

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(R.G.B.L. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

11. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 744 076

KLASSE 12 o GRUPPE 1 08

M 138086 IVd/12 o

1004



Dr. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasmischen in Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reich vom 16. Mai 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. November 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Gegenstand der Erfindung bildet eine Verbesserung des Verfahrens der katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasmischen in aliphatische Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von aus Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Trägerstoffen bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb der Temperatur vorwiegender Methanbildung zur Bildung von Benzin, höher siedenden Ölen und Paraffin führen. Dieses bekannte Verfahren ist in der Zeitschrift Brennstoffchemie der Jahrgänge 1930ff. eingehend beschrieben worden.

Danach ist es bekannt, die Katalysatoren mit Trägersubstanzen, insbesondere Kieselgur, zu verdünnen. Die optimale Menge an Kieselgur für die Synthese bei Atmosphärendruck liegt nach den Angaben in »Brennstoffchemie« 12, 228 (1931) und insbesondere 13, 64 (1932) zwischen einem Verhältnis Metall: Kieselgur von 1:1

bis 2:3. Unter Berücksichtigung des niedrigsten Schüttgewichtes, welches in diesen Literaturstellen für Kieselgur angegeben ist, errechnet sich der Metallgehalt der fertigen Kontaktmasse zu etwa 100 g Kobalt je Liter Kontaktmasse.

Des weiteren ist bekannt, daß bei der Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen auch der Gasdurchsatz, d. h. also die Menge des Synthesegases, die in der Stunde je Kilogramm wirksames Metall im Katalysator in den Kontaktöfen eingeleitet wird, eine wichtige Rolle spielt.

Je höher der Gasdurchsatz ist, um so mehr läßt sich die Methanbildung unterdrücken. Andererseits wird die Ausnutzung des Gases ungünstiger, wenn der Gasdurchsatz erhöht wird. Diesen beiden Erscheinungen trägt man in der Praxis dadurch Rechnung, daß ein optimaler Gasdurchsatz eingehalten wird, bei dem einerseits die Methanbildung noch in annehm-

bar niedrigen Grenzen liegt und bei dem andererseits durch die Reaktion noch die Hauptmenge des aufgewendeten Kohlenoxydes und Wasserstoffes umgesetzt wird. Dieser optimale Gasdurchsatz liegt bei der Synthese unter normalem Druck bei einem Liter Synthesegas in der Stunde je Gramm Kobalt im Katalysator.

Auch bei der Synthese unter erhöhtem Druck, die zunächst auf Schwierigkeiten stieß, würde er in den gleichen Grenzen gehalten. Dagegen hat man bei der Herstellung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen durch Kohlenoxydhydrierung unter Druck oder bei Verfahren, die gleichzeitig sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen und Kohlenwasserstoffe liefern, wesentlich höhere Gasdurchsätze anwenden können. Hierbei verwendet man jedoch andere als für die Benzinsynthese vorteilhafte Katalysatoren, die, auch wenn sie auf Eisen- oder Kobaltbasis aufgebaut waren, nicht reduziert wurden und in denen die Metalle im wesentlichen in Oxydform vorlagen. Indessen liefert diese Synthese nur wenig Kohlenwasserstoffe. Insbesondere war mit ihr die Gewinnung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, nicht möglich.

Es wurde nun gefunden, daß die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in aliphatische Kohlenwasserstoffe mit erheblichem Paraffinanteil bei überatmosphärischem Druck von 2 at oder mehr, z. B. 10 at, dadurch erfolgreich gestaltet werden kann, daß vorher reduzierte Kobaltkatalysatoren, die schwer reduzierbare Oxyde und Trägerstoffe, insbesondere Kieselgur, enthalten, verwendet werden, deren Gehalt an metallischem Kobalt auf über 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse bemessen ist, und daß der Gasdurchsatz auf wesentlich mehr als 1 Normalkubikmeter je Stunde und Kilogramm metallisches Kobalt eingestellt wird. Wird beispielsweise der Druck zu 10 at gewählt, so wird nach der Erfindung zweckmäßig der Gasdurchsatz von dem früher üblichen von stündlich 1 Normalkubikmeter auf 4 bis 8 Normalkubikmeter je Kilogramm aktives Metall in der Kontaktmasse vermehrt. Besonders vorteilhaft ist es aber, noch weiter zu gehen, z. B. etwa bis 20 Normalkubikmeter, und eine Durchsatzsteigerung zu wählen, die das Maß der Drucksteigerung übersteigt.

Durch das Verfahren gemäß der Erfindung gelingt es, insbesondere gute Umsätze bei geringer Methanbildung zu erzielen. Ferner hat es sich gezeigt, daß die Lebensdauer des Kontaktes sehr verlängert und u. U. sogar über die Lebensdauer bei der Arbeitsweise unter Normaldruck erhöht werden kann.

