

Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch  
katalytische Kohlenoxydhydrierung

Es ist bereits bekannt, mit organischen Schwefelverbindungen verunreinigte Gase zwecks nachfolgender katalytischer Hydrierung des Kohlenoxyds durch katalytische Zersetzung bei höheren Temperaturen zu reinigen. Man hat hierfür auch bereits die Metalle der Eisengruppe in feinverteilter Form angewendet. In jedem Falle sind aber bisher zur katalytischen Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen besondere Katalysatoren hergestellt worden, sodass für die Kohlenwasserstoffsynthese aus schwefelhaltigen Gasen sowohl ein Zersetzer- als auch ein Synthesekatalysator hergestellt und angewendet werden musste.

Es wurde gefunden, dass die für die Kohlenwasserstoffsynthese entwickelten Katalysatoren sich ohne weiteres und sogar besondere gut auch für die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen eignen. Man kann also so verfahren, dass man in beiden Betriebsabschnitten Katalysatoren gleicher Art einsetzt.

Derüber hinaus hat sich als ein besonderer technischer und wirtschaftlicher Vorteil ergeben, dass es nicht nötig ist, in die Zersetzerstufe die Masse frisch einzusetzen, dass man vielmehr mit bestem Erfolg die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen mit solchen Katalysatoren bewirken kann, welche zunächst für die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds benutzt worden waren und dort bis zu ihrer Erschöpfung gearbeitet hatten. Dies war im hohen Maße überraschend und nicht vorherzusehen. Besonders vorteilhaft wirkt sich hierbei der Umstand aus, dass die bei der Kohlenwasserstoffsynthese erschöpfte Masse keinerlei Regeneration zu erfahren braucht, um als hochwirksamer Zersetzerkatalysator angewendet werden zu können, für den Fall, dass die Kohlenwasserstoffsynthese lediglich zu Methan oder niederen Kohlenwasserstoffen geführt hätte. In diesem Falle sind keine höhermolekularen Rückstände in der Masse enthalten, welche vorher beseitigt werden müssten.

Weiterhin hat sich die überraschende Tatsache herausgestellt, dass man die erschöpften Synthesekatalysatoren sogar vor ihrem Einsatz in die Zersetzerstufe durch Behandlung mit Luft soweit oxydieren kann, dass ihrer Handhabung nicht mehr die Schwierigkeiten einer pyrophoren Masse entgegen stehen.

Derartige erschöpfte Synthesekatalysatoren können bei den Temperaturen, welche für die katalytische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen gebräuchlich sind, anfänglich noch mehr oder weniger aktiv für eine Kohlenoxydhydrierung sein, wodurch unerwünschte Temperatursteigerungen und Nebenreaktionen ausgelöst werden können. Es hat sich gezeigt, dass dies auf einfache Weise dadurch verhindert werden kann, dass die Masse vor ihrem Einsatz bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur zunächst mehr oder weniger weitgehend geschwefelt wird. Dies kann durch Überleiten von schwefelwasserstoffhaltigem Gas, wie z.B. von rohem schwefelwasserstoffhaltigem Synthesegas, geschehen.

Die durch die erfindungsgemässe Arbeitsweise erzielten Vorteile sind leicht erkennbar und bestehen in der Einsparung von Katalysatoren in voller Höhe für die Zersetzerstufe. Da sich herausgestellt hat, dass die Lebensdauer in der Zersetzerstufe erheblich länger ist, als in der Synthesestufe, so kann der Bedarf an Zersetzerkatalysatoren jeder Zeit leicht gedeckt werden selbst dann, wenn die erschöpfte Synthesemasse durch Absieben von anhaftendem Staub und kleinem Korn befreit und scharf auf eine eng begrenzte Korngrösse klassiert wird.

#### Beispiel 1:

Ein durch Fällung aus Nickellösung in Gegenwart von Verbindungen des Magnesiums und von Kieselgur hergestellten Nickel-Magnesium-Kieselgur-Katalysator wurde nach Trocknung und Formgebung bei 350° mit Wasserstoff reduziert und dann 500 Stunden lang bei 170 - 200° mit von Schwefelverbindungen befreitem Kokereigas beschickt. Hierbei wurden die Oxyde des Kohlenstoffs zu Methan hydriert. Nach Ablauf der angegebenen Betriebsdauer sank die katalytische Hydrierwirkung soweit ab, dass die Masse ausgewechselt werden musste.

Sie wurde dann durch Behandlung mit Luft oxidiert, von Staub und kleinen Körn durch Abbläuen befreit und dann als Katalysator für die Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen des eingangs genannten Kokereigases weiter benutzt. Hierbei wurde das von Schwefelwasserstoff befreite Kokereigas, welches noch rund 10 - 15 g Schwefel in organischer Bindung enthält, bei rund 400 - 450° durch die Katalysatormasse geleitet. Während einer Betriebsdauer von ca. 1000 Stunden enthielt das gereinigte Kokereigas nach Herausnahme des gebildeten Kohlenwasserstoffs im Mittel nicht mehr als 0,1 und maximal 0,5 g Schwefel in 100 cbm. Damit wurde der Reinheitsgrad, welcher für die katalytische Hydrierung erforderlich ist, ohne weiteres erreicht.

#### Beispiel 2:

Ein durch Füllen aus Kobaltlösungen in Gegenwart von Verbindungen des Thoriums und Magnesiums auf Kieselgur gefällter Katalysator wurde nach der Reduktion mit Wasserstoff in bekannter Weise mit einem Kohlenoxydwasserstoffgemisch bei gewöhnlichem Druck zur Gewinnung von Benzinkohlenwasserstoffen benutzt. Nach Erschöpfung der katalytischen Wirkung wurde die Masse aus dem Syntheseeofen entleert, abgeseiht und durch Überleiten von schwefelwasserstoffhaltigem rohem Synthesegas so lange geschwefelt, bis das Endgas deutlich Schwefelwasserstoff enthielt.

Danach wurde der so geschwefelte Kobaltkatalysator zur Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen in dem eingangs genannten Synthesegas bei 400 - 450° benutzt. Nach einer Betriebsdauer von 3000 Stunden enthielt das gereinigte Synthesegas nach Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs nicht mehr als 0,3 - 0,4 g Schwefel in 100 cbm.

#### Patentsprüche

1.) Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Kohlenoxydhydrierung an feinverteilten Metallen der Eisengruppe und aus Gasen, welche mit organischen Schwefelverbindungen verunreinigt sind, wobei diese Schwefelverbindungen katalytisch bei höheren Temperaturen zersetzt werden, d a s d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass für die Zer-

setzung der organischen Schwefelverbindungen als Katalysatoren die ausgebrachten Kontaktmassen der nachgeschalteten Kohlenwasserstoffsynthese benutzt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Kohlenwasserstoffsynthese erschöpfte Masse zunächst mit Luft oxydiert und dann als Zersetserkatalysator benutzt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse vor dem Einsatz in die Zersetzerstufe zunächst durch Behandlung mit schwefelhaltigen Gasen geschwefelt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT