

3440 - 30/5.01 - 64

Metallgesellschaft Patent Applications  
on F.T. Synthesis

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 154 969

Klasse: 12-0, 1/03

Eingereicht am: 23. 11. 1938, Protektorat Böhmen und Mähren  
Ausgelegt am: 1. 4. 1943  
Einspruchsfrist: 1. 7. 1943  
Priorität:

Erfinder: Dr.-Ing. Wilhelm Hebert, Frankfurt, Main

Anmelder: Metallgesellschaft A.G., Frankfurt, Main

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls Trägerstoffe, wie Kieselgur oder Aktivkohle, enthaltenden Eisenkatalysatoren für die gegebenenfalls im Kreislauf durchzuführende Kohlenoxydhydrierung durch Fällung von Eisensalzlösungen, die auch noch andere Metallsalze, z.B. Nitrate des Kupfers und gegebenenfalls des Zinks, Chroms oder der seltenen Erdmetalle enthalten können und anschliessende

Hierzu — Blatt Zeichnung

Reduktion dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des getrockneten, zweckmässig gekörnten Niederschlages unter milden Temperaturbedingungen und mit grossem Wasserstoffüberschuss durchgeführt wird, bis weniger als 50 %, vorteilhaft weniger als 20 %, z. B. 8 % der im Katalysator enthaltenen Eisenverbindungen zu Metall reduziert sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Fällung erhaltene Eisenkatalysatorschlamm, zweckmässig nach Anzeigen mit Wasser oder Wasserglaslösung, in mit Wärmeleitflächen ausgerüsteten Kontaktöfen eingefüllt, das nicht an den Wänden anhaftende abfliessengelassen und darauf gemäss Anspruch 1 im Kontaktöfen reduziert wird.

### B e s c h r e i b u n g

Für die Kohlenoxydhydratierung-zu-Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen Verbindungen sind schon Eisenkatalysatoren verwendet worden. Diese enthielten, ausser Eisen als hauptwirksames Metall, vielfach Kupfer und geringe Alkalimengen, z. B. bis 1,8 % Kaliumcarbonat, und oft auch noch andere Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd, sowie Trägerstoffe, wie Kieselgur. Sie wurden mit Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 350° reduziert und nach

Erkalten unter Kohlenäureschutz in die Kontaktöfen gebracht.

Diese Eisenkatalysatoren haben sich indes-  
sen bei weitem nicht so gut bewährt wie Kobaltkatalysatoren  
mit denen sich bessere Ausbeuten bei geringerer Methanbildung  
erzielen lassen.

Durch die Erfindung gelingt es, Eisenka-  
talyatoren herzustellen, die den bisher bevorzugten Kobalt-  
katalysatoren mindestens gleichwertig und in mancher Beziehung,  
z. B. in Bezug auf Paraffinausbeute, Klipffestigkeit des erzeug-  
ten Benzins und Anschaffungskosten überlegen sind und auch  
noch weniger Methan bilden.

Die erfindungsgemässen Katalysatoren  
werden durch Fällung, beispielsweise durch Einliessen kochen-  
der Lösungen von Eisensalzen und Salzen anderer Metalle in  
kochende Kalilauge hergestellt. Insbesondere sind Eisennitrat  
zusammen mit Kupfernitrat und den Nitraten von Metallen, deren  
Verbindungen durch Wasserstoff schwer zu Metall reduzierbar  
sind, wie Zinknitrat, Chromnitrat, die Nitrate der seltenen  
Erde metalle verwendbar. Der pH-Wert am Ende der Fällung soll  
möglichst über 7 betragen. Die Niederschläge können in der  
beschriebenen Form oder nach Einrühren von Kieselgur oder an-  
deren Trägermaterialien wie Aktivkohle, abfiltriert, ausge-  
waschen und getrocknet werden. Erfindungsgemäss erfolgt nun  
die Reduktion der Katalysatoren unter milden Temperaturbedin-  
gungen, z.B. bei 250°, und mit sehr grossen, z.B. mehr als 20-

fachem Wasserstoffüberschuss, jedoch nur bis weniger als 50%, vorteilhaft weniger als 20 %, z.B. 8% der im Katalysator enthaltenden Eisenverbindungen zu Metall reduziert sind.

Die Katalysatoren der Erfindung werden zweckmässig in körnige Form gebracht und in von der Fischer-Synthese bekannten, mit eng bei einander liegenden Wärmeleitetelementen (Abstand 5 - 30, z. B. 10 - 20 mm) versehenen Kontaktöfen verwendet, in denen sie auf konstanter Temperatur gehalten werden. Man kann den Katalysator auch direkt auf die Wärmeleitetelemente aufbringen dadurch, dass man den Kontaktdiamant mit Wasser oder dünner Wasserglaslösung ansteigt, den entstandenen Brei in den Kontaktöfen füllt und das nicht an den Wänden anhaftende abfliessen lässt. Man reduziert dann den Kontakt im Kontaktöfen, was ohne weiteres möglich ist, da die Reduktions- und die Reaktionstemperaturen nahe beieinander liegen.

Für den Betrieb der Katalysatoren nach der Erfindung können die meisten technische, jedoch zweckmässig vorher gereinigten Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische, z. B. Wasserglas, Verwendung finden. Die höchsten Ausbeuten erhält man, wenn ein Gas mit 2 Vol-Teilen CO und 1 Vol-Teil Wasserstoff zur Anwendung gelangt. Die Anwendung eines Gaskreislaufes (d. h. Rückführung des Reaktionsgases in das Eintrittsgas) ist ohne weiteres möglich und verlängert die Lebensdauer der Katalysatoren. Man kann im Kreislaufbetrieb sogar eine

Steigerung der Perfluorbildung erhalten, z. B. wenn man die Kreislaufgabe vorwiedereintritt in den Kontaktofen von der darin enthaltenen, im Sinne der Gleichung  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CH}_2 + \text{CO}_2$  gebildeten Kohlensäure befreit. In ähnlichem Sinne wirkt auch die Kreislaufführung der Kohlenwasserstoffe, die bei Normaldruck unterhalb  $320^\circ\text{C}$  siedend, sei es durch Belastung dieser Stoffe im Kreislaufgas oder durch erneutes Wiedereinführen in den Eintritt des Kontaktofens.

Beispiel 1:

240 kg kristallisiertes Eisennitrat  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
21,9 kg Zinknitrat  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$   
32 kg Kupfernitratt  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
wurdengelöst und mit Wasser zu 1000 Liter aufgefüllt, aufgekocht und kochend in 1000 Liter einer 136 kg Atzkali je Kubikmeter enthaltenden Kalilauge innerhalb einer Minute eingerührt. Das Eingliessen wurde abgebrochen, sobald die Lösung nur noch schwach alkalisch war. Dann wurden möglichst rasch 17,5 kg Kieselgur eingerührt, heiss über ein Trommelfilter filtriert und mit 1000 Liter kochendem Wasser nachgewaschen. Der so erhaltene Kontaktschlamm wurde unter gelindem Druck mit einer Strangpresse in zylindrische Form (Ø des Zylinders 4 mm) gebracht, in einem Warmluftstrom von 1000 getrocknet.

(Gewicht = 68 kg), bei  $250^{\circ}$  mit 20 Kubikmeter Wasserstoff je Stunde und kg Kontaktmasse in 10 cm Schichtstärke nur solange reduziert (30 Minuten), bis der Gehalt an freiem Eisen 8 % derjenigen Menge betrug, die bei völliger Reduzierung der gefällten Eisenhydroxyde zu Metall aufgetroffen wäre. Diese ausserst aktive Kontaktmasse, welche in Berührung mit Luft sich sofort entzündet, wurde unter Kohlensäureschutz in den Kontaktofen eingefüllt. Der Nutzinhalt des Kontaktofens betrug  $1 \text{ m}^3$ , so dass er 0,6 to der beschriebenen Kontaktmasse fasste. Die Kontaktschütthöhe betrug 80 cm. Die Gasbeaufschlagung betrug  $50 \text{ Nm}^3$  eines Gases von 0 %  $\text{CO}$ , 30 % Wasserstoff, 6 %  $\text{CO}_2$ , 0,5 %  $\text{OH}_4$ , 3,5 % Stickstoff. Der Druck wurde auf 3 atü gehalten und die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 2 Stunden auf  $220^{\circ} \text{C}$  und dann stündlich weiter um je  $1^{\circ}$  gesteigert. Nach einigen Stunden setzte die Reaktion ein. Bei Steigerung der Temperatur wurden immer grössere Ausbeuten und Gasumsätze erzielt, bis nach weiteren 25 Stunden bei  $2450$  ein 88 %iger Umsatz des im Eintrittsgas vorhandenen  $\text{CO} + \text{H}_2$  auftrat. Bei diesem Umsatz trat, wie aus Parallelversuchen mit geringeren und höheren Umsätzen festgestellt werden konnte, die höchste Ausbeute an bei Raumtemperatur flüssigen und festen Produkten auf, und zwar wurden nach Erreichung des Gleichgewichts, - was mehrere Tage dauerte, 125 g flüssige und feste Produkte je Normalkubikmeter inettreies Ausgangsgas gefunden, bestehend aus 20 % Paraffin, 25 % höher siedenden Oeler

und 55% Benzin. Wurde der Druck über 3 atü hinaus im Verlauf von 24 Stunden auf 12 atü eingestellt, so stieg bei entsprechender Temperaturerhöhung die Ausbeute an Flüssigprodukten auf 14 g je Normalkubikmeter inertfreies Ausgangsgas an, wobei das Reaktionsprodukt sich zusammensetzte aus:

58 % Paraffin

18 % höher siedenden Oelen

und 24 % Benzin.

Das Benzin hat eine Dichte von 0,76, eine Cetanzahl von 70 und enthält in erheblichem Ausmass wertvolle höhere Alkohole, Ester und Ketone, die durch selektive Lösungsmittel entfernt und in der Lackindustrie Verwendung finden können. Das Oel ist als ausgezeichnetes Dieselöl verwendbar, Cetanzahl 90. Das Paraffin lässt sich sehr gut zu Fettsäuren oxydieren.

### Beispiel 2.

Der Kontaktofen vom Beispiel 1, gefüllt mit dem gleich zusammengesetzten Katalysator, wurde mit dem dreifachen Gasdurchsatz betrieben. Bei 3 atü war das Ausbeuteoptimum bei 262° erreicht. Man erhielt 118 g fest und flüssige Produkte, bestehend aus 11 % Paraffin, 3 % höher siedenden Oelen, 63 % Benzin. Wurde der Druck auf 20 atü erhöht



und die Temperatur auf 254° gesenkt, so betrug die Ausbeute an Flüssigprodukten 142 g, bestehend aus 52 % Paraffin, 23 % höher siedenden Gelen und 25 % Benzin.

Der Kontaktofen bestand aus einem System von zahlreichen Wärmeleitblechen, die von zahlreichen mit siedendem Druckwasser gefüllten Röhren durchdrungen waren. Darin wurde der Katalysator auf einer sehr gleichmäßigen Temperatur gehalten.

kondensiert werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Laugen verwendet werden, denen die bei der weiteren Aufarbeitung der Reaktionsgase anfallenden wässrigen alkoholischen Lösungen zugesetzt wurden.

### B e s c h r e i b u n g

-----

Die Gase, die aus den Kontaktöfen der Kohlenoxydhydrierung abziehen, enthalten neben mehr oder weniger grossen Mengen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin, ferner Wasserdampf, Kohlenoxyd und gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Acethan oder Aethylen, sowie einen Rest von nicht umgesetztem Ausgangsgas (Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff). Ihr Gehalt an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin kann je nach den Arbeitsbedingungen verschieden sein. Die Synthese kann so betrieben werden, dass grosse Paraffinmengen entstehen, die teils als Hartparaffin schon aus dem Kontaktofen abfliessen, teils aus den Gasen abgechieden werden. Der Paraffinanteil kann auch so gering sein, dass das Paraffin sich zusammen mit dem höhersiedenden Öl abscheidet und darin bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt.

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 147 722

Klasse: 12 c, 1/03

Eingereicht am: 30. 4. 1940, Protektorat Böhmen und Mähren

Ausgelegt am: 1. 4. 1943

Einspruchsfrist: 1. 7. 1943

Priorität:

**Erfinder:**

Dr. -Ing. Wilhelm Herbert u. Dr. Hans-Werner Gross,  
Frankfurt, Main

**Anmelder:**

Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydratierung

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydratierung, besonders bei Durchführung der Synthese mit Gaskreislauf, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase nach Abscheidung der hochsiedenden flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Produkte mit wässriger, gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Laugen unter Sättigung mit Wasserdampf gewaschen und dann wie üblich

Hierzu 1 Blatt Zeichnung

kondensiert werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, das durch gekennzeichnet, dass Laugen verwendet werden, denen die bei der weiteren Aufarbeitung der Reaktionsgase anfallenden wässrigen alkoholischen Lösungen zugesetzt wurden.

### B e s c h r e i b u n g

-----

Die Gase, die aus den Kontaktöfen der Kohlenoxydhydrierung abziehen, enthalten neben mehr oder weniger grossen Mengen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen Benzin, höhersiedenden Öle und Paraffin, ferner Wasserdampf, Kohlenoxyd und gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Aethan oder Aethylen, sowie einen Rest von nicht umgesetztem Ausgangsgas (Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff). Ihr Gehalt an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin kann je nach den Arbeitsbedingungen verschieden sein. Die Synthese kann so betrieben werden, dass grosse Paraffinmengen entstehen, die teils als Hartparaffin schon aus dem Kontaktofen abfliessen, teils aus den Gasen abgetrennt werden. Der Paraffinanteil kann auch so gering sein, dass das Paraffin sich zusammen mit dem höhersiedenden Öl abscheidet und darin bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt.

Die Gase verlassen den Kontaktofen mit Temperaturen von etwa 180 - 320°. Die Abscheidung der wertvollen Bestandteile aus den Gasen erfolgt nach Trennung von den flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Erzeugnissen durch direkte oder indirekte Kühlung bis auf gewöhnliche Temperaturen, die auch stufenweise ausgeführt werden kann. Anschliessend werden Benzol mit Gasförmige leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe in Adsorptions- oder Waschanlagen gewonnen.

Für die Kühlung sind umfangreiche Einrichtungen erforderlich; Zweck der Erfindung ist die Kondensation zu verbessern und die hierfür benutzten Einrichtungen betriebssicher und wirtschaftlicher zu gestalten. Zu diesem Zweck erfolgt erfindungsgemäss die Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydrierung in der Weise, dass die Gase nach Abscheidung der hochsiedenden flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Produkte mit wässerigen, gegebenenfalls Alkohol enthaltenden, Laugen unter Sättigung mit Wasserdampf gewaschen und dann wieder kühlend kondensiert werden. Durch das so erfindungsgemäss werden die Gase vor der eigentlichen Kondensation auf den Taupunkt bzw. nahe bis zum Taupunkt und einen hohen Wasserdampfgehalt gebracht werden, wird der Wärmeaustausch in der Kondensation wesentlich verbessert. Die Kühler werden entsprechend leistungsfähiger und ihr Betrieb wirtschaftlicher. Ferner werden durch

die Behandlung der heissen Gase mit neutralisierenden Flüssigkeiten, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Sodalösung sofort beim Beginn der Abkühlung der Gase die sauren Bestandteile ganz oder zum grössten Teil gebunden, so dass sie ihre korrodierenden und sonstigen schädigenden Wirkungen nicht mehr ausüben können. Besondere Vorteile hat deshalb das neue Verfahren, wenn die Synthese unter Druck, z. B. von 5 - 20 at ausgeführt wird, weil in diesem Falle die Synthesegase gewisse Mengen saurer Bestandteile, z. B. niedere Fettsäuren enthalten, die sonst die Apparatur anreifen würden, sobald Kondensationen eintreten. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch die Wasserdampfsättigung der aus den Kontaktöfen ausströmenden Gase bis zu ihrem Taupunkt in der Kondensationsanlage genau abgegrenzte Kühltemperaturen eingehalten werden können, die von den unvermeidlichen Betriebschwankungen nicht mehr beeinflusst werden. Es gelingt dann stets z. B. in der ersten Kühlstufe mit Sicherheit alle höhersiedenden, bei Raumtemperatur festen Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Das ist für den Betrieb der weiteren Kühlstufen wichtig, weil darin sonst ein Fest dieser Stoffe leicht in fester Form abfallen könnte. Sie würden dann durch Festsetzen an den Kühlflächen mit indirekter Kühlung eine Abnahme des Wasserdurchganges verursachen. Bei direkter Kühlung erhält man dadurch, dass gewisse Mengen fester Kohlenwasserstoffe in das flüssige Kühlwasser übergehen, Ver-

luste oder bei Rückkühlung des Kühlwassers Paraffinansätze in den Rückkühlern. Ferner werden durch das Verfahren gewisse der Erfindung Alkohole und Fettsäuren während der Wasser-empfsättigung in die überschüssige, für diesen Zweck verwendete wässrige Lösung übergeführt. Durch diese erhält man einerseits ein reineres Paraffin, andererseits werden aus den Gasen Stoffe entfernt, die in der nachfolgenden Kühlung als Emulsionsbildner wirken können.

An sich ist es bekannt, aus Gasen, die bei der trockenen Destillation oder Vergasung fester Brennstoffe entstehen, kondensierbare Bestandteile, wie Teere, Öle, Wasser und dgl. stufenweise abzuscheiden, z. B. dadurch, dass man in jeder Stufe die Gase wäscht, und als Wasch- und Kühlmittel das Kondensat aus einer nachfolgenden Stufe benutzt. Hierbei hat man auch schon Wasserdampf oder andere Dämpfe oder Flüssigkeiten, die solche Gase entwickeln, in die aus der Erzeugungsanlage abströmenden Gase eingeführt. Dies geschah aber lediglich, um das Volumen der die Teerbestandteile enthaltenden Gase zu vermindern und vorzeitige Abscheidung von festen oder flüssigen Stoffen aus den Gasen an den Abzweigungen der Leitungen und durch die Abscheidung bedingte unerwünschte thermische Zersetzungen zu vermeiden. In diesen und in anderen Fällen wurden nur soviel Flüssigkeit zugesetzt, dass die Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit blieb, da man sonst die

Entstehung von Nebeln befürchtete, die nur mit Schwierigkeiten aus den Gasen abgeschieden werden konnten. Es wurde also nach Gesichtspunkten gearbeitet, die bei der Aufarbeitung der Reaktionsgase aus der Kohlenoxydhydrierung keine Rolle spielen.

Da bei der erfindungsgemäßen Behandlung der heißen Gase eine Verdampfung erheblicher Wassermengen erfolgt, die naturgemäß auch eine wesentliche Herabkühlung der Gase bewirkt, kann diese Behandlung gleichzeitig dazu benutzt werden, um wässrige Lösungen zu konzentrieren. Beispiele dazu können als Behandlungsmöglichkeit verdünnte Laugen verwendet werden, insbesondere solche, die bereits bei der nachfolgenden Kondensation benutzt worden sind, oder es wird, wenn der Kühlanlage eine Aktivkohleanlage zur Adsorption des Ozons nachgeschaltet ist, ein Teil des bei der Ausdampfung der Aktivkohle entstehenden Wassers, z. B. das zuerst gebildete Kondensat verwendet, das die Hauptmenge der niedrig siedenden Alkohole oder ähnlicher Stoffe enthält, die bei der Kohlenoxydhydrierung entstanden sind. Mit dem Wasser verdampfen gleichzeitig die im Wasser enthaltenen Alkohole, so dass eine starke Anreicherung dieser Stoffe im Gasstrom eintritt, der der Aktivkohleanlage zugeführt wird. Die Anreicherung kann leicht so weit getrieben werden, dass eine Gewinnung der Alkohole aus einem Teil des in der Aktivkohleanlage anfallenden wässrigen Kondensats wirtschaftlich möglich wird.



Für die erfindungsgemässe Behandlung der heissen Synthesegase können an sich bekannte Wäscher oder Berieselungstürme verwendet werden. Die Türme können auch mit Füllkörpern, wie Aokes, Raschigerringen, Spiralfrieslern, Quarz oder Tonstücken beschickt werden, auch Kalk oder Marmor, Dolomit, Magnesit oder ähnliche Karbonate können als Füllkörper dienen, die dann ausserdem neutralisierend auf in den Gasen enthaltene saure Bestandteile einwirken können. Die heissen Gase werden zweckmässig in Gegenstrom zu der Flüssigkeit durch die Türme geführt.

Enthalten die heissen Kontaktofenaustrittsgase erhebliche Mengen Paraffin, so wird dieses bei der Wasserdampfsättigung der Gase zum grössten Teil zusammen mit verhältnismässig geringen Oelmengen abgeschieden. Das Gemisch dieser Stoffe mit überschüssigen Mengen wässriger Berieselungsflüssigkeit wird aus dem Berieselungsturm in einen Abscheider geführt, in dem die Trennung der Kohlenwasserstoffe von der Berieselungsflüssigkeit stattfindet.

Enthalten die heissen Kontaktofenaustrittsgase erhebliche Mengen Paraffin, so wird dieses bei der Wasserdampfsättigung der Gase zum grössten Teil zusammen mit verhältnismässig geringen Oelmengen abgeschieden. Das Gemisch dieser Stoffe mit überschüssigen Mengen wässriger Berieselungsflüssigkeit wird aus dem Berieselungsturm in einen Abscheider geführt, in dem die Trennung der Kohlenwasser-

von der Berieselungsflüssigkeit stattfindet.

Geschieht die Gasbehandlung unter Druck, so nimmt die wässrige Behandlungsflüssigkeit mehr oder weniger grosse Gasmenge auf, die bei der Entspannung daraus gewonnen werden können. Durch die Paraffinabscheidung wird die nachfolgende Kondensation weiter vereinfacht, insbesondere wenn dabei direkt gekühlt oder indirekt unter gleichzeitiger Wasserberieselung gekühlt wird. Das Kühl- bzw. Berieselungswasser oder sonstige Berieselungsflüssigkeiten, z. B. verdünnte Sodaaesung, können dann in der Kondensationsrichtung im Kreislauf verwendet werden, wobei sie nach Austritt aus dem Kühler in einer Abscheider zunächst von kondensiertem Öl getrennt werden. Nach Rückkühlung, die bei der Synthese unter Normaldruck in beliebigen Kühlern, z. B. Niesekühlern, bei der Drucksynthese dagegen zweckmässig in indirekten Kühlern erfolgen kann, werden sie dem Kondensator wieder zugeführt, wobei ein dem Wasserdampfkondensat entsprechender Anteil aus dem Kreislauf ausgeschieden wird. Diese abgezeigte Menge kann dann ganz oder teilweise, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Neutralisationsmittel, zur erfindungsgemässen wasserdampfsättigung der heissen Gase verwendet werden. Wird als Kühlmittel bzw. Berieselungsmittel für den Kondensator eine Sodaaesung oder dergl. verwendet, so wird der abgezogene Anteil, der der erfindungsgemässen wasserdampfsättigung zugeführt wird, wäh

rend der Wasserdampfsättigung konzentriert, so dass er z. B. als konzentrierte natriumazetatthaltige Lösung die Anlage verlassen und in bekannter Weise verortet werden kann. Auch im Kondensator kann als Kühl- bzw. Berieselungsmittel das wässrige Kondensat einer nachgeschalteten Aktivkohleanlage oder ein Teil dieses Kondensats verwendet werden. Die Anreicherungs-wirkung ist dann nützlich wie im vorstehenden beschrieben. Die Kondensation kann auch in an sich bekannter Weise zwei- oder mehrstufig ausgeführt werden.