Die Temperatur wird bei dem erfindungsgemäßen Arbeiten unter Druck zweckmäßig etwas höher gehalten als beim Arbeiten unter

normalem Druck. Man kann jedoch auch bei der gleichen Temperatur oder sogar bei niedrigeren Temperaturen brauchbare Ergebnisse erhalten. Die Ausbeute bei der Arbeit unter Druck ist in weiten Grenzen abhängig von der durchgesetzten Gasmenge. Man kann auf hohe Ausbeute, z. B. höhere Ausbeute als es bei Normaldruck bekannt ist, arbeiten. Dies erreicht man bei Verwendung der geringeren Gasdurchsätze im Rahmen der oben angegebenen Grenzen. Bei dieser Arbeitsweise ist jedoch die Lebensdauer des Kontaktes nicht so hoch, wie wenn man sich mit der gleichen Ausbeute begnügt, die man bei der Normaldrucksynthese erhält, oder sogar mit geringeren Ausbeuten, die man durch Anwendung der höheren Gasdurchsätze erreichen kann. Diese geringere Ausbeute kann man nunmehr in Kauf nehmen, da sie mit einer geringeren Bildung an unerwünschten Nebenprodukten, z. B. Methan, Kohlenäure und organischen Säuren, verbunden ist und durch die erfindungsgemäß stark erhöhte Leistung der Apparatur ausgeglichen wird. Außerdem erhält man beim Arbeiten mit hohem Gasdurchsatz ein günstiger zusammengesetztes Endgas, das sich ohne weiteres zur erneuten Umsetzung, gegebenenfalls nach geringer Verbesserung seiner Zusammensetzung, entweder in einem weiteren Kontaktofen oder bei Rückführung in den gleichen Ofen eignet.

In die neuen Erkenntnisse, die zur Erfindung geführt haben, fügt sich die Beobachtung ein, daß man mit Katalysatoren, die geringere Gehalte an metallischem Kobalt als 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse enthalten, oder ähnlichen, weniger wirksamen Katalysatoren, verglichen mit den üblichen unter normalem Druck verwendeten Kontakten, auch unter Atmosphärendruck gute Ausbeuten erzielen kann, wenn der Gasdurchsatz stark herabgesetzt wird. Eine solche Herabsetzung kommt jedoch praktisch mit Rücksicht auf die Steigerung der Belastung durch Kapitaldienst einer mit so geringem Gasdurchsatz arbeitenden Anlage nicht in Frage. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, mit dem Verfahren gemäß der Erfindung nicht auf höchste Umsätze der in Reaktion tretenden Gasbestandteile zu gehen, sondern es werden die besten Erzeugnisse dann gewonnen, wenn der Gasdurchsatz und die Temperaturbedingungen so eingestellt werden, daß weniger als 80 % des im Eintrittsgas enthaltenen Kohlenoxydes und/oder Wasserstoffes umgesetzt werden.

Beispiel:

Ein für die Durchführung der Synthese unter Normaldruck gut geeigneter Katalysator, bestehend aus Kobalt, Thoriumoxyd und Kieselgur im Verhältnis 1 : 0,2 : 1,5, der in der angewandten Menge 5 g Kobalt enthielt, wurde in 50 cm langer Schicht in einem Aluminiumrohr

untergebracht und bei einer Temperatur von 200° mit stündlich 5 Litern eines Gemisches, bestehend aus 30% Kohlenoxyd, 60% Wasserstoff und 10% Stickstoff beaufschlagt. Der Kontakt arbeitete tagelang mit einer gleichbleibenden Ausbeute von 105 g an höhersiedenden Ölen und Benzin je Normalkubikmeter Ausgangsgas. Hieran wurde der Druck von 1 auf 5 at und gleichzeitig der Gasdurchsatz von 5 auf 15 Normalliter je Stunde gesteigert. Die Reaktionstemperatur wurde so weit gesteigert, daß der gleiche Kohlenoxydumsatz wie vorher bei Normaldruck erzielt wurde. Bei dieser Arbeitsweise erzeugte der Kontakt zwischen 100 und 115 g höhersiedende Öle und Benzin je Normalkubikmeter durchgesetzten Gases, wobei seine Leistungsfähigkeit erst nach Wochen nennenswert zurückging.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in aliphatische Kohlenwasserstoffe bei überatmosphärischem Druck,

beispielsweise 10 at, unter Verwendung von aus Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Trägerstoffen, insbesondere Kieselgur, bestehenden Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß vorher reduzierte Kobaltkatalysatoren verwendet werden, deren Gehalt an metallischem Kobalt auf über 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse bemessen ist, und daß der Gasdurchsatz auf wesentlich mehr als 1 Normalkubikmeter je Stunde und Kilogramm metallisches Kobalt in Katalysator eingestellt wird, zweckmäßig unter Kreislaufführung der Reaktionsgase.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

französische Patentschriften... Nr. 635 950, 657 124, 660 133, 788 286;
 britische Patentschrift..... - 300 294;
 Brennstoff-Chemie, Bd. 5 (1924) S. 226, Bd. 7 (1926), S. 100, Bd. 12 (1931) S. 367 bis 369.