



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

**PATENT-SCHRIFT**

Veröffentlicht am 16. Februar 1954

Klasse 14d



eingereicht: 3. Februar 1951, 12½ Uhr. — Patent eingetragen: 15. Dezember 1953.  
(Priorität: Deutschland, 25. Mai 1950.)

**HAUPTPATENT**

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten, und  
Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M. (Deutschland).

**Verfahren zur Entgiftung von kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen.**

Es ist bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gase, beispielsweise Kokereigas, Wassergas, Leuchtgas, durch Sauerstoffdruckvergasung gewonnene Gase oder Gemische dieser Gase, dadurch zu entgiften, das heißt weitgehend — etwa auf Gehalte von 1,5 bis 1% — von Kohlenmonoxyd zu befreien, daß die Gase einer katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit Hilfe von Nickelkatalysatoren unterworfen werden. Hierbei werden sehr wenig wertvolle flüssige Kohlenwasserstoffe, dagegen viel Methan gebildet, und es tritt eine sehr hohe Kontraktion des Gasvolumens ein. Es kommt aber bei der Entgiftung von Gasen darauf an, aus einem gegebenen Volumen Ausgangsgas möglichst große Mengen entgiftetes Gas zu gewinnen, da sonst die Entgiftung eine umfangreiche Vergrößerung, z. B. Verdoppelung, der Gas-erzeugungsanlage bedingen würde. Ferner ist wesentlich, daß für die Gasmenge, die durch die Entgiftung verbraucht wird — für das sogenannte «verschundene Gas» — ein möglichst großes Äquivalent in Form wertvoller Umwandlungsprodukte, zum Beispiel flüssiger Kohlenwasserstoffe, anfällt, damit die Kosten der Entgiftung möglichst niedrig werden. Die hohe Methanbildung, die bei dem bekannten Verfahren eintritt, ist manchmal unerwünscht, zum Beispiel bei der Stadtgasentgiftung, bei der nicht nur eine Entgiftung eintreten soll, sondern auch die Brenneigenschaften oder bzw. und der Heizwert des Gases durch die

Entgiftung möglichst wenig geändert werden sollen. Verwendet man statt eines Nickelkontaktes den für die Kohlenoxydhydrierung üblichen normalen Kobaltkontakt (100 Gewichtsteile Co, 5 Gewichtsteile ThO<sub>2</sub>, 8 Gewichtsteile MgO, 0 bis 200 Gewichtsteile Kieselgur), so entstehen zwar wesentlich mehr wertvolle flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Gaskontraktion und die Heizwertsteigerung bewegen sich aber in ähnlichen Größenordnungen wie bei der Verwendung von Nickelkontakten. Deshalb ist vorgeschlagen worden, die Entgiftung durch katalytische Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren durchzuführen, die neben Wasserdampf wesentliche Mengen Kohlendioxyd als Nebenprodukt bilden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Bildung von beträchtlichen Mengen Kohlendioxyd einen Teil des unerwünschten Volumenschrumpfes ausgleicht und daß bei erheblich geringerer Methanbildung aus dem verbrauchten Gasanteil wertvolle flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Die Vorteile des Verfahrens sind insbesondere dann gegeben, wenn die Kohlenoxydhydrierung unter Druck, zum Beispiel von 10 bis 20 Atmosphären und mehr, durchgeführt wird. Dagegen ist es schwierig, bei der Entgiftung des Gases unter normalem oder wenig erhöhtem Druck mit Eisenkatalysatoren genügend niedrige Kohlenoxydgehalte im behandelten Gas zu erzielen. Hier muß man, um das Kohlenmonoxyd in ausreichen-

dem Maße umzusetzen, die Katalyse oft mit relativ hohen Temperaturen betreiben, was einerseits leicht wieder zu erhöhter Methanbildung und unerwünschter Heizwertsteigerung im Restgas und andererseits zu geringen Ausbeuten an wertvollen flüssigen Kohlenwasserstoffen führen, sowie eine erhöhte Gefahr der Kohlenstoffabscheidung am Katalysator bedingen kann. Deshalb ist auch schon vorgeschlagen worden, die Entgiftung nur bis zu Kohlenoxydgehalten im Restgas von etwa 3 bis 5 % zu treiben und eine Konvertierung des restlichen Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlensäure in einem nachgeschalteten besonderen Verfahren durchzuführen. Hierfür sind aber besondere Konvertierungsanlagen notwendig.

