einen neuen, technisch und
10 wirtschaftlich vorteilhaften Weg zur Verflüssigung von Kohle aufzuzeigen.

Die zur Verflüssigung der Kohle bekannten Verfahren können in drei Gruppen eingeteilt werden. Die eine Gruppe wird von der bekannten Fischer-Tropsch-Synthese und ihren Varianten
15 gebildet. Bei diesen Verfahren wird aus der Kohle zuerst ein Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Synthesegas gebildet, und aus diesem werden mittels Kontaktkatalyse die flüssigen Produkte erzeugt.

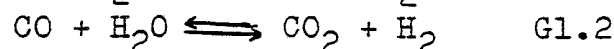
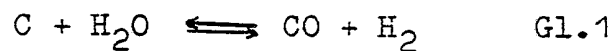
Bei der zweiten Gruppe der Verfahren wird die Kohle zu
20 flüssigen Produkten hydriert (Chem. Ing. Techn. 46, 925 [1974]). Die dritte Gruppe wird von denjenigen Verfahren gebildet, bei denen die flüssigen Produkte mit Lösungsmitteln, zweckmäßig mit Lösungsmitteln hohen Wasserstoffgehaltes, aus der Kohle extrahiert werden. Dieses Extraktionsverfahren wird auch in Kombination mit der Kohlehydrierung
25 angewendet (NIMDOK Fachinformationen der Chemieindustrie, Budapest, 1975/1).

Die bekannten Verfahren haben unter dem Aspekt der industriellen Durchführbarkeit zahlreiche Nachteile. Die auf der
30 Extraktion der Kohle beruhenden Verfahren arbeiten mit geringer Ausbeute, ihr spezifischer (auf eine Einheit flüssiges Verfahrensprodukt bezogener) Energiebedarf ist äußerst hoch, und die Regeneration des Extraktionsmittels verteuert das Verfahren noch mehr. Zur Fischer-Tropsch-
35 Synthese und zur Kohlehydrierung werden außerordentlich

teure Vorrichtungen und viel Energie verbraucht, und der thermische Wirkungsgrad der Verfahren ist nicht zufriedenstellend. Nachteilig ist ferner, daß die genannten Verfahren unter hohem Druck arbeiten, was weitere teure Vorrichtungen und außerdem die Einhaltung gewisser Sicherheitsmaßnahmen erfordert.

Hinzu kommt, daß der Großteil des Wasserstoffes, der in dem bekannten Verfahren zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe benötigt wird, aus Wassergas gewonnen wird und der Restbedarf an Wasserstoff aus den flüchtigen Bestandteilen der Kohle stammt, die bei der Kohlevergasung anfallen. Um den Wasserstoffbedarf im herkömmlichen Verfahrensgang zu vermindern, werden Kohlen mit hohem Anteil an flüchtigen Bestandteilen bevorzugt, nicht zuletzt deshalb, weil die Gewinnung von Wasserstoff in allen bisher bekannten Verfahren den größten Kostenfaktor darstellt. Die Gewinnung des Wasserstoffes erfolgt bei allen bisher bekannten Verfahren entweder elektrolytisch oder aus Wassergas.

Wassergas wird erhalten, wenn Dampf über glühende Kohle geleitet wird, entsprechen den folgenden Reaktionen:



Die Reaktion gemäß Gleichung 2 erfolgt vorzugsweise unter Einfluß von Katalysatoren (z.B. Eisen, Chrom) bei rund 400°C.

Gemeinsames Merkmal aller bisher bekannten Verfahren, gleichgültig, ob sie auf den Grundverfahren von BERGIUS, HABER-BOSCH bzw. FISCHER-TROPSCH aufbauen, ist die Gewinnung von Wasserstoff aus Synthesegas, wobei bereits ein wesentlicher Teil der Kohle zur Herstellung von Wassergas verbraucht wird.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen insbesondere aus Kohle wesentlich einfacher gewonnen werden können, als dies mit den bekannten Verfahren der Fall ist.

-3-

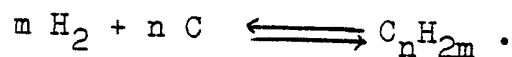
Zur Erreichung dieses Zieles schlägt die Erfindung vor, in einem Verfahren zur Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die ein C/H Verhältnis von 1 : 1 (z.B. C_6H_6) bis zirka 1 : 2,1 (z.B. $C_{12}H_{26}$) und darüber (z.B. 5 Schweröle und flüssige Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen) besitzen, aus festem Kohlenstoff und einem Wasserstoffträger den Wasserstoffbedarf aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan, Propan, Butan u. dgl., zu decken. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe kommen nicht 10 als Zwischenprodukte im Synthesevorgang vor, sie werden vielmehr als Rohstoffe gemeinsam mit festen Kohlenstoffpartikeln dem Verfahren zugeführt.