In der Zeichnung ist schematisch und beispielsweise eine für das Verfahren gemäss der Erfindung geeignete Vorrichtung dargestellt. 1 ist der Kontaktofen, der die Gase nach der Reaktion durch die Leitung 2 verlässt. Sie gelangen in den Bieselturm 3, den sie von unten nach oben durchströmen, um durch die Leitung 4 unten in den Einspritzkühler 5 einzutreten. Der Turm 3 ist mit Füllkörpern 6 ausgestattet und mit der Berieselungsvorrichtung 7 versehen der die Behandelungsflüssigkeit durch die Leitung 8 zugeführt wird. Das Gemisch aus wässriger Lösung und Paraffin, das sich unten im Turm 3 sammelt, fliesst durch die Leitung 9 in den Abscheider 10. In diesem trennen sich Paraffin und Lauge. Das erste wird durch die Leitung 11 in den Gatschbehälter 12 gebracht, während die Flüssigkeit durch die Leitung 13 abfliesst. Im Turm 3 können noch Elemente für eine gleichzeitige indirekte Kühlung vorgesehen sein. Der Kühler 5 kann mit

indirekter Kühlung arbeiten. Er kann auch mit einer Berieselung einrichtung 14 versehen sein. Die nicht kondensierten Gase und Dampf strömen aus dem Kühler 5 in die Benzinabscheidungsanlage 15, während das Gemisch von Öl und Wasser bzw. Öl und wässriger Lösung in einen Abscheider 16 gelangt, in dem die Trennung des Gemisches stattfindet. Das Öl verlässt den Abscheider bei 17. Ein überschüssiger Teil des Wassers oder der Lösung kann durch die Leitung 18 abfließen.

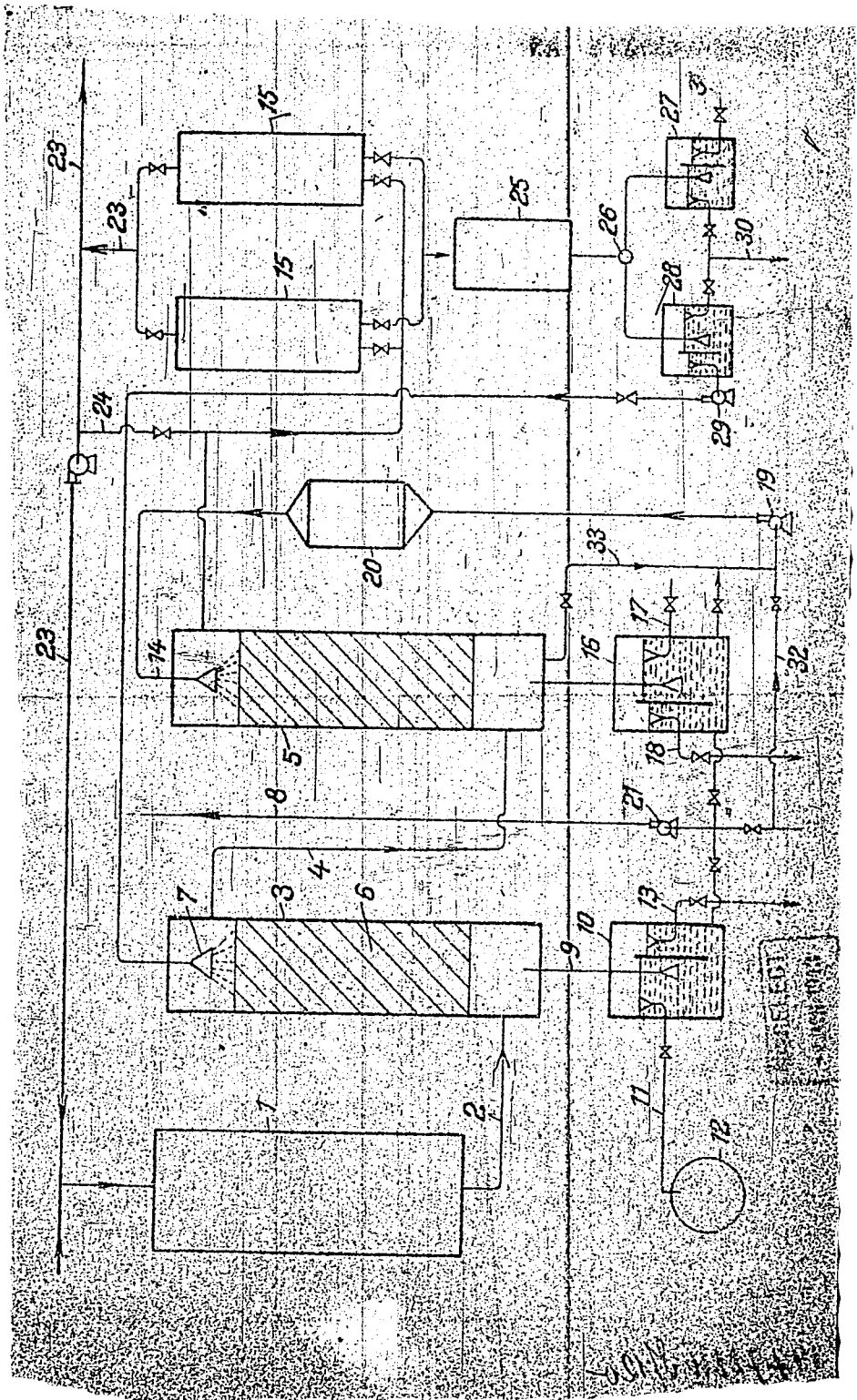
Ferner wird Wasser oder Lösung aus dem Abscheider 16 mittels der Pumpe 19 durch einen Kühler 20 zur Berieselung einrichtung 14 des Kühlers 5 zurückgeführt. Ein weiterer Teil des Wassers fließt aus dem Abscheider der Pumpe 21 zu, von der es dem Bleselturm 3 aufgegeben wird. Besonders zweckmässig ist es, die Hauptmenge des aus dem Kühler 5 abfließenden Gemisches durch die Leitung 33 unmittelbar der Pumpe 19 zuzuführen, die das Gemisch dann durch den Kühler 20 wieder dem Kühler 5 aufgibt. Nur ein etwa den anfallenden

