

Oberhausen-Holtten, den 21. Mai 1941

Verfahren zur katalytischen Durchführung
der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasser-
stoff.

(Ausscheidung aus Patentanm. R 93 213.IVd/12c)

Bei der Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung entstehen, insbesondere bei Verwendung von Kobalt- und Nickelkontakten, als Nebenprodukte grosse Mengen Kohlensäure. Im allgemeinen enthalten bereits die zur Synthese benutzten Ausgangsgase nicht unerhebliche Mengen an Kohlensäure, sei es, dass man entweder von Wassergas ausgeht, das teilweise konvertiert und nach Durchführung dieser Reaktion 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 Ausgangsgasen erhaltene Umsetzungsgemisch enthält nun einen so stark erhöhten Anteil an Kohlensäure, dass seine Abtrennung aus dem Restgas, aus dem die erstrebten Umsetzungsprodukte ausgeschieden sind, für unumgänglich notwendig angesehen wurde. Dies gilt umso mehr, als der Kohlensäuregehalt eines derartigen Restgases im allgemeinen weit über 20% beträgt und von anderer Seite angegeben war, dass einzig bei einem Kohlensäuregehalt unter 20% ein schädigender Einfluss auf die Synthesereaktion nicht zu befürchten war.

Es wurde nun festgestellt, dass sich mit besonderem Vorteil eine mehrmalige Benutzung des Synthesegases ohne Herausnahme der an sich im Gas vorhandenen und der in ihm gebildeten Kohlensäure bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung durchführen lässt, wobei die Kohlensäure selbst nach einer hinreichenden, bei der mehrmaligen Benutzung des Ausgangsgases für die Reaktion erfolgenden Anreicherung und nach Abtrennung der bereits gebildeten Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise entfernt wird, worauf das Kohlenoxyd des von der Kohlensäure befreiten Restgases zur Durchführung der Reaktion weiterverwandt 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 auf 1 m³ Nutzgas des Ausgangsgases mit einem CO₂-Gehalt von 14% 82.7 g nutzbare Produkte erhalten, während das hierbei erhaltene Restgas, das einen CO₂-Gehalt von 26% hatte, 94.8 g nutzbare Produkte je m³ 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 Gleichgewichts 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.

Das erfinderische Verfahren 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 Arbeitsweisen werden durch die nachstehenden Angaben erläutert:

	% nutzbares Gas im Ausgangsgas	Kontraktion in %	Kontraktion in %, ber. auf Ausgangsgas	nutzb. Prodd. auf 1 m ³ Ausgangsgas in g	Summe d. nutzbaren Proddukte auf 1 m ³ Ausgangsgas in g	Nutzbare Prodd., bez. auf 100%iges nutzbares Gas in g
Ausbeute: gesamt	81	--	70	--	99	--
" 1. Stufe	81	45	--	67	--	82.7
" 2. Stufe	33.8	45	--	32	--	94.8

Gaszusammensetzung.

	CO ₂ %	SKW %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	N ₂ %
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
" 2. Stufe	47.0	1.0	8.5	17.5	17.0	9.0

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von CO-H₂-Gemischen zu unter normalen Bedingungen flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, d-a-d-u-r-c-h-g-e-k-e-n-n-z-e-i-c-h-n-e-t, dass die Umsetzung mit den Ausgangsgasen zunächst unter Belastung der Kohlensäure durchgeführt wird und die Kohlensäure nach einer hinreichenden, bei der mehrmaligen Benutzung des Ausgangsgases für die genannte Reaktion erfolgenden Anreicherung und nach Abtrennung der bereits gebildeten Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise entfernt wird, worauf das Kohlenoxyd des von der Kohlensäure befreiten Restgases zur Durchführung der genannten Reaktion weiterverwandt wird.