

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
12. JULI 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 914 969

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

p 16293 IV d / 12 0 D

Dr. Herbert Kölbel, Homberg/Ndrh. und
Dr. Friedrich Engelhardt, Homberg/Ndrh.
sind als Erfinder genannt worden

Rheinpreußen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homberg/Ndrh.

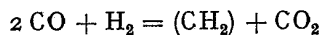
Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung an Kobaltkatalysatoren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. September 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Juni 1954

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung an Kobaltkatalysatoren, bei dem die Reduktion des Kohlenoxyds praktisch ausschließlich über die Kohlensäurebildung nach der
5 Gleichung



verläuft.

Es ist bekannt, daß die Kohlenoxydhydrierung am Kobaltkatalysator mit wasserstoffreichen Gasgemischen besonders leicht verläuft. Diese Reaktion
10 findet bei etwa 180 bis 210° und bei Raumgeschwindigkeiten von 80 bis 100 Ncbm/Stunde/cbm Kata-

lysaterraum statt, wobei ein fast quantitativer Kohlenoxydumsatz eintritt und der Sauerstoff des Kohlenoxyds ausschließlich zu Wasser aufgearbeitet
15 wird. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit kohlenoxydreichen Synthesegasen, z. B. mit einem Gas, das auf 2 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthält, so wird kein quantitativer Kohlenoxydumsatz mehr erzielt und der Katalysator sehr bald
20 völlig lahmgelegt.

Es ist auch schon bekannt, daß mit wasserstoffreichen Gasgemischen, deren Kohlenoxyd normalerweise an Kobaltkatalysatoren unter Wasserbildung

zu Kohlenwasserstoffen reduziert wird, bei Temperaturen oberhalb 200° die Reaktion teilweise über die Kohlensäurebildung verläuft. Hierbei tritt aber eine sehr starke, fast ausschließliche Methanbildung auf.

Es wurde nun gefunden, daß auch unter Verwendung von kohlenoxydreichen Gasgemischen, z. B. mit 2 Teilen CO auf 1 Teil H₂, die Reduktion des Kohlenoxyds am Kobaltkatalysator überraschenderweise so gelenkt werden kann, daß unter Erzielung eines fast quantitativen Kohlenoxydumsatzes und unter Wahrung einer normalen, geringen Methanbildung die Aufarbeitung des Kohlenoxyds fast ausschließlich über die Kohlensäurebildung erfolgt. Dieses wird dadurch erreicht, daß nach einer ansich bekannten kurzen Formierungszeit die Raumgeschwindigkeit unter das bei Kobaltkatalysatoren normale Maß von 80 bis 100 genügend weit herabgesetzt wird. Erfindungsgemäß werden Raumgeschwindigkeiten bis zu 50 Normalkubikmeter Synthesegas pro Kubikmeter Katalysatorraum und Stunde, in besonders wirksamer Weise Raumgeschwindigkeiten von 5 bis 50 angewandt. Die Temperaturen am Kobaltkatalysator liegen bei etwa 180 bis 240°.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei gewöhnlichem Druck durchgeführt.

Der Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung liegt darin, daß es die Aufarbeitung auch kohlenoxydreicher Synthesegase am Kobaltkatalysator ermöglicht, wobei der Sauerstoff des Kohlenoxyds nicht zu Wasser, sondern fast ausschließlich zu Kohlensäure aufgearbeitet wird. Die so gewonnene Kohlensäure kann zur Wiedergewinnung von Kohlenoxyd im Synthesegasgenerator vorteilhaft verwandt werden. Während bei der bisherigen Syntheseführung mittels

Kobaltkatalysatoren olefinreichere Kohlenwasserstoffe und als Nebenprodukt sauerstoffhaltige Produkte erhalten wurden, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vornehmlich gesättigte Kohlenwasserstoffe, aber keine sauerstoffhaltigen Produkte erhalten. Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe sind besonders als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Waschmitteln auf dem Wege der Sulfochlorierung oder Sulfonierung geeignet. Während die Anwendung kohlenoxydreicher Synthesegase bei Kobaltkatalysatoren unter Beibehaltung der normalerweise angewandten Raumgeschwindigkeiten unter etwa 100 zu einer hohen Methan- und Rußbildung führt, die ihrerseits ein baldiges Nachlassen der Wirksamkeit des Kobaltkatalysators zur Folge hat, wird bei dem vorliegenden Verfahren durch die Verringerung der Raumgeschwindigkeit die Rußbildung völlig verhindert, während eine Methanbildung innerhalb ganz normal niedriger Grenzen liegt.

