



AUSGEGEBEN AM
9. AUGUST 1939

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 679601

KLASSE 26a GRUPPE 12

I 55548 VI/26a

3223

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main *)

Verfahren zur Herstellung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen
aus gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. Juli 1936 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Juli 1939

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe in gas- oder dampfförmigem Zustand in Mischung mit der zur Umwandlung in Kohlenoxyd und Wasserstoff nötigen Menge Wasserdampf durch hocherhitzte Wärmespeicher zu führen. Solche Wärmespeicher werden mit Heizgasen in Wechselbetrieb auf hohe Temperaturen aufgeheizt, um dabei die in der Umwandlungszeit nötige Wärme aufzuspeichern. Bei der Umwandlung der Kohlenwasserstoffe entstehen, wenn nicht mit besonders empfindlichen Katalysatoren, die aber bei sehr hohen Temperaturen nicht angewandt werden können, gearbeitet wird, immer gewisse Mengen von Kohlenstoff, die als Ruß das entstandene Wassergas verunreinigen und die auch im Betrieb zu Verlusten und Schwierigkeiten führen.

Es wurde gefunden, daß die Rußbildung beim Erhitzen und Umwandeln des Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-Gemisches innerhalb des Gitterwerkes des Wärmespeichers dadurch verhindert werden kann, daß als wärmespeichernder Einbau oder als Überzug für denselben ein Stoff angewandt wird, der die Eigenschaften hat, in oxydierender Atmosphäre zu oxydieren und in reduzierender Atmosphäre wieder Sauerstoff abzugeben.

Beim Heizen mit oxydierender Flamme wird dann von dem wärmespeichernden Gitterwerk Sauerstoff aufgenommen, der während der Umwandlung, wenn die gas- bzw. dampfförmigen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf gemischt sich im Gitterwerk aufwärmen und umsetzen, wieder abgegeben wird. Hierbei wird die Rußbildung während der Umsetzung wirksam verhindert und die Bildung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen gefördert.

Es sind zwar schon Wärmespeicher bekannt, bei denen eine Füllung verwendet wird, die Silicium oder Chrom enthält. Jene Wärmespeicher dienen aber ganz bestimmten Reaktionen, nämlich der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen durch den Einfluß höherer Temperaturen allein in Olefine oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe. Im vorliegenden Falle dienen dagegen die Wärmespeicher einer ganz anderen Reaktion, nämlich der Herstellung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen aus gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung mit Wasserdampf. Hierbei soll zielbewußt so gearbeitet werden, daß das Füllmaterial in der Heizperiode Sauerstoff aus den oxydierenden

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

Fraus Sabel und Dr.-Ing. Fritz Kellig in Leuna, Kr. Merseburg.

Heizgasen aufnimmt, der während der Umwandlungsperiode, d. h. der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf, wieder abgegeben wird. Hierdurch wird die Bildung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen unterstützt und die Rußabscheidung immer wieder durch sofortige Oxydation beseitigt. Um diese Wirkungen bei der erwähnten Reaktion zu erzielen, war die neue Erkenntnis erforderlich, solche Einbauten zu verwenden, die die Eigenschaft besitzen, Sauerstoff aus den oxydierenden Gasen aufzunehmen und diesen während der Umwandlung wieder abzugeben.

Als Ausgangsstoffe kommen in erster Linie die niederen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, z. B. Methan, Äthan, Propan, Butan, in Betracht.

Beispielsweise werden in einem Wärmespeicher (Cowper), der mit gewöhnlichen Sillimanitsteinen als Wärmeüberträger ausgestattet war, bei der Umwandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Gases mit ungefähr 50% Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_n H_{2n} + 2,5$ bis 10 g Ruß in einem Kubikmeter des erzeugten Wassergases festgestellt. War der gleiche Wärmespeicher mit Bauxitmassen gefüllt, die infolge ihres Eisengehaltes während des Aufheizens Sauerstoff aus den oxydierenden Heizgasen aufnehmen konnten und diesen während der Umwandlung an das reduzierende Gas-Dampf-Gemisch abgaben, dann wurden in dem erzeugten Endgas bei gleichen Betriebstemperaturen wie vorher nur 0 bis 10 mg Ruß je Kubikmeter des erzeugten Wassergases festgestellt.

