R. 109 8511 df 120 vom 17/4.41

ROHRCHEMIE ARTIENGESELLSCHAFT
Pet.Abt. X/F6/Mel.

R 566

Oberhausen-Holten, 15. April 1941

Verfahren zur Durchführung der Kohlenozydh drierung unter Erzeugung eines für die Verwendung als Stadt- und Ferngas geeigneten Restgases.

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird besonderer Wert darauf gelegt, eine möglichst hohe Erzeugung an den besonders wertvollen festen, flüssigen und leichter verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Man arbeitet infolgedessen derart, daß möglichst wehig Methan im Restgas auftritt. Ferner ist das Arbeitsziel darauf gerichtet, eine möglichst weitgehende Umsetzung des Kohlenoxyds in flüssige und feste Kohlenwasserstoffe zu erreichen. Eine Verwendung des Restgases als Stadt- und Ferngas kommt daher unter den üblichen Bedingungen der Kohlenoxydhydrierung nicht infrage, da es keine ausreichende Menge an Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält und in seinen sonstigen Brenneigenschaften sehr stark abweicht.

Es wurde nun erkannt, daß es sehr vorteilhaft ist, den Kohlenoxydhydrierungsprozeß mit der Gewinnung eines geeigneten Stadt- und Ferngases zu verbinden. Hierdurch ist vor allem ein weit größerer Spielraum in der Durchführung der Synthese und in der Aufarbeitung der Syntheseprodukte gegeben. Die praktische Durchführung dieser Maßnahme wird nun dadurch erleichtert. daß man in der Lage ist. das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis mittels der Alkalität des Kontaktes einzuregeln, ein Verfahren, das Gegenstand einer früheren Erfindung der Anmelderin ist. Die frühere Erfindung kann also nutzbringend bei Vermendung der Kohlenoxydhydrierung und Stadt- bezw. Ferngaserzeugung angewandt werden. Demgemäß wird, vornehmlich unter Benutzung eines durch Seuerstoffvergasung hergestellten Synthesegases, das einen höheren Methangehalt aufweist, die Kohlenoxydhydrierung unter Einregelung des Alkaligehaltes der Kontakte derart durchgeführt, daß das Restgas einen zur Erreichung der erforderlichen Ott-Zahl ausreichenden Gehalt an Methan, an Wasserstoff und an Kohlenoxyd im passenden Verhältnis zueinander aufweist.

Das Verfahren läßt sich besonders anpassungefähig gestalten, indem das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff in der jeweils gewünschten Höhe gehalten werden kann, so daß sich die Brenngeschwindigkeit des Restgases einstellen läßt, ohne daß aber der Verlauf der Kohlenoxydhydrierung eine unerwünschte Beeinträchtigung erfährt.

Das Verfahren läßt sich bei jeder beliebigen Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zur Anwendung bringen. Durch entsprechende Auswahl der Kontakte kann die Hydrierung entweder unter bevorzugter Erzeugung von festen paraffinischen Anteilen, Dieselölen oder Benzinen, insbesondere solchen mit hohem Olefingehalt, gelenkt werden.

Bei der Ausführung des erfinderischen Verfahrens kann die Kohlenoxydhydrierung auch unter einer gewissen Steigerung der Methanbildung bei der Benzinsynthese durchgeführt werden, so daß alsdann bei der Herstellung des Synthesegases eine reine Sauerstoffvergasung nicht stattzufinden braucht. Die reine Sauerstoffvergasung bietet allerdings den Vorteil eines besonders geringen Stickstoffgehaltes im Ausgangsgas. Der Methangehalt kann im übrigen auch durch Einstellung des Druckes bei der Vergasgung beeinflußt werden.

Die große Anpassungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich auch daraus, daß es die vollständige Herausnahme der bei der Kohlenoxydhydrierung gebildeten schweren Kohlenwasserstoffe, die einen unverhältnismäßig hohen Kostenaufwand erfordert, unnötig macht. Dieser restliche Anteil der sohweren Kohlenwasserstoffe stellt aufgrund seiner hohen Verbrennungswärme von rund 20 000 WE/kg eine wertvolle Bereicherung des Restgases dar.

Die Durchführung des erfinderischen Verfahrens sei anhand der nachstehenden Ausführungsbeispiele erläutert, in denen in jedem Fall ein Eingangsgas der angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 100 Ltr. je Ltr. Kontakt, bestehend aus 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Gur, bei einer Umsetzungstemperatur, die zwischen 230 und 250° lag, angewandt wurde. Die Umsetzung wurde so durchgeführt, daß 7 % des umgesetzten Kohlenoxyds in Methan umgewandelt wurden. Die Kohlenoxydumsetzung betrug

jeweils 65 %. Die Versuche fanden unter dem jeweils angegebenen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis statt. Die Erhöhung des Kohlenoxydverbrauchs wurde durch jeweilige Steigerung der Alkalität des Kontaktes bewirkt, wodurch gleichzeitig auch die gewünschte Wasserstoffanreicherung erhalten wurde. Die Vergleichsversuche zeigen die außerordentliche Anpassungsfähigkeit des Verfahrens an die verschiedensten technischen Bedürfnisse.

## Ausführungsbeispiele

VerbrVerh. CO:H <sub>2</sub> = 1:1	VerbrVerh. CO:H <sub>2</sub> = 1:0.8	VerbrVerh. CO:H2= 1:0.6
---------------------------------------	---	-------------------------

Eingangege	às	Restgas	
	/		
<sup>CO</sup> <sub>2</sub> 3.1	4.0	4.0	4.0
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> 0.5 C0 31.7	0.7	0.7	0.7
	18.6	17.3	16.4
H <sub>2</sub> 39.8 CH <sub>4</sub> 22.6	32.4	36,7	39.6
	40.3	37.7	35.8
N <sub>2</sub> 2.3	4.0	3.6	3.5
Kontraktion	33 %	28.5%	24.3%
Ausbeute an fl.KW	80 g	70 g	59 g
Koal/Nm3 des Restgases	5590	5380	<b>527</b> 0
D. des Restgases	0.536	0.508	0.489

## Patentansprüche

1.) Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dad urch gekennzeich net, daß die Gewinnung der Kohlenoxydhydrie rungsprodukte mit der Gewinnung einer für Stadt- und Ferngaszwecke geeigneten Restgases in der Weise verbunden wird, daß man unter bevorzugter Anwendung von alkalisierten Kohlenoxydhydrierungskontakten, bei denen sich das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis nach dem Alkaligehalt einregelt, das Reaktionsgas soweit umsetzt, daß das Restges den zur Erreichung der für Stadtgas erforderlichen Ott-Zahl benötigten Gehalt an Wasserstoff und Kohlenoxyd aufweist.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Synthesegas ganz oder teilweise durch Sauerstoffvergasung hergestellt wird, wobei der Methangehalt durch Einstellung eines entsprechenden Druckes geregelt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT