

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
14. JUNI 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 802 876

KLASSE 120 GRUPPE 103

p 16294 IV d / 12 0 D

---

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

---

Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen,  
Chemische Werke, Homberg/Niederrh.

## Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 18. Januar 1951

Gegenstand der Erfindung ist eine neue Art der Betriebslenkung bei der Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren, durch die die Belastbarkeit der Katalysatoren auf das Vielfache erhöht und das  
5 Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff wesentlich verbessert wird.

Es sind bereits Maßnahmen bekannt, um bei der Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verbrauchsverhältnis und damit die  
10 Ausbeute an Kohlenwasserstoffen pro Ncbm Synthesegas zu verbessern. Dies kann beispielsweise durch Führung der Synthesegase im Kreislauf erreicht werden.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren sowohl die  
15 Belastbarkeit des Katalysators mit Synthesegas als

auch das Verbrauchsverhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff wesentlich verbessert werden kann, indem man das Synthesegas dauernd in wechselnder Richtung über den Katalysator leitet. Hierbei hat  
20 es sich als zweckmäßig erwiesen, den Wechsel der Strömungsrichtung der Synthesegase anfangs innerhalb kurzer Zeitspannen, z. B. zunächst viertelstündlich, vorzunehmen und die einzelnen Strömungsperioden  
25 im weiteren Verlaufe der Synthese zu verlängern, beispielsweise derart, daß als Endzustand der Richtungswechsel alle 2 Stunden erfolgt. Die erfindungsgemäßen Wirkungen treten aber auch noch  
30 ein, wenn die einzelnen Strömungsperioden wesentlich, etwa bis auf 5 Stunden verlängert werden. Durch die erfindungsgemäße Syntheseführung wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht, wodurch es möglich

ist, die in der Zeiteinheit vom Katalysator zu verarbeitende Gasmenge, d. h. die Raumzeitausbeute, zu vergrößern, ohne daß der vergrößerte Gasdurchsatz eine nennenswerte Senkung des Kohlenoxydumsatzes, d. h. des Anteils des umgesetzten Kohlenoxyds am eingeführten Kohlenoxyd, zur Folge hat, wie es bekanntlich bisher der Fall war, wenn mit stets gleicher Richtung strömenden Synthesegas bei steigender Belastung gefahren wurde. Durch die erfindungsgemäß erzielte Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit werden außerdem die wirksamen Bestandteile des Synthesegases, nämlich das Kohlenoxyd und der Wasserstoff, in erhöhtem Maße aufgewaschen, wodurch eine größere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen pro Ncbm Synthesegas erzielt wird.

Das vorliegende Verfahren ist auf jedes Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren in der Gasphase anwendbar; es ist somit unabhängig von der Art des angewandten Eisenkatalysators, vom Druck sowie von der jeweils angewandten Reaktionstemperatur, d. h. es ist auf jeden Eisenkatalysator anwendbar, der die Kohlen-

oxydhydrierung katalysiert, sowie auf jeden Temperatur- und Druckbereich, innerhalb deren die Synthese von Kohlenwasserstoffen an Eisenkatalysatoren möglich ist.

Der Vorteil des vorliegenden Verfahrens gegenüber der bisherigen Arbeitsweise ohne Wechsel der Strömungsrichtung des Synthesegases sei an Hand der nachfolgenden Vergleichsbeispiele näher erläutert:

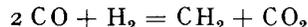
Beispiel I

Über einen Eisen-Kupfer-Magnesium-Kieselgur-Katalysator wird bei gewöhnlichem Druck und einer Temperatur von 230° mit der Raumgeschwindigkeit 100 Ncbm/h/cbm Katalysatorraum ein Synthesegas geleitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1,9 enthält. Es wird bei einer Kontraktion von 35% ein Kohlenoxydumsatz von 96,8% bei einem H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis von 0,77 erzielt. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen beträgt 116 g/Ncbm CO + H<sub>2</sub> oder 106 g/Ncbm Synthesegas. Nach 300 Betriebsstunden ergab sich folgende Bilanz:

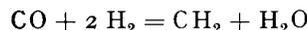
	CO <sub>2</sub>	ungesättigte KW-Stoffe	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	gesättigte KW-Stoffe	N <sub>2</sub>
Eingangsgas.....	0,0	0,0	0,0	31,3	60,2	0,2	8,5
Endgas.....	20,7	0,7	0,0	1,5	56,5	6,6	13,9
Reduktion der Endgasvolumina auf 35% Kontraktion.....	13,5	0,4	—	1,0	36,8	4,3	9,0
zusammen 65%							
entstandene (+) bzw. verbrauchte (-) Stoffe.....	+ 13,5	+ 0,4	—	- 30,3	- 23,4	+ 4,1	+ 0,5

Aus der vorstehenden Tabelle ergeben sich aus den Analysen des Eingangs- und Endgases unter Berücksichtigung der bei der Synthese eingetretenen Gaskontraktion von 35% die Mengen der bei der Synthese entstandenen bzw. verbrauchten Stoffe. Danach wurden 30,3 Teile CO verbraucht. Da für die CO<sub>2</sub>-Bildung 13,5 Teile CO verbraucht wurden, verbleiben an CO-Verbrauch für die Kohlenwasserstoffbildung 30,3 - 13,5 = 16,8 Teile CO. Da 13,5 Teile CO für die CO<sub>2</sub>-Bildung verbraucht wurden, d. h. in diesem Ausmaße die Kohlenwasserstoffbildung über Kohlen-

säure unter Zugrundelegung der Gleichung



erfolgte, ist der restliche Teil des Kohlenoxyds in Höhe von 3,3 Teilen CO (16,8 - 13,5 = 3,3) über Wasserbildung in Kohlenwasserstoffe unter Zugrundelegung der Gleichung



verwandelt worden.

