

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
29. OKTOBER 1959

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 972 900

KLASSE 120 GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07 c

R 3199 IV b/120

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhd.)-Holten

Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung  
über Kobalt- oder Nickelkatalysatoren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 1. April 1936 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 1950)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. November 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. Oktober 1959

Bei der Herstellung von flüssigen Kohlenwasser-  
stoffen durch Kohlenoxydhydrierung entstehen, ins-  
besondere bei Verwendung von Kobalt- und Nickel-  
kontakten, als Nebenprodukte große Mengen Koh-  
5 lensäure. Im allgemeinen enthalten bereits die zur  
Synthese benutzten Ausgangsgase nicht unerheb-  
liche Mengen an Kohlensäure, sei es, daß man ent-  
weder von Wassergas ausgeht, das teilweise kon-  
vertiert und nach Durchführung dieser Reaktion  
10 nicht vollständig von Kohlensäure befreit ist, oder  
sei es auch, daß man ein Gas anwendet, das an und  
für sich schon reichliche Mengen Kohlensäure von  
der Vergasung her hat. Das mit derartigen Aus-  
gangsgasen erhaltene Umsetzungsgemisch enthält

nun einen so stark erhöhten Anteil an Kohlensäure, 15  
daß seine Abtrennung aus dem Restgas, aus dem  
die erstrebten Umsetzungsprodukte ausgeschieden  
sind, für unumgänglich notwendig angesehen wurde.  
Dies gilt um so mehr, als der Kohlensäuregehalt  
eines derartigen Restgases im allgemeinen weit 20  
über 20% beträgt, und von anderer Seite angegeben  
war, daß einzig bei einem Kohlensäuregehalt unter  
20% ein schädigender Einfluß auf die Syntheser-  
reaktion nicht zu befürchten war.

Es wurde gefunden, daß sich mit besonderem 25  
Vorteil die katalytische Umsetzung von Kohlen-  
oxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen  
über Kobalt- oder Nickelkatalysatoren zu unter nor-

malen Bedingungen flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchzuführen läßt, wenn unter mehrmaliger Benutzung des Ausgangsgases für die katalytische Kohlenoxydhydrierung eine Herausnahme von Kohlensäure unter Anwendung der hierfür bekannten Maßnahmen erst bei Erreichung eines Kohlensäuregehaltes von weit über 26% erfolgt, worauf das Kohlenoxyd des von der Kohlensäure befreiten Restgases zur weiteren Durchführung der Kohlenoxydhydrierung benutzt wird. Hierbei ergab sich die überraschende Tatsache, daß entgegen der allgemeinen Auffassung die Ausbeute an nutzbaren Produkten, bezogen auf die Volumeneinheit Nutzgas, bei Belassung des hohen Kohlensäuregehaltes in dem Restgas bei nochmaliger Verwendung eine wesentlich höhere war als in dem einen geringeren Kohlensäuregehalt aufweisenden Ausgangsgas. Es wurden 1 cbm Nutzgas des Ausgangsgases mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 14% 82,7 g nutzbare Produkte erhalten, während das hierbei erhaltene Restgas, das einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 26% hatte, 94,8 g nutzbare Produkte je cbm Nutzgas lieferte.

Aus theoretischen Erwägungen hatte man bisher von einer derartigen Arbeitsweise abgesehen. Man vertrat allgemein die Ansicht, daß zur Aufrechterhaltung gleicher Ausbeuten mit dem Restgas eine Störung des Gleichgewichtes in dem erhaltenen Umsetzungsgemisch durch Herausnahme von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen erforderlich sei, und entfernte dementsprechend sowohl die Kohlenwasserstoffe als auch das Kohlendioxyd vor seiner Wiederverwendung. Dies geht auch aus der Fachliteratur hervor; beispielsweise wird in »Journal of the Society of Chemical Industry, Japan«, 37, 1934,

S. 708B Tabelle 5, erwähnt, daß die Ausbeute an Benzol bei der Kohlenoxydhydrierung, bezogen auf nutzbares Gas, von 111 ccm bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von 10% absinkt auf 90 ccm bei einem CO<sub>2</sub>-Gehalt des Reaktionsgases von 40%. Nicht nur die absolute Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Gas, sondern auch die auf das nutzbare Gas bezogene Relativausbeute soll nach diesen Ausführungen bei hohen CO<sub>2</sub>-gehalten absinken. Das überraschende Ergebnis der Erfindung liegt nun darin, daß diese Angaben bei Verwendung von Kobalt- oder Nickelkatalysatoren nicht bestätigt werden konnten, sondern daß auch bei CO<sub>2</sub>-gehalten um 40% im Synthesegas einer dritten Synthesestufe sehr günstige Ausbeuten an flüssigen Syntheseprodukten je cbm (CO+H<sub>2</sub>) erhalten werden können (vgl. auch die nachstehenden Tabellen sowie das Beispiel).

