


 AUSGEGEBEN AM  
 25. JUNI 1935

3

M1

 REICHSPATENTAMT  
 PATENTSCHRIFT

Nr 614 928

KLASSE 24e GRUPPE 1 07

N 29477 V/24e

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 29. Mai 1935

Giulio Natta in Mailand, Italien

 Verfahren zur Herstellung gasförmiger Mischungen, besonders zur Synthese  
 von Methylalkohol

Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Oktober 1928 ab

Die Priorität der Anmeldung in Italien vom 11. Februar 1928 ist in Anspruch genommen.

Zur Synthese des Methylalkohols und anderer organischer Stoffe, welche durch katalytische Wirkung und unter Druck stattfindet, ist es zur Erreichung guter Ausbeute und eines fortwährenden Umlaufes der Gasmassen nötig, die Gasmischungen so rein wie möglich zu gebrauchen. Man vermeidet so die Verdichtung unwirksamer Gase und einen Energieverbrauch für deren Kompression und Umlauf. Außerdem wird dadurch die Lebensdauer der Katalysatoren verlängert.

Die bisher zur Herstellung von Kohlenoxyd und Wasserstoffmischungen angewandten Verfahren, welche sich auf die Verwendung von Wassergas oder auf deren Anreicherung mit Wasserstoff stützen, können schwerlich sehr reine Kohlenoxyd- und Wasserstoffmischungen ergeben, wenn man nicht kostspielige und umständliche Reinigungsverfahren anwenden will. In der Wassergasherstellung ist es schwer, das Gas der Luftphase von demjenigen der Dampfphase vollständig zu scheiden, und es bleibt dann durch Stickstoff verunreinigt. Dieses Gas nimmt an der Synthese der unter Druck befindlichen organischen Stoffe keinen Anteil und sammelt sich während des Prozesses in den umlaufenden Gasen, welche darum hin und wieder ausgeleert werden müssen, wobei der Prozeß unterbrochen wird.

Die Anreicherung des Wassergases mit Wasserstoff, um eine Mischung zu erhalten, welche zwei oder mehr Moleküle Wasserstoff für jedes Molekül Kohlenoxyd enthält, verlangt eine große Wasserstoffproduktion aus Wassergas oder auf elektrolytischem Wege. Diese Verfahren erfordern eine teure und empfindliche Anlage bzw. einen großen Verbrauch an elektrolytischer Energie.

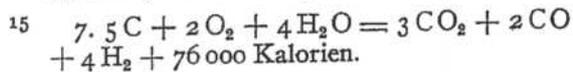
Das vorliegende Verfahren ergibt leicht und ohne Katalysatoren oder elektrolytischen Wasserstoff zu gebrauchen reine Kohlenoxyd- und Wasserstoffmischungen in dem für die synthetische Herstellung des Methylalkohols verlangten Verhältnis.

Bei der Wassergasherstellung durch Überleiten von reinem Sauerstoff und Wasserdampf über glühende, in besonderen Gaserzeugern befindliche Kohlen finden folgende Reaktionen statt:

1.  $2C + O_2 = 2CO + 58000$  Kalorien
2.  $C + O_2 = CO_2 + 97000$  Kalorien
3.  $2CO + O_2 = 2CO_2 + 136000$  Kalorien
4.  $C + CO_2 = 2CO - 39000$  Kalorien
5.  $C + H_2O = CO + H_2 - 39300$  Kalorien
6.  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 39600$  Kalorien

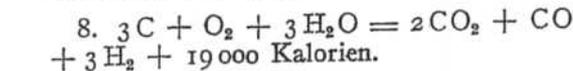
Die Reaktionen, welche zur Bildung von CO führen, verlangen höhere Temperaturen

als diejenigen, durch welche  $\text{CO}_2$  gebildet wird. Alle bis jetzt angewandten Verfahren zur Herstellung von Wassergas durch Sauerstoff verlangen hohe Temperaturen, um das Kohlenoxydverhältnis zu erhöhen und so Gase von höherer Brennkraft herzustellen. In diesen Fällen erlauben die Gaserzeuger einen raschen Gang, aber es stellen sich Nachteile durch die Verschlackung der Asche und das Anfressen der feuerfesten Ausmauerung des Schachtes ein. Im vorliegenden Verfahren hält man die Temperaturen des Gaserzeugers künstlich niedrig, so daß man hauptsächlich folgende Reaktion bewirkt:



Die sich entwickelnde Wärme ist vollkommen genügend, um die Temperatur des Gaserzeugers auf der Höhe zu erhalten, auf welcher die Reaktion stattfindet. Die so erhaltene Mischung enthält je ein Molekül Kohlenoxyd auf zwei Moleküle Wasserstoff und kann sofort nach Abscheidung der Kohlensäure für die Synthese des Methylalkohols dienen. Das Ausscheiden der Kohlensäure geschieht leicht und ohne großen Energieverbrauch, indem die Kohlensäure während der Kompression der Gase, bevor diese zum Synthesenturm geschickt werden, in Wasser aufgelöst wird, um die Expansionsenergie des aufgelösten  $\text{CO}_2$  wiederzugewinnen.

