

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2046

№ 640472

KLASSE 26a GRUPPE 2

L 86859 VI/26a

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 17. Dezember 1936

Theodor Lichtenberger in Stuttgart
und Dr. Ludwig Kaiser in Herbede über Witten

Verfahren zur Gewinnung eines reinen Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Oktober 1934 ab

Es ist bekannt, Brennstoffe in einem Salzschnmelzbad zu entgasen und durch eingeblasenen überhitzten Wasserdampf zu vergasen, wobei die gebildeten Gase im Gegenstrom zu den eingebrachten Brennstoffen aufsteigen und abgezogen werden.

Es ist andererseits bekannt, die aus Brennstoffen in einem von außen erhitzten Schachtgenerator gebildeten Gase nicht aufsteigen zu lassen, sondern durch die Brennstoffe unter eigenem Druck hindurchzutreiben, so daß die Gase mit Hilfe von Wasserdampf mit den noch unzersetzten Brennstoffen weitere Umsetzungen eingehen.

Das letztere Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Einleitung der Umsetzung erforderliche Wärme von außen zugeführt werden muß, was nur bei ganz kleinem Durchmesser des Schachtgenerators möglich ist, da die Schachtwand und der Brennstoff selbst als schlechte Wärmeleiter die zur Reaktion erforderliche Wärme nur schwer zu übertragen vermögen und andererseits das Material der Schachtwand der gebotenen hohen Temperatur nicht standhält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Dieses Verfahren stellt eine Kombination der beiden obengenannten Verfahren dar; es ist dadurch gekennzeichnet, daß die in einem Schachtgenerator aus hocherhitzten Brennstoffen und Wasserdampf gebildeten Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methan, schwere Kohlenwasserstoffe und un-

zersetzter Wasserdampf), nachdem sie in bekannter Weise unter ihrem eigenen Druck durch die Brennstoffe hindurch nach unten geführt sind, durch eine in einer Reaktionskammer befindliche Salzschnmelze, in der die restlose Umwandlung aller Gasanteile mit Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff vor sich geht, hindurchgetrieben und aus dem in der Kammer befindlichen Gasabzug abgeleitet werden.

Die in dem Schachtgenerator befindlichen Brennstoffe werden also durch die Salzschnmelze erhitzt und nicht wie bei dem bekannten Verfahren mittelbar durch die Generatorwand. Bei dem Hindurchtreiben durch hocherhitzte Salzschnmelze wird einerseits die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert, und andererseits werden die schweren Kohlenwasserstoffe und das Methan in Wasserstoff und Kohlenoxyd aufgespalten. Für die Reduktion der Kohlensäure und die Zerlegung der höheren Kohlenwasserstoffe und des Methans liegen die Verhältnisse besonders günstig, weil das Gasgemisch auf seinem Wege durch die Brennstoffsäule und die Salzschnmelze auf immer höhere Temperatur gebracht wird, da die Salzschnmelze als Wärmeträger stets eine höhere Temperatur als die im Schachtgenerator befindliche Brennstoffsäule besitzt.

Bei dem eingangs erwähnten bekannten Salzschnmelzverfahren wird, sofern man als Kohlenstoff Koks anwendet, ein hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gas gewonnen, abgesehen von dem im Koks selbst enthaltenen Gas. Bei nicht verkokten

Brennstoffen hat man dagegen mit ziemlich großen Mengen von anderen Gasen zu rechnen, welche durch die Wärme des Salzbadens ausgetrieben werden. Von diesem bekannten Salzschnmelzverfahren unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß die Brennstoffe nicht nur ent- und vergast werden, sondern daß die entstandenen Gase mit dem Brennstoff unter Zusatz von Wasserdampf in andere Gase, d. h. Kohlenoxyd und Wasserstoff, umgesetzt werden.

Die Anwendung der Salzschnmelze bei dem vorliegenden Verfahren bietet den Vorteil, daß die Salzschnmelze den Brennstoff auflockert und zerteilt. Da die Brennstoffteilchen in der Salzschnmelze suspendiert bleiben oder auf ihr schwimmen, während die Verunreinigungen, weil sie schwerer als die Salzschnmelze sind, in dieser niedersinken, werden die Brennstoffteilchen von den Verunreinigungen befreit und dem Angriff der Gase zugänglich gemacht.

