



AUSGEGEBEN AM
12. APRIL 1935

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 612046

KLASSE 12; GRUPPE I

S 105106 IVb/12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 21. März 1935

3375

„S. I. R. I.“ Società Italiana Ricerche Industriali in Terni, Italien

Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehenden Gasgemischen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. Juni 1932 ab

Für die synthetische Herstellung von Methylalkohol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren verwendet man im allgemeinen Mischungen aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, in welchen die beiden Gase je nach den gewählten Arbeitsbedingungen und den Erzeugnissen, die man zu erhalten wünscht, in ziemlich verschiedenen Verhältnissen enthalten sind. Diese Mischungen können auf verschiedene Weise gewonnen werden, von welchen die gebräuchlichsten die bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Substanzen durchgeführte Spaltung der Kohlenwasserstoffe und die Vergasung von festen Brennstoffen sind. Man kann auch Kohlenwasserstoffe ohne Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Substanzen spalten und dem so erzeugten Gas ein Kohlenoxyd enthaltendes Gas hinzufügen.

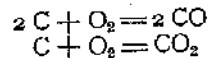
Die nach diesen Arbeitsweisen erhaltenen Mischungen besitzen jedoch nicht immer die gewünschte Zusammensetzung, sondern enthalten oft einen Überschuß an einem der beiden Bestandteile, so daß es erforderlich wird, ihre Zusammensetzung durch Zusatz von anderen geeigneten Gasen zu verbessern. Ist z. B. Wasserstoff der fehlende Bestandteil, so wird nach den bisher üblichen Verfahren die angemessene Menge dieses Gases den nach den eingangs beschriebenen Methoden gewonnenen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen hinzugefügt.

Dieser Wasserstoffzusatz bringt jedoch einen Übelstand mit sich, der davon herührt, daß dieses Gas oft durch Sauerstoff verunreinigt ist; diese Verunreinigung ist im allgemeinen sowohl in dem mittels Wasserelektrolyse bereiteten, wie auch in dem mit anderen Verfahren hergestellten Wasserstoff enthalten, und gewöhnlich auch in dem Wasserstoff, der eine Zeitlang in nassen Gasbehältern gelagert hat.

Sobald nun die auch nur kleine Mengen Sauerstoff enthaltenden Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf die Katalysatoren gelangen, reagiert der Sauerstoff praktisch vollständig mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff, wodurch er lokale Überhitzungen bewirkt, welche sowohl für die Aktivität der Katalysatoren wie auch für die gute Erhaltung der Katalyseapparate schädlich sind, und die das Auftreten von Nebenreaktionen begünstigen. Man war daher bisher gezwungen, die im übrigen synthetisefertigen Gasgemische einer besonderen umständlichen und teureren Reinigung zwecks Entfernung des Sauerstoffs zu unterziehen.

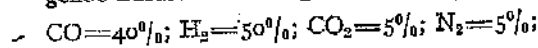
Diese Übelstände werden durch die Erfindung völlig beseitigt. Das vorliegende Verfahren besteht darin, daß man in einem Gaserzeuger in an sich üblicher Weise ein kohlenoxydhaltiges Gas erzeugt und den zur Ergänzung notwendigen durch Sauerstoff verunreinigten Wasserstoff unmittelbar in den Gaserzeuger einleitet, und zwar in eine

Zone, in welcher die Temperatur hoch genug ist, um den als Verunreinigung enthaltenen Sauerstoff gemäß den Gleichungen

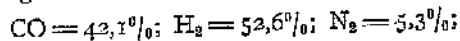


mit dem Brennstoff reagieren zu lassen. Wenn man für die Vergasung der Brennstoffe Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltende Gasmischungen verwendet, muß man natürlich ebenfalls dafür Sorge tragen, daß der Wasserstoff in eine Zone geleitet wird, wo die Vergasung vollständig ist und wo nicht zu befürchten ist, daß der so eingeführte Wasserstoff dazu kommt, sich mit dem für die Vergasung verwendeten Sauerstoff zu vermischen; zum Schluß, wenn der Gaserzeuger in nicht ununterbrochener Weise arbeitet, wird der Wasserstoff nur während der Phase eingeführt, in welcher man das für die Herstellung der gewünschten Mischung verwendete Gas erzeugt.

Der Fall, daß Wasserstoff fehlt, kann z. B. eintreten, wenn Wassergas zur Verfügung steht und man eine zur Herstellung von synthetischem Methylalkohol bestimmte Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bereiten will, eine Mischung, in welcher die beiden Gase in dem volumetrischen Verhältnis $1\text{CO} : 2\text{H}_2$ enthalten sind. Das Wassergas hat gewöhnlich annähernd folgende Zusammensetzung:



und nach eventueller Entfernung des CO_2 folgende:



um nun die gewünschte Mischung zu erhalten, ist es also erforderlich, auf 100 Volumina rohes Wassergas 30 Volumina Wasserstoff oder auf 100 Volumina des von der Kohlensäure befreiten Wassergases 31,6 Volumina Wasserstoff hinzuzufügen.

