

110000525

BAG Target

2463 - 0/4.63

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 12 258.

Ludwigshafen/Rh., den 18. Juli 1940
Hb/Wg.

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen aus Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe, insbesondere gasförmige, mittels Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen, z.B. Luft, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Zugabe von Wasserdampf, in Gegenwart von fest angeordneten Katalysatoren zu Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen umzusetzen. Als katalytisch wirkende Stoffe kommen hierbei u.a. feuerfeste Stoffe, wie z.B. Magnesia, Chromit, Schamotte und dgl., in Betracht; sie können noch mit Metallen, vorzugsweise solchen der Eisengruppe, z.B. Nickel, versehen sein.

~~Bei der Umsetzung wird ein Teil der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff unmittelbar zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt, ein anderer Teil reagiert mit während der Reaktion entstehendem oder zugesetztem Wasserdampf unter Bildung der gleichen Gase.~~

Für die praktische Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, einerseits bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen mit gutem Umsatz arbeiten zu können, selbst wenn Katalysatergifte, wie z.B. Schwefel, in dem Ausgangsstoff vorhanden sind, andererseits eine Verstopfung der Gaswege durch Russ auch bei Anwendung geringer Mengen von Sauerstoff oder Wasserdampf zu vermeiden.

110000326

BAG Target

2463 - 0/4.03

- 2 -

12 258

Es wurde nun gefunden, dass sich die vorgenannte Reaktion besonders vorteilhaft ausführen lässt, wenn man die Ausgangsstoffe bevor sie mit den fest angeordneten Katalysatoren in Berührung kommen, etwa bei Reaktionstemperatur mit Dämpfen von Metallen der Eisengruppe weitgehend sättigt.

Man arbeitet hierbei praktisch etwa folgendermassen:

Das Reaktionsgefäss wird in an sich bekannter Weise mit Katalysatoren, wie sie z.B. eingangs erwähnt sind, gefüllt; oberhalb oder unterhalb des Katalysatorraumes wird Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas mit den Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur zusammengebracht, wobei die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung einsetzt. Bevor die auf diese Weise hocherhitzten Gase mit der Katalysatorschicht in Berührung kommen, werden sie z.B. über Eisenstäbe oder durch Eisengitter, die selbst noch hocherhitzt sein können, geleitet. Von dem Eisen verdampft dann ständig soviel, dass der Gasstrom mit Eisendampf gesättigt ist, wenn er in die Katalysatorschicht eindringt. Der Eisenstab oder das Eisengitter muss entsprechend seiner Abnutzung von Zeit zu Zeit ersetzt bzw. von aussen nachgeschoben werden.

Man kann den Metalldampf auch in anderer Weise in die Ausgangsstoffe einführen, beispielsweise dadurch, dass man in die in das Reaktionsgefäss eintretenden Gase geringe Mengen einer Lösung eines Eisensalzes einspritzt oder in den Gasstrom verdampfbare, in der Hitze Metalldampf bildende Eisenverbindungen, wie z.B. Eisencarbonyl, einführt.

Man kann sich von der grossen Wirksamkeit der vorliegenden

Arbeitsweise sehr einfach überzeugen, wenn man bei einem Reaktionsgefäß, das zunächst eine Zeit lang ohne die neue Massnahme betrieben wird, in die Eingangsgase geringe Mengen einer Eisensalzlösung versprüht. Der Widerstand des Reaktionsgefäßes sinkt dann schlagartig, da durch die Wirkung des Zusatzes Kohlenstoffansätze sofort verschwinden; es ist dann möglich, den gleichen Umsatz bei einer um 100° tieferen Temperatur zu erzielen.

Zur Erzeugung des Metalldampfes können auch Kobalt oder Nickel oder Verbindungen dieser Metalle benutzt werden.

Beispiel 1.

176 m³ eines schwefelhaltigen Kokereigases von der Zusammensetzung: 56 % Wasserstoff, 26 % Methan, 8 % Stickstoff, 7 % Kohlenoxyd, 3 % Kohlensäure werden mit 40 m³ Sauerstoff und 44 kg Dampf in einem mit einem Nickel-Magnesia-Katalysator gefüllten Ofen umgesetzt. In die am Ofeneingang vor der Katalysatorschicht sich bildende Flamme werden ständig 4 g Eisen je Stunde in Form von Eisencarbonyl eingeführt, das sich sofort unter Metalldampfbildung zersetzt. Bei einer Temperatur von etwa 990° am Ofenausgang erhält man ein im wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch, das nur noch 0,25 % Methan enthält. Auch bei längerer Betriebszeit ist keine Verstopfung des Ofens festzustellen. Vermindert man die Eisenzugabe auf die Hälfte, so bemerkt man einen leichten Anstieg des Ofenwiderstandes, und stellt man die Eisenzugabe völlig ab, so ist es unmöglich, den Ofen mit den erwähnten Sauerstoff- und Wasserdampfmengen weiter zu betreiben, da er sich in Kürze völlig verstopft.

Beispiel 2.

Wird unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 angegeben, gearbeitet mit dem Unterschied, dass vor der Katalysatorschicht eine gelochte Eisenplatte angeordnet ist und kein Eisencarbonyl zugesetzt wird, so werden bei einer Temperatur am Ofenausgang von etwa 1050° etwa die gleichen Ergebnisse erzielt. Der Methangehalt im Endgas beträgt 0,2 %. Wird nach längerem Betrieb der Ofen abgestellt und die durch den Eisenverbrauch stark aufgerauhte Eisenplatte entfernt, so steigt bei Wiederaufnahme des Betriebs unter den gleichen Bedingungen der Methangehalt im Endgas und der Ofen verstopft sich in kurzer Zeit.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen aus vorzugsweise gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch unvollständige Verbrennung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Anwesenheit fester Katalysatoren, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsstoffe, bevor sie mit dem Katalysator in Berührung kommen, etwa bei Reaktionstemperatur mit Dämpfen von Metallen der Eisengruppe weitgehend sättigt.