Reaktionsprodukten entsprechender Ueberschuss gelangt in den Abscheider 16. Bei dieser Arbeitsweise kann damit einer verhältnissmässig kleinen Abscheidereinrichtung auskommen. Durch die Leitung 22 kann der aus dem Abscheider 16 zum Berieselungsturm 3 fließenden Flüssigkeit noch frisches Neutralisationsmittel zugesetzt werden. Eine Abzweigung 32 von der Leitung 22 dient dazu, dass für den Kühler erforderliche Neutralisationsmittel in den Kühlmittelkreislauf des Kühlers

zu führen.

Die Benzinabscheidung 15 arbeitet mit zwei oder mehreren wechselläufig betriebenen Absorbern. Das benzinreiche Bestgas verlässt die Anlage durch die Leitung 23. Es kann in bekannter Weise in den Kontaktföhrern zuröckgeföhrt werden. Ein Gasüberschuss kann z. B. für die Gewinnung gasförmiger leicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffe oder in eine weitere Synthesestufe aus der Leitung 23 abgezweigt werden. Auch kann die Zuröckföh rung der Bestgase zum Kontaktföhrer unmittelbar nach dem Kondensator 15 durch die Leitung 23 geschehen.

Das beim Ausdampfen der Adsorber anfallende Benzin-Wasserdampf-Gemisch wird im Köhler 25 verflüssigt und kann über das Dreiwegeventil 26 entweder dem Abscheider 27 oder dem Abscheider 28 zugeföhrt werden. Das zu Beginn des Ausdampfens anfallende Kondensat wird, z. B. dem Abscheider 27 zugeleitet. Das hier anfallende Wasser hat einen erheblichen Alkoholgehalt und kann der Alkoholvergewinnung durch die Leitung 31 zugeföhrt werden. Das im späteren Verlauf der Ausdampfung anfallende Kondensat wird im Abscheider 28 getrennt. Das hierbei anfallende schwächeralkoholhaltige Wasser wird mit Hilfe der Pumpe 29 auf den Wochterarm 5 und bzw. oder Kondensator 5 gedröckt. Das Benzin aus den Abscheidern 27 und 28 fließt durch die Leitung 30 ab.



# Patentanmeldung

M 146 080

Klasse: 12 o, 1/03

Eingereicht am: 14. 9. 1939, Protektorat Böhmen und Mähren  
Ausgelegt am: 1. 4. 1943  
Einspruchsfrist: 1. 7. 1943  
Priorität:

Dr.-Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt, Main u. Dr.-Ing.  
Helmut Weittenhiller, Dortmund

Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus  
Kohlenoxyd und Wasserstoff

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Benutzung von Kobaltkatalysatoren in Kontaktöfen mit dünnen, zwischen eng beieinanderliegenden Katalysatorelementen angeordnete Kontaktschichten bei Temperaturen zwischen etwa 180 und 2300 und etwa 3 bis 20 at<sup>m</sup> in zwei oder mehreren Stufen, dadurch gekennzeichnet, dass der frische

Hierzu — Blatt Zeichnung

Kontakt zunächst in den nachgeschalteten Stufen etwa 1 - 2 Monate bei einer Gasbeaufschlagung mit grösseren Mengen, wie etwa 2 - 4000 cm<sup>3</sup> Kobalt im Kontakt und Stunde, als in den vorstufen verwendet wird, bis unter diesen Bedingungen merklich ansteigt und der Umsatz an Wasserstoff abnimmt, worauf der Kontakt in den Stufen bei niedrigerer Gasbeaufschlagung mit je 800 - 1000 kg Kobalt im Kontakt und Stunde verwendet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet, dass die Gaszusammensetzung vor der in die nachgeschaltete Stufe oder Stufen durchgeführten von wasserstoffhaltigen Gasen auf ein CO : H<sub>2</sub> von etwa 1 : 1,7 - 1 : 1,98 eingestellt wird.

B e s c h r e i b u n g

Bei der sogenannten Mitteldruckgewinnung von wertvollen Kohlenwasserstoffen, über siedenden Ölen und Paraffin, aus Kohlenwasserstoff enthaltenden Gasen, die bei etwa 300 - 400°C Temperaturen von ungefähr 180 - 230°C durchgeführt gewöhnlich in zwei Reaktionsstufen gearbeitet



menge des zur Verfügung stehenden Ausgangsgases wird zunächst in den Kontaktöfen der 1. Stufe behandelt. Das aus den Öfen der 1. Stufe hervorgehende Gas wird abgekühlt, und es wird ein grosser Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Wasser aus dem gekühlten Gas abgeschieden. Darauf wird das Gas, dessen Volumen wesentlich abgenommen hat, in den Öfen der 2. Stufe weiter behandelt. Aus dem Gas der 2. Stufe werden die Kohlenwasserstoffe möglichst restlos gewonnen und das Restgas wird gewöhnlich unter Kesseln verbrannt oder auch für andere Zwecke verwertet.

In beiden Stufen werden gleichartige Kontaktöfen verwendet. Der Kontakt liegt in dünner Schicht von etwa 10 mm Stärke zwischen eng beieinander angeordneten Kühlelementen. Gewöhnlich besteht er aus fein verteiltem Kobalt, Aktivatoren, wie Thoriumoxyd und Kieselgur als Trägerstoff. Die in den Öfen aufreißende Reaktionswärme wird durch Kühlung mit siedendem Druckwasser entfernt.