Da der zu diesen Zwecken gewöhnlich angewandte Wasserstoff bis etwa 1% Sauerstoff enthält, wären aus den nach der üblichen Methode hergestellten Synthesegemischen nachträglich noch bis 0,24% Sauerstoff zu entfernen. Demgegenüber verläßt gemäß der vorliegenden Erfindung ein synthesesfertiges völlig sauerstofffreies Gasgemisch bereits den Gaserzeuger.

Die hauptsächlichsten Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß es keine Zusatzapparatur und keinen Wasserstoffverbrauch erfordert, wie es bei den gebräuchlichen Wasserstoffreinigungsverfahren geschieht, bei welchen man z. B. den Sauerstoff mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff reagieren läßt.

Es ist schon vorgeschlagen worden, zwecks Erhöhung des Durchsatzes und der Ammoniakausbeute ein brennbares Gas, vorzugsweise Wasserstoff, in Gaserzeuger zu leiten, in welchen Brennstoffe unter Zuführung von Mischungen aus Luft und Wasserdampf vergast werden. Während jedoch hier das eingeleitete brennbare Gas ständig zur Verbrennung gelangt, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der eingeleitete sauerstoffhaltige Wasserstoff nicht verbrannt, sondern es reagiert nur der in ihm enthaltene Sauerstoff mit dem Brennstoff.

Die Gewinnung von sauerstoffreiem Wasserstoff und sauerstofffreien, Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen durch Vergasung von Brennstoffen war bereits bekannt. Auf diese Weise hat man jedoch bisher nur sauerstoffreien Wasserstoff oder sauerstofffreies Wassergas gewonnen, die gewöhnlich durch weiteren Zusatz von sauerstoffhaltigen Gasen auf die für die Synthese geeignete Zusammensetzung gebracht werden mußten. Bis jetzt wurde jedoch noch nicht vorgeschlagen, in einem einzigen Arbeitsgang sauerstofffreie Gasgemische mit einer für die Synthese geeigneten Zusammensetzung so zu gewinnen, daß man sauerstoffhaltigen Wasserstoff zu einem durch Vergasung von festen Brennstoffen erhaltenen Gas hinzufügt.

Beispiel I

In einen Gaserzeuger, in welchem mittels Koks unter Verwendung einer Sauerstoff-Wasserdampf-Mischung als Vergasungsmittel stündlich etwa 200 m³ Gas folgender Zusammensetzung $\text{CO} 81\% ; \text{H}_2 16\% ; \text{CO}_2 1,5\% ; \text{N}_2 1,5\%$ hergestellt werden, werden pro Stunde ungefähr 300 m³ Wasserstoff, welcher 0,5% Sauerstoff enthält, eingeleitet. Dabei wird dafür Sorge getragen, daß der Wasserstoff Brennstoffzonen durchfließt, die Temperaturen um 750° C besitzen. Auf diese Weise werden stündlich 500 m³ Gas gewonnen, die $\text{CO} 32,4\% ; \text{H}_2 66,1\% ; \text{CO}_2 0,7\% ; \text{N}_2 0,8\%$ enthalten und praktisch frei von Sauerstoff sind.

Beispiel II

In einen Gaserzeuger, in welchem stündlich 300 m³ Wassergas der Zusammensetzung $\text{CO} 39\% ; \text{H}_2 50\% ; \text{CO}_2 5\% ; \text{N}_2 6\%$ erzeugt werden, werden stündlich 85 m³ Wasserstoff, welcher 0,5% Sauerstoff enthält, eingeleitet. Die Wasserstoffzuführung erfolgt erst nach Beginn der Vergasungsphase und der Wasserstoff wird dabei in der Nähe der Dampfeintrittsöffnung eingeführt. Auf diese Weise werden stündlich 385 m³ Gas gewonnen, die $\text{CO} 30,8\% ; \text{H}_2 60,8\% ; \text{CO} 3,9\% ; \text{N}_2 4,5\%$ enthalten und praktisch frei von Sauerstoff sind.

PATENTANSPRUCH:

5 Verfahren zur Herstellung von zur
Synthese geeigneten, im wesentlichen aus
Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehenden
Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet,
daß in einem Gaserzeuger in an sich üb-
licher Weise ein kohlenoxydhaltiges Gas

erzeugt und der zur Ergänzung für syn- 10
thetische Zwecke notwendige Wasserstoff
in Form sauerstoffhaltigen Wasserstoffes
unmittelbar in den Gaserzeuger, und
zwar in eine Zone geleitet wird, in
welcher die Temperatur hoch genug ist, 15
daß der im zur Ergänzung zugesetzten
Wasserstoff enthaltene Sauerstoff mit
dem Brennstoff selbst reagiert.