



AUSGEGEBEN AM  
30. JUNI 1943

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 736 844

KLASSE 12 o GRUPPE 1 03

M 136573 IV d/12 o



**Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,**



ist als Erfinder genannt worden.

**Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main**

**Verfahren zur Gewinnung höherer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. Dezember 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Mai 1943

Durch Anwendung aktiver Katalysatoren ist es bekanntlich gelungen, die Gewinnung höherer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe durch Kohlenoxydhydrierung so weit zu verbessern, daß Ausbeuten an flüssigen Erzeugnissen von 100 g und mehr je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff des gereinigten Ausgangsgases erzielt werden können. Dabei wird die Synthese bei Drücken ausgeführt, die in der Nähe des Atmosphärendruckes liegen, und es wird der Katalysator zwischen nahe beieinanderliegenden, z. B. durch Wasserverdampfung auf konstanter Temperatur gehaltenen Kühlelementen angeordnet. Diese Anordnung und die hohe Aktivität des Katalysators ermöglichen es, die Reaktionstemperatur so gleichmäßig und so niedrig zu halten, daß die Mengen des bei der Reaktion gebildeten Methans gering bleiben und daß vorwiegend höhere Kohlenwasserstoffe entstehen. Dabei kann die Abnahme der Aktivität des Katalysators, die mit zunehmender Betriebsdauer in Erscheinung tritt, eine Zeitlang durch Erhöhen der Reaktionstemperatur ausgeglichen werden, ohne daß die Zunahme der Methanbildung ein noch wirtschaftlich erträgliches Maß übersteigt. Der Katalysator erhält dadurch eine einigermaßen befriedigende Lebensdauer, die nicht vorhanden sein würde, wenn er schon

von vornherein mit höherer Reaktionstemperatur in Betrieb genommen werden müßte, da dann zu Anfang die Methanbildung bereits erheblich sein und nach kurzer Betriebszeit nicht mehr zulässige Werte annehmen würde. Bekanntlich schlagen nämlich alle Katalysatoren, die bei genügend niedriger Reaktionstemperatur zur Hydrierung von Kohlenoxyd zu wertvollen Kohlenwasserstoffen geeignet sind, bei höheren Temperaturen, z. B. über 300 bis 350°, auf überwiegende Methanbildung und gegebenenfalls Kohlenstoffabscheidung um. Auch sind bekanntermaßen nur hochaktive Katalysatoren und diese nur bei genügend niedrigen Reaktionstemperaturen zur Bildung wesentlicher Mengen von Paraffin befähigt.

Bekanntlich ist man ständig angestrengt bemüht, die Wirtschaftlichkeit der Kohlenoxydhydrierung zu verbessern. Eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute konnte dadurch erzielt werden, daß das Synthesegas nacheinander durch zwei oder mehrere Kontaktstufen geführt wurde. Zweckmäßig werden dann die wertvollen Reaktionserzeugnisse ein Teil derselben nach jeder Kontaktstufe aus den Gasen abgeschieden. Bei diesem bekannten Verfahren werden in der ersten Stufe höchstens zwei Drittel oder die Hälfte des im Ausgangsgas enthaltenen Kohlenoxyd-Wasser-

Lagerexemplar

stoff-Gemisches umgesetzt, was dadurch erreicht wird, daß in dieser Stufe die Arbeitstemperaturen unter den für höhere Umsätze erforderlichen gehalten werden oder daß Gemische mit ungenügendem Wasserstoffgehalt oder höhere Strömungsgeschwindigkeiten angewendet werden.

Durch die Erfindung gelingt es nun, bei diesem zwei- oder mehrstufigen Verfahren die Ausbeuten noch wesentlich zu verbessern. Nach der Erfindung wird die Gewinnung höherer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen mit bekanntermaßen paraffinbildenden Katalysatoren bei Temperaturen, bei denen keine starke Methanbildung eintritt, mehrstufig derart durchgeführt, daß man in dem ersten Teil der Synthese unter ungefähr Atmosphärendruck und in einem zweiten, ein- oder mehrstufig ausgebildeten Teil unter Druck arbeitet, mit oder ohne Herausnahme der Reaktionserzeugnisse zwischen beiden Teilen oder Stufen.