Die Erfindung hat nun zum Ziel, die Gasentgiftung mit Hilfe der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, insbesondere auch unter normalem oder wenig erhöhtem Druck oder auch unter Druck von zum Beispiel 10 bis 20 atü so durchzuführen, daß verhältnismäßig gute Ausbeuten an wertvollen flüssigen Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wodurch das Verfahren wirtschaftlich besonders günstig gestaltet wird, und daß ferner der Volumenschwund des Gases auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. Ferner soll für den Bedarfsfall auch die Möglichkeit bestehen, daß der Heizwert des Gases und gegebenenfalls seine Brenneigenschaften möglichst wenig oder nur in einem gewünschten Ausmaß verändert werden.

Erfindungsgemäß werden für die Gasentgiftung durch katalytische Kohlenoxydhydrierung Kobaltkatalysatoren verwendet, die oxydische Alkaliverbindungen in Mengen von 2 bis 12 %, vorteilhaft 5 bis 9 %, bezogen auf das gesamte Kobalt und berechnet als Alkali-oxyd, aufweisen. Die Kohlensäurebildung nimmt mit steigender Alkalisierung zu.

Kobaltkatalysatoren mit Alkali-oxydgehalten bis zu etwa 1,5 %, bezogen auf Kobalt, sind schon zwecks Herstellung von vorzugsweise ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch katalytische Kohlenoxydhydrierung verwendet worden. Koch und Billig, Brennstoff-

chemie Band 25, 1940, Seite 157, haben indessen festgestellt, daß bei Verwendung von Kobaltkatalysatoren mit derartigem Alkali-gehalt die Gesamtausbeuten an wertvollen Produkten deutlich verschlechtert werden. Demgegenüber ergaben Kobaltkatalysatoren mit Alkali-oxydgehalten von 2 bis 12 %, vorzugsweise von 5 bis 9 %, bezogen auf Kobalt, wenn sie erfindungsgemäß für die Gasentgiftung eingesetzt wurden, auch beim Arbeiten auf geringe Kohlenoxydgehalte im Restgas hohe Ausbeuten an wertvollen flüssigen Kohlenwasserstoffen. Die größere Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen ist hierbei zum Teil einer geringeren Bildung von Gasolen, das heißt Kohlenwasserstoffen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, zu verdanken.

Ferner kann bei dem Verfahren nach der Erfindung die Methanbildung merklich unterdrückt gehalten werden, die bei Verwendung von Eisenkatalysatoren auftritt. Die Kohlendioxydbildung wird überraschenderweise auch bei hohem Wasserstoffüberschuß im zu entgiftenden Gase verhältnismäßig hoch, so daß man selbst in diesem Fall zu verhältnismäßig geringen Gaskontraktionen gelangt. Desweiteren entsteht der Vorteil, daß man die Kontraktion beeinflussende Kohlensäurebildung in weiten Grenzen regeln kann, weil durch Verwendung alkalireicher Kontakte sich die Kohlensäurebildung erhöhen läßt und umgekehrt alkaliärmere Kontakte weniger Kohlensäure bilden.