Die Erfindung sei an Hand des Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Ein vorher reduzierter Co-Th-Mg-Kieselgur-Katalysator wird unter normalem Druck bei 180° mit einem Synthesegas in Betrieb genommen, das auf 1 Teil Kohlenoxyd 2 Teile Wasserstoff enthält. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 85. Nach Erreichung eines stationären Zustandes wird die Raumgeschwindigkeit auf 10 herabgesetzt und bei gleichzeitiger Temperatursteigerung auf 190° das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis im Synthesegas bis auf 1,50 Teile CO zu 1 Teil H₂ erhöht. Bei einem Kohlenoxydumsatz von 99,7 % und einem H₂/CO-Verbrauchsverhältnis von 0,65 wurden an Kohlenwasserstoffen mit mehr als 1 C-Atom im Molekül 181 g/Ncbm Synthesegas bzw. 188 g/Ncbm CO + H₂ erhalten. Nach 50stündiger Betriebszeit ergab sich folgende Bilanz:

	CO ₂	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	O ₂	CO	H ₂	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	N ₂	C-Zahl
Eingangsgas	0,0	0,0	0,0	57,7	38,6	0,0	3,7	—
Endgas	77,0	1,3	0,0	0,7	2,6	10,4	8,0	1,70
Reduktion des Endgasvolumens auf 63 % Kontraktion	28,5	0,5	0,0	0,2	1,0	3,8	3,0	
Entstandene (+) bzw. verbrauchte (—) Stoffe	+ 28,5	+ 0,5	—	— 57,5	— 37,6	+ 3,8	— 0,7	

CO-Verbrauch für $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 28,5 = 98,3 \% \text{ über CO}_2\text{-Bildung,} \\ \text{CH}_2 = 29,0 = 188 \text{ g Kohlenwasserstoffe/Ncbm CO} + \text{H}_2, \\ \text{H}_2\text{O} = 0,5 = 1,7 \% \text{ über H}_2\text{O-Bildung.} \end{array} \right.$

CO-Umsatz 99,7 %

H₂/CO-Verbrauchsverhältnis = 0,65

Wasserstoffbilanz

An Wasserstoff wurden verbraucht:

	CO-Verbrauch für die gesamten Kohlenwasser-	
5	stoffe (CH ₂) _n	29,0
	CO-Verbrauch für Methanbildung	3,8
	CO-Verbrauch für gesamte Kohlenwasserstoffe	
	minus Methan	25,2
	Für die CH ₂ -Bildung werden pro Mol CO	
10	1 Mol H ₂ verbraucht. Mithin ist der Wasser-	
	stoffverbrauch für die Bildung der Kohlen-	
	wasserstoffe minus Methan ebenfalls gleich	25,2
	H ₂ -Verbrauch für Methanbildung (2 × 3,8) ..	7,6
	H ₂ -Verbrauch für Wasserbildung (analog dem	
15	CO-Verbrauch) über die H ₂ O-Bildung	0,5
	Mehrverbrauch an H ₂ bei angenommenem	
	Durchschnittsmolekül C ₁ H _{2,3} gegenüber CH ₂	
	$\left(\frac{25,2 \cdot 2,3}{2} - 25,2 = 29,0 - 25,2 = 3,8\right)$	3,8
20	Gesamtverbrauch an H ₂	37,1
	Gegenüber einem tatsächlichen H ₂ -Verbrauch	
	von	37,6

Die vorstehenden Umsätze und Ausbeuten können über lange Reaktionszeiten hindurch erhalten werden.

25

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung an Kobaltkatalysatoren, wobei die
30 Reduktion des Kohlenoxyds zu Kohlenwasser-
stoffen vorwiegend über die Kohlensäurebildung
erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß bei Raum-
geschwindigkeiten bis zu 50 Normalkubikmeter
35 Synthesegas pro Kubikmeter Katalysatorraum
und Stunde kohlenoxydreiche Gasgemische mit
einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von
mehr als 1 Teil Kohlenoxyd auf 1 Teil Wasser-
stoff bei gewöhnlichem Druck zur Umsetzung
40 gebracht werden.

Angezogene Druckschriften:

Französische Patentschrift Nr. 914 125.