Wenn man die Sauerstoff- und Wasserdampfmischung durch die Wärme der vom Gaserzeuger austretenden Gase vorwärmt, kann man auch folgende Reaktion erhalten:



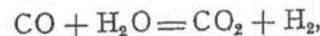
Nach Ausscheidung der Kohlensäure erlangt man so ein Gas, welches noch reicher an Wasserstoff ist und welches zur Synthese der Kohlenwasserstoffe angewendet werden kann. Durch die Heftigkeit, mit welcher die Verbrennung mit Sauerstoff stattfindet, ist es sehr schwer, die Temperatur zwischen  $700^\circ$  bis  $750^\circ$ , zwischen welchen Grenzen die Reaktion 7 stattfindet, zu erhalten. Um die Reaktion 8 zu erhalten, ist es notwendig, auf noch niedrigeren Temperaturen zu verbleiben.

Vorliegendes Verfahren erlaubt, zwischen genannten Temperaturgrenzen zu verbleiben und ein den vorhergenannten Reaktionen entsprechendes Gas zu erhalten, indem die Geschwindigkeit des Gases im Gaserzeuger niedrig gehalten und die Sauerstoffkonzentration durch Wasserdampfüberschuß verdünnt wird. Die Temperatur des Gaserzeugers, von der die Zusammensetzung des Gases wesentlich abhängt, insbesondere was

das Verhältnis (Wasserstoff : Kohlenoxyd) anbelangt, kann weiterhin beeinflusst werden durch Änderung der Temperatur der in den Gaserzeuger eintretenden Vergasungsmittel, indem diese mehr oder weniger durch die Wärme der austretenden Gase vorerwärmt werden, oder der Gaserzeuger selbst kann gekühlt werden, indem man Wasser statt Wasserdampf einläßt.

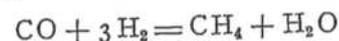
Während man bei Temperaturen von  $900^\circ$  bis  $1000^\circ$  ein Gas erhält, welches von 4 bis 8% Kohlensäure und mehr als 65% Kohlenoxyd enthält, entsteht in Temperaturgrenzen von  $700^\circ$  bis  $750^\circ$  mit dem eben beschriebenen Verfahren ein Gas, welches 30 bis 35%  $\text{CO}_2$ , ungefähr 20%  $\text{CO}$  und 40 bis 45% Wasserstoff enthält. Diese Mischung enthält höchstens 1 bis 1,5% nicht gebundenen Sauerstoff und ist praktisch rein von Stickstoff, dessen kleine etwa drin vorkommende Spuren als chemische Verbindung des Kokes oder, wenn man Holzkohle gebraucht, als von der Kohle aus der Luft aufgenommene Teile zu betrachten sind. Dieses Verfahren erlaubt, den Sauerstoff, welcher ein sekundäres Produkt der elektrolytischen Herstellung des Wasserstoffes bildet und bis jetzt größtenteils nicht benützt wurde, für die synthetische Herstellung von Alkohol und anderen hochwertigen organischen Produkten zu verwerten.

Außerdem zeigt das vorliegende gegenüber anderen bekannten Verfahren, bei denen das gewöhnliche Wassergas durch Wasserstoff angereichert wird, wie er rein nach folgender Reaktion gewonnen wird:



den großen Vorteil, daß es keine teuren Apparate, keine hohen Betriebskosten und keine Verwendung von Katalysatoren erfordert. Es erlaubt auch reineres Gas zu erhalten, während die Wärmeausnützung im Gaserzeuger besser ist und das erhaltene Kohlenoxyd und der Wasserstoff in dem gewünschten Verhältnis, aber in größerem Volumen mit einem erheblich kleineren Kohlenverbrauch erzeugt werden.

