



AUSGEGEBEN AM
22. NOVEMBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 952 799

KLASSE 12 o GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07 c

R 15485 IV b / 12 o

Dr. Otto Roelen, Oberhausen-Holten,
und Dr. Karl Schenk, Oberhausen-Holten
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung unter Beladung der Katalysatormasse mit Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. November 1954 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 17. Mai 1956
Patenterteilung bekanntgemacht am 31. Oktober 1956

Die letzte technische Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese mit fest angeordnetem Katalysator hat gezeigt, daß für eine technisch und wirtschaftliche befriedigende Durchführung unter anderem folgende drei Bedingungen erfüllt werden müssen:

1. Schichthöhen von mehr als 5 m, vorzugsweise über 10 m, z. B. 12 m (zwecks Vergrößerung der Kapazität der einzelnen Reaktoreinheit durch Vergrößerung der Länge derselben ohne Vergrößerung des Querschnittes bis zur Transportbehinderung).

2. Anwendung hoher, absoluter Gasgeschwindigkeiten (sowohl um hohe Durchsätze zu erzielen als auch um einen ausreichenden Wärmeübergang an die Wandung der den Katalysator enthaltenden Rohre zu erzwingen).

Die hohen absoluten Gasgeschwindigkeiten hängen mit der Schichthöhe zusammen. Bei Katalysatorschichten von etwa 5 m arbeitet man mit Gasgeschwindigkeiten von 60 bis 80 cm/Sek., bezogen auf Normalbedingungen. Bei Katalysatorschichten mit 12 m Schichthöhe werden Gasgeschwindigkeiten von 1,6 bis 1,8 m/Sek. angewandt. Bei einer Kreislaufführung der Synthesegase unter Rückführung des Reaktionsgases im Kreislaufverhältnis von mindestens 1 Teil Frischgas mit 2,5 Teilen Kreislaufgas lauten die entsprechenden Zahlen etwa 2,4 m/Sek. bzw. etwa 6 m/Sek.

3. Rückführung des Reaktionsgases im Kreislaufverhältnissen von mindestens 1 + 2 (um eine möglichst gleichmäßige Reaktion über die ganze Länge der Schicht zu bewirken und um einen schnellen Austrag der Reaktionsprodukte zu er-

zielen sowie ferner, um zu der unter 2 genannten hohen Gasgeschwindigkeit beizutragen).

Die genannten drei Faktoren haben zur Folge, daß in derartigen Katalysatorschichten ein erheblicher Druckverlust auftritt, welcher beispielsweise 1 bis 2 Atmosphären betragen kann. Unter diesen Umständen ist die Synthese äußerst empfindlich gegen das Auftreten von Katalysatorstaub. Dieser kann sich in der Katalysatorschicht an einzelnen Stellen ansammeln und den Druckverlust so stark erhöhen, daß eine befriedigende Durchführung der Synthese nicht mehr möglich ist. Er kann ferner in solchen Reaktoren, welche aus Rohrbündeln von einer großen Zahl einzelner Kontaktrohre bestehen, den Druckverlust in den Rohren sehr unterschiedlich gestalten und auf diese Weise eine gleichmäßige Reaktion in allen Rohren verhindern.

Der Staub bildet sich bei den sehr empfindlichen Fischer-Tropsch-Katalysatoren leicht bei jeder Bewegung oder bei jedem Transport des Katalysatorgranulates. Man hat daher schon vorgeschlagen, die Katalysatormasse unmittelbar vor dem Einfüllen in das Röhrensystem noch einmal abzusieben oder windzuzichten. Abgesehen von den erheblichen technischen Schwierigkeiten, welche eine solche Maßnahme mit sich bringt, insbesondere falls es sich um die Behandlung eines reduzierten Katalysators unter Luftabschluß handelt, ist diese Maßnahme aber auch nicht durchschlagend wirksam, weil der vor dem Ofen von Staub befreite Katalysator bei dem weiteren Einfüllen erneut wieder Abrieb und Staub liefert.

