



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
PATENTSCHRIFT N^R. 117870.

COMPAGNIE INTERNATIONALE POUR LA FABRICATION DES ESSENCES ET PÉTROLES
(C. I. F. E. P.) IN PARIS.

**Verfahren zur synthetischen Herstellung von flüssigen Brennstoffen aus den bei der
Entgasung oder Vergasung von kohlenstoffhaltigen Materialien gebildeten Gasen.**

Angemeldet am 7. Dezember 1928; Priorität der Anmeldung in Frankreich vom 20. Dezember 1927
beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. Jänner 1930.

Die Behandlung von Gasen, insbesondere solcher, die von der Destillation oder der Verbrennung minderwertiger Brennstoffe, wie Lignit, Schiefer oder Torf, herrühren oder die aus Goudron stammen, sieht hauptsächlich beim Austritt aus dem Gasgenerator eine katalytische Reinigung vor, um soviel wie möglich von dem in den Gasen in Form mineralischer und organischer Verbindungen mitgeführten Schwefel zu entfernen. Die so gereinigten Gase werden dann Apparaten zugeführt, wo sie in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Metallen, Metallmischungen oder -legierungen oder Metalloxyden, gespalten werden und im allgemeinen durch die Zufuhr von reinem Wasserstoff oder zu diesem Zweck besonders hergestellten wasserstoffhaltigen Gasen hydriert werden; meist jedoch geschieht dies durch Zufuhr von Wassergas und Abgasen, die von den Ausgangsstoffen selbst geliefert werden.

10 Es wurde lange in der Praxis als eine unüberwindliche Schwierigkeit angesehen, die Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren unter normalem Druck durchzuführen, weil die vorhergehende Reinigung sich nicht so vollständig ausführen läßt, wie es wünschenswert wäre und demzufolge die Katalysatoren rasch vergiftet werden, was dazu zwingt, sie häufig zu regenerieren und einen ununterbrochenen industriellen Betrieb unmöglich macht.

15 Um nun die Reaktionsfähigkeit der anwesenden Stoffe zu steigern, hat man die Hydrierung in Abwesenheit von Katalysatoren unter sehr starken Drucken durchgeführt. Die Verfahren, die zu diesem Zwecke angewandt wurden, erfordern jedoch eine komplizierte und schwierig zu handhabende Apparatur und können auch mitunter gefährlich sein.

Die Anmelderin hat schon früher angegeben, wie es ihr praktisch gelungen ist, beim Dauerbetrieb 20 unter normalem Druck eine zumindest sehr weitgehende Reinigung zu erzielen, wobei die größte Menge des sowohl in Form mineralischer als auch organischer Verbindungen vorhandenen Schwefels zurückgehalten wird.

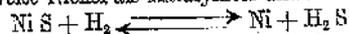
Im Patente Nr. 112 997 ist beschrieben worden, daß man durch Anschalten eines Hilfsreinigers von viel geringerem Fassungsraum und viel längerer Betriebsfähigkeit an mehrere Reinigungsbatterien, 25 die abwechselnd im Betrieb und in Regenerierung stehen, die Höchstgrenzen der Reinigung noch weiter ausdehnen kann.

Durch Versuche, die in letzter Zeit ausgeführt wurden, ist es möglich geworden, wenn man bei geeigneten Temperaturen arbeitet, ohne nachteilige Folgen in die Hydrierungsapparate in Gegenwart von Katalysatoren Gase einzuführen, die keiner vollkommenen Entschwefelung unterworfen wurden, 30 wenn man dafür sorgt, daß eine Reinigung dieser Katalysatoren kontinuierlich erfolgt.

Wenn man beispielsweise als Katalysator reines Nickel verwendet, so reagiert dieses Metall unter Bildung eines Sulfides mit dem bei der Reinigung nicht zurückgehaltenen Schwefel. Es genügt, diese Schwefelverbindung beständig zu reduzieren, um bei kontinuierlichem Betrieb eine Regenerierung des reinen Metalls zu sichern.

35 Dieses Ergebnis hat man schon teilweise erhalten, wenn man den verschiedenen Teilen des Apparates, wo die Behandlung der vorgereinigten Gase und Dämpfe stufenweise erfolgt, ständig reduzierend wirkende Gase, wie Wasserstoff, Wassergas oder Abgase, einer vorangegangenen Arbeitsstufe zuführt.