Infolgedessen braucht bei dem Verfahren gemäß der Erfindung bei der Entgiftung von Stadtgas oder dergleichen zur Aufrechterhaltung der gleichen Leistung des Gaswerkes die Kapazität der Gasgewinnungsanlage nur wenig -- je nach der Zusammensetzung des erzeugten Gases nur um etwa 15 bis 25 % -- erhöht zu werden. Ein weiterer entscheidender Vorteil besteht darin, daß infolge der Kohlendioxydbildung, auf den nun verschwendetes Gas gerechnet, sehr hohe Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Durch Rückführung eines Teils des entgifteten Gases in die Entgiftung (Kreis-

lauffahrweise) lassen sich die Ausbeuten unter Verringerung der Methanbildung noch erhöhen. Da durch den Gaskreislauf bekanntlich die Kohlensäurebildung verringert wird, können dann für die Herstellung eines Gases mit demselben gewünschten Kohlensäuregehalt Kontakte mit entsprechend höheren Alkaligehalten verwendet werden, die zugleich höher siedende Erzeugnisse bilden.

Die Wirkungen der Gasentgiftung gemäß der Erfindung lassen sich auch durch Wasserdampfzusatz bei der Kohlenoxydhydrierung variieren. Es tritt dann gewissermaßen eine erhöhte Konvertierung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Wasserstoff am Kontakt auf, ohne daß die Reaktionsfähigkeit des Kontaktes durch den Wasserdampfzusatz, der etwa bis zu 80 g pro Nm<sup>3</sup> Synthesegas betragen kann, geschädigt wird, während bei Eisenkontakten ein Wasserdampfzusatz leicht zu vorzeitigem Unbrauchbarwerden des Katalysators für die Bildung von wertvollen Kohlenwasserstoffen führen kann.

Der Wasserdampfzusatz kann zum Beispiel dazu benutzt werden, Schwankungen in der Gasabnahme und in der Gaszusammensetzung auszugleichen. Es bewirkt nämlich der Wasserdampfzusatz eine Vergrößerung der abzugehenden entgifteten Gasmenge, dadurch daß die Kontraktion bei der Entgiftung noch weiter verringert wird.

Der erfindungsgemäß zur Gasentgiftung verwendete Kobaltkontakt kann bekannte Aktivatoren oder dergleichen und Trägerstoffe in den üblichen Mengen, das heißt also zum Beispiel auf 100 Teile Kobalt 200 Teile Kieselgur, enthalten. Besondere Vorteile können aber noch dadurch erzielt werden, daß

die Menge an Trägerstoffen herabgesetzt wird, zum Beispiel auf 25 % und weniger. Man erreicht dadurch eine weitere Erniedrigung der Reaktionstemperatur und der Methanbildung. Auch kann man die Gasbeaufschlagung des Kontaktes wesentlich erhöhen, zum Beispiel auf etwa 150 bis 300 Liter Gas und mehr pro Liter Kontakt und Stunde.

#### Beispiel 1:

In diesem Beispiel ist die erfindungsgemäße Entgiftung eines durch Druckvergasung in bekannter Weise hergestellten Gases mit einem alkalisierten Kobaltkontakt der bekannten Entgiftung mit einem Eisenkontakt der üblichen Zusammensetzung gegenübergestellt. Zum weiteren Vergleich ist die Entgiftung des gleichen Gases mit dem in der Fischer-Tropsch-Synthese allgemein verwendeten Kobaltkontakt herangezogen. Für alle drei Versuche und auch für die folgenden Beispiele 2, 3 und 4 wurde das gleiche Ausgangsgas, bestehend aus

|                               |        |    |
|-------------------------------|--------|----|
| CO <sub>2</sub>               | 1,9 %  | 70 |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 0,1 %  |    |
| O <sub>2</sub>                | 0,3 %  |    |
| CO                            | 20,9 % |    |
| H <sub>2</sub>                | 54,5 % |    |
| CH <sub>4</sub>               | 20,4 % | 75 |
| N <sub>2</sub>                | 1,9 %  |    |

mit einem obern Heizwert von 4298 kcal verwendet.

