

Han/Am

Betr.: St 56 469 IVc/12 o

### Verfahren zur Herstellung von Paraffin

Es ist bekannt, dass bei der unter Atmosphärendruck mit hochaktiven Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere mit Kobalt katalytisch durchgeführten Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen aliphatische Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Siedepunkte, darunter auch festes Paraffin, entstehen. Je nach den Arbeitsbedingungen schwankt die Menge des gebildeten Paraffins zwischen 4 und 10 %. Sie liegt mengenmäßig also weit unterhalb der anderen Reaktionsprodukte und die letzteren verlassen den Reaktionsraum zum größten Teil in Dampf- oder Gasform. Die verhältnismäßig geringen Paraffinmengen, die am Katalysator zurückbleiben, können nach Beendigung einer Versuchsperiode, d.h. nach mehreren Wochen oder Monaten aus dem Katalysator durch Extraktion oder andere bekannte Massnahmen entfernt werden.

Bei Durchführung der Benzinsynthese ist es im allgemeinen am vorteilhaftesten, wenn je 1 kg Kobalt oder, was damit ungefähr gleichbedeutend ist, je 10 Liter Kontaktraum stündlich etwa 1 cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch zur Umsetzung kommt. Bei diesem Verhältnis von umzusetzender Gasmenge zum Kontakt bzw. Kontaktraum kann man zu Anfang einer Betriebsperiode etwa 100 g, nach 6 - 8 Wochen noch etwa 80 g Reaktionsprodukte je cbm Synthesegas erhalten. Werden nur 50 % oder auch nur 10 % der genannten stündlichen Gasmenge durch den Kontaktraum geleitet, dann ergibt sich eine geringfügige Erhöhung der Ausbeute, die jedoch wegen der gleichzeitig eintretenden ungünstigen Raum-Zeitausbeute wirtschaftlich nicht mehr tragbar erscheint. Wird die Synthese unter Atmosphärendruck ausgeführt, so bleibt auch bei verringerter Gas-Strömungsgeschwindigkeit bzw. bei erhöhter Reaktionsdauer die Art

der Reak-

tionsprodukte in wesentlichen unverändert. Die Reaktionsprodukte bestehen fast ausschliesslich aus  $H_2$ , Benzol und Gasol.

Man hat Kohlenoxyd und Wasserstoff auch schon an Kobaltkatalysatoren unter erhöhtem Druck z.B. bei 5 oder 20 Atmosphären zur Umsetzung gebracht. Bei diesen Versuchen ging man hinsichtlich der umzusetzenden Gas mengen von der Überlegung aus, dass bei einer Druckerhöhung, z.B. auf das Fünffache je Zeiteinheit auch die Fünffache Gasmenge (gemessen bei Atmosphärendruck) durch die Apparate geschickt werden kann. Man liess sich hierbei von bei anderen Prozessen analogen Verhältnissen leiten. Bei allen bisherigen Arbeiten wurde daher entweder unabhängig vom Druck mit annähernd gleicher Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum gearbeitet oder die Synthese mit ruhenden Gasen in geschlossenen Gefässen durchgeführt, oder der Einfluss der Gas-Aufenthaltsdauer wurde überhaupt nicht näher berücksichtigt.

Dagegenüber wurde nun gefunden, dass bei der katalytischen Überdruck-Kohlenoxydhydrirung nur dann optimale, der Theorie nahe kommende Ausbeuten an bei Zimmertemperatur festem Paraffin erzielt werden können, wenn man im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen die Gas-Aufenthaltsdauer annähernd gleichlaufend mit dem jeweils zur Anwendung kommenden Synthesedruck steigert. Unter Gas-Aufenthaltsdauer wird hierbei die Berührungzeit zwischen Katalysator und Synthesegas verstanden. Bei einer kontinuierlich durchgeführten Synthese wird sie einerseits durch die Länge der Kontaktschicht und andererseits durch die Gasströmungsgeschwindigkeit bestimmt.

Wünscht man also beispielsweise bei einem Synthesedruck von 5 at optimale Ausbeuten an festem Kohlenwasserstoffen, so muss man annähernd bei Fünffacher, bei 20 at aber etwa mit 20-facher Gas-Aufenthaltsdauer arbeiten. Kommt entgegen dieser Regel bei 20 at nur die halbe Aufenthaltsdauer zur Anwendung, dann sind die Ausbeuten bereits um 30-50 % geringer, trotzdem unter Berücksichtigung des Gasdrucks die Aufenthaltsdauer immer noch doppelt so hoch ist, als die bei 5 at optimale Gas-Aufenthaltsdauer.

26

3

Eine über die erfindungsgemäße Arbeitsregel hinausgehende Gas-Aufenthaltsdauer bringt keine so wesentliche Ausbeuteverbesserung mit sich, dass sie wirtschaftlich zu rechtfertigen wäre. Mit ruhenden Gasen ergibt sich sogar eine wesentliche Verschlechterung der Synthesergebnisse, weil in diesem Fall die entstandenen Produkte unzulässig lange der Einwirkung des Kontaktes ausgesetzt sind. Besonders vorteilhafte Ergebnisse, sowohl hinsichtlich der je obem Ausgangsgas erreichbaren Kohlenwasserstoff-Ausbeuten als auch hinsichtlich der Kontakt-Lebensdauer ergeben sich, wenn bei einem Synthesedruck von etwa 5-20 at, erfindungsgemäß mit einer 5-20-fach erhöhten Gas-Aufenthaltsdauer gearbeitet wird. Verwendet man hierbei als Kontaktmaterial Kobalt, so muss bei unterhalb von 250° liegenden Synthesetemperaturen gearbeitet werden.

