



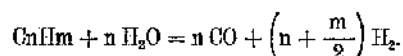
DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 156280

VERLASSENSCHAFT NACH ING. FRANZ VOLK IN WIEN.

Verfahren zur Erzeugung von teer- und kohlenwasserstoffreiem Gas aus bituminösen Brennstoffen.

Angemeldet am 22. November 1935. — Beginn der Patentdauer: 15. Jänner 1939.

Bei der Entgasung oder Vergasung von bituminösen Brennstoffen, wie Steinkohle, Braunkohle, Braunkohlenbriketts, Torf, Holz od. dgl., entsteht ein teer- und kohlenwasserstoffhaltiges Gas, das für viele technische Verwendungszwecke nicht ohne weiteres geeignet ist. Das Gas wird in den meisten Fällen gekühlt, wobei die in demselben enthaltenen Teerdämpfe sich kondensieren und zum Teil von selbst abscheiden, zum Teil aber durch besondere Vorrichtungen aus dem Gas abgeschieden werden. Der abgeschiedene Teer bildet ein oft lästiges Nebenprodukt, während der in demselben enthaltene Heizwert für den eigentlichen Verwendungszweck des Gases verloren geht. Auch die Kohlenwasserstoffe, welche in den aus bituminösen Brennstoffen erzeugten Gasen enthalten sind, müssen für viele technische Verwendungszwecke, z. B. zur Erzeugung von Wasserstoff für Hydrierungszwecke aus dem Gas beseitigt werden. Dies geschah bisher durch Tiefkühlung der Gase und Kondensation der Kohlenwasserstoffe oder dadurch, daß man die kohlenwasserstoffhaltigen Gase nach erfolgter Kühlung und Teerabscheidung wieder auf hohe Temperatur erhitzte und unter Zusatz von oxydierenden Mitteln, wie Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd, über einen die Kohlenwasserstoffe zersetzenden Katalysator leitete. Die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe erfolgt beispielsweise bei Zusatz von Wasserdampf nach der allgemeinen Gleichung:



Die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe nach obiger Gleichung geht auch ohne Anwendung eines Katalysators vor sich, jedoch müssen dann sehr hohe Temperaturen, u. zw. etwa 1400°, angewendet werden, damit die Zerlegung mit praktisch anwendbaren Geschwindigkeiten genügend vollständig erfolgt. Durch Anwendung von bekannten Katalysatoren, beispielsweise von fein verteiltem Nickel, wird jedoch die Zerlegung schon bei niedrigeren Temperaturen, u. zw. etwa bei 900—1000° bewirkt und erheblich beschleunigt.

Gemäß der Erfindung werden die heißen teer- und kohlenwasserstoffhaltigen Entgasungs- oder Vergasungsprodukte ohne Zwischenkühlung, gegebenenfalls unter Zusatz von oxydierenden Mitteln, durch einen Raum geleitet, der ausschließlich mit einem an sich bekannten, die Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenoxyd zersetzenden und auf der Zersetzungstemperatur gehaltenen regenerierbaren Katalysator gefüllt ist.

Eine unbeabsichtigte Zwischenkühlung der Gase kann im allgemeinen dadurch vermieden werden, daß die teer- und kohlenwasserstoffhaltigen Gase nach dem Antritt aus der Entgasungs- oder Vergasungsanlage mittels einer möglichst kurzen, gut isolierten und erforderlichenfalls auch von außen beheizten Verbindungsleitung in den den Katalysator enthaltenden Zersetzungsraum geleitet werden. Durch den Entfall der Zwischenkühlung wird gegenüber den bisher bekannten Verfahren eine Kondensation und Abscheidung des Teers vermieden und es können die Einrichtungen zur Kühlung und Teereinigung des Gases entfallen. Da der Teer im wesentlichen aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen besteht, werden die Teerdämpfe ebenso wie die gasförmigen Kohlenwasserstoffe beim Überleiten über den Katalysator und bei genügend hoher Temperatur nach der obigen beispielsweise Formel in Kohlenoxyd und Wasserstoff umgewandelt und somit für den beabsichtigten technischen Verwendungszweck des erzeugten Gases nutzbar gemacht.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Gase ohne Zwischenkühlung durch glühenden Koks zu leiten, Koks stellt jedoch bekanntlich keinen regenerierbaren Katalysator dar. Ein regenerierbarer