Wie aus der »Brennstoffchemie«, Bd. 12, S. 365 bis 372, und Bd. 14, S. 33 bis 8, hervorgeht, hat man bisher mit einem normalen Ausgangsgas, das im wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem üblichen Mischungsverhältnis besteht, nicht ohne weiteres auch unter Druck arbeiten können. Dagegen hat es sich nun gezeigt, daß die Anwendung eines Druckes von 2 bis 100 at und mehr, z. B. 2 bis 30 oder 3 bis 20 at, bei der mehrstufigen Synthese ohne weiteres in der zweiten und den weiteren Synthesestufen möglich und vorteilhaft ist. Nach der Erfindung wird also die Katalyse derart aufgeteilt, daß ein erster Teil unter etwas Atmosphärendruck betrieben wird und daß dann das Endgas dieses Teils verdichtet und in einem Druckteil der Katalyse weiterbehandelt wird. Auch der erste Teil kann dabei mehrstufig ausgebildet sein, und es ist die Abscheidung von Erzeugnissen der Katalyse innerhalb und bzw. oder am Ende eines jeden Teils möglich. Man kann auch so arbeiten, daß erst im Druckteil oder nach diesem eine völlige oder teilweise Abscheidung der Reaktionserzeugnisse vorgenommen wird, z. B. die Abscheidung aller oder eines Teils, und zwar auch der unter ungefähr Atmosphärendruck gewonnenen Reaktionserzeugnisse unter erhöhtem Druck, z. B. dem Druck der nachgeschalteten Druckstufen oder unter noch höherem Druck, erfolgt, wobei, wenn im letzten Falle das Restgas erneut der Synthese unterworfen wird, die Entspannung bis auf den Druck der folgenden Stufe zweckmäßig unter Energiegewinnung vorgenommen wird. Trotz der erwähnten Druckempfindlichkeit

der Katalysatoren führt das Verfahren gemäß der Erfindung zu einer erheblichen Verbesserung der Gesamtausbeute an flüssigen Erzeugnissen.

Es ist zwar auch schon die Anwendung überatmosphärischer Drücke bei der genannten Synthese versucht worden (vgl. »Brennstoffchemie«, Bd. 12 [1931], S. 365 bis 372, und Bd. 14 [1933], S. 3 bis 8). Trotzdem die Wärmeableitung in den Kontaktapparaten durchaus genügte, trat beim Arbeiten unter erhöhtem Druck eine so starke Bildung hochsiedender Produkte ein, daß sich die Katalysatoren verstopften und die Ausbeuten rasch nachließen. Aus diesem Grunde wurde die Anwendung von überatmosphärischen Drücken bei der für Atmosphärendruck entwickelten Benzinsynthese bisher als unzumutbar und nachteilig angesehen. Es sind bisher auch keine Hilfsmaßnahmen bekanntgeworden, durch die das Arbeiten unter erhöhtem Druck in den Kontaktöfen der Atmosphärendrucksynthese möglich gemacht werden könnte. Dies gelingt durch die Erfindung dadurch, daß für den Druckteil Gase verwendet werden, die aus Kontaktöfen der unter Atmosphärendruck oder ungefähr diesem Druck ausgeführten Kohlenoxydhydrierung stammen. Hierdurch unterscheidet sich die Erfindung auch weiter grundlegend von anderen bekannten Verfahren, nach denen die Kohlenoxydhydrierung zu Kohlenwasserstoffgemischen unter höherem Druck in verhältnismäßig weiten rohrförmigen Kontaktkammern durchgeführt wurde und bei denen, wenn mehrstufig mit oder ohne Kreislauf in den einzelnen Stufen gearbeitet wurde, sämtliche Stufen unter höherem Druck betrieben wurden.