Bei dem bekannten, im Schachtgenerator ohne Salzschnmelze durchgeführten Verfahren werden dagegen die unteren Brennstoffschichten von den zurückbleibenden Verunreinigungen der vergasten oberen Schichten zugedeckt und dadurch unzugänglich gemacht. Da die Temperatur nicht in allen Teilen gleich sein kann wie beim Salzschnmelzverfahren, kann eine Gewähr für ein gleichmäßiges Gas nicht gegeben werden.

Die bei dem vorliegenden Verfahren durch die Salzschnmelze herbeigeführte Trennung der angreifbaren von den unangreifbaren Teilchen ermöglicht eine praktisch restlose Umwandlung der erzeugten Gase, Teerdämpfe und des Wasserdampfes. Durch die verkockten Brennstoffteilchen werden nicht nur die Kohlenwasserstoffe und der Wasserdampf zerlegt, sondern auch die Kohlensäure reduziert. Auf diese Weise entsteht ein kohlenstoffreies Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Dieses reine Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff eignet sich als sog. Synthesegas für die Herstellung von Benzin. Wegen der Wichtigkeit der Gewinnung von Benzin aus Kohle bzw. den daraus erzeugten Gasen stellt das neue Verfahren einen bedeutsamen Fortschritt gegenüber dem bisherigen Vergasungsverfahren in der Salzschnmelze dar, in welchem wohl ein Wassergas erzeugt wird, welches aber nicht frei von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen ist.

Auf der Zeichnung ist beispielsweise eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Anlage in senkrechtem Schnitt schematisch dargestellt.

Die Anlage besteht aus einem Ofen mit einer Heizkammer *a* und einer Reaktionskammer *b*, welche durch einen Kanal *c* miteinander in Verbindung stehen. Der untere Teil der Kammern *a* und *b* enthält eine Salzschnmelze *d*. In die Kammer ist ein Schachtgenerator gestellt, der in einem gewissen Abstand von dem Boden der Reaktionskammer *b* endet. An das Oberende des Schachtgenerators *e* schließt ein Zwischenbunker *f* an, der mit einer Eintragschleuse *g* versehen ist, über welcher sich ein Vorratsbunker *h* befindet. In der Decke der Reaktionskammer *b* ist ein Gasabzug *i* vorgesehen. Unterhalb des unteren sowie oberhalb des oberen Endes des Schachtgenerators *e* befinden sich die Dampfeinlässe *k* und *l*.

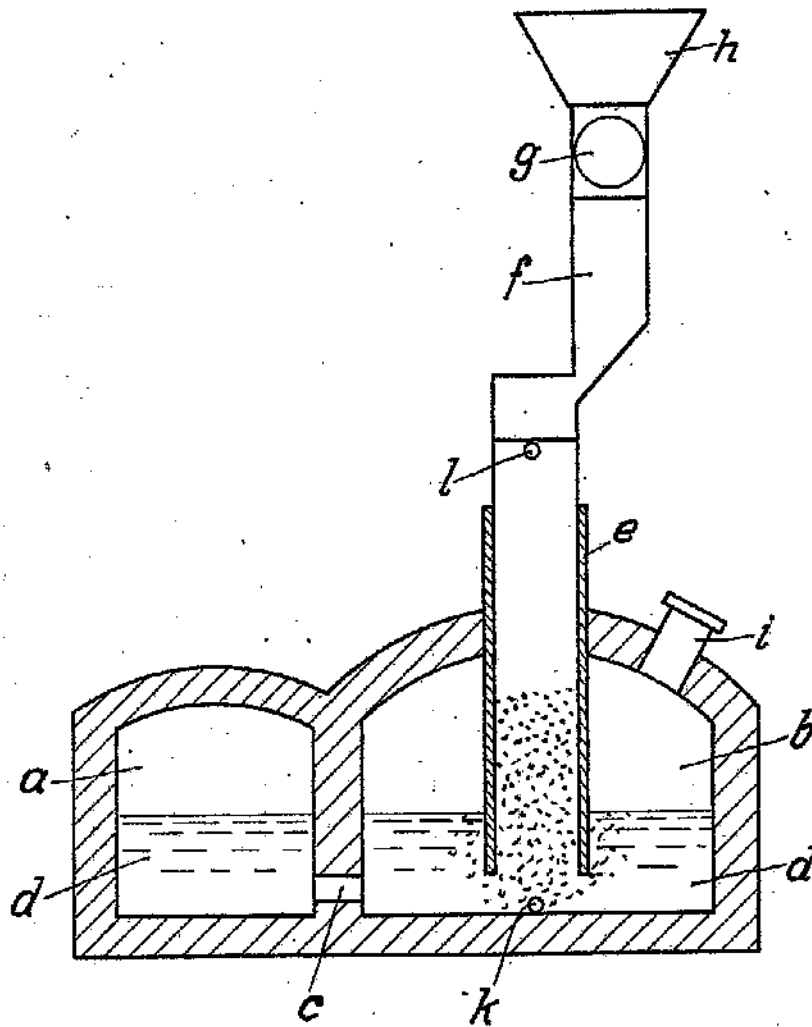
Der Brennstoff gelangt aus dem Vorratsbunker *h* durch die Eintragschleuse *g* in den Zwischenbunker *f* und den Schachtgenerator *e*. Die in dem Schachtgenerator sich entwickelnden Gase werden unter eigenem Druck durch die verbliebenen Brennstoffe und die Salzschnmelze hindurchgetrieben; dabei wird die Kohlensäure durch den Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reduziert, die schweren Kohlenwasserstoffe und das Methan durch den Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff umgewandelt, so daß ein reines Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff verbleibt.

