

Verfahren zur Herstellung von Paraffin.

Es ist ganz allgemein bekannt, daß bei der unter Atmosphärendruck nach dem D.R.P. 484 337 durchgeführten Benzinsynthese bei Verwendung von hochaktiven Katalysatoren, die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems enthalten, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff haltigen Gasen aliphatische Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Siedepunkte, darunter auch festes Paraffin, gebildet werden. Die Menge des Paraffins schwankt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 4 und 10 %, tritt also mengenmäßig hinter den anderen Reaktionsprodukten weit zurück. Der weitaus größte Teil der Reaktionsprodukte verläßt somit in Dampf- oder Gasform den Reaktionsraum. Die verhältnismäßig kleinen Paraffinmengen, die am Katalysator verbleiben, werden nach Beendigung einer Versuchsperiode, d. h. nach mehreren Wochen oder Monaten, aus dem Katalysator durch Extraktion oder andere bekannte Maßnahmen entfernt.

Bei Durchführung der Benzinsynthese wurde seinerzeit gefunden, daß es am vorteilhaftesten ist, wenn man je 1 kg Kobalt oder, was dem ungefähr gleich kommt, je 10 Liter Kontaktraum etwa 1 cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in der Stunde zur Umsetzung bringt. Bei diesem Verhältnis von umzusetzender Gasmenge zum Kontakt bzw. Kontaktraum können bei der Benzinsynthese zu Anfang einer Betriebsperiode etwa 100 g, nach 6 - 8 Wochen 80 g Reaktionsprodukte erhalten werden. Schickt man nur 50 % oder auch nur 10 % der genannten Gasmenge je Stunde durch den Kontaktraum, dann erhält man eine geringfügige Erhöhung der Ausbeuten, die aber wirtschaftlich wegen der dann eintretenden ^{unwirtschaftlichen} Zeitausbeute nicht mehr tragbar erscheint. Die Art der Reaktionsprodukte bleibt bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit der Gase bzw. bei erhöhter Dauer, welche den Umsetzungen zur Verfügung steht, bei Atmosphärendruck ungefähr die gleiche. Die Reaktionsprodukte bestehen fast ausschließlich aus Öl, Benzin und Gasöl.

Man hat ferner auch schon Kohlenoxyd und Wasserstoff an Kobaltkatalysatoren unter erhöhtem Druck z. B. bei 5 oder 80 Atmosphären zur Reaktion gebracht. Bezüglich der

unwesentlich in Gasmenngen ging man bei diesen Versuchen von der Überlegung aus, daß bei Erhöhung des Druckes z.B. auf das Fünffache die fünffache Gasmenge (gemessen bei Atmosphärendruck) je Zeiteinheit durch die Apparate geschickt werden kann. Man ließ sich hierbei von analogen Verhältnissen bei anderen Prozessen leiten. Es wurde daher bei allen bisherigen Arbeiten entweder bei den verschiedensten Drucken bei etwa gleicher Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum gearbeitet oder es wurde in geschlossenen Gefäßen, also mit ruhenden Gasen gearbeitet, oder es wurde überhaupt der Einfluß der Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum nicht näher berücksichtigt.

Das Ergebnis der vorliegenden Erfindung besagt, daß es bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds unter Druck notwendig erscheint, eine ganz bestimmte Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum zu wählen, falls optimale der Theorie nahe kommende Ausbeuten erzielt werden sollen. Es wurde gefunden, daß man mit steigendem Druck (im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen) die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum steigern muß, und zwar ungefähr proportional dem Arbeitsdruck. Man muß also zur Erzielung optimaler Ausbeuten an festen Kohlenwasserstoffen bei 5 Atmosphären etwa bei fünffacher und bei 20 Atmosphären etwa bei zwanzigfacher Aufenthaltsdauer arbeiten. Wählt man gegenüber dieser Regel z.B. bei 20 Atmosphären nur die halbe Aufenthaltsdauer, dann sinken die Ausbeuten bereits um 30 - 50 % ab, obwohl die Aufenthaltsdauer noch doppelt so groß ist als die optimale bei 5 Atmosphären Arbeitsdruck. Eine über die obige Regel hinausgehende Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Gase am Kontakt bringt keine so wesentliche Verbesserung der Ausbeuten mehr, daß sie wirtschaftlich zu rechtfertigen wäre, während das Arbeiten mit ruhenden Gasen wieder eine wesentliche Verschlechterung der Ergebnisse bringt, weil dann die gebildeten Produkte zu lange der Einwirkung des Kontaktes ausgesetzt sind. Besonders vorteilhafte Ergebnisse bezüglich der je cbm Anfangsgas erreichbaren Ausbeuten wie auch bezüglich der Lebensdauer des Kontaktes werden erzielt, wenn man bei einem Druck von etwa 5 - 20 Atmosphären mit dem angegebenen Verhältnis von Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum zum Druck arbeitet.

Will man eine Abführung der Reaktionswärme durch Wasserkühlung erreichen, dann empfiehlt es sich, im Reaktionsraum denselben Arbeitsdruck zu verwenden, wie er außerhalb des Reaktionsraumes im Wasser herrscht, weil dann die

Kontakttrüme weder von außen noch von innen durch Druck beansprucht und aus besonders billigem Material hergestellt werden können. Verwendet man Kobalt als Kontakt, dann muß bei Temperaturen unterhalb 250° gearbeitet werden.

