

Herrn Dr. A. Müller-Cunrad; gez. Müller-Cunradi
FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung In.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Herrn Dr. Zimmermann.

Dr. Sa./Fe.

13./Juni 1940.

Neuanmeldung.

Verfahren zur Gewinnung von $CO + H_2$ aus Kohlenwasserstoffen.

Anbei senden wir Ihnen eine Neuanmeldung mit der Bitte um weitere Bearbeitung.

Anlage.

gez. Sachse
gez. G. Wietzel

Ø Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi

Neuanmeldung.Verfahren zur Gewinnung von CO + H₂ aus Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben mit Luft oder Sauerstoff gegebenenfalls unter gleichzeitiger Zugabe von Wasserdampf in Gegenwart von festen Kontakten zu Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff umzusetzen. Als Kontakte sind namentlich feuerfeste Steinmaterialien angegeben, die zur Aktivierung insbesondere mit Nickel getränkt sind, so z.B. mit Ni getränkte Magnesia.

Bei dieser Umsetzung wird ein Teil der Kohlenwasserstoffe mit O₂ unmittelbar zu CO + H₂ umgesetzt, ein anderer Teil reagiert mit dem von vorneherein vorhandenen oder durch Verbrennung von H₂ gebildeten Wasserdampf.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es entscheidend aktive Kontakte zu verwenden, denn nur so ist es einerseits möglich auch bei tiefen Temperaturen mit gutem Umsatz zu fahren, selbst wenn Kontaktgifte, wie z.B. Schwefel im Eingangsgas vorhanden sind, andererseits eine Verstopfung des Ofens durch Ruß auch bei geringeren Mengen von Sauerstoff oder Wasserdampf zu vermeiden.

Wir haben nun gefunden, daß gas- oder dampfförmige Katalysatoren in dieser Beziehung den festen Katalysatoren wesentlich überlegen sind. Insbesondere, haben solche nahezu gesättigte Metaldämpfe von Metallen der Eisengruppen als zweckmäßig erwiesen.

Dabei ist es oft zweckmäßig, den Reaktionsofen in bekannter Weise mit den bekannten Kontakten zu füllen, es ist nur wesentlich, gleichzeitig für die Aufrechterhaltung der gewünschten Metaldampf-atmosphäre Sorge zu tragen. Man kann zu diesem Zwecke z.B. in der Weise verfahren, daß man einen Eisenstab an eine besonders heiße Stelle des Ofens bringt. Von diesem Stab verdampft ständig Eisen, sodaß der Gasstrom sich mit Eisendampf sättigt. Der Eisenstab muß von außen von Zeit zu Zeit nachgeschoben werden entsprechend seiner Abnutzung. Da das Eisen einen relativ kleinen Dampfdruck hat, ist die Abnutzung nicht sehr groß.

Eine andere Möglichkeit besteht darin in den Ofen eine geringe Menge einer Lösung eines Eisensalzes einzuspritzen oder mit dem Gasstrom andere eisenhaltige Substanzen, z.B. Eisencarbonyl einzuführen. Man kann sich sehr einfach von der großen Wirksamkeit der angewendeten Arbeitsweise überzeugen, wenn man zu einem Ofen, der zunächst ohne spezielle Maßnahmen zur Aufrechterhaltung einer nahezu gesättigten Metaldampf-atmosphäre betrieben wird, im Eingangsgas geringe Menge einer Eisensalzlösung versprüht. Der Ofenwiderstand sinkt dann schlagartig, da durch die Katalyse Koksansätze weggefressen werden, und es ist möglich den gleichen Umsatz bei 100° tieferer Temperatur zu erhalten.

Beispiel 1.

176 m^3 schwefelhaltiges Ferngas werden mit 40 m^3 Sauerstoff und 44 kg Dampf in einem mit Nickelmagnesiakontakt gefüllten Ofen umgesetzt. Am Ofeneingang werden ständig 4 gr. Fe/Std. in Form von Eisencarbonyl zugegeben. Bei einer Temperatur von 990° am Ofenausgang erhält man ein im wesentlichen aus $\text{CO} + \text{H}_2$ bestehendes Gasgemisch, das nur noch 0.25% CH_4 enthält. Auch bei längerer Betriebszeit ist keine Verstopfung des

Ofens festzustellen. Reduziert man die Eisenzugabe auf die Hälfte, bemerkt man einen deutlichen Anstieg des Ofenwiderstandes und stellt man die Eisenzugabe völlig ab, so ist es unmöglich den Ofen bei diesen Gehalten von Sauerstoff und Wasserdampf zu fahren, da er sich in Kürze völlig verstopft. Es ist vielmehr erforderlich die Temperaturen und die Mengen von Sauerstoff und Wasserdampf zu erhöhen in dem Maße in dem die Aktivität des Kontaktes geringer ist infolge des Fehlens des Metalldampfkatalysators.

Beispiel 2.

Mit dem gleichen Durchsatz und im gleichen Ofen wie in Beispiel 1 aber ohne Zugabe von Eisencarbonyl wurde ein Versuch gefahren, bei dem auf dem Kontakt eine gelochte Eisenplatte lag. Die Temperatur am Ofenausgang betrug 1050° und der Methangehalt 0.2 % im Endgas. Nach längerem Betrieb wurde der Ofen abgestellt und die Eisenplatte entfernt, sie war aufgeraut, aber nicht wesentlich geschwunden. Beim Wiederanfahren unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Eisenplatte stieg der Methangehalt im Endgas und der Ofen verstopfte sich in kurzer Zeit. Auch hier mußte die geringere katalytische Aktivität durch Erhöhung der Temperatur usw. aufgewogen werden.

Ansprüche.

1) Verfahren zur Gewinnung von $\text{CO} + \text{H}_2$ aus Kohlenwasserstoffen durch unvollständige Verbrennung mit Luft und/oder Sauerstoff, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasserdampf und festen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines dampfförmigen Katalysators arbeitet.

2). Verfahren nach Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, daß man als dampfförmigen Katalysator einen weitgehend gesättigten Dampf eines Metalles der Eisengruppe verwendet.

3) Verfahren nach 1 und 2 , dadurch gekennzeichnet, daß man kontinuierlich, oder von Zeit zu Zeit das zur Katalyse erforderliche Metall, oder Substanzen die dieses Metall enthalten, nachspeist.

gez. Sachse
P. Bartholome