Die Belastung der Kontakte betrug 300 Normal-Liter Ausgangsgas pro Liter Kontakt und Stunde. Die Versuche liefen unter Atmosphärendruck. Die Ergebnisse der Versuche sind aus der folgenden Aufstellung ersichtlich:

|                             | I                     | II                                     | III                      |    |
|-----------------------------|-----------------------|--|--------------------------|----|
|                             | Co-Kontakt            | Fe-Kontakt                             | alkalisierter Co-Kontakt |    |
| Kontakt-<br>zusammensetzung | 100 Gewichtsteile Co  | 100 Gewichtsteile Fe                   | 100 Gewichtsteile Co     |    |
|                             | 10 .. MgO             | 5 .. Cu                                | 10 .. MgO                |    |
|                             | 5 .. ThO <sub>2</sub> | 15 .. K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>  | 5 .. ThO <sub>2</sub>    | 90 |
|                             | 25 .. Kieselgur       | (entspricht etwa 5 % K <sub>2</sub> O) | 25 .. Kieselgur          |    |
|                             | 0 .. K <sub>2</sub> O |  | 8,0 .. K <sub>2</sub> O  |    |

Reaktionstemperaturen:

|  | 208° C    | 230° C    | 225° C    |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Das entgiftete Gas hatte folgende Zusammensetzung: |           |           |           |
| CO <sub>2</sub>                                    | 5,8       | 15,3      | 15,1      |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>                      | 0,2       | 0,4       | 0,4       |
| O <sub>2</sub>                                     | 0,0       | 0,0       | 0,2       |
| CO   | 1,5       | 1,0       | 0,9       |
| H <sub>2</sub>                                     | 16,1      | 51,4      | 51,8      |
| CH <sub>4</sub>                                    | 70,8      | 29,5      | 29,1      |
| N <sub>2</sub>                                     | 5,6       | 2,4       | 2,5       |
| Oberer Heizwert                                    |           |           |           |
|  | 7311 kcal | 4480 kcal | 4463 kcal |
| Heizwertsteigerung                                 |           |           |           |
|  | 70 %      | 4,25 %    | 3,9 %     |

Die Verringerung des Gasvolumens, die durch die Synthesereaktion und die nachfolgende Abscheidung der höheren gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe eintritt, beträgt, berechnet auf das Ausgangsgas,

|  |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|
|  | 66,1 % | 21,7 % | 23,8 % |
|--|--------|--------|--------|

Die Ausbente an höheren Kohlenwasserstoffen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül war pro Nm<sup>3</sup>

|                    |         |         |         |
|--------------------|---------|---------|---------|
| Ausgangsgas        | 96,4 g  | 26,5 g  | 45,1 g  |
| verschwendetes Gas | 146,0 g | 122,0 g | 190,0 g |

Außer flüssigen Kohlenwasserstoffen liefert der Eisenkontakt 15 bis 17 g Gasol (C<sub>3</sub> bis C<sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe) pro Nm<sup>3</sup> Eintrittsgas, während die Kobaltkontakte nur 8 bis 10 g Gasol bilden und an dessen Stelle entsprechend mehr flüssige Produkte synthetisieren.

Es ergibt sich also, daß bei der Entgiftung mit normalem Kobaltkontakt 1000 Liter Ausgangsgas nur 339 Liter entgiftetes Gas liefern, und 661 Liter des ursprünglichen Gasvolumens infolge der Synthese und der Abscheidung der im entgifteten Gas vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe verschwinden. Dem Verlust an Gasvolumen steht die Ausbente an wertvollen Syntheseprodukten gegenüber. Diese ist bei der Bewertung der zum Vergleich stehenden Verfahren also auf