Die gleiche oder eine ähnliche Wirkung wie mit eisenhaltigem Bauxit wird mit anderen eisenhaltigen Massen oder mit Mangan, Kupfer, Zink, Chrom oder deren Oxyde enthaltenden Füllmassen, z. B. mit Kiesabbränden oder anderen, die genannten Metalle oder ihre Oxyde oder diese bildende Verbindungen enthaltenden natürlichen oder künstlichen Steinen erzielt. Auch führt eine Tränkung von gewöhnlichen Schamottesteinen oder von hochfeuerfesten Stoffen, wie Sillimanit, mit oxyd- oder metallbildenden Salzen der oben genannten Metalle zum Erfolg.

Es ist zwar schon bekannt geworden, den zu zersetzenden Kohlenwasserstoffen vor der Erhitzung und Umwandlung zur Verhinderung von Rußbildung Sauerstoff zuzumischen. Das neue Verfahren benötigt jedoch keine vorherige Sauerstoffzugabe zu den zu zersetzenden Gasen, sondern das wärmeübertragende Gitterwerk nimmt den zur Verhinderung der Rußbildung notwendigen Sauerstoff aus den oxydierenden Heizgasen

auf, um ihn in der Umwandlungsperiode wieder abzugeben.

Die vorliegende Erfindung hat wesentliche Vorteile gegenüber der bekannten Arbeitsweise, Sauerstoff zuzusetzen. Mischt man Sauerstoff vor oder während der Umwandlung den Kohlenwasserstoffen bei, so tritt der Sauerstoff unmittelbar an den Zuzuschstellen, spätestens aber in einem Temperaturbereich von 300 bis 400° vollständig in Reaktion. Bei den später zu durchlaufenden höheren Temperaturen ist dann kein Sauerstoff mehr anwesend, um Rußbildung zu verhindern. Nach dem neuen Verfahren steht jedoch den Kohlenwasserstoffen während ihrer Zersetzung dauernd genügend Sauerstoff an jeder Stelle zur Verfügung. In geradezu idealer Weise tritt Sauerstoff aus dem Wärmeträger überall im Gitterwerk gleichzeitig mit der zur Umsetzung nötigen Wärme in das Gas-Dampf-Gemisch über. Auch eine fein verteilte mechanische Sauerstoffzugabe von außen auf dem ganzen Zersetzungsweg könnte niemals eine so gute Verteilung im Gase zustandebekommen, wie sie durch den Übergang aus dem Wärmeträger durch Reduktion der Metalloxyde erfolgt. Außerdem erübrigt sich bei dem neuen Verfahren die Erzeugung des nötigen Sauerstoffs in einer getrennten Einrichtung.

Da die Sauerstoffmengen, die zur Verhinderung der Rußbildung nötig sind, sehr gering sind, reichen die in den metalloxydhaltigen Gittersteinen bzw. an deren Oberfläche vorhandenen Metalloxyde vollkommen aus, um die benötigte Sauerstoffmenge für lange Umwandlungszeiten zu liefern. Z. B. wurden in einem mit Bauxitmassen gefüllten Wärmespeicher für etwa 1000 m³ Wassergas stündlich Umwandlungszeiten von 1 bis 1½ Stunden erreicht, ohne daß die Rußbildung am Ende der Periode zugenommen hätte.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen aus gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung mit Wasserdampf in periodisch betriebenen Kammern mit wärmespeicherndem Einbau, dadurch gekennzeichnet, daß für den Einbau bzw. als Überzug für diesen solche Stoffe verwendet werden, die während der Heizperiode Sauerstoff aus den oxydierenden Heizgasen aufnehmen und diesen während der Aufheizung und Umwandlung der Kohlenwasserstoffe wieder abgeben.