Es wurde nun gefunden, daß man derartige Hochlastsynthesen in einwandfreier Weise ohne jede Behinderung durch Staub oder Staubbildung betreiben kann, wenn man die Katalysatorkörner vor dem Einfüllen in den Ofen durch Tränken mit Kohlenwasserstoffen abriebfest macht. Besonders zweckmäßig erfolgt das Tränken mit solchen Kohlenwasserstoffen, welche bei Raumtemperatur fest sind, wie z. B. Festparaffin aus der Fischer-Tropsch-Synthese.

Man hat zwar schon Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen getränkt. Dabei wurden nicht nur keine günstigen Beobachtungen hinsichtlich der Verbesserung des Gasdurchgangs gemacht, sondern im Gegenteil durch Aneinanderkleben einzelner Kontaktkörner infolge eines Überschusses des Tränkungsmediums eine Verschlechterung des Einfüllens und eine ungleichmäßige Lagerung im Kontaktraum beobachtet (s. Kainer, »Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch«, 1950, S. 88, 89). Vor allem wurden derart getränkte Katalysatoren nicht in Öfen mit einer Katalysatorschichthöhe von mehr als 5 m eingefüllt. Es war daher nicht vorauszusehen, daß es mit Hilfe dieser, zudem für andere Zwecke vorgeschlagenen Maßnahme gelingt, die oben geschilderten Schwierigkeiten bei der Hochlastsynthese mit großen Schichthöhen zu überwinden.

Die Beladung der Katalysatorkörner kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Man kann beispielsweise eine Lösung von festen Kohlenwasserstoffen in niedriger siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen anwenden und die letzteren nach der Tränkung verdampfen, oder man kann die Katalysatormasse mit geschmolzenen festen Kohlenwasserstoffen tränken und den Überschuß des Tränkungsmediums noch in der Wärme wieder entfernen. In jedem Fall ist die Tränkung so vorzunehmen, daß ein nennenswerter Überschuß des Tränkungsmediums an der Oberfläche der einzelnen Körner nicht verbleibt.

Ein weiterer, an sich bekannter Vorteil des Verfahrens besteht auch noch darin, daß man auch die reduzierte Katalysatormasse tränken und somit gegen Luft unempfindlich machen kann, was den Transport und das Einfüllen der reduzierten Katalysatormasse sehr erleichtert.

Wesentlich ist, daß die körnige Katalysatormasse vor der Tränkung vollständig von Staub oder Unterkorn (kleinere Teilchen als die richtige Korngröße) befreit wird. Die Beladungsmengen richten sich nach der Porosität des jeweiligen Katalysators. Sehr poröse Kontakte brauchen mehr Tränkungsmedium als sehr dichte.

Es wurde beispielsweise gefunden, daß Staubbefreiheit, hinreichende Erhöhung der Abriebfestigkeit sowie Luftunempfindlichkeit der reduzierten Kontaktmassen bei Eisenkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese durch Tränken mit Festparaffinen, gewonnen aus früherer Synthese, in einer Menge von 5 bis 60% des Katalysatorgewichtes ausreichend bewirkt wird.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von fest angeordneten Katalysatoren in Schichthöhen von mehr als 5 m, vorzugsweise mehr als 10 m, unter Abführung der Reaktionswärme durch die Wandung der Syntheseöfen und bei Gasgeschwindigkeiten von mehr als 60 cm/Sek., vorzugsweise mehr als 1,3 m/Sek., gemessen unter Normalbedingungen und unter Beladung der Katalysatormasse in an sich bekannter Weise mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit bei normaler Temperatur festen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormasse vor oder nach der Reduktion zunächst von Staub soweit wie möglich befreit und dann unter Vermeidung einer weiteren Staubbildung derart mit Kohlenwasserstoffen beladen wird, daß auf der Oberfläche des einzelnen Kornes kein verklebend wirkender Überschuß des Beladungsmediums verbleibt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Kainer: Die Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch (Berlin, 1950), S. 88.