das «verschwundene Gas» zu beziehen. Bei den erfindungsgemäß für die Entgiftung verwendeten alkalisierten Kobaltkontakten verschwinden von 1000 Liter Ausgangsgas nur 238 Liter. Ebenso günstig liegt diese Volumenkontraktion bei der bekannten Entgiftung mit Eisenkontakten, indessen hat die eben beschriebene Ausführungsform des Entgiftungsverfahrens gemäß der Erfindung vor dieser den Vorteil einer ungleich größeren Erzeugung an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Sie betrug pro m<sup>3</sup> verschwundenes Gas 190 g, während mit Eisenkontakten nur 122 g erzielt werden konnten. Bei der Entgiftung mit normalem Kobaltkontakt liegt das Ausbentergebnis zwischen diesen beiden Werten. Das letztere Verfahren hat aber außer der großen Volumenkontraktion noch den weiteren Nachteil, daß entgiftetes Gas mit völlig veränderten Brenneigenschaften, insbesondere einem so hohen Heizwert entsteht, daß die Verwendung dieses Gases als Stadtgas praktisch unmöglich ist.

Beispiel 2:

Der Versuch wurde mit dem gleichen alkalisierten Kobaltkontakt, der auch für Beispiel 1/III verwendet wurde, und einer Gasbeaufschlagung von 300 Normal-Liter pro Stunde und Liter Kontakt durchgeführt. Doch wurde dem Ausgangsgas vor Eintritt in den Kontaktofen 50 g Wasserdampf pro Nm<sup>3</sup> zugesetzt. Die Reaktionstemperatur war infolgedessen etwas höher als in Beispiel 1/III; sie betrug 229° C. Das entgiftete Gas enthielt

|                               |        |  |
|-------------------------------|--------|--|
| CO <sub>2</sub>               | 15,7 % |  |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 0,4 %  |  |
| O <sub>2</sub>                | 0,2 %  |  |
| CO                            | 1,2 %  |  |
| H <sub>2</sub>                | 53,8 % |  |
| CH <sub>4</sub>               | 26,4 % |  |
| N <sub>2</sub>                | 2,3 %  |  |

Die weiteren Ergebnisse sind aus den nachstehend angeführten Zahlen ersichtlich.

|                    |           |  |
|--------------------|-----------|--|
| Oberer Heizwert    | 4320 kcal |  |
| Heizwertsteigerung | 0,6 %     |  |
| Volumenkontraktion | 17,2 %    |  |

Die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug pro Nm<sup>3</sup>

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Eintrittsgas       | 39,0 g   |
| verschwundenes Gas | 227,0 g. |

Der Wasserdampfzusatz führt also zu einer noch geringeren Volumenkontraktion und zu erheblich höheren Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen pro Nm<sup>3</sup> verschwundenes Gas. Dieser und die folgenden Versuche wurden ebenfalls unter Atmosphärendruck ausgeführt.

#### Beispiel 3:

Für diesen Versuch wurde ein alkalischer Kobaltkontakt nach Beispiel 1/III verwendet, der aber nur 5 Gewichtsteile Kieselgur auf 100 Gewichtsteile Kobalt enthält. Die Gasbeaufschlagung war dieselbe wie nach Beispiel 1 und 2. Es wurde kein Wasserdampf zugesetzt.

Reaktionstemperatur 218° C

Analyse des entgifteten Gases:

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| CO <sub>2</sub>               | 15,3 % |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 0,3 %  |
| O <sub>2</sub>                | 0,0 %  |
| CO                            | 1,2 %  |
| H <sub>2</sub>                | 52,2 % |
| CH <sub>4</sub>               | 28,6 % |
| N <sub>2</sub>                | 2,4 %  |

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| Oberer Heizwert    | 4436 kcal |
| Heizwertsteigerung | 3,2 %     |
| Volumenkontraktion | 20,7 %.   |

An flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden erzielt pro Nm<sup>3</sup>

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Eintrittsgas       | 42,3 g   |
| verschwundenes Gas | 205,0 g. |

Die Ergebnisse waren also noch etwas günstiger als beim Versuch 1/III. Es ergab sich infolge der niedrigeren Reaktionstemperatur eine etwas geringere Methanbildung, die in der kleineren Heizwertsteigerung und der etwas geringeren Volumenkontraktion des entgifteten Gases zum Ausdruck kommt.

