

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
22. AUGUST 1957

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 966 593

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

INTERNAT. KLASSE C 07 c

R 2666 IV b / 12 0

Dr. Otto Roelen, Oberhausen (Rhld.)-Holten,
und Franz Hanisch, Oberhausen (Rhld.)-Holten
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhld.)-Holten

Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Februar 1943 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 1951)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 9. Oktober 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. August 1957

Es ist bekannt, die Entschwefelung von Gasen, die bei der Kohlenoxydhydrierung verwendet werden sollen, derart zweistufig durchzuführen, daß in einer ersten Stufe bei Temperaturen oberhalb 300°
5 eine Zersetzung der vorliegenden organischen Schwefelverbindungen auf katalytischem Wege erfolgt unter anschließender Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs bei niederen Temperaturen. In einer zweiten Stufe soll dann der Rest
10 Schwefel einschließlich der vorliegenden organischen Schwefelverbindungen durch entsprechende Schwefel absorbierende Massen entfernt werden. Die schwefelfreien Gase können dann in die Kohlenoxydhydrierung eingesetzt werden. Für diese
15 Arbeitsweise ist es bekannt, die ausgebrauchte Katalysatormasse der Kohlenoxydhydrierung für

die Schwefelabsorption in der zweiten Stufe zu verwenden. Auch kann man die ausgebrauchte Masse der zweiten Entschwefelungsstufe in die erste Entschwefelungsstufe schalten. 20

Gegenstand der Erfindung ist ein technisch und wirtschaftlich befriedigendes Verfahren, um die ausgebrauchte Masse der katalytischen Kohlenoxydhydrierung so vorzubereiten, daß sie nach dem Ein-
satz in die Entschwefelungsstufe nicht zu uner-
wünschten Nebenreaktionen Anlaß gibt. 25

Es wurde gefunden, daß die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und organische Schwefelverbindungen enthaltenden, von Schwefelwasserstoff befreiten Gasen durch
30 Kohlenoxydhydrierung mit Hilfe von feinverteilte Metalle der Eisengruppe enthaltenden Katalysatoren,

wobei die organischen Schwefelverbindungen mit dem bei der Kohlenoxydhydrierung ausgebrauchten Katalysator in Schwefelwasserstoff übergeführt und dieser anschließend mit Eisenoxydmassen aus dem Gasmisch herausgenommen wird, in einfacher Weise derart durchgeführt werden kann, daß der bei der Kohlenoxydhydrierung erschöpfte Katalysator zunächst mit Luft oxydiert und dann als Zersetzungskatalysator für die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff verwendet wird.

Es 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. 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 hatte. In diesem Fall 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 mit einer pyrophoren Masse auftretenden Schwierigkeiten entgegenstehen. Derartige erschöpfte Synthesekatalysatoren können nämlich 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.

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 jederzeit 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

Ein durch Fällung aus Nickellösung in Gegenwart von Verbindungen des Magnesiums und von

Kieselgur hergestellter Nickel-Magnesium-Kieselgur-Katalysator würde nach Trocknung und Formgebung bei 350° mit Wasserstoff reduziert und dann 500 Stunden lang bei 170 bis 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 so weit ab, daß die Masse ausgewechselt werden mußte.

Sie wurde dann durch Behandlung mit Luft oxydiert, von Staub und kleinem Korn durch Absieben befreit und dann als Katalysator für die Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen des eingangs genannten Kokereigases weiterbenutzt. Hierbei wurde das von Schwefelwasserstoff befreite Kokereigas, welches noch rund 10 bis 15 g Schwefel in organischer Bindung enthielt, bei rund 400 bis 450° durch die Katalysatormasse geleitet. Während einer Betriebsdauer von etwa 1000 Stunden enthielt das gereinigte Kokereigas nach Herausnahme des gebildeten Schwefelwasserstoffs 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.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und organischen Schwefelverbindungen enthaltenden, von Schwefelwasserstoff befreiten Gasen, durch Kohlenoxydhydrierung mit Hilfe von feinverteilte Metalle der Eisengruppe enthaltenden Katalysatoren, wobei die organischen Schwefelverbindungen mit dem bei der Kohlenoxydhydrierung ausgebrauchten Katalysator in Schwefelwasserstoff übergeführt und dieser anschließend mit Eisenoxydmassen aus dem Gasmisch herausgenommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Kohlenoxydhydrierung erschöpfte Katalysator zunächst mit Luft oxydiert und dann als Zersetzungskatalysator für die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff verwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
 Deutsche Patentschrift Nr. 710 128;
 britische Patentschriften Nr. 276 687, 391 660,
 469 933;
 französische Patentschriften Nr. 862 536,
 871 536;
 USA.-Patentschrift Nr. 1 976 806;
 Proceedings of the Royal Society of London, 105
 (1924), S. 626 und 629.