



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
PATENTSCHRIFT N^R. 121228.

DR. MARIA CASALE-SACCHI IN RAPALLO BEI GENUA.

Verfahren zur Herstellung einer Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd aus Kohlenwasserstoffen.

Angemeldet am 11. April 1927; Priorität der Anmeldung in Italien vom 20. April 1926 beansprucht.
Beginn der Patentdauer: 15. September 1930.

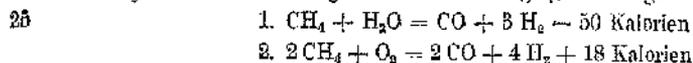
Beinahe alle Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei einer Temperatur über 10000° C mehr oder weniger schnell und bilden Kohle, Wasserstoff und Methan. Auch letzteres zersetzt sich, wenn auch schwerer, so daß als Endprodukt beinahe ausschließlich Kohle und Wasserstoff gebildet werden. Wenn eine Mischung von Kohlenwasserstoffen und Wasser auf dieselbe Temperatur gebracht wird, tritt eine ähnliche Zersetzung auf, jedoch mit dem Unterschiede, daß man statt Kohle und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff als Endprodukt erlangt, wobei die Wasserstoffmenge natürlich durch die Wasserzersetzung vermehrt worden ist. Die beiden erwähnten Reaktionen, insbesondere die zweite, sind endothermisch, und auf dieselben sind verschiedene Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff begründet worden; aber durch die Schwierigkeit, endothermische Reaktionen bei so hoher Temperatur billig auszuführen, ist bis jetzt ein guter wirtschaftlicher Erfolg verhindert worden.

Dieffenbach und Moldenhauer (D. R. P. Nr. 229 406) haben, um die Reaktion leichter ausführbar zu machen, vorgeschlagen, der Kohlenwasserstoffmischung mit Wasser eine hinreichende Menge Sauerstoff oder Luft zuzusetzen, damit die Reaktion exothermisch wird. Bald darauf schlug die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 296 866) vor, Nickeloxyd oder Nickel auf einem feuerfesten Träger zu verwenden, um die Reaktion bei Temperaturen von 800–1000° ausführen zu können.

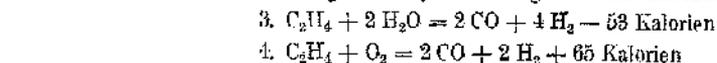
Endlich fügt Raoul Pictet (amerikanische Patentschrift Nr. 1228818) den Kohlenwasserstoffen Sauerstoff und Wasserdampf zu und läßt deren Umsetzung bei einer Temperatur von ungefähr 1350° stattfinden.

Trotz der Wichtigkeit der Frage, besonders in bezug auf die Wasserstoffherstellung aus dem Gase der Koksöfen, konnten bis jetzt die angegebenen sowie andere ähnliche Verfahren wirtschaftlich nicht verwendet werden.

Die Erfindung betrifft die Erzeugung von Kohlenoxydwasserstoffmischungen mittels Zersetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff-Wasserdampf-Mischungen, welche ohne äußere Wärmezufuhr vor sich geht. Die Zersetzung des Methans erfolgt gemäß folgenden Gleichungen:



Die Zersetzung der übrigen Kohlenwasserstoffe verläuft zwar etwas weniger einfach, jedoch sind die thermischen Effekte dieselben, wie wenn einfache Reaktionen von obigem Typus vor sich gingen, da die thermischen Effekte nur von dem Anfangs- und Endzustand des Systems abhängen. Man kann folglich annehmen, daß die Zersetzung des Äthylens z. B. gemäß den Gleichungen



vor sich geht, und daß die Zersetzung der andern Kohlenwasserstoffe in analoger Weise stattfindet. Damit die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe gemäß obigen Reaktionen ohne äußere Wärmezufuhr verlaufen kann, ist es notwendig, daß die exothermischen Reaktionen wie unter 2. und 4. eine Wärmemenge entwickeln, die dazu genügt, sowohl die Reaktionen 1. und 3. stattfinden zu lassen, als auch die Wärmeverluste des Apparats, in dem die Zersetzung bewerkstelligt wird, auszugleichen. Außerdem hängt der gute wirtschaftliche Erfolg dieses Verfahrens von der Reinheit des gewonnenen Wasserstoffes ab, sowie von der

Leichtigkeit, eine große Menge desselben zu produzieren, was eine vollständige Zersetzung des Methans und eine außerordentliche Zersetzungsgeschwindigkeit in der Reaktionskammer erfordert. Mit andern Worten, es kann ein guter wirtschaftlicher Erfolg nur dann erzielt werden, wenn solche Bedingungen in der Reaktionskammer gegeben sind, daß der Wert der Methankonzentration praktisch gleich Null ist.

5 Es wurde nun gefunden, daß diese Bedingungen erfüllt werden, wenn das System der gegeneinander wirkenden Gase in der Reaktionskammer, außer daß es auf eine 1000° übersteigende Temperatur, wie sie schon von andern vorgeschlagen worden war, gebracht wird:

- a) unter einem sehr niedrigen Gesamtdruck, jedenfalls niedriger als der Luftdruck, erhalten wird;
- b) ein Wasserüberschuß über die in Reaktion tretende Wassermenge zugegen ist.

10 Daß die Anwendung eines unter dem Atmosphärendruck liegenden Druckes vorteilhaft ist, geht klar aus der Tatsache hervor, daß alle Reaktionen, auf die sich das vorliegende Verfahren gründet, unter Volumvergrößerung vor sich gehen. Immerhin war noch nicht von andern die Anwendung von Unterdruck zur Erzeugung in großtechnischem Maßstabe von Kohlenoxydwasserstoffmischungen mittels Zerlegung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff und Wasserdampf vorgeschlagen worden. Hingegen war die

15 Zweckmäßigkeit der Anwendung eines Wasserdampfüberschusses nicht voranzusehen, da dessen Anwesenheit nur dazu beiträgt, die Reaktionen 1. und 3. zu begünstigen und folglich den Eintritt der Reaktionen 2. und 4. zu verhindern, welche die zum Eintritt der andern Reaktionen erforderliche Wärme zu liefern haben. Man hat hingegen gefunden, daß die Anwesenheit eines Wasserdampfüberschusses erforderlich ist, wenn man will, daß die Zerlegung der Kohlenwasserstoffe in vollständiger Weise stattfindet, ohne äußere Wärmezufuhr und mit einer derartigen Reaktionsgeschwindigkeit, daß man große Produktionsmengen unter Anwendung kleiner Apparate erhalten kann.

Das erfindungsgemäß erhaltene Gasgemisch kann bei der synthetischen Herstellung von Alkoholen verwendet werden. Wenn dagegen die Mischung nach der Reaktion auf eine Temperatur von beinahe 500° abgekühlt wird so ist sie, nachdem man Wasser oder Wasserdampf zugesetzt hat, zur katalytischen 25 Umwandlung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ fertig. In diesem Falle kann das von Kohlendioxyd befreite Endprodukt bei der synthetischen Herstellung von Ammoniak oder andern Hydrierungen benutzt werden.

Sollte, statt reinen Sauerstoffes, Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft verwendet werden, so ist es möglich, ein Endprodukt zu gewinnen, welches aus einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff besteht, d. h. ein Produkt, wie es bei der Ammoniaksynthese nötig ist.

PATENT-ANSPRUCH:

30 Verfahren zur Herstellung einer Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd aus Kohlenwasserstoffen, Wasserdampf und Sauerstoff bei Temperaturen über 1000° C, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart eines Wasserdampfüberschusses und bei Unterdruck stattfindet.