



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
PATENTSCHRIFT N^R 139830.

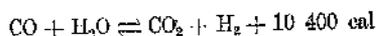
ÖSTERREICHISCH AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT IN
RADENTHEIN (KÄRNTEN).

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasgemischen mit Wasserdampf.

Angemeldet am 24. März 1933. — Beginn der Patentdauer: 16. Juli 1934.

Als Erfinder wird genannt: Dr. Fritz Hansgig in Wien.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds (bzw. kohlenoxydhaltiger Gase) mit Wasserdampf soll nach der Gleichung



dem sogenannten Wassergasgleichgewicht — als Endprodukte Kohlensäure und Wasserstoff liefern. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten sind für das Temperaturgebiet von 800-1000° bekannt. Diese Werte lassen erkennen, daß bei tieferen Temperaturen Kohlensäure und Wasserstoff, bei höheren Temperaturen Kohlenoxyd und Wasserdampf die beständigsten Teile des Wassergasgleichgewichtes sind. Die Technik war denn auch von jeher bestrebt, die Temperatur der Umsetzung so tief als möglich zu wählen, wenn die Gewinnung von Wasserstoff beabsichtigt war. Da jedoch mit sinkender Temperatur die Einstellung des Gleichgewichtes sich immer mehr verlangsamt, bis sie ganz ausbleibt, besteht die Notwendigkeit, die Reaktion mit Hilfe von Katalysatoren zu beschleunigen. Auch in dieser Weise hat man jedoch die Temperatur von etwa 400°, bei welcher noch ungefähr 10% Kohlenoxyd im Gleichgewicht sind, in der Großindustrie nicht zu unterschreiten vermocht. Das ist der Grund, weshalb man dazu übergegangen ist, neben der Anwendung der Katalysatoren, durch welche lediglich die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung gesteigert werden kann, die Lage des Gleichgewichtes selbst zu verschieben, d. h. das prozentuale Verhältnis der im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsteilnehmer zu ändern. Dieses Ziel läßt sich durch das Arbeiten mit großen Wasserdampfüberschüssen erreichen. Wollte man jedoch den Kohlenoxydgehalt auf diesem Wege so weit herabdrücken, daß nur geringe Mengen im Gleichgewicht beständig sind, so würde das selbst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen einen so beträchtlichen Wasserdampfüberschuß erfordern, daß ein solches Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommen kann. In anderer Weise läßt sich die Lage des Gleichgewichtes dadurch verschieben, daß man die Kohlensäurekonzentration herabsetzt. Bei bekannten Verfahren dieser Art wird die Kohlensäure fortlaufend durch Bindung an Kalk aus dem Gleichgewicht entfernt. Man bedient sich auch bei dieser Arbeitsweise allgemein der katalytischen Reaktionsbeschleunigung; u. zw. wurde früher insbesondere mit Katalysatoren der Eisengruppe gearbeitet. Später wurde vorgeschlagen, Magnesiumoxyd als Katalysator zu benutzen; bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens werden Öfen mit Dolomitfüllung verwendet. In dieser Weise kommt man mit einem geringen Überschuß über die theoretisch erforderliche Wassermenge zu demselben Kohlenoxydgehalt, als wenn ohne Absorption der Kohlensäure mit einem sehr großen Dampfüberschuß gearbeitet werden würde. Allein bei Verfahren dieser Art nimmt der Kalk bzw. der Kalkanteil des Dolomits an der Reaktion in stöchiometrischen Mengen teil, weshalb man den gebildeten kohlensauren Kalk zwischen je zwei Gasungsperioden durch Brennen zu Kalziumoxyd regenerieren und den Ofen hernach wieder auf die Reaktionstemperatur abkühlen muß.

Bei diesem Stande der Technik hat der Erfinder des vorliegenden Verfahrens eine Gruppe von Katalysatoren für die katalytische Oxydation von Wassergas in die Technik eingeführt, die aus einem Gemisch von Magnesiumoxyd und Kohle oder von Magnesiumoxyd und Alkalikarbonat, am vorteilhaftesten aus einem Gemisch von Magnesiumoxyd, Alkalikarbonat und Kohle bestehen. Mit Hilfe dieser äußerst aktiven Katalysatoren, die für die Umsetzung von CO mit Wasserdampf besondere Eignungen

besitzen, kann eine vollständige Gleichgewichtseinstellung bis in Temperaturgebiete herab erreicht werden, in welchen wirtschaftlich tragbare Überschüsse von Wasserdampf genügen, um den CO-Gehalt in einem für viele Zwecke hinreichenden Ausmaß herabzudrücken. Beim Arbeiten mit diesen Katalysatoren ist daher eine Herabsetzung der Kohlenstoffsensoren durch ständige Entfernung der Kohlen-
 5 säure mit kohlen säurebindenden Stoffen überflüssig. Es kann ausgeschlossen werden, daß die im Katalysator enthaltene Kohle eine solche Wirkung ausübt, weil auch die kohlenhaltigen Katalysatoren ohne periodische Regenerierung oder Nachschub von Kohle im Dauerbetrieb verwendbar sind.

Der Erfindung gemäß wird nun die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf bei Benutzung eines Gemisches von Magnesiumoxyd und Kohlenstoff oder von Magnesiumoxyd, Kohlenstoff und
 10 Alkalikarbonat, insbesondere Kaliumkarbonat, als Katalysator unter Überdruck bewerkstelligt.

Da die Wassergasreaktion nach beiden Richtungen hin ohne Änderung der Molekülzahl bzw. des Volumens erfolgt, ist das Gleichgewicht unabhängig vom Druck. Dennoch ist die Technik schon dazu übergegangen (D. R. P. Nr. 271516), die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf unter
 15 Druck (4–40 Atm. und darüber) vorzunehmen, um an Reaktionsraum und Wasserdampf zu sparen. Hiedurch wird das Volumen des Gases, das dem Druck verkehrt proportional ist, entsprechend vermindert, also beispielsweise bei 5 Atm. Druck auf ein Fünftel. Bei gleichem Durchsatz bleibt dadurch das Ausgangsgas fünfmal so lang mit dem Katalysator in Berührung, was zur Folge hat, daß eine voll-
 ständige Gleichgewichtseinstellung bei tieferen Temperaturen erreicht wird und bei gegebenem Umfang der Apparatur der chemische Umsatz in der Zeiteinheit größer wird.

20 Den Vorteil der Anwendung erhöhten Drucks stehen aber beim Arbeiten mit den bekannten Katalysatoren sehr erhebliche Nachteile gegenüber.

Zunächst wird die Rückkohlung nach der Gleichung $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ durch Überdruck gesteigert: da zwei Volumina Ausgangsgas in ein Volumen Endgas übergehen, ist diese Reaktion vom Druck in dem Sinne abhängig, daß die Bildung von Kohlenstoff mit steigendem Druck zunimmt. Tatsächlich
 25 ist, wenn man die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf mit Hilfe von Katalysatoren der Eisengruppe bei tiefen Temperaturen unter Überdruck vornimmt, die Kohlenstoffausscheidung so stark, daß die Gaswege in kurzer Zeit verlegt sind und der Katalysator unbrauchbar wird. Im Gegensatz hiezu tritt bei Verwendung der Katalysatoren von der Zusammensetzung $\text{MgO} + \text{C}$ oder $\text{MgO} + \text{Alkali-}$
 karbonat $+ \text{C}$ selbst bei den für die Umsetzung des CO zu CO_2 und H_2 günstigsten Temperaturen eine
 30 Rückkohlung auch dann nicht ein, wenn unter Überdruck gearbeitet wird. Der Ablauf der Reaktion $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ von links nach rechts wird praktisch dadurch verhindert, daß Kohlenstoff in der Kontaktmasse von vornherein vorhanden ist.

Ferner wird auch die Methanbildung durch Druckerhöhung begünstigt. Sowohl bei der direkten Synthese aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, als auch bei der Synthese aus Wasserstoff und Kohlen-
 35 säure geht die Methanbildung unter Volumverminderung vor sich. Von einer Druckerhöhung ist daher theoretisch eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Methanbildung zu erwarten. Tatsächlich tritt beim katalytischen Wassergasprozeß unter Verwendung von Metallkatalysatoren die Methan-
 bildung in dem für die Umsetzung des Kohlenoxyds zu CO_2 und H_2 günstigsten Temperaturbereichen in unerträglichem Maße auf, wenn man die Umsetzung unter Druck vornimmt. Überraschenderweise
 40 wird auch dieser Übelstand bei Verwendung der erwähnten gemischten Katalysatoren praktisch vollkommen vermieden. So stellt sich z. B. bei einem Druck von 4–6 atm eine Methanbildung selbst bei Temperaturen unter 400°C nicht ein, solange die Temperatur im Katalysator konstant ist.