Die Gewinnung des freien Wasserstoffes aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffen kann durch thermische Dissoziation mit 15 oder ohne Katalysator bei Normaldruck oder auch bei Überdruck erfolgen.

So ist beispielsweise aus der Literatur bekannt, daß reines CH_4 bei $600^\circ C$ und 1 bar Druck zu zirka 75 % aus H_2 -Molekülen und C-Molekülen besteht, wogegen nur noch rund 25 % in Form 20 von CH_4 vorliegen.

Da sich durch Zuführen von festen Kohlenstoffpartikeln das ursprüngliche H/C-Verhältnis von 4/1 in beliebiger Weise verschieben läßt, sind jene Verhältnisse gegeben, die mit oder ohne Anwesenheit von Katalysatoren bzw. bei Normaldruck, 25 Überdruck oder Unterdruck für das Entstehen flüssiger Kohlenwasserstoffe charakteristisch sind.

Die Reaktionen verlaufen nach der verallgemeinerten Formel



Da die Reaktion nach rechts exotherm verläuft, ist eine 30 Kühlung während des Reaktionsvorganges erforderlich. Die abgeführte Wärme kann zum Erhitzen bzw. Vorwärmen der Ausgangsprodukte (Gase + feste Kohlepartikel) verwendet werden.

Der weitere Verfahrensgang beruht auf bekannten Verfahren der fraktionierten Kondensation von flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht nicht nur
5 eine vollständige Nutzbarmachung der Kohle für die
eigentliche Kohleverflüssigung, es gestattet darüber
hinaus einen sinnvollen Einsatz von häufig im Überschuß
zur Verfügung stehenden oder anfallenden Mengen an gas-
förmigen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Erdgas, das
10 mangels Weiterverarbeitungsmöglichkeiten zur Zeit oft
abgefackelt werden muß.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Reaktion von festem Kohlenstoff mit einem gasförmigen Wasserstoffträger, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man den Wasserstoffbedarf abdeckende gasförmige Kohlenwasserstoffe gemeinsam mit festen Kohlenstoffpartikeln dem Syntheseverfahren zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 man als gasförmige Kohlenwasserstoffe Methan, Propan, Butan, Ethylen oder dgl. Gase einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man den für die Synthese erforderlichen freien Wasserstoff durch thermische Dissoziation, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren und/oder unter Anwendung von Überdruck, der eingesetzten gasförmigen Kohlenwasserstoffe gewinnt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 86/00023

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 10 G 1/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 10 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	WO, A, 84/03515 (B.P.) 13 September 1984, see claims 1,2,4	1,2,3
X	-- DE, C, 712254 (I.G. FARBEN) 21 October 1941, see claim 1	1,2,3
A	-- US, A, 3617467 (REYBURN et al.) 2 November 1971, see claim 1	1,2

<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 November 1986 (10.11.86)		11 December 1986 (11.12.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/AT 86/00023 (SA 12591)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 19/11/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

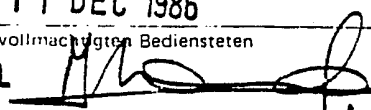
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8403515	13/09/84	EP-A,B 0120625 FR-A,B 2542004 JP-T- 60500625 US-A- 4566961	03/10/84 07/09/84 02/05/85 28/01/86
DE-C- 712254		None	
US-A- 3617467	02/11/71	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/AT 86/00023**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴ C 10 G 1/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 10 G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	WO, A, 84/03515 (B.P.) 13. September 1984, siehe Patentansprüche 1, 2, 4	1, 2, 3
X	DE, C, 712254 (I.G. FARBEN) 21. Oktober 1941, siehe Patentanspruch 1	1, 2, 3
A	US, A, 3617467 (REYBURN et al.) 2. November 1971, siehe Patentanspruch 1	1, 2

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. November 1986		11 DEC 1986
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. VAN MOL 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/AT 86/00023 (SA 12591)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19/11/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8403515	13/09/84	EP-A,B 0120625	03/10/84
		FR-A,B 2542004	07/09/84
		JP-T- 60500625	02/05/85
		US-A- 4566961	28/01/86

DE-C- 712254		Keine	

US-A- 3617467	02/11/71	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82