

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

25. FEBRUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 744 184

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

R 107457 IVd/12 0

**Dipl.-Ing. Leonhard Alberts und Dr. Walter Feißt**  
**in Oberhausen-Holten**

sind als Erfinder genannt worden

**Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten**

**Verfahren zur Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unter Druck**

Patentiert im Deutschen Reich vom 30. April 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 18. November 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

Bei der praktischen Ausführung der Kohlenoxydhydrierung zeigt sich, daß bei der unter atmosphärischem Druck durchgeführten Synthese (Normaldrucksynthese) zwar ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis von 1 : 2 zutrifft, bei der Überdrucksynthese aber nicht mehr genau eingehalten wird. Hier stellt man fest, daß auf 1,00 Volumteil Kohlenoxyd etwa 2,10 bis 2,20 Volumteile Wasserstoff verbraucht werden. Der genaue Wert des CO/H<sub>2</sub>-Verbrauches ist vom Katalysator und den Druck-, Temperatur- und Strömungsverhältnissen abhängig. Entspricht das zugeführte Gas hinsichtlich seines Gehaltes an Kohlenoxyd und Wasserstoff genau dem in Frage kommenden CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis, so verläuft die Synthese in besonders günstiger Weise. Unerwünschte Nebenreaktionen bleiben aus, so daß gleichmäßige Produkte, ein konstanter Ofengang und nicht unerhebliche Ausbeutesteigerungen erzielt werden.

Bei Einhaltung eines optimalen CO/H<sub>2</sub>-Quotienten ist das bei der Überdrucksynthese

entstehende Endgas hinsichtlich seines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gehaltes dem eintretenden Synthesegasverhältnis gleich. Nur der Gehalt an Inertgasen und Methan erfährt eine Änderung. Diese Konstanz des CO/H<sub>2</sub>-Verhältnisses ist insbesondere dann von wesentlicher Bedeutung, wenn die Überdrucksynthese im Kreislauf ausgeführt werden soll.

Bei der Kreislaufsynthese wird vor dem Kontaktofen dauernd eine bestimmte Menge Synthesegas nachgeschoben, während man aus den nach der Abtrennung der Syntheseprodukte verbleibenden Restgasen fortlaufend eine bestimmte Restgasmenge entfernt. Entspricht hierbei die Zusammensetzung des Restgases in seinem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis nicht genau dem zugeführten Frischgas, so verschiebt sich das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis bald derart, daß eine gute Ausnutzung des Synthesegases nicht mehr möglich ist, da ein Überschuß an Kohlenoxyd oder Wasserstoff als Inertgas wirkt. Zur Wiederherstellung der richtigen Gaszusammensetzung muß Kohlen-

oxyd oder ein kohlenoxydreiches Mischgas zugegeben werden. Diese Gaszumischung erschwert den Betrieb und macht eine rationelle Durchführung der Kreislaufsynthese unmöglich. Nur wenn das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis vor und hinter dem Kontaktofen vollkommen gleich ist, kann eine einwandfreie, über lange Zeiträume störungsfrei verlaufende Kreislaufsynthese gewährleistet werden. Das peinlich genau eingehaltene CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis hat außerdem in ganz überraschender Weise eine nicht unerhebliche Steigerung der Syntheseausbeute zur Folge.

Der mit einer genauen Einregelung der CO/H<sub>2</sub>-Zusammensetzung bei der Überdruckkohlenoxydhydrierung erzielbare Erfolg möge an Hand der nachfolgenden Betriebsbeispiele genauer erläutert werden.

Führt man die Kohlenoxydhydrierung mit einem Kobalt-Magnesiumoxyd-Kieselgur-Kontakt unter Atmosphärendruck durch, so beobachtet man im Durchschnitt folgende Gaszusammensetzungen (Volumenprozent):

	Synthesegas	Endgas
CO <sub>2</sub> .....	14,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	52,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> .....	0,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	1,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CO .....	27,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	5,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H <sub>2</sub> .....	55,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	10,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CH <sub>4</sub> .....	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	22,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
N <sub>2</sub> .....	3,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	10,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Die Volumenkontraktion beläuft sich auf 70%. Das CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis beträgt 1:2,00. Der CO-Gesamtumsatz liegt bei 94,6%. Von dem verbrauchten CO werden 70,4% in C<sub>3</sub>- und höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt, was 116,0 g je ncbm Synthesegas und 140,8 g je ncbm Idealgas ausmacht. Unter Idealgas wird hierbei ein nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Synthesegas verstanden. Die Bildung von Kohlensäure und Methan beläuft sich zusammen auf 29,6%.