Dagegen kommt dadurch, daß die besondern Katalysatoren mit dem bekannten Arbeits-
 45 mittel des Überdrucks bei der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf zusammenwirken, ein bisher nicht erzielbares technisches Ergebnis von hervorragender Bedeutung zustande. Durch diese Kombination wird es erst möglich, die besondere Eigenschaft der erwähnten Katalysatoren, daß die voll-
 ständige Gleichgewichtseinstellung im Temperaturbereich unter $400\text{--}320^\circ\text{C}$ herab noch erreichbar ist, voll auszunutzen, indem die unvermeidlich eintretende Verminderung der Geschwindigkeit durch
 50 Druckerhöhung wettgemacht werden kann. Man kommt so, selbst wenn ein erheblicher Anteil der Umsetzung in dem für das Wassergasgleichgewicht günstigsten Temperaturbereich durchgeführt wird, also mit höchster Wirtschaftlichkeit in bezug auf den Wasserdampfbedarf, zu optimalen Ergebnissen. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, die Umsetzung in zwei (oder mehreren) Arbeitsstufen vorzunehmen, von denen die erste in einem Temperaturbereich zwischen $400\text{--}500^\circ\text{C}$, die zweite (oder letzte) in einem
 55 Temperaturbereich zwischen $400\text{--}320^\circ\text{C}$ vor sich geht. In größeren Anlagen ist es vorteilhaft, diese zwei- oder mehrstufige Umsetzung unter Verwendung gesonderter Kontaktöfen für jede Stufe mit zwischengeschalteten Wärmeanstauschapparaten vorzunehmen. Man kann so die höhere Temperatur des aus dem ersten Kontaktöfen (oder den ersten Kontaktöfen) abziehenden katalysierten Gasgemisches für die Vorwärmung der Ausgangsgase nutzbar machen, statt sie durch zunehmende Abkühlung der Ofenzonen bis auf die niedrigste Reaktionstemperatur in Form von strahlender Wärme verlorengehen
 60 zu lassen.

In der Zeichnung ist das Beispiel einer zur Ausführung des Verfahrens gut geeigneten Anlage schematisch dargestellt.

1 ist ein Sammelbehälter, aus dem das Ausgangsgas, beispielsweise Wassergas, über einen Kompressor 2 in einen mit Raschigringen gefüllten Berieselungsturm 3 geführt wird, um so dann, durch Leitung 10 mit Dampf beladen, die beiden Wärmeaustauscher 4 und 5 zu durchströmen. Auf die entsprechende Temperatur vorgewärmt, gelangt das Gemisch von Wassergas und Dampf in den Kontakt-
 5 ofen 6, wo die erste Umsetzung bei Temperaturen zwischen 400 und 500° C durchgeführt wird. Man bringt dieses Gemisch, das 1,5—2 Raumteile Wasserdampf auf jeden Raumteil Kohlenoxyd des Ausgangsgases enthalten soll, mit einer solchen Temperatur oben in den Ofen 6 ein, daß sich die Kontakt-
 10 masse infolge der exothermen Reaktion bis auf etwa 500° C erhitzt. Als Katalysator dient beispielsweise kaustisch gebrannter Magnesit und fein gemahlenes kalziniertes Kaliumkarbonat im Verhältnis
 von 3:1 bis 5:1; auf je einen Teil dieser Mischung entfallen 3—5 Teile Holzkohle. Diese Mischung wird in fein gemahlendem Zustand mit wässriger Asphalt emulsion körnig verformt und unter Luft-
 15 abschuß bei 600—800° erhitzt. Das aus dem Kontaktofen 6 unten ausströmende katalysierte Gasgemisch gelangt in den Wärmeaustauscher 5, wo es sich, im Gegenstrom zu dem oben zugeführten Ausgangsgas streichend, auf die Temperatur abkühlt, mit der es in den zweiten Kontaktofen 7 eintreten soll, damit
 in der Kontaktmasse eine Endtemperatur von etwa 320° C erreicht wird. Von hier gelangt das kataly-
 sierte Gasgemisch, das nun von Kohlenoxyd bis auf einen ganz geringen Rest befreit ist, über den Wärme-
 20 austauscher 4, den es im Gegenstrom zum Ausgangsgas passiert, auf den mit Raschigringen gefüllten Kühlturm 8, wo der überschüssige Wasserdampf durch Einspritzen von Kühlwasser kondensiert wird. Je nach dem Arbeitsdruck erhält man hierbei Wasser von 120—180° C. Dieses heiße Wasser wird durch
 die Pumpe 9 auf den Berieselungsturm 3 gepumpt, in welchem eine Vorsättigung des Ausgangsgases mit Wasserdampf erfolgt, so daß nur ein Teil des für die Umsetzung benötigten Wasserdampfes durch
 25 die Leitung 10 hinzugebracht werden muß. Man kann das aus dem Kondensator 8 abfließende heiße Druckwasser aber auch entspannen und den Dampf entweder für die Wassergasgeneratoren der Anlage oder als Kesselspeisewasser für die Dampfkessel verwenden. Die ganze Anlage steht z. B. unter einem

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasgemischen mit Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Benutzung eines aus Magnesiumoxyd und Kohlenstoff oder Magnesiumoxyd, Kohlenstoff und Alkalikarbonat, insbesondere Kaliumkarbonat, bestehenden Katalysators unter Überdruck vorgenommen wird.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in zwei (oder mehreren) Arbeitsstufen vorgenommen wird, von denen die erste in einem Temperaturbereich zwischen 400—500° C, die zweite (oder letzte) in einem Temperaturbereich zwischen 400—320° C vor sich geht.