Führt man die entstehende Reaktionswärme durch Wasserkühlung ab, dann wird im Reaktionsraum zweckmäßig der gleiche Arbeitsdruck aufrecht erhalten, den das zur Verwendung kommende Kühlwasser besitzt. Zwischen Reaktionsraum und Kühlwasser-Raum besteht in diesem Fall keine Druckdifferenz, sodass die Syntheseeinrichtung sich besonders einfach gestaltet.

Anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels möge das Verfahren näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel

Ein durch Fällung hergestellter aus Kobalt, Thorium und Kieselgur bestehender Kontakt wurde bei Atmosphärendruck zunächst mit einem aus 1 Reumteil Kohlenoxyd und 2 Reumteilen Wasserstoff bestehenden Gasgemisch auf seine Wirksamkeit geprüft. Hierbei stellte sich heraus, dass z.B. beim stündlichen Durchsatz von 100 Liter Synthesegas je Liter Kontaktraum, d.h. bei einer Gas-Aufenthaltsdauer von etwa 15-20 Sek. bei 190° eine maximale Gas-Kontraktion von 80 % unter Bildung größtenteils flüssiger Kohlenwasserstoffe eintrat. Eine Vermehrung des Gasedurchsatzes ebenso wie eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur verursachte eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeuten.

einerseits durch unerwünschte Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, andererseits durch unvollständigen Umsatz.

Um nun anstelle der flüssigen Kohlenwasserstoffe erfindungsgemäss überwiegende Mengen von festem Paraffin zu erzeugen, wurde der Synthesedruck auf das Mehrfache des Atmosphärendrucks gesteigert und die Gas-aufenthaltsdauer gleichzeitig in entsprechendem Masse erhöht. Im Laufe einer längeren Betriebsperiode war es infolge des an sich bekannten, allmählichen Absinkens der Kontaktaktivität nötig, die Betriebstemperatur entsprechend zu erhöhen. Man arbeitete daher anfangs bei  $180^{\circ}$  unter 10 at und einer gegenüber der Synthese bei Atmosphärendruck verschnittenen Gas-aufenthaltsdauer und später bei  $200^{\circ}$  unter 15 at und fünfzehnfacher Aufenthaltsdauer.

Die besten Ausbeuten nämlich etwa 150 - 160 g feste und flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas (bezogen auf ein Gemisch von 1 Vol. CO zu 2 Vol.  $H_2$ ) erhielt man bei einem Druck von 5-20 at. Nach einjähriger Betriebsdauer lieferte der gleiche Kontakt ohne Regenerierung noch annähernd 100 g Kohlenwasserstoffe pro cbm Synthesegas.

Von den erhaltenen Reaktionsprodukten besaßen annähernd 60 % einen oberhalb  $300^{\circ}$  liegenden Siedepunkt und stellten ein rein weisses, geruchloses, bei Zimmertemperatur festes Paraffin dar, das bei etwa  $100^{\circ}$  vollkommen klar schmolz. Die restlichen 40 % der Syntheseprodukte bestanden aus Öl, Benzin und Gasöl. Das erhaltene Paraffin ist für alle infrage kommenden Verwendungszwecke brauchbar. Mit Rücksicht auf die erfindungsgemäss erzielbare hohe Ausbeute kann es beispielsweise zur Herstellung von Olefinen und klopffesten Spaltbenzinen dienen. Besonders gut ist es zur Fettsäureherstellung geeignet.

Will man zur Vereinfachung der Syntheseeinrichtung im Kontakt- und Wasserraum mit gleichem Druck arbeiten, dann lassen sich die oben erwähnten Ausbeuten bei Temperaturen von  $175 - 205^{\circ}$  unter 9-17 at bei einer 8-17-fachen Gas-aufenthaltsdauer erreichen.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen an Kobalt oder Kobaltmischkatalysatoren bei Drucken oberhalb von 2 at, insbesondere bei 5-20 at und bei einer Temperatur unterhalb von 250°, ~~das durch ob~~  
~~g e k e n n z e i c h n e t~~, dass man mit einer Aufenthaltsdauer der Gase arbeitet, die gegenüber der bei Atmosphärendruck ermittelten, hinsichtlich der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen optimalen Aufenthaltsdauer annähernd proportional der Erhöhung des Druckes verlängert ist.

16. Dezember 1946

An das  
Reichspatentamt  
B e r l i n SW 61  
Gitschinerstr. 97-103

Betr.: St 56 459 IVc/12 o.

E r f i n d e r n e n n u n g

Als Erfinder der unserer obenbezeichneten Patentanmeldung zugrunde liegenden Neuerung sind zu nennen

Geh.Reg.Rat Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim-Ruhr,  
Kaiser-Wilh.-Platz 2,

Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr, Lembkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden. Alle in diesem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich nach der Satzung uns zu.