Arbeitet man mit dem gleichen Kobalt-Magnesiumoxyd-Kieselgur-Kontakt bei einem Synthesedruck von 8 bis 10 at, so erhält man beispielsweise folgende Gaszusammensetzungen (Volumenprozent):

	Synthesegas	Endgas
CO <sub>2</sub> .....	14,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	44,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> .....	0,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	1,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CO .....	27,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	12,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H <sub>2</sub> .....	55,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	12,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CH <sub>4</sub> .....	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	20,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
N <sub>2</sub> .....	3,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	9,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Die Volumenkontraktion beläuft sich auf 68%. Das CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis beträgt 1:2,147. Der CO-Gesamtumsatz liegt bei 86,2%. Von dem verbrauchten CO werden 73,8% in C<sub>3</sub>- und höhere Kohlenwasser-

stoffe übergeführt, was 111,0 g je ncbm Synthesegas und 134,5 g je ncbm Idealgas ausmacht. Die Bildung von Kohlensäure und Methan beläuft sich zusammen auf 26,2%.

Führt man die Drucksynthese erfindungsgemäß mit einem dem Verbrauchsverhältnis angeglichenen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch durch, d. h. mit einem Synthesegas, das auf 1 Volumteil CO 2,14 Volumteile H<sub>2</sub> enthält, so blieb das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis konstant, und es ergaben sich nachfolgende Gaszusammensetzungen (Volumenprozent):

	Synthesegas	Endgas
CO <sub>2</sub> .....	14,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	49,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> .....	0,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	1,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CO .....	26,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	5,9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H <sub>2</sub> .....	56,3 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	12,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CH <sub>4</sub> .....	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	21,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
N <sub>2</sub> .....	3,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	10,4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Die Volumenkonzentration belief sich auf 71%. Das CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis betrug 1:2,149. Der CO-Gesamtumsatz lag bei 93,6%. Von dem verbrauchten CO wurden 76,3% in C<sub>3</sub>- und höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt, was 118,5 g je ncbm Synthesegas und 143,7 g je ncbm Idealgas ausmachte. Die Bildung von Kohlensäure und Methan belief sich zusammen auf 23,7%.

Beim Vergleich der Ergebnisse, welche bei der Drucksynthese einerseits mit einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 1:2,00 und andererseits mit dem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 1:2,14 erhalten wurden, stellt man fest, daß bei angeglichenem Verbrauchsverhältnis sowohl der Kohlenoxyd-Gesamtumsatz als auch die je ncbm Synthesegas erhaltenen flüssigen Syntheseprodukte steigen, während die Bildung von Kohlensäure und Methan zurückgeht.

Der zahlenmäßige Erfolg eines erfindungsgemäß eingestellten CO/H<sub>2</sub>-Quotienten bei der Überdrucksynthese ist der nachfolgenden Gegenüberstellung zu entnehmen:

	CO:H <sub>2</sub> =1:2,00	CO:H <sub>2</sub> =1:2,14
Kontraktion .....	68,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	71,0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
CO-Gesamtumsatz	86,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	93,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
C <sub>3</sub> bis C <sub>n</sub> je ncbm	111,0 g	118,5 g

Noch ausgeprägter zeigt sich der Erfolg eines dem tatsächlichen Verbrauch peinlich genau angepaßten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses bei der Kreislaufsynthese.

Wenn auch bei der Durchführung der Kohlenoxydhydrierung wechselnde Kohlenoxyd-Wasserstoff-Volumenverhältnisse allgemein üblich sind, so war es doch in hohem Maße überraschend, daß bei der Überdrucksynthese durch eine besonders genaue Einregelung des CO/H<sub>2</sub>-Gehaltes auf den während der Synthese tatsächlich eintretenden Verbrauch derart günstige Ausbeutesteigerungen erzielbar

sind. Besonders bedeutungsvoll wird diese Maßnahme bei der Kreislaufsynthese, weil hier nur mit der erfindungsgemäßen Maßnahme eine dauernd gleichmäßige Führung des Synthesebetriebes möglich ist.

5 Es handelt sich bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise nicht um eine einfache Übertragung der bei der Normaldrucksynthese bekannten ungefähren Einstellung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses der Synthesegase auf die Überdrucksynthese. Bei der letzteren ist der nachgewiesene Erfolg nur dann erreichbar, wenn das Verbrauchsverhältnis sehr genau eingehalten wird. Die Verhältnisse von Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Eintritts-

und Austrittsgas müssen genau gleich sein. Schon geringe Abweichungen im  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis der Synthesegase und Restgase machen es bereits unmöglich, die aus den angeführten Beispielen ersichtlichen Spitzenleistungen zu erreichen. 20

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß ein Synthesegas verwendet wird, dessen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis gleich dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis des Endgases ist. 25 30