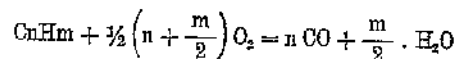
Katalysator, bei dem vorzugsweise in bekannter Weise ein Aktivierungsmittel auf einen porösen Trägerstoff aufgebracht ist, weist gegenüber Koks erhebliche Vorteile auf, die in der größeren Wirksamkeit, in der Regenerierbarkeit und in der Möglichkeit, wegen der intensiveren Wirkung geringere Katalysatormengen anzuwenden, liegen. Im übrigen ist bei dem genannten bekannten Verfahren die Koks-schicht stets mit einer frischen, d. h. noch nicht entschweiften Brennstoffschicht bedeckt, so daß die Gase beim Durchstreichen durch diese Brennstoffschicht abgekühlt werden und sich mit Schwelprodukten und Kohlenwasserstoffen beladen. Eine befriedigende Entfernung der teerigen Bestandteile und Kohlenwasserstoffe ist somit bei diesem Verfahren nicht zu erreichen.

Die Entgasung oder Vergasung der bituminösen Brennstoffe erfolgt in der Regel bei hohen Temperaturen, so daß die flüchtigen Entgasungs- oder Vergasungsprodukte bereits mit hoher Temperatur gewonnen werden. Durch die vorliegende Erfindung wird daher zufolge Wegfallens der Zwischenkühlung der Wärmeverbrauch für die Erhitzung der flüchtigen Entgasungs- oder Vergasungsprodukte auf die für die Zersetzung erforderliche Temperatur von etwa 850 bis 1100° C erheblich verringert.

Bei der Erhitzung der kohlenwasserstoffhaltigen Gase von Lufttemperatur bis auf die Zerlegungstemperatur nach den bisher bekannten Verfahren ergibt sich ferner eine Ausscheidung von Kohlenstoff, welche dadurch entsteht, daß manche Kohlenwasserstoffe in einem bestimmten Temperaturbereich, welcher etwa zwischen 500—700° C liegt, teilweise zu Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Bei Temperaturen über etwa 700° C wird der abgeschiedene Kohlenstoff durch die gegebenenfalls zugesetzten Oxydierungsmittel, wie Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxyd, sofort restlos vergast, wogegen bei niedrigeren Temperaturen der Zerfall der Kohlenwasserstoffe zu Kohlenstoff und Wasserstoff rascher vor sich geht, als die Vergasung des abgeschiedenen Kohlenstoffes. Bei dem Verfahren nach vorliegender Erfindung braucht jedoch das teerdampf- und kohlenwasserstoffhaltige Gas nur von der in der Regel bereits über 700° C liegenden Entstehungstemperatur auf die Zersetzungstemperatur von etwa 850 bis 1100° C erhitzt zu werden, so daß die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung vermieden wird.

Die durch Entgasung oder Vergasung aus bituminösen Brennstoffen gewonnenen Gase enthalten meistens bereits erhebliche Mengen von Wasserdampf, welcher von der Feuchtigkeit des Brennstoffes, sowie vom unzersetzten Vergasungsdampf herrührt. Durch Abkühlung der Gase wird der Wasserdampf ganz oder größtenteils kondensiert. Wird aber die Abkühlung gemäß der Erfindung vermieden, so wird dieser Wasserdampf für die Zerlegung der Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe nutzbar gemacht, wodurch sich in vielen Fällen ein Zusatz von oxydierenden Mitteln erübrigt. Nur bei wasser- und kohlenstoffarmen Brennstoffen ist gegebenenfalls ein solcher Zusatz erforderlich, jedoch in beträchtlich geringerer Menge, als wenn die Gase vorher auf Lufttemperatur gekühlt werden.

Die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe bei Verwendung von Wasserdampf oder Kohlensäure als oxydierendes Mittel ist ein endothermischer Vorgang und erfordert daher eine Wärmezufuhr, um eine Abkühlung des Gases und des Katalysators unter die Zersetzungstemperatur zu vermeiden. Diese Wärmezufuhr kann bei kontinuierlichem Betrieb entweder durch indirekte Beheizung des Katalysators, oder durch Zusatz von Sauerstoff als oxydierendes Mittel erfolgen, da die durch letzteres Mittel erzielte Reaktion:



exothermisch ist. Die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe nach dieser Reaktion verursacht jedoch, wie aus der obigen Formel ersichtlich ist, einen Wasserstoffverlust. Außerdem erfordert sie reinen Sauerstoff, da in den meisten Fällen ein Zusatz von Luft wegen der hierdurch verursachten Stickstoffanreicherung des Gases nicht erwünscht ist.

Erfolgt die Gaserzeugung aus bituminösen Brennstoffen in Wassergasgeneratoren mit Wechselbetrieb, so findet bekanntlich abwechselnd ein Heißblasen des Generators mit Luft und ein Gasen mit Wasserdampf statt. Während der Blaseperiode entstehen Blasegase, welche gemäß der Erfindung dazu verwendet werden, den Katalysator auf die für die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erforderliche Temperatur aufzuheizen. Während der nachfolgenden Gaseperiode wird sodann das teerdampf- und kohlenwasserstoffhaltige Gas über den Katalysator geleitet, wobei die Zerlegung der Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe zu Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt. Versuche haben gezeigt, daß die Wirksamkeit des katalysierenden Materials durch die periodische Aufheizung mittels der Blasegase des Wassergasgenerators nicht beeinträchtigt wird und daß die in den Blasegasen enthaltenen Verunreinigungen, wie Flugstaub, Schwefeldioxyd, freier Sauerstoff u. dgl. bei den verhältnismäßig hohen Zersetzungstemperaturen keine schädliche Wirkung auf den Katalysator ausüben. Ebenso hat es sich gezeigt, daß auch die Temperaturschwankungen durch das abwechselnde Aufheizen des katalytischen Materials während der Blaseperiode und Abkühlen während der Gaseperiode keine nachteilige Wirkung haben. Es ist ersichtlich, daß die Aufheizung des Katalysators durch die Ausnutzung der Wärme der Blasegase besondere wärmewirtschaftliche Vorteile bietet.

In der Zeichnung sind zwei beispielsweise Ausführungsformen von Anlagen zur Durchführung des Verfahrens im Längsschnitt dargestellt. Fig. 1 betrifft die Behandlung eines entgasten, Fig. 2 die Behandlung eines vergasteten Brennstoffes.

Fig. 1 stellt einen Entgasungssofen mit einer damit verbundenen Zersetzungskammer dar. Die Destillationskammer 1 wird durch den Deckel 2 mit frischer Kohle beschickt, während der Verschluß 3 zur Entleerung der Destillationskammer nach erfolgter Destillation des Brennstoffes dient. Durch den Stutzen 4 treten die Heizgase in den die Destillationskammer 1 umgebenden Mantelraum 5 ein, beheizen dieselbe von außen, wodurch der in der Kammer befindliche Brennstoff destilliert wird, und ziehen dann in den Heizraum 6, worauf sie durch den Kamin 7 ins Freie entweichen. Die Zersetzungskammer 8 ist mit dem Katalysator gefüllt. Als Katalysatoren kommen vorwiegend Nickel und Chrom, entweder allein oder mit Zusätzen von Kupfer, Magnesiumoxyd und andern Metallen oder Metalloxyden in Frage, welche auf einem porösen, feuerfesten Trägermaterial, wie Schamottesteinen u. dgl. fein verteilt sind. Die in der Destillationskammer 1 entstehenden Destillationsgase ziehen durch den Verbindungskanal 9 in die Zersetzungskammer 8 und werden aus der letzteren durch den Stutzen 10 abgeleitet, nachdem die Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe beim Durchgang durch den auf etwa 850–1100° erhitzten Katalysator aufgespalten worden sind. Erforderlichenfalls kann durch den Anschluß 11 Dampf, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Luft u. dgl. in die Zersetzungskammer eingeführt werden.

Fig. 2 stellt einen Kohlenwassergasgenerator für Wechselbetrieb mit angeschlossener Zersetzungskammer dar. Der Generator besteht aus einem Vergasungsschacht 21 und einem Entgasungsschacht 22, der durch die Beschickungsvorrichtung 23 mit frischer Kohle beschickt wird, welche zunächst in den Entgasungsschacht 22 gelangt. Der Vergasungsschacht 21 enthält den im Entgasungsschacht 22 durch Abdestillation der Kohle entstehenden Koks und wird in üblicher Weise durch abwechselndes Einblasen von Luft durch den Stutzen 24 und Einleiten von Wasserdampf durch den Stutzen 25 als Wassergasgenerator betrieben. Beim Heißblasen wird die durch den Stutzen 24 bei geöffnetem Windschieber 24' eintretende Luft durch den im Vergaserschacht 21 befindlichen Koks geleitet, wodurch derselbe erhitzt wird und das entstehende Generatorgas zieht über die Leitung 26 und den Schieber 26' in die Zersetzungskammer 27. In dieser werden die Blasegase durch Sekundärluft, welche durch die Leitung 28 und den geöffneten Schieber 28' eintritt, verbrannt und der in der Kammer 27 befindliche Katalysator 29 wird auf etwa 850–1100° erhitzt. Die Abgase entweichen durch den Stutzen 30 und den geöffneten Abgaseschieber 30'.

Nach dem Heißblasen werden die Windschieber 24' und 28' sowie die Gasschieber 26' und 30' geschlossen, hingegen der Dampfschieber 25' und die Gasschieber 31' und 32' geöffnet. Der Dampf tritt durch die Leitung 25 und 24 in den Vergaserschacht 21 ein und bildet beim Durchstreichen durch die glühende Kokszone Wassergas, welches durch den Entgasungsschacht 22 aufsteigt, die Kohle durch seine fühlbare Wärme entgast und gemischt mit den aus der Kohle entwickelten Teerdämpfen und Destillationsprodukten durch die Leitung 31 über den Schieber 31' in die Zersetzungskammer 27 gelangt. Hier findet unter dem Einfluß des Katalysators 29 eine Oxydation der Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe vorwiegend zu Wasserstoff und Kohlenoxyd statt und das erzeugte Wassergas wird durch die Leitung 32 über den geöffneten Schieber 32' abgeleitet. Erforderlichenfalls kann durch die Leitung 33 über den Schieber 33' Wasserdampf, Kohlendioxyd, Luft, Sauerstoff od. dgl. dem in die Zersetzungskammer eintretenden Gas zugesetzt werden. Wenn die Kokszone im Vergaserschacht 21 sowie der Katalysator 29 durch die endothermischen Prozesse soweit abgekühlt ist, daß ein neuerliches Heißblasen erforderlich wird, werden die Schieber 25' und 31', 32' und 33' geschlossen und die Schieber 24', 26', 28' und 30' geöffnet und das Heißblasen wiederholt sich von neuem, wie vorstehend beschrieben.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Erzeugung von teer- und kohlenwasserstoffreiem Gas aus bituminösen Brennstoffen durch Entgasung oder Vergasung derselben, dadurch gekennzeichnet, daß die heißen Entgasungs- oder Vergasungsprodukte ohne Zwischenkühlung, gegebenenfalls unter Zusatz von oxydierenden Mitteln, durch einen Raum geleitet werden, der ausschließlich mit einem an sich bekannten, die Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenoxyd zersetzenden und auf der Zersetzungstemperatur gehaltenen, regenerierbaren Katalysator gefüllt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in Anwendung auf die Wassergaserzeugung im Wechselbetrieb, dadurch gekennzeichnet, daß während der Blaseperiode der Katalysator mittels der Blasegase aufgeheizt wird.

Fig. 1

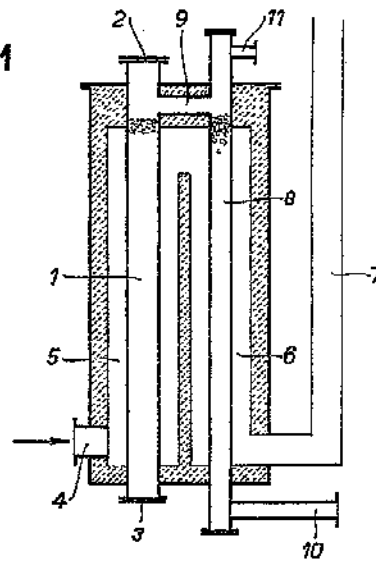


Fig. 2