#### Beispiel 4:

Der Versuch zeigt den Einfluß des Alkaligehaltes des Katalysators auf die Kohlensäurebildung. Es wurde der gleiche Kobaltkontakt wie im Beispiel 1/III verwendet, der jedoch diesmal nur mit 5 Gewichtsteilen K<sub>2</sub>O auf 100 Gewichtsteile Kobalt imprägniert wurde. Die Gasbeaufschlagung ist wieder 300 Nm<sup>3</sup> pro Stunde und Liter Kontakt.

Reaktionstemperatur 222° C.

Analyse des entgifteten Gases:

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| CO <sub>2</sub>               | 14,5 % |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 0,3 %  |
| O <sub>2</sub>                | 0,0 %  |
| CO                            | 1,3 %  |
| H <sub>2</sub>                | 47,9 % |
| CH <sub>4</sub>               | 33,3 % |
| N <sub>2</sub>                | 2,7 %  |

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| Oberer Heizwert    | 4737 kcal |
| Heizwertsteigerung | 10,2 %    |
| Volumenkontraktion | 29,6 %.   |

An flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden erzielt pro Nm<sup>3</sup>

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Eintrittsgas       | 46,0 g   |
| verschwundenes Gas | 156,0 g. |

Der Kontakt steht in seiner gesamten Wirkung zwischen dem alkalifreien Kobaltkontakt und dem mit 8 % K<sub>2</sub>O alkalisierten Kobaltkontakt der Beispiele 1/I und 1/III.

Der scheinbar nur wenig kleinere Kohlen säuregehalt im entgifteten Gas des Beispiels 4 wird durch die größere Kontraktion vorge täuscht. In Wirklichkeit ist die Kohlensäurebildung, bezogen auf den Gesamt-Kohlenoxydumsatz, bedeutend geringer als im Beispiel 1/III, nämlich weniger als 42 % gegenüber mehr als 47 % bei Beispiel 1/III.

Die für die Entgiftung gemäß den obigen Beispielen verwendeten alkalisierten Kobaltkontakte wurden in der Weise hergestellt, daß man von den normalen Kobaltkontakten der Fischer-Tropsch-Synthese ausging. Diese Kontakte wurden entweder nach der Fällung und Auswaschung oder nach dem Trocknen

mit der jeweils angewendeten Menge Alkali in Form von wässriger Kaliumnitratlösung verknetet bzw. imprägniert. Die Kontakte werden dann in der üblichen Weise getrocknet und mit Wasserstoff reduziert. Statt Kaliumnitratlösung können auch andere geeignete Alkalisalze, zum Beispiel Alkaliformiat, Alkaliazetat und Alkalikarbonat, Alkaliborat, Ätzalkali oder Alkaliphosphat, verwendet werden. Hierbei hat sich gezeigt, daß der mit Alkalinitratzusatz hergestellte Kobaltkontakt sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen hatte.

Die Synthese wurde in bekannten Kontaktöfen mit festangeordneten Katalysatoren ausgeführt, und es erfolgte die Abscheidung und Aufarbeitung der Syntheserzeugnisse in der gleichen Weise wie bei den bekannten Verfahren.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird mit besonderem Vorteil in Kontaktöfen durchgeführt, in denen die Reaktionstemperatur auf dem Wege des Gases durch den Kontakt ansteigend gehalten wird.