Ein anderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Erhöhung des Druckes im Verlauf der Katalyse die Abscheidung der wertvollen Reaktionserzeugnisse außerordentlich erleichtert. Ebenso gestaltet sich die Abscheidung von anderen Stoffen aus den Endgasen der mit normalem oder höherem Druck arbeitenden Synthesestufen sowie von Restgasen, die nach der letzten Synthesestufe übrigbleiben — falls sie erfolgen soll — wesentlich günstiger. So können durch Anwendung eines erhöhten Druckes, z. B. hinter der ersten Stufe bzw. dem ersten Teil der Kontaktanlage, alles Öl und ein großer Teil des Benzins oder bei genügend stark erhöhtem Druck sogar alles Benzin und alle gasförmigen, leicht kondensierbaren Anteile abgeschieden werden. Die Auswaschung von Kohlensäure kann in einfachster Weise mit Druckwasser erfolgen. Man kann an Stelle der Abscheidung von Reaktionserzeugnissen lediglich durch Anwendung von Kühlung oder Druck auch kombiniert arbeiten, etwa durch

Anwendung von Druck und Kälte, gegebenenfalls mehrstufig, oder unter Anwendung von Absorptions- oder Adsorptionsanlagen, wobei diese Anlagen einzeln oder zu zweien, mehreren oder alle zusammen zur Anwendung gelangen können. Auch hierbei läßt sich der Druck zwischen den beiden Teilen oder einzelnen Stufen mit Rücksicht auf eine besonders erleichterte Abscheidung der Reaktionserzeugnisse höher treiben und vor Eintritt in den nächsten Teil oder die nächste Reaktionsstufe eine Entspannung vornehmen, wobei dann zweckmäßig eine Wiedergewinnung der bei der Entspannung frei werdenden Energie zwecks Verringerung des Kraftbedarfs der Kompressoren in bekannter Weise durchgeführt wird; z. B. werden nach dem ersten Teil der Katalyse ohne Druckerhöhung zunächst die Erzeugnisse ausgeschieden, die durch einfaches Kühlen ausfallen, worauf die Abscheidung weiterer Reaktionserzeugnisse vor oder gegebenenfalls nach dem Durchgang des Gases durch den Druckteil durch Adsorptions-, Absorptions-, Kompressions- oder Kälteanlagen erfolgt.

Zweckmäßig ist es, den Druck im Druckteil so hoch zu wählen, daß der Partialdruck der in diesen Stufen zur Reaktion gelangenden Gasbestandteile — Kohlenoxyd und Wasserstoff — mindestens dem Partialdruck im Ausgangsgas bei der Synthese unter Atmosphärendruck entspricht oder ihn übersteigt. Enthält z. B. das Endgas der ungefähr bei 1 at arbeitenden ersten Stufe noch 30% Kohlenoxyd und Wasserstoff gegen 90% Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas, so arbeitet man erfindungsgemäß in der folgenden Stufe mit mindestens 3 at. Ist noch eine dritte Stufe vorgesehen, so hält man in dieser erfindungsgemäß den Druck bei einem Gehalt von beispielsweise 20% Kohlenoxyd und Wasserstoff im Endgas der zweiten Stufe über  $4\frac{1}{2}$  at, z. B. auf 5 bis 6 at.

Die Reaktionstemperaturen in der oder den Stufen des Druckteils der Katalyse können gleich denen gewählt werden, die für die Synthese unter Atmosphärendruck üblich sind. Man kann aber auch niedrigere oder höhere Temperaturen anwenden. Dies hängt von dem Zustand der Kontaktmasse und von der Druckhöhe ab.

Im allgemeinen kann man bei frischer Kontaktmasse und bei höherem Druck mit niedrigerer Temperatur arbeiten, während bei niedrigerem Druck oder alter Kontaktmasse eine höhere Reaktionstemperatur zweckmäßig ist. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann auch bei solchen Arbeitsweisen zur Anwendung gelangen, bei denen innerhalb einer oder mehrerer Stufen ein Gaskreislauf aufrechterhalten wird.

Ein weiterer erheblicher Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht darin, daß die Kontaktmassen zwecks Wiederbelebung mit dem Endgas der ersten oder einer folgenden Stufe nach oder vor Abscheidung der Reaktionserzeugnisse zweckmäßig unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck, z. B. technischem Hochvakuum, behandelt werden können. Auch läßt sich durch gelegentliche Druckentlastung einzelner Kontaktofenelemente des Druckteils eine Regeneration der Kontaktmasse erzielen. Beispielsweise werden einzelne Ofenelemente des Druckteils der Synthese zum Zwecke der Wiederbelebung der Kontaktmasse zeitweise mit dem gleichen Gas, jedoch mit wesentlich geringerem Druck betrieben, der bis auf Atmosphärendruck und tiefer erniedrigt werden kann.

Diese an sich schon gute Regenerationswirkung kann noch dadurch verstärkt werden, daß während der Behandlung mit entspanntem Gas dieses entgegengesetzt zur normalen Reaktionsgasrichtung durch den Kontakt geführt wird.

Es ist bekannt, zur Wiederbelebung erschöpfter Kontaktmassen eine Ausdämpfung mit Wasserdampf vorzunehmen. Von dieser Maßnahme kann man bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ebenfalls Gebrauch machen, z. B. in der Weise, daß für kürzere oder längere Zeit in einer Stufe oder einem Stufenteil der Synthese dem Reaktions- oder Regenerationsgas Wasserdampf, Wasserstoff o. dgl. zugesetzt werden oder daß diese letzten gasförmigen Mittel für sich zur Ausdämpfung benutzt werden. Diese Ausdämpfung kann bei dem Verfahren gemäß der Erfindung, z. B. bei den Kontaktöfen des Druckteils, mit oder ohne Überdruck bzw. im Vakuum erfolgen. In vielen Fällen erzielt man in allen Stufen die beste Wirkung bei der Ausdämpfung mit möglichst niedrigem Druck oder Unterdruck. Zweckmäßig verwendet man dabei den Wasserdampf in überhitztem Zustande und arbeitet gegebenenfalls im Gegenstrom oder Querstrom zur normalen Reaktionsgasrichtung.

#### Beispiel

Zwei Kontaktöfen der für die Benzinsynthese üblichen Bauart, in denen der Kontakt fest angeordnet ist und durch Kühlelemente auf praktisch konstanter Temperatur gehalten wird, werden unter Zwischenschaltung von Einrichtungen zur Kondensation und Abscheidung der Reaktionserzeugnisse hintereinandergeschaltet. Beide Kontaktöfen waren mit einem aus der Benzinsynthese bei Atmosphärendruck bekannten Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt (100 Teile Kobalt, 18 Teile

Thoriumoxyd, 150 Teile Kieselgur) gefüllt. Die Füllung des ersten Ofens betrug 1 cbm, die des zweiten 0,5 cbm. Durch die Kontaktanlage wurden 100 Normalkubikmeter fein gereinigtes Synthesegas von der Zusammen-

5  
10  
13,5% CO<sub>2</sub>  
29,0% CO  
53,5% H<sub>2</sub>  
0,4% CH<sub>4</sub>  
3,6% N<sub>2</sub>

geführt.

Die Reaktionstemperatur wurde im ersten Kontaktofen auf 183°, im zweiten Kontaktofen auf 186° gehalten. Die Gaskontraktion in beiden Stufen betrug 71%. Die Ausbeute an Benzen, höher siedendem Öl und Paraffin lag bei 118 g je Normalkubikmeter Kohlendioxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas.

20 Erfindungsgemäß wurde nun das Endgas des ersten Kontaktofens nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Herausnahme eines Teils der Reaktionsprodukte durch einen Turbokompressor auf 10 at verdichtet. Das verdichtete Gas wurde durch einen druckfest ausgeführten dritten Kontaktofen ähnlicher Bauart und Größe wie die Öfen der ersten Stufe geführt, der mit 0,5 cbm der gleichen Kontaktmasse gefüllt war. Die Reaktionstemperatur in diesem Ofen betrug 182°, die Gesamtkontraktion lag bei 73%. Die Gesamtausbeute an Benzen, höher siedendem Öl und Paraffin betrug 132 g je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas.

35 Nunmehr wurde ein Teil des Austrittsgases des dritten Kontaktofens nach Herausnahme eines Teils der Reaktionserzeugnisse durch ein Kreislaufgebläse in einer Menge von 150 Normalkubikmeter je Stunde in diesen Kontaktofen zurückgeführt. Gleichzeitig wurde die Reaktionstemperatur darin auf 195° gesteigert. Die Gaskontraktion stieg hierdurch auf 76% und die Ausbeute auf 138 g.

45 Nach Einschaltung einer Druckwasserwäsche zwischen Turbokompressor und Kontaktofen der Druckstufe, durch welche der größte Teil der Kohlensäure aus dem Restgas erster Stufe entfernt wurde, ergab sich eine weitere Steigerung der Gesamtkontraktion auf 78% und der Ausbeute auf 142 g.

#### PATENTANSPRÜCHE:

55 1. Verfahren zur Gewinnung höherer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen, bei denen die Synthese in einer ersten Stufe oder mehreren

60 Stufen in der Nähe des Atmosphärendruckes mit bekanntermaßen Paraffin bildenden Katalysatoren durchgeführt wird unter Aufrechterhaltung von konstanten Temperaturen, bei denen keine starke Methanbildung eintritt, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem ersten Teil der Synthese 65 unter ungefähr Atmosphärendruck und in einem zweiten, ein- oder mehrstufig ausgebildeten Teil unter Druck arbeitet, mit oder ohne Herausnahme der Reaktionserzeugnisse zwischen beiden Teilen und 70 bzw. oder zwischen einzelnen Stufen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im zweiten Teil zwischen 2 und 30 at beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, 75 dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung aller oder eines Teils, und zwar auch der unter ungefähr Atmosphärendruck gewonnenen Reaktionserzeugnisse unter erhöhtem Druck, z. B. dem Druck der nachgeschalteten Druckstufen oder unter noch 80 höherem Druck erfolgt, wobei, wenn im letzten Falle das Restgas erneut der Synthese unterworfen wird, die Entspannung bis auf den Druck der folgenden Stufe 85 vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, 90 dadurch gekennzeichnet, daß nach dem ersten Teil der Synthese der Reaktionsgase ohne Druck gekühlt und nach Abscheidung der anfallenden Kondensate die Restgase unter Druck vor oder nach dem Durchgang durch den zweiten Teil der Synthese durch Absorptions-, Adsorptions-, Kompressions- oder Kälteanlagen 95 von weiteren Reaktionserzeugnissen befreit werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, 100 dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im zweiten Teil der Synthese so hoch gewählt wird, daß der Partialdruck der reagierenden Gasbestandteile (Kohlenoxyd und Wasserstoff) ungefähr dem Partialdruck dieser Gasbestandteile in dem ersten Teil der Synthese entspricht oder diesen 105 übersteigt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, 110 dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Teil der Synthese eine zeitweise Druckentlastung der Kontaktmasse, gegebenenfalls unter weiterer Einleitung von Synthesegasen, erfolgt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, 115 dadurch gekennzeichnet, daß in einer oder mehreren Stufen mit Gaskreislauf gearbeitet wird.