Die Anmelderin hat festgestellt, daß die zusätzlichen Gase eine doppelte Rolle spielen, nämlich einerseits der Hydrierung dienen, andererseits dafür sorgen, daß der Katalysator ständig wirksam bleibt. Er findet, wenn man beispielsweise Nickel als Katalysator anwendet, folgende reversible Reaktion statt:



- 5 Wenn diese Reaktion auch beim Eintritt und im Hauptteil des Reinigungsapparates vor sich geht, so ist es doch praktisch unmöglich, die Gaszufuhr für die Hydrierung so genau zu regeln, daß gleichzeitig mit der Bildung der gewünschten leichten Kohlenwasserstoffe am Austrittsende der Apparatur der Katalysator als reines Metall erhalten bleibt, ohne daß sich an dieser Stelle Schwefelwasserstoff ansammelt würde. Mit andern Worten, die mit Wasserstoff gesättigten und leichteren Gase werden
10 zwangsläufig etwas Schwefelwasserstoff beim Austritt aus dem Katalysatorapparat mitreißen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung, die in der praktischen Anwendung der von der Anmelderin gemachten wissenschaftlichen Beobachtung besteht, ist am Austrittsende des Apparates, wo unter normalem Druck eine Anreicherung der Gase an Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren stattfindet, eine Reinigungsvorrichtung vorgesehen, die gestattet, aus den bei der Reaktion gebildeten Gasen den
15 Schwefel zu entfernen, der in Form neugebildeten Schwefelwasserstoffes mitgerissen wird. In dieser Reinigungsvorrichtung, die z. B. mit Kupfer beschickt ist, zersetzt sich der Schwefelwasserstoff, und der frei gewordene Wasserstoff kann teilweise in den Katalysatorapparat zurückgeführt werden.

Das neue Verfahren gestattet nun eine Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren, die zwischen zwei Reinigungsoperationen eingeschaltet ist. Der vorangehenden Reinigung obliegt die Aufgabe, den
20 mineralischen Schwefel und im weitgehendsten Maße auch den in organischer Verbindung vorliegenden Schwefel zurückzuhalten. Im Laufe der Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren bildet der hauptsächlich aus den sehr stabilen Thiophenen stammende Schwefel mit den Hydriergasen Schwefelwasserstoff, der sich in Gegenwart des Katalysatormetalles unter Bildung von Sulfid zersetzt, das sofort durch die frisch zugeführten reduzierenden Gase wieder zersetzt wird. Der so zurückbleibende Schwefelwasserstoff
25 entweicht mit den synthetischen Brennstoffen, und der darin enthaltene Schwefel wird in dem am Austrittsende des Apparates vorgeschalteten Reiniger zurückgehalten; der frei gewordene Wasserstoff kann teilweise in die Katalysatorapparate zurückgeführt werden.

Die Zeichnung zeigt schematisch beispielsweise zwei Ausführungsformen einer Anlage zur Anwendung des beschriebenen Verfahrens.

- 30 In der Anlage nach Fig. 1 werden die im Apparat A erzeugten Gase kontinuierlich in Reinigerbatterien B geführt. Am Austrittsende jeder Reinigerbatterie, wo die Hauptmasse des mineralischen und organischen Schwefels zurückgehalten wird, strömen die Gase und Dämpfe durch einen Reiniger C, der die Spuren des in B nicht zurückgehaltenen Schwefels entfernt. Beide Reiniger B und C erhalten vorzugsweise die im Patente Nr. 112 997 beschriebene und dargestellte Form. Beim Verlassen des
35 Reinigers C strömen die Gase in die Katalysatorapparate D¹, D², D³, die so angeordnet sind, daß durch die Leitungen d¹, d², d³ eine Zufuhr von frischen wasserstoffhaltigen Gasen stattfinden kann, die ganz oder teilweise aus den Restgasen einer vorhergehenden Arbeitsstufe bestehen.