Dies gelingt zum Beispiel dadurch, daß für die Durchführung der exothermen Gasreaktionen in Lamellenöfen oder Rohröfen Kühlmittel mit zwei oder mehreren verschiedenen hoch siedenden Bestandteilen verwendet werden, deren Siedebereich wesentlich weiter ist als die im Kühlraum einzustellende Temperaturdifferenz. Damit kann die Kühlmitteltemperatur in Richtung des Gaseintrittes zum Gasaustritt des Kontaktes um mehr als 5°, zum Beispiel um 20° oder mehr, ansteigend gehalten werden. Mit diesem Kühlmittel und auch mit solchen mit einheitlichem Siedepunkt oder engeren Siedegrenzen kann auch in der Weise gearbeitet werden, daß durch Kreislaufführung des zur Kühlung durch Teilverdampfung benutzten Kühlmittels mit Hilfe von in den Kühlelementen vorgesehene Strömungswiderständen ein starker Druckabfall in der Strömungsrichtung und damit ein deutlich unterschiedlicher Siedepunkt des Kühlmittels erzielt wird. Oder es werden zwecks Verbesserung der Abführung der Re-

aktionswärme an das Kühlmittel im Reaktionsraum Gasgeschwindigkeiten gewählt, die über 0,5 m/sec, zweckmäßig von 2 bis 10 m/sec, bezogen auf 0° C und 760 mm/Hg, und auf den Querschnitt des Kontaktraumes berechnet, betragen, zweckmäßig unter Verwendung von Katalysatorschichten von mehr als 15 mm, vorteilhaft 20 bis 50 mm Dicke und vorteilhaft Höhen von 5 bis 10 mm oder mehr. Auch kann bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei stets Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls ihre sauerstoffhaltigen Derivate, wie Alkohole und dergleichen, anfallen, unter Anwendung hoher Gasgeschwindigkeiten im Kontakt ein Kühlmittel mit konstanter oder nahezu konstanter Siedetemperatur verwendet werden, wenn Mittel vorgesehen sind, um die Temperaturdifferenz zwischen Kontakt und Kühlmittel entlang dem Gasweg durch den Kontakt ständig oder absatzweise zunehmend zu halten, zum Beispiel in Richtung des Gasweges zunehmende Kontaktschichten-Querschnitte, Verminderung des Wärmeüberganges vom Kontakt auf das Kühlmittel in Richtung des Gasweges, Verminderung der spezifischen Wärmeaustauschflächen in Richtung des Gasweges, Isolierung oder verstärkte Isolierung dieser Flächen, insbesondere an der Kühlmittelseite an den Stellen, an denen die Temperaturdifferenz zunehmen soll, oder dergleichen. Als Kühlmittel können dabei die verschiedensten organischen oder anorganischen Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische verwendet werden, die bei den angewendeten Temperaturen beständig sind.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Entgiftung von brennbaren, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen, wie Koksofengas, Wassergas, Stadtgas, Druckvergassungsgas oder dergleichen oder Gemischen aus zwei oder mehreren dieser Gase, durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Entgiftung mit Kobaltkatalysatoren durchgeführt wird, die oxydische Alkaliverbindungen in Mengen von 2 bis

bis 12%, berechnet als Alkalioxyd und bezogen auf Kobalt, enthalten.

#### UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der oxydischen Alkaliverbindungen 5 bis 9% beträgt.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Kobaltkontakte verwendet werden, die höchstens wenig Trägerstoffe enthalten.

3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung Wasserdampf zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampfzusatz gering gehalten wird.

5. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampfzusatz bis zu 50 g pro Nm<sup>3</sup> des zu entgiftenden Gases beträgt.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobaltkatalysator oxydische Alkaliverbindungen enthält, die aus Alkalinitrat in situ entstanden sind.

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung des im zu entgiftenden Gas enthaltenen Kohlenoxyds zu mehr als 47% in CO<sub>2</sub> Katalysatoren verwendet werden, die 8% und mehr Alkalioxyd enthalten.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umwandlung des im zu entgiftenden Gas enthaltenen Kohlenoxyds zu weniger als 42% in CO<sub>2</sub> Katalysatoren verwendet werden, die 5% und weniger Alkalioxyd enthalten.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Largi

Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

Vertreter: E. Blum & Co., Zürich.