Dieses Verfahren kann auch zur Methan-erzeugung angewendet werden. Indem man den Gaserzeuger bei niedrigen Temperaturen (nicht über  $700^\circ$ ) arbeiten läßt und Sauerstoff und Wasserdampf vorgewärmt werden, kann man Gasmischungen erhalten, welche drei Wasserstoffvolumen für jedes Volumen Kohlenoxyd enthalten. Aus dieser Mischung kann man durch die bekannte katalytische Reaktion:



nach Ausscheidung der Kohlensäure Methan

von großer Reinheit erhalten. Um den Gang des Gaserzeugers zu beschleunigen und um leichter einen hohen Gehalt an Wasserstoff und Kohlensäure zu erhalten, ist es nützlich, den Gaserzeuger nicht mit Unterdruck arbeiten zu lassen, und es kann vorteilhaft sein, einen höheren als den gewöhnlichen Druck anzuwenden.

#### Beispiel 1

In einem Gasgenerator, welcher einen inneren Durchmesser von 600 mm und eine Höhe von 2000 mm aufweist und welcher mit basischem Isoliermaterial umgeben und mit Holzkohle gefüllt ist, wird eine Mischung von Dampf und Sauerstoff von unten her, z. B. durch ein Gußeisenrost, eingeletet. Der elektrolytische Sauerstoff, welcher aus 97 bis 98% O<sub>2</sub> und 2 bis 3% H besteht, wird von einem mit zweifacher Einstellung versehenen und mit Dampf von 3 bis 4 Atm. Druck arbeitenden Injektor angesaugt, indem die Menge des angesaugten Sauerstoffs so geregelt wird, daß die Temperatur in der warmen unteren Zone des Gasgenerators immer zwischen 730 bis 740° C erhalten bleibt. (Durchschnittsmeßtemperatur von zwei Pyrometern, welche in die Kohle des Generators eingesetzt werden, indem das eine 10 cm und das andere 50 cm vom Rost entfernt ist.)

Nach Kondensation des Dampfüberschusses wird bei einem Ergebnis von ungefähr 150 cbm/h (bei 0° und 760 cm Druck gemessen) folgende Zusammensetzung des Gases erreicht:

CO<sub>2</sub> = 35%, O<sub>2</sub> = 0,4%, CO = 15,5%,  
H<sub>2</sub> = 47,5%, CH<sub>4</sub> = 1%, N<sub>2</sub> = 0,9%.

Das Verhältnis H<sub>2</sub>/CO = 3,07.

Das Ergebnis beträgt ungefähr 150 cbm/h. Die in den Gaserzeuger eingeführten Dampf-mengen sind 245 kg/h, welche 1,6 kg je Kubikmeter erzeugtem Gas entsprechen.

Nachdem aus dieser Mischung durch einfaches Waschen mit Druckwasser bei 10 Atm.

Druck der größte Teil des CO<sub>2</sub> entfernt wurde (im gewaschenen Gas findet man noch ungefähr 2 bis 3%), wird durch Synthese bei 300 bis 400 Atm. Druck und einer Temperatur von ungefähr 380° C eine nahezu vollständige Umwandlung des Gases in Methylalkohol erreicht, welcher eine Konzentration von über 90% aufweist.

#### Beispiel 2

In einen Gasgenerator gemäß Beispiel 1 wird eine Mischung von Dampf und Sauerstoff eingeletet, welche so viel Dampf enthält, daß sich eine Temperatur von ungefähr 700° C ergibt. Man erhält auf diese Weise ein Gas, welches folgende Zusammensetzung aufweist:

CO<sub>2</sub> = 37,6%; O<sub>2</sub> = 0,4%; CO = 12%;  
H<sub>2</sub> = 48%; CH<sub>4</sub> = 1%; N<sub>2</sub> = 1%.

Das Verhältnis H<sub>2</sub>/CO beträgt 4. Der Verbrauch von Dampf beträgt ungefähr 250 kg/h, wobei das Ergebnis an Gas der obenerwähnten Zusammensetzung ungefähr 82 cbm beträgt. Es kommen mithin auf 1 cbm Gas 3 kg Dampf.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Vergasen von festen Brennstoffen mittels Sauerstoffes und Wasserdampfes zur Herstellung gasförmiger Mischungen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure, die mindestens 2 Volumen Wasserstoff auf je ein Volumen Kohlenoxyd enthalten, zur katalytischen Synthese von Alkoholen, besonders von Methylalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis im Vergasungsgemisch nicht größer ist als ein Volumen Sauerstoff auf zwei Volumina Wasserdampf und die Temperatur im Gaserzeuger unter Anwendung einer mäßigen Strömungsgeschwindigkeit der Vergasungsmittel unterhalb von etwa 750° C gehalten wird.