Als Ausgangsgas dient gewöhnlich ein Gas mit etwa nachstehender Zusammensetzung:

14,5 %  $\text{CO}_2$

28 %  $\text{CO}$

53 %  $\text{H}_2$

0,5 %  $\text{CH}_4$

4 %  $\text{N}_2$

Die Volumenveränderung, die aus in die 1.

Stufe der Kontaktöfen geschichte Gas durch  
führt, beträgt ungefähr 60 %. Nach Abscheid  
gekühlten Endgas dieser Stufe ausfallender  
bleibt ein Gas, das etwa

36 %	CO <sub>2</sub>
1 %	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
19 %	CO
25 %	H <sub>2</sub>
9 %	CH <sub>4</sub>
10 %	N <sub>2</sub>

enthält.

Nach der Reaktion in d  
nach Abscheidung dorkondensierbaren Stoffe  
Gas vor, das z. B. aus

46 %	CO
1,5 %	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
14 %	CO
11,5 %	H <sub>2</sub>
13 %	CH <sub>4</sub>
14 %	N <sub>2</sub>

besteht.

Die Volumenabnahme de  
Stufe beträgt etwa 25 %. Das Gewicht des  
dem Kontaktöfen üblicher Bauart enthält  
800 - 1000 kg, und es wird jeder Ofen m

kubikmeter Gas pro Stunde beaufschlagt. Auf 10 Öfen der 1. Stufe kommen entsprechend der Volumenabnahme 4 Öfen der 2. Stufe.

Auf 1 Normalkubikmeter Kohlenoxyd plus Wasserstoff im Ausgangsgas erzielt man heute Ausbeuten an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin von etwa 130 - 135

Um eine noch weitergehende Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu erreichen, hat man schon vorgeschlagen, in drei Stufen zu arbeiten, durch die das Gas nacheinander geführt wurde.

Größtentechnisch hat sich dieser Vorschlag jedoch wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht einführen können. Insbesondere wurde die Leistung der 3. Stufe außerordentlich gering.

Es hat sich nun gezeigt, dass man bei der Kohlenoxydhydrierung unter Druck mit gutem wirtschaftlichen Erfolg in zwei oder mehreren Stufen in der Weise arbeiten kann, dass die Katalysatoren der letzten Synthesestufe oder -Stufen weit über das übliche Mass beaufschlagt werden, z. B. mit 2000 - 4000 Normalkubikmeter Gas und mehr je Stunde und 800 - 1000 kg Kobalt im Kontakt. Die frischen Kontakt bleiben in den nachgeschalteten Stufen solange, d. h. 1 - 2 Monate, bis unter diesen Bedingungen die Methanbildung merklich ansteigt und der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff abnimmt. Darauf wird der Kontakt in vorgeschalteten Stufen bei niedri-

gerer Gasbeaufschlagung von etwa 1000 cub. je Kobalt im Kontakt und Stunde weiter veredelt. Es ist es, eine fast restlose Umsetzung des in dem Gas enthaltenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs zu erreichen durch das Verfahren gemäß der Erfindung. Die Erfindung ermöglicht eine Ausbeuterverbesserung von Kohlenwasserstoffen je Normalkubikmeter Kohlenwasserstoff im Ausgangsgas.

Der erfindungsgemäße Prozess

für den Fachmann nicht vorauszusehen, da es ist, dass bei hoher Beaufschlagung von Kontaktmethanbildung zunimmt und die Produktion von festen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis zur Gasmenge geringer wird. Im Gegensatz zum bekannten Verfahren wird die Umsetzung des verdünnten Gases in der 2. Stufenstufe der Drucksynthese auch bei höherer Kontaktmengen geringere Gasdurchsätze als in der ersten Stufe verwendet, entwickelt sich die Erfindung aus dem Gedanken, dass bei hoher Beaufschlagung des frischen Gases über eine kurze Zeit bis zu einer geringen Methanbildung und guter Aufarbeitung wird. Bei längerer Betriebsdauer versagt jedoch unter diesen scharfen Bedingungen, so dass der Prozess schrittweise nur durchführbar bleibt, wenn in den letzten Stufen immer nur junge Kontaktmassen verwendet werden.

se nach 1. - 2 Monaten in die vorgeschalteten Stufen genommen werden, wo sie mit geringerer Belastung und mit konzentriertem Gas sogar noch besser arbeiten als Öfen, die die gleiche Zeit ständig in vorgeschalteten Stufen gearbeitet haben.

Das Verfahren gemäss der Erfindung lässt sich auch noch auf andere Art durchführen, z. B. kann man zweistufig arbeiten in der Weise, dass hinter die normal betriebenen Kontaktöfen einer 1. Stufe erfindungsgemäss mit wesentlich grösseren Gasemengen beaufschlagte Kontaktöfen geschaltet werden, die das von kondensierbaren Stoffen oder einem Teil derselben befreite Gas der 1. Stufe verarbeiten und die nach einer entsprechend kurzen Betriebsdauer dann in die 1. Stufe geborgen werden. Oder man kann bei dieser Betriebsweise oder bei Verwendung von mehr als zwei Verfahrensstufen in mindestens zwei nachgeschalteten Stufen gemäss der Erfindung mit übernormaler Beaufschlagung arbeiten, z. B. in der Weise, dass die Gase einer 1. nachgeschalteten, übernormal beaufschlagten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung nach Abtrennung kondensierbarer Stoffe in einer weiteren ebenfalls übernormal beaufschlagten Stufe nachbehandelt werden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann dadurch noch weiterhin verbessert werden, dass man z. B. bei dreistufigem Betrieb dem an Kohlenoxyd angericherten Festgas der 2. Stufe vor Eintritt in die 3. Stufe konvertiertes

Wassergas beimischt, um das Verhältnis CO von etwa 1 : 1,7 bis 1 : 1,98, vorteilhaft wieder anzunähern. Auf diese Weise kann es weiter getrieben werden. Man erhält eine etwa 15 g Kohlenwasserstoffe je Horrakub und Wasserstoff gegenüber dem bisherigentrieb.

