



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.  
PATENTSCHRIFT N<sup>R</sup>. 118058.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT IN FRANKFURT AM MAIN.

Verfahren zur Gewinnung von Hydriergas.

Angemeldet am 11. Juni 1926; beanspruchte Priorität: Patentansprüche 1 und 2 vom 2. Juli 1925, Patentansprüche 3 und 4 vom 21. November 1925 (Anmeldungen im Deutschen Reich).

Beginn der Patentdauer: 15. August 1929.

Es wurde gefunden, daß es bei der Herstellung wertvoller flüssiger Produkte aus Kohlearten, Teer, Erdöl u. dgl., bei welcher kohlenwasserstoffhaltige Gase nach Zusatz von zur vollständigen Verbrennung unzureichender Mengen Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Gase zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren entzündet werden, wobei Wasserdampf oder Kohlensäure an- oder abwesend sein können, möglich ist, nach ganzer oder teilweiser Entfernung des gebildeten Kohlenoxyds die Abgase als Hydriergas für die Hydrierung der Kohle oder der andern zu behandelnden Substanzen zu verwenden.

Als Katalysatoren für die Umsetzung der kohlenwasserstoffhaltigen Gase usw. mit Sauerstoff können feste Körper, wie z. B. auf Magnesia niedergeschlagenes Nickel, Eisenlegierungen oder hocherhitzte flüssige Körper, wie geschmolzenes Eisen oder geschmolzene Eisenlegierungen, verwendet werden. Das gebildete Kohlenoxyd kann darauf ganz oder teilweise mit Wasserdampf katalytisch umgesetzt werden. Falls bei der teilweisen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe größere Mengen von Wasserdampf zugegen sind, findet hierbei schon eine weitgehende Umsetzung des Kohlenoxyds statt, so daß eine nachträgliche weitere Umsetzung zuweilen entbehrt werden kann.

Bei der Herstellung von Wasserstoff aus dem kohlenwasserstoffreichen Gasgemisch empfiehlt es sich, wertvolle Bestandteile, z. B. die höheren Kohlenwasserstoffe, wie Äthan, Propan u. dgl., vorher abzuscheiden, z. B. durch Tiefkühlung oder mittels poröser Körper, und diese Produkte anderweitig zu verwenden, z. B. chemisch zu verarbeiten, insbesondere sie zu chlorieren, zu Formaldehyd u. dgl. zu oxydieren, oder sie bei höheren Temperaturen in Olefine umzuwandeln und aus diesen wertvolle chemische Stoffe zu gewinnen.

Man kann die Zersetzung der kohlenwasserstoffhaltigen Gas- oder Dampfgemische auch unter höherem Druck vornehmen. Mitunter empfiehlt es sich hierbei, die Umwandlung bei einem niederen Druck als dem der Abgase auszuführen, die direkt von der Druckhydrierung kommen, jedoch bei höherem als Atmosphärendruck; das Arbeiten unter Druck empfiehlt sich z. B. bei der Ausführungsform mit Wasserdampfzusatz, weil man dann schon mit geringeren Wasserdampfmengen auskommt. Auch bleiben die Energieverluste durch Entspannen und nachfolgendes Komprimieren auf den Hydrierungsdruck beim Arbeiten in dem genannten Druckbereich gering, weil bekanntlich die zur Kompression notwendige Energiemenge von dem Quotienten der Drucke abhängig ist.

Beispiel 1. 100 Volumenteile eines bei der Hydrierung von Kohle u. dgl. entstandenen Gases von etwa folgender Zusammensetzung:

30		CO <sub>2</sub>	1,5%
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,5%
		H <sub>2</sub>	27,0%
		CO	0,5%
		CH <sub>4</sub>	21,0%
35		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19,0%
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	21,0%
		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8,0%
		N <sub>2</sub>	2,5%

werden mit etwa 73 Volumenteilen Sauerstoff und 100 Volumenteilen Wasserdampf unvollständig verbrannt und zwecks vollkommener Umwandlung der Kohlenwasserstoffe darauf über einen aktivierten Nickelkontakt geleitet. Die Austrittstemperatur der den Kontaktofen verlassenden Gase beträgt etwa 900°. Durch Zumischen von Wasserdampf bzw. Wasser wird die Gastemperatur auf etwa 300–400° erniedrigt und das Gemisch darauf über einen Eisenkontakt geführt. Das abziehende Gas besteht aus etwa:

	25%	CO <sub>2</sub>
	71%	H <sub>2</sub>
	2%	CO
10	1%	CH <sub>4</sub>
	1%	N <sub>2</sub>

Dieses Gas wird auf etwa 25 Atm. verdichtet und darauf die Kohlensäure mit Wasser ausgewaschen. Nach weiterer Verdichtung auf 200 Atm. wird das Gas wieder zur Hydrierung von Kohle verwendet.