Ausführungsbeispiel.

Ein durch Fällung hergestellter aus Kobalt, Thorium und Kieselgur bestehender Kontakt wird zunächst bei Atmosphärendruck mit einem aus einem Teil Kohlenoxyd und zwei Teilen Wasserstoff bestehenden Gas auf seine Wirksamkeit erprobt. Hierbei stellt sich z.B. heraus, daß beim Durchsatz von 100 Litern Mischgas je Liter Kontaktraum bei 190° eine maximale Kontraktion der Gase von 80 % unter Bildung größtenteils flüssiger Kohlenwasserstoffe eintritt. Erhöhung des Gasdurchsatzes bringt, ebenso wie eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeuten, in einem Fall durch unerwünschte Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, im anderen durch unvollständigen Umsatz. Will man nun anstelle der flüssigen Kohlenwasserstoffe größere Mengen an festen Paraffinen erzeugen, dann steigert man den Druck auf das Mehrfache des Atmosphärendruckes und erhöht gleichzeitig die Aufenthaltsdauer der Gase im gleichen Verhältnis. Da es notwendig ist, im Laufe einer langen Betriebsperiode die Betriebstemperaturen langsam zu erhöhen, arbeitet man vorteilhafterweise z.B. bei 180° bei 10 Atmosphären und einer gegenüber dem Arbeiten bei Atmosphärendruck zehnfachen Aufenthaltsdauer und bei 200° bei 15 Atmosphären und fünfzehnfacher Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum. Die besten Ausbeuten, nämlich etwa 150 bis 160 g je cbm Gas (bezogen auf ein Gemisch von 1 CO : 2 H₂) erhält man bei einem Druck von 5 - 20 Atmosphären. Nach einem Jahr Betriebsdauer erhält man mit dem gleichen Kontakt ohne Regenerierung denselben noch annähernd 100 g.

Will man zur Vereinfachung der Apparate bei Druckgleichheit im Kontakt- und Wasserraum arbeiten, dann werden diese Ausbeuten bei Temperaturen von 175 - 205° und den entsprechenden Drucken von 8 - 17 Atmosphären bei einer gegenüber dem Atmosphärendruck acht- bis siebzehnfachen Aufenthaltsdauer der Gase erhalten.

Bis 60 % der gesamten Reaktionsprodukte siedeten oberhalb 300° und stellen ein rein weißes geruchloses bei Zimmertemperatur festes Paraffin dar, das bei etwa 100° vollkommen klar schmilzt. Die restlichen 40 % der Reaktionsprodukte bestehen aus Öl, Benzol und Gasol.

Das so erhaltene Paraffin kann als solches Verwendung finden, oder als Grundlage für die ~~Herstellung~~ ^{Herstellung} von ~~festem Benzol~~ ^{festem Benzol} durch ~~Kracken~~ ^{Kracken} dienen, da die große Ausbeute des Verfahrens die Verluste beim Cracken zu kompensieren vermag.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an Kobalt- oder Kobaltnischkatalysatoren bei Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei Atmosphärendruck ermittelte optimale Aufenthaltsdauer der Gase annähernd proportional der Erhöhung des Druckes vergrößert.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck von 5 bis 20 Atmosphären arbeitet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck der Gase so wählt, daß er gleich ist dem bei der Synthesetemperatur herrschenden Wasserdampf-Sättigungsdruck.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur unterhalb 250° arbeitet.

Studien- und Versuchungs-G. m. b. H.
in Düsseldorf

29. Juli 1937.

An das
Reichspatentamt,
Gitschinerstr. 97/103,
Berlin SW 61.

Betr.: Nennung der Erfinder.

In der Patentschrift des auf unsere Anmel-
dung, betr. "Verfahren zur Herstellung von Paraffin"
Artenzeichen * * * * *
zu erteilenden Patentes bitten wir als Erfinder zu
nennen:

Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer,
Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2, und
Dr. Helmut Fichler,
Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 6.

Die Kosten für diesen Antrag auf Nennung
der Erfinder in Höhe von 3.— RM werden heute dem
Reichspatentamt (Postscheckkonto Berlin Nr. 2) über-
wiesen.

Mit vorstehendem Antrag sind wir einverstanden.

20. Juli 1937.

An das
Reichspatentamt,
Gitschinerstr. 97/103,
Berlin S.W. 61.

Anliegend übersenden wir in doppelter Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Verfahren zur Herstellung von Paraffin" mit der Bitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu erteilen.

Als Erfinder sind die Herren Geheimrat Professor Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Fichler, beide Mülheim-Ruhr, zu nennen.

Die Anmeldegebühr von 25.-- RM * wird gleichzeitig an die Kasse des Reichspatentamtes eingezahlt.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir uns auf anliegendem Vordruck unter Benutzung des gleichfalls beiliegenden Freiumschlages zu bestätigen.

Bitte sorgfältig aufbewahren!
Der Absender wird gebeten, aus dem angegebenen Zeit nachzugehen

Einschließungschein

Hand: *2* Brief *1* Nr. *467*

Nachnahme:	RM	Ad	Ge- müht:	KK	g
Wert oder Betrag:					
Gmp- fänger:	Reichspatentamt				
Bestim- mungs- ort:	Berlin SW 61				

Postannahme

H. Hart

Durchschrift