Die Temperatur in der wird zweckmässig um etwa 10 - 20° höher als vorangehenden Stufen.

Man hat für die Synthes schon einen bereits in seiner Wirksamkeit geschwächten Kontakt für die Umsetzung des Gases verwendet. Erfindungsgemäss wird Umschaltung des Kontaktes von den nachgeschalteten Stufen nicht solange gewartet, wennswerte Schwächung seiner Wirksamkeit erfolgt, vielmehr erfolgt die Umschaltung erfindungsgemäss, wenn der Kontakt in den vorgeschalteten eine gute Wirksamkeit hat und hier vorzuzuliefert.

Beispiel:

In 9 parallelgeschaltete

RETAKE SHEET

Dr. Roller

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 146 080

Klasse: 12 0, 1/03

Eingereicht am: 14. 9. 1939, Protektorat Böhmen und Mähren  
Ausgelegt am: 1. 4. 1943  
Einspruchsfrist: 1. 7. 1943  
Priorität:

**Erfinder:**

Dr.-Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt, Main u. Dr.-Ing. Helmut Weittenhiller, Dortmund

**Anmelder:**

Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

**Patentanspruch**

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Benutzung von Kobaltkatalysatoren in Kontaktförmern mit dünnen, zwischen eng beieinanderliegenden Kühlelementen angeordneten Kontaktschichten bei Temperaturen zwischen etwa 180 und 2300 und etwa 3 bis 20 at in zwei oder mehreren Stufen, dadurch gekennzeichnet, dass der frische

Hierzu — Blatt Zeichnung



Kontakt zunächst in den nachgeschalteten Stufen solange, d. h. etwa 1 - 2 Monate bei einer Gasbeaufschlagung mit wesentlich grösseren Mengen, wie etwa 2 - 4000 cm<sup>3</sup> je 800 - 1000 kg Kobalt im Kontakt und Stunde, als in den vorgeschalteten Stufen verwendet wird, bis unter diesen Bedingungen die Methanbildung merklich ansteigt und der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff abnimmt, worauf der Kontakt in vorgeschalteten Stufen bei niedrigerer Gasbeaufschlagung von etwa 1000 cm<sup>3</sup> je 800 - 1000 kg Kobalt im Kontakt und Stunde weiter verwendet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszusammensetzung vor Eintritt in die nachgeschaltete Stufe oder Stufen durch Hinzufügen von wasserstoffhaltigen Gasen auf ein CO : H<sub>2</sub> - Verhältnis von etwa 1 : 1,7 - 1 : 1,98 eingestellt wird.

#### B e s c h r e i b u n g

Bei der sogenannten Mitteldurksynthese zur Gewinnung von wertvollen Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, über siedenden Ölen und Paraffin, aus Kohlenoxyd und wasserstoff enthaltenden Gasen, die bei etwa 3 - 20 atü und Temperaturen von ungefähr 180 - 230° durchgeführt wird, wird gewöhnlich in zwei Reaktionsstufen gearbeitet. Die Gesamt-

menge des zur Verfügung stehenden Ausgangsgases wird zunächst in den Kontaktöfen der 1. Stufe behandelt. Das aus den Öfen der 1. Stufe hervorgehende Gas wird abgekühlt, und es wird ein grosser Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Wasser aus dem gekühlten Gas abgeschieden. Darauf wird das Gas, dessen Volumen wesentlich abgenommen hat, in den Öfen der 2. Stufe weiter behandelt. Aus dem Gas der 2. Stufe werden die Kohlenwasserstoffe möglichst restlos gewonnen und das Restgas wird gewöhnlich unter Kessel in verbrannt oder auch für andere Zwecke verwertet.

In beiden Stufen werden gleichartige Kontaktöfen verwendet. Der Kontakt liegt in dünner Schicht von etwa 10 mm Stärke zwischen eng beieinander angeordneten Kihlelementen. Gewöhnlich besteht er aus fein verteiltem Kobalt, Aktivatoren, wie Thoriumoxyd und Kieselgur als Trägerstoff. Die in den Öfen aufrerande Reaktionswärme wird durch Kühlung mit siedendem Druckwasser entfernt.

Als Ausgangsgas dient gewöhnlich ein Gas mit etwa nachstehender Zusammensetzung:

14,5 %  $\text{CO}_2$   
28 %  $\text{CO}$   
53 %  $\text{H}_2$   
0,5 %  $\text{CH}_4$   
4 %  $\text{N}_2$

Die Volumenveränderung, die das in die 1.

Stufe der Kontaktöfen geschieht Gas durch die Reaktion-er-  
fährt, beträgt ungefähr 60 %. Nach Abscheidung der aus dem  
gekühlten Endgas dieser Stufe ausfallenden Produkte ver-  
bleibt ein Gas, das etwa

36 %  $\text{CO}_2$   
1 %  $\text{C}_n\text{H}_m$   
19 %  $\text{CO}$   
25 %  $\text{H}_2$   
9 %  $\text{CH}_4$   
10 %  $\text{N}_2$

enthält.

Nach der Reaktion in der 2. Stufe und  
nach Abscheidung dorkondensierbaren Stoffe liegt dann ein  
Gas vor, das z. B. aus

46 %  $\text{CO}$   
1,5 %  $\text{C}_n\text{H}_m$   
14 %  $\text{CO}$   
11,6 %  $\text{H}_2$   
13 %  $\text{CH}_4$   
14 %  $\text{N}_2$

besteht.

Die Volumenabnahme des Gases in der 2.  
Stufe beträgt etwa 25 %. Das Gewicht des Kobalts, das in je-  
dem Kontaktöfen üblicher Bauart enthalten ist, beträgt etwa  
800 - 1000 kg, und es wird jeder Ofen mit etwa 1000 Normal-