15 Beispiel 2. 1000 m<sup>3</sup> eines unter 200 Atm. stehenden Gases, das bei der Behandlung von Teer mit Wasserstoff unter Druck neben wertvollen flüssigen Produkten erhalten wurde und in der Hauptsache aus 50% Methan und 50% Wasserstoff besteht, werden auf 50 Atm. entspannt und darauf mit etwa 250 m<sup>3</sup> Sauerstoff und 2000 m<sup>3</sup> Wasserdampf in Gegenwart eines aktiven Nickelkontaktes bei etwa 950° umgesetzt. Das entstehende Gas hat die ungefähre Zusammensetzung: 5% Methan, 22% Kohlenoxyd und 73% Wasserstoff; es wird unter Zugabe von Wasserdampf bei 600° über einen weiteren Kontakt geführt, wobei das Kohlenoxyd mit Wasserdampf in Kohlensäure und Wasserstoff umgesetzt wird. Nach Entfernen der Kohlensäure enthält das Endgas 5% Methan, 5% Kohlenoxyd und 90% Wasserstoff. Das so erhaltene Gas wird sodann nach Komprimieren auf den Arbeitsdruck für die Hydrierung des Teeres verwendet.

25 Beispiel 3. 100 Volumteile eines aus dem Hydrierofen entweichenden Gases von der ungefähren Zusammensetzung:

	CO <sub>2</sub>	1,5%
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,5%
	H <sub>2</sub>	27,0%
30	CO	0,5%
	CH <sub>4</sub>	21,0%
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19,0%
	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	21,0%
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,0%
35	N <sub>2</sub>	2,5%

werden mit 100 Volumteilen Sauerstoff teilweise verbrannt. Nach Umsetzung des Kohlenoxydes mit Wasser in Gegenwart eines Eisenkontaktes erhält man ein Gas mit etwa:

	CO <sub>2</sub>	29%
	H <sub>2</sub>	67%
40	CO	2%
	CH <sub>4</sub>	1%
	N <sub>2</sub>	1%

Nach Entfernung der Kohlensäure kann das Gas wieder zur Hydrierung verwendet werden.

45 Beispiel 4. Ein bei der Hydrierung von Kohle u. dgl. entstandenes Gas wird von wertvollen Bestandteilen, wie Acetylen, Aethan usw. befreit. Das verbleibende Gasgemisch ist etwa wie folgt zusammengesetzt:

	CO <sub>2</sub>	2,5%
	H <sub>2</sub>	52,0%
	CO	1,0%
50	CH <sub>4</sub>	40,0%
	N <sub>2</sub>	4,5%

100 Volumteile dieses Gases werden mit 35 Volumteilen Sauerstoff und 50 Volumteilen Wasserdampf unvollständig verbrannt und in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Das entstandene Gas hat etwa folgende Zusammensetzung:

55	21%	CO <sub>2</sub>
	73%	H <sub>2</sub>
	2%	CO
	1%	CH <sub>4</sub>
	3%	N <sub>2</sub>

Dieses Gas wird auf etwa 25 Atm. verdichtet, die Kohlensäure mit Wasser ausgewaschen und das verbleibende Gas nach weiterer Verdichtung auf 200 Atm. wieder zur Hydrierung von Kohle verwendet.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Hydriergas für die Hydrierung von Koks u. dgl., bei welchem kohlenwasserstoffhaltige Gase nach Zusatz von zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Mengen Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Gase, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren bei An- oder Abwesenheit von Wasserdampf oder Kohlensäure, entzündet werden und das gebildete Kohlenoxyd ganz oder teilweise aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase der Hydrierung in dieser Weise nutzbar gemacht werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den kohlenwasserstoffhaltigen Gasen wertvolle Bestandteile, wie die höheren Kohlenwasserstoffe, vor der Umsetzung abscheidet.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gewinnung von Wasserstoff aus den Abgasen der Hydrierung bei höherem Druck durchführt.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Drucke arbeitet, der kleiner ist als der Druck bei Hydrierung der Kohle u. dgl., aber größer als Atmosphärendruck.