Die beschriebene Anlage ist für feste Brennstoffe, wie Braun- und Steinkohle, Torf u. dgl., bestimmt. Bei entsprechender Anpassung der einzelnen Teile können auch flüssige und gasförmige Brennstoffe verarbeitet werden. Für die Umsetzung der Gase ist eine Temperatur von mindestens 900° C erforderlich.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung eines reinen Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus Brennstoffen mit Hilfe eines Salzschnmelzbadens, dadurch gekennzeichnet, daß die in einem Schachtgenerator aus hochoberhitzten Brennstoffen und Wasserdampf gebildeten Gase, nachdem sie in bekannter Weise unter ihrem eigenen Druck durch die Brennstoffe hindurch nach unten geführt sind, durch eine in einer Reaktionskammer befindliche Salzschnmelze, in der die restlose Umwandlung aller Gasanteile mit Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff vor sich geht, hindurchgetrieben und aus dem in der Kammer befindlichen Gasabzug abgeleitet werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
15. OKTOBER 1936

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 636 682

KLASSE 120 GRUPPE 501

B 108915 IVc/120

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 24. September 1936

2354

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen,
insbesondere niederer Alkohole, wie Methanol

Zusatz zum Patent 628 427

Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. März 1923 ab.

Das Hauptpatent hat angefangen am 20. März 1923.

Gegenstand des Patents 628 427 ist ein Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere niederer Alkohole, wie Methanol, durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoffes und bzw. oder Kohlenwasserstoffen, insbesondere wasserstoffreichen, wie Methan, wobei der Wasserstoff u. dgl. gegenüber den Kohlenoxyden in überwiegender Raummenge angewandt wird, bei höheren Temperaturen und höheren Drucken. Als Kontaktmassen werden dabei Gemische der Verbindungen von Kalium, Rubidium oder Cäsium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden oder deren Verbindungen oder Reduktionsprodukten, einschließlich der freien Metalle, verwendet. Kontaktmassen aus freiem Eisen, Nickel oder Kobalt in Mischung mit Verbindungen des Rubidiums oder Cäsiums sowie die Kontaktmassen nach Patent 544 665 sind jedoch in dem Patent 628 427 ausgenommen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei diesem Verfahren, also unter Verwendung eines Überschusses an Wasserstoff und bzw. oder Kohlenwasserstoffen, statt der leicht reduzierbaren Metalloxyde oder deren Ver-

bindungen oder Reduktionsprodukten die schwer reduzierbare Oxyde bildenden Metalle und Metalloide im Gemisch mit Verbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums mit Erfolg verwenden kann, da auch mit diesen Kontaktmassen die Reaktion rasch und weitgehend erfolgt. Zweckmäßig werden hier nur kleine Mengen Alkali auf eine größere Menge Metall aufgebracht. Als geeignete Metalle und Metalloide seien vor allem die unter den anzuwendenden Arbeitsbedingungen auch gegen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd widerstandsfähigen Elemente Aluminium, Bor, Chrom, Mangan, Molybdän, Silicium, Titan, Niob, Tantal, Vanadium, Wolfram und Zirkon und deren Legierungen, einschließlich der Carbide, Hydride und Nitride, genannt.