Aus dem Verhältnis

$$\frac{\text{Molvolumen}}{\text{Molgewicht CH}_2} = \frac{\text{CO-Verbrauch für CH}_2\text{-Bildung} \cdot 10}{\text{entstandene Menge an Kohlenwasserstoffen in Gramm}}$$

errechnet sich die entstandene Kohlenwasserstoffmenge in g/Ncbm Synthesegas wie folgt:

$$\frac{22,4}{14} = \frac{16,8 \cdot 10}{x}; \quad x = \frac{16,8 \cdot 10 \cdot 14}{22,4} = 105,0 \text{ g.}$$

Berücksichtigt man, daß das eingesetzte Synthesegas 31,3 Volumprozent CO und 60,2 Volumprozent H<sub>2</sub>, insgesamt somit nur 91,5% (CO + H<sub>2</sub>) enthält, so ergibt sich bei 100% CO + H<sub>2</sub> (Idealgas) eine Kohlenwasserstoffausbeute von

$$\frac{105,0 \cdot 100}{91,5} = 114,8 \text{ g/Ncbm CO} + \text{H}_2.$$

Zusammenfassend ergibt sich:

$$\text{CO-Verbrauch für } \begin{cases} \text{CO}_2 = 13,5 \\ \text{CH}_2 = 16,8 = 114,8 \text{ g/Ncbm CO} + \text{H}_2. \\ \text{H}_2\text{O} = 3,3 \end{cases}$$

Der Kohlenoxydumsatz, d. h. der Anteil des verbrauchten Kohlenoxyds am eingesetzten Kohlenoxyd, ergibt sich (vgl. Tabelle) zu

$$\frac{30,3}{31,3} = 0,968 = 96,8\%.$$

Das Aufarbeitungs- oder Verbrauchsverhältnis  $H_2/CO$  ergibt sich (vgl. Tabelle) zu

$$\frac{23,4}{30,3} = 0,77.$$

Beispiel 2

Über den gleichen Eisenkatalysator wie im Beispiel 1 wird bei Normaldruck und der gleichen Temperatur von 230°, aber mit der wesentlich erhöhten Raumgeschwindigkeit von 300 Ncbm/h/cbm Katalysatorraum unter ständigem Wechsel der Strömungsrichtung des Synthesegases ein Gas geleitet, das neben 7,6 Volumprozent inerten Bestandteilen 31,0 Volumprozent CO und 61,4 Volumprozent  $H_2$  enthält. Während der ersten 48 Stunden erfolgt der Richtungswechsel viertelstündlich, während der nächsten 48 Stunden halbstündlich, während weiterer 110 Stunden stündlich und während des weiteren Syntheseverlaufs zweistündlich. Trotz des verdreifachten

Gasdurchsatzes wird der Kohlenoxydumsatz lediglich von 96,8% auf 86,1% herabgesetzt, während das  $H_2/CO$ -Verbrauchsverhältnis von 0,77 auf 1,36 erhöht wird. Dementsprechend tritt eine Erhöhung der Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen von 106 auf 126 g/Ncbm Synthesegas bzw. von 116 auf 137 g/Ncbm  $CO + H_2$ , d. h. eine Steigerung um 19 bzw. 18% ein. Die erfindungsgemäß erzielte höhere Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen ist darauf zurückzuführen, daß bei der Wechselschaltung die Hydrierung des Kohlenoxyds in einem größeren Ausmaße über die Wasserbildung verläuft, wodurch zwangsläufig die Menge der entstehenden Kohlenwasserstoffe erhöht wird. So läuft nach dem Beispiel 1 die Reaktion zu 79,4% über die  $CO_2$ -Bildung und nur zu 20,6% über die Wasserbildung, während durch die erfindungsgemäße Syntheseführung die Reaktion am Eisenkatalysator zu 67,8% über die Wasserbildung und nur zu 32,2% über die  $CO_2$ -Bildung erfolgt.

Zwischen der 286. und 313. Betriebsstunde ergab sich folgende Bilanz:

	$CO_2$	ungesättigte KW-Stoffe	$O_2$	CO	$H_2$	gesättigte KW-Stoffe	$N_2$
Eingangsgas .....	0,0	0,0	0,0	31,0	61,4	0,2	7,4
Endgas .....	14,5	1,5	0,0	9,5	55,5	3,0	16,0
Bei 55% Kontraktion .....	6,5	0,7	—	4,3	25,0	1,3	7,2
zusammen 45%							
entstandene (+) bzw. verbrauchte (—) Stoffe .....	+ 6,5	+ 0,7	—	— 26,7	— 36,4	+ 1,1	— 0,2

$$CO\text{-Verbrauch für } \dots \dots \begin{cases} CO_2 = 6,5 \\ CH_2 = 20,2 \\ H_2O = 13,7 \end{cases} = 137 \text{ g/Ncbm } CO + H_2.$$

$$Kohlenoxydumsatz = \frac{26,7}{31,0} = 0,861 = 86,1\%.$$

$$H_2/CO\text{-Verbrauchsverhältnis} = \frac{36,4}{26,7} = 1,36.$$

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren in der Gasphase bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas dauernd in wechselnder Richtung über den Katalysator geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Strömungsrichtung viertelstündlich bis mehrstündlich, vorteilhaft alle 1 bis 3 Stunden wechselt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man anfänglich mit Strömungsperioden von kurzer Dauer, z. B. einer Viertelstunde im Wechsel arbeitet, dann aber während des Syntheseverlaufs die Dauer der einzelnen Strömungsperioden bis auf mehrere Stunden ausdehnt.