Das Verfahren nach der Erfindung weist eine Reihe von Vorteilen auf. Durch die Belassung der Kohlensäure in den Gasen wird einem zu stürmischen Reaktionsverlauf entgegengewirkt. Diese von der Kohlensäure anfänglich ausgeübten Wirkungen werden nach ihrer Abtrennung von den im Verfahrensverlauf sich anreichernden Stickstoff- und Methanmengen übernommen. Ferner ist der Verlust an wertvollen Gasbestandteilen, der mit jeder Kohlensäurewäsche verbunden ist, entsprechend vermindert. Vor allem aber gelingt es, den Ertrag an nutzbaren Produkten je Kubikmeter Nutzgas bei Belassung der Kohlensäure im Restgas noch zu steigern.

Die Ergebnisse der vorstehend geschilderten Arbeitsweise werden durch die nachstehenden Angaben erläutert:

	Nutzbares Gas im Ausgangsgas in %	Kontraktion in %	Kontraktion in %, berechnet auf Ausgangsgas	Nutzbares Produkt auf 1 cbm Ausgangsgas in g	Summe des nutzbaren Produktes auf 1 cbm Ausgangsgas in g	Nutzbares Produkt, bezogen auf 1 cbm 100%iges nutzbares Gas, in g
Ausbeute (gesamt) .....	81	—	70	—	99	—
Ausbeute 1. Stufe .....	81	45	—	67	—	82,7
Ausbeute 2. Stufe .....	33,8	45	—	32	—	94,8

Gaszusammensetzung

	CO <sub>2</sub> %	sKW %	CO %	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	N <sub>2</sub> %
Ausgangsgas .....	14,0	—	27,0	55,3	1,0	2,7
Restgas: 1. Stufe .....	26,0	1,0	20,5	41,5	6,0	5,0
Restgas: 2. Stufe .....	47,0	1,0	8,5	17,5	17,0	9,0

Beispiel

Gearbeitet wurde mit einem Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator üblicher Zusammensetzung bei einem Synthesedruck von 16 at. Das in den Syn-

thesenofen eintretende Gas hatte etwa die Zusammensetzung, wie es in einer dritten Synthesestufe vorliegen kann. In diesem Gas lag ein CO<sub>2</sub>-Gehalt von 41,0% vor.

	CO <sub>2</sub>	sKW	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
5 Zusammensetzung des in den Synthese- ofen eintretenden Gases in Volumprozent	41,0	0,2	0,1	8,0	16,0	12,0	22,7	25
Zusammensetzung des den Syntheseofen verlassenden Gases in Volumprozent ..	49,1	0,1	0	3,1	5,7	15,0	27,0	30

10 Die Kontraktion, bezogen auf das in die Syn-  
these eintretende Gas, betrug 16%. Es wurde ein  
Umsatz an CO+H<sub>2</sub> von 70% erreicht. Erhalten  
wurden 114 g flüssige Syntheseprodukte je cbm  
CO+H<sub>2</sub>.

15

PATENTANSPRUCH:

20

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von  
Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gas-  
gemischen über Kobalt- oder Nickelkatalysato-  
ren zu unter Normalbedingungen flüssigen ali-  
phatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gek-  
ennzeichnet, daß unter mehrmaliger Benutzung

des Ausgangsgases für die katalytische Kohlen-  
oxydhydrierung eine Herausnahme von Kohlen-  
säure unter Anwendung der hierfür bekannten  
Maßnahmen erst bei Erreichung eines Kohlen-  
säuregehaltes von weit über 26% erfolgt, worauf  
das Kohlenoxyd des von der Kohlen Säure be-  
freiten Restgases zur weiteren Durchführung  
der Kohlenoxydhydrierung benutzt wird.

35

40

In Betracht gezogene Druckschriften:

Brennstoff-Chemie, 5 (1924), S. 217 bis 227; 14  
(1933), S. 306 bis 310, und 17 (1936), S. 24 bis 29;  
Journal of the Society of Chemical Industry,  
Japan, 37 (1934), S. 704 B bis 711 B.

45