Man hat schon vorgeschlagen, bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds unter Druck Katalysatoren zu verwenden, die Verbindungen des Rubidiums oder Cäsiums oder beider enthalten; bei der praktischen Ausführung dieses Vorschlags wurden stets Eisenfeilspäne, die mit Rubidiumhydroxyd oder Cäsiumhydroxyd getränkt waren, verwendet. Die Anwendung der hier

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim und Dr. Mathias Pier in Heidelberg.

beanspruchten Kontaktmassen aus Gemischen von Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumverbindungen und schwerreduzierbare Oxyde bildenden Metallen u. dgl. bietet demgegenüber besondere Vorteile, da es mit diesen Kontaktmassen leicht gelingt, je nach den gewählten Arbeitsbedingungen, das wertvolle Methanol praktisch ausschließlich oder in Mischung mit den ebenfalls sehr erwünschten höheren Alkoholen, insbesondere Isobutylalkohol, zu erhalten; es entsteht hierbei kein Methan, und es treten keine starken Wärmeentwicklungen u. dgl. auf, die zu Betriebsstörungen Anlaß geben könnten.

Beispiel

Ein Gemisch von 3 Teilen reinem, trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff und 1 Teil ebensolchem Kohlenoxyd wird bei ungefähr 500° unter einem Druck von 500 Atm.

über Körner von Aluminium- oder Chrommetall, die mit 5% Kaliumhydroxyd versehen sind, geleitet; es entstehen reichliche Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere Alkohole.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere niederer Alkohole, wie Methanol, nach Patent 628 427, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Einwirkung eines Überschusses von Wassertoff und bzw. oder Kohlenwasserstoffen auf Oxyde des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen und Drucken als Kontaktmasse Gemische von Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumverbindungen mit schwer reduzierbare Oxyde bildenden Metallen oder Metalloiden oder deren Legierungen verwendet werden.



AUSGEBEN AM
28. OKTOBER 1936

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2355

№ 637 446

KLASSE 12^o GRUPPE 5⁰¹B 109028 IVc/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 8. Oktober 1936

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur katalytischen Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs

Patentiert im Deutschen Reiche vom 27. März 1923 ab

Es wurde gefunden, daß man die katalytische Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs vorteilhaft in Gegenwart der bisher für diese Zwecke noch nicht benutzten Metalle Vanadin, Niob und Tantal oder ihrer Legierungen einschließlich der Hydride, Nitride und Carbide für sich oder in Mischung miteinander oder mit anderen Verbindungen ausführen kann. Man arbeitet hierbei zweckmäßig in der Weise, daß man den Wasserstoff oder die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart der genannten Kontaktmassen bei höheren Temperaturen und Drucken auf die Oxyde des Kohlenstoffs einwirken läßt.

Beispiel

Durch ein Hochdruckrohr, das mit kleinstückigem Vanadinmetall beschickt ist, wird bei 500 bis 600° und 800 Atm. Druck ein reines, trockenes Gemisch von 80 Teilen Wasserstoff und 20 Teilen Kohlenoxyd geleitet. In der Vorlage scheiden sich reichliche Mengen Methylalkohol u. dgl. ab.

Statt des Vanadins kann man z. B. auch Niob oder Tantal, letzteres beispielsweise in Fadenform, verwenden. Es können auch weitere Metalle, Oxyde usw. zugegen sein. Die Metalle Vanadin, Niob und Tantal gehen bei der beschriebenen Arbeitsweise nicht merklich in Oxyde über, sondern bleiben praktisch unverändert.

Die Verwendung der Kontaktmassen der Patente 600 677 und 636 682 wird hier ausgenommen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen und Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren die Metalle Vanadin, Niob und Tantal oder diese enthaltende Legierungen oder Gemische mit Ausnahme der Kontaktmassen der Patente 600 677 und 636 682 verwendet werden.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim und Dr. Mathias Pier in Heidelberg.