Gemäß der Erfindung strömt der in den Katalysatorräumen gebildete Schwefelwasserstoff in einen Hilfsreiniger, der in dieser ersten Anlage unmittelbar an den Katalysatorapparat angeschlossen
40 ist. Dieser Hilfsreiniger enthält Reinigerbatterien E und kann wie die Reinigerbatterien B noch weitere Reiniger F enthalten. Am Austrittsende dieser Schutzreiniger werden die Gase, die in der Hauptsache aus hydrierten, kondensierbaren Kohlenwasserstoffen und aus einer bestimmten Menge leichter, nicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffe bestehen, in bekannter Weise in einen Apparat G geführt, von wo die nicht kondensierbaren Dämpfe in einen Absorptionsapparat H gelangen, der mit einem Absorptions-
45 mittel, beispielsweise aktiver Kohle oder einem Waschel, gefüllt ist. Die übrigen Gase strömen nach dem Durchgang durch einen Apparat J, wo sie von der mitgeführten Kohlensäure befreit werden, in einen Gasometer K. Ein Teil dieser Gase kann durch eine Leitung L abgeleitet und nach dem Durchleiten durch einen Erhitzer L, der sie auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur bringt, zu dem ersten Katalysatorapparat D¹ der Reihe zurückgeführt werden.

- 50 In der Ausführungsform nach Fig. 2 kann der Hilfsreiniger E anstatt unmittelbar an eine Reihe von Katalysatorapparaten D¹-D²-D³-D⁴ an eine Gruppe von Reinigern G-H-I angeschlossen werden. Der in dem Katalysatorapparat rückgebildete Schwefelwasserstoff wird in diesem Fall erst beim Austreten aus dieser Gruppe festgehalten. Wie in der oben genannten Anlage wird der Hauptteil des beim Austritt aus dem Hilfsreiniger E vorhandenen Wasserstoffes in einen Gasometer J geleitet,
55 der Rest wird nach dem Durchgang durch einen Erhitzer L in den Kreislauf zurückgeführt.

Es ist selbstverständlich, daß die Reiniger B-C am Eintrittsende sowie die Reiniger E bzw. E-F am Austrittsende des Apparates von irgendeiner bekannten Bauart sein können, d. h. daß sie nicht unbedingt den Spezialreinigern, die den Gegenstand älterer Patente der Anmelderin bilden, gleichen müssen.

Die Reinigung in den Reinigern E kann eventuell in der Kälte erfolgen; in diesem Falle ist es
60 nötig, die Gasrückstände vor ihrem Eintritt in den Katalysatorapparat zu erhitzen, wie dies Fig. 2 zeigt.

Gemäß einer andern Ausführungsform des Verfahrens werden die Katalysatorbatterien so angeordnet, daß sie abwechselnd in Betrieb und in Regeneration geschaltet werden können, zu welchem Zwecke

jede Anlage mindestens zwei Katalysatorbatterien aufweist, die parallel geschaltet sind zu der Abzuga-
leitung für die Gase, die aus den Vorrainigern kommen und die in gleicher Weise parallel geschaltet sind
zur Zuleitung der Gase in die am Austrittsende der Apparatur befindlichen Reinigungsapparate. Die
dazu notwendigen Hähne sind selbstverständlich so angeordnet, daß sie abwechselnd das Ein- und Aus-
5 schalten der verschiedenen Batterien gestatten und sie auch in Verbindung mit einem Regenerations-
mittel (z. B. Ameisensäuredämpfe) zu bringen gestatten, während sie außer Betrieb sind.

Man wird auf diese Weise bei Anwendung angemessener Betriebszeit und durch an Ort und Stelle
mittels irgendeines bekannten Verfahrens stattfindende Regeneration zu lange Arbeitsperioden vermeiden
können, an deren Ende die Wirksamkeit des Katalysators zu sehr herabgesetzt wäre.

PATENT-ANSPRÜCHE:

10 1. Verfahren zur synthetischen Herstellung von flüssigen Brennstoffen aus den bei der Entgasung
oder Vergasung von kohlenstoffhaltigen Materialien gebildeten Gasen, wobei diese Gase nach dem Durch-
streichen einer Reinigungsmasse in hintereinander geschalteten Katalysatorkammern behandelt werden,
dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Katalysatorkammer austretenden Gase behufs Entfernung des
gebildeten Schwefelwasserstoffes einer weiteren Reinigungsoperation unterworfen werden, um dann
15 zweckmäßig in den Kreislauf zurückgeführt zu werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung der aus den Katalysator-
kammern austretenden Gase unmittelbar nach dem Austritt aus diesen Kammern oder hinter der Kun-
densationsvorrichtung erfolgt.

