

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
28. SEPTEMBER 1943

Bücherei  
Bun. Inc. 21. 1. 1943

12 JAN 1944 REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

3225

Nr. 739 445

KLASSE 26 a GRUPPE 11

I 67460 VIb/26 a

Dr. Ernst Sachsse in Ludwigshafen, Rhein,  
und Dr. Ernst Bartholomé in Mannheim

sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen aus Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 20. Juli 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. August 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe, insbe-  
sondere gasförmige, mittels Sauerstoffes oder  
Sauerstoff enthaltenden Gasen, z. B. Luft, ge-  
gebenenfalls unter gleichzeitiger Zugabe von  
5 Wasserdampf, in Gegenwart von fest ange-  
ordneten Katalysatoren zu Wasserstoff-Koh-  
lenoxyd-Gemischen umzusetzen. Als kataly-  
tisch wirkende Stoffe kommen hierbei u. a.  
feuerfeste Stoffe, wie z. B. Magnesia, Chro-  
mit, Schamotte u. dgl., in Betracht; sie kön-  
10 nen noch mit Metallen, vorzugsweise solchen  
der Eisengruppe, z. B. Nickel, versehen sein.

Bei der Umsetzung wird ein Teil der Koh-  
lenwasserstoffe mit Sauerstoff unmittelbar zu  
15 Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt, ein  
anderer Teil reagiert mit während der Reak-  
tion entstehendem oder zugesetztem Wasser-  
dampf unter Bildung der gleichen Gase.

Für die praktische Durchführung des Ver-  
fahrens ist es wichtig, einerseits bei verhält-  
20 nismäßig niedrigen Temperaturen mit gutem  
Umsatz arbeiten zu können, selbst wenn Kata-  
lysatorgifte, wie z. B. Schwefel, in dem Aus-

gangsstoff vorhanden sind, andererseits eine  
Verstopfung der Gaswege durch Ruß auch 25  
bei Anwendung geringer Mengen von Sauer-  
stoff oder Wasserdampf zu vermeiden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die vor-  
genannte Reaktion besonders vorteilhaft aus-  
führen läßt, wenn man die Ausgangsstoffe, 30  
bevor sie mit den fest angeordneten Katalysa-  
toren in Berührung kommen, etwa bei Reak-  
tionstemperatur, d. h. bei etwa 1000° und  
höher, mit Dämpfen von Metallen der Eisen-  
gruppe weitgehend sättigt. 35

Man arbeitet hierbei praktisch etwa fol-  
gendermaßen:

Das Reaktionsgefäß wird in an sich be-  
kannter Weise mit Katalysatoren, wie sie  
z. B. eingangs erwähnt sind, gefüllt; ober-  
halb oder unterhalb des Katalysatorraumes  
wird Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas  
mit den Kohlenwasserstoffen bei erhöhter  
Temperatur zusammengebracht, wobei die  
Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein- 45  
setzt. Bevor die auf diese Weise hochohitzt-

ten Gase mit der Katalysatorschicht in Berührung kommen, werden sie z. B. über Eisenstäbe oder durch Eisengitter, die selbst noch hochoberhitzt sein können, geleitet. Von dem Eisen verdampft dann ständig so viel, daß der Gasstrom mit Eisendampf gesättigt ist, wenn er in die Katalysatorschicht eindringt. Der Eisenstab oder das Eisengitter muß entsprechend seiner Abnutzung von Zeit zu Zeit ersetzt bzw. von außen nachgeschoben werden.

Man kann den Metaldampf auch in anderer Weise in die Ausgangsstoffe einführen, beispielsweise dadurch, daß man in die in das Reaktionsgefäß eintretenden Gase geringe Mengen einer Lösung eines Eisensalzes einspritzt oder in den Gasstrom verdampfbare, in der Hitze Metaldampf bildende Eisenverbindungen, wie z. B. Eisencarbonyl, einführt.

Man kann sich von der großen Wirksamkeit der vorliegenden Arbeitsweise sehr einfach überzeugen, wenn man bei einem Reaktionsgefäß, das zunächst eine Zeitlang ohne die neue Maßnahme betrieben wird, in die Eingangsgase geringe Mengen einer Eisensalzlösung versprüht. Der Widerstand des Reaktionsgefäßes sinkt dann schlagartig, da durch die Wirkung des Zusatzes Kohlenstoffansätze sofort verschwinden; es ist dann möglich, den gleichen Umsatz bei einer um 100° tieferen Temperatur zu erzielen.

Zur Erzeugung des Metaldampfes können auch Kobalt oder Nickel oder Verbindungen dieser Metalle benutzt werden.

#### 35 Beispiel 1

173 m<sup>3</sup> eines schwefelhaltigen Kokereigases von der Zusammensetzung 56% Wasserstoff, 26% Methan, 8% Stickstoff, 7% Kohlenoxyd, 3% Kohlensäure werden mit 40 m<sup>3</sup> Sauerstoff und 44 kg Dampf in einem mit einem Nickel-Magnesia-Katalysator gefüllten Ofen umgesetzt. In die am Ofeneingang vor der Katalysatorschicht sich bildende Flamme werden ständig 4 g Eisen je Stunde in Form von Eisencarbonyl eingeführt, das sich sofort unter Metaldampfbildung zersetzt. Bei

einer Temperatur von etwa 990° am Ofenausgang erhält man ein im wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gasgemisch, das nur noch 0,25% Methan enthält. Auch bei längerer Betriebszeit ist keine Verstopfung des Ofens festzustellen. Vermindert man die Eisenzugabe auf die Hälfte, so bemerkt man einen leichten Anstieg des Ofenwiderstandes, und stellt man die Eisenzugabe völlig ab, so ist es unmöglich, den Ofen mit den erwähnten Sauerstoff- und Wasserdampfmengen weiter zu betreiben, da er sich in Kürze völlig verstopft.

#### Beispiel 2

Wird unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 angegeben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß vor der Katalysatorschicht eine gelochte Eisenplatte angeordnet ist und kein Eisencarbonyl zugesetzt wird, so werden bei einer Temperatur am Ofenausgang von etwa 1050° etwa die gleichen Ergebnisse erzielt. Der Methangehalt im Endgas beträgt 0,2%. Wird nach längerem Betrieb der Ofen abgestellt und die durch den Eisenverbrauch stark aufgeraute Eisenplatte entfernt, so steigt bei Wiederaufnahme des Betriebes unter den gleichen Bedingungen der Methangehalt im Endgas, und der Ofen verstopft sich in kurzer Zeit.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen aus vorzugsweise gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch unvollständige Verbrennung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Anwesenheit fester Katalysatoren, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe, bevor sie mit dem Katalysator in Berührung kommen, bei Temperaturen von etwa 1000° und höher mit Dämpfen von Metallen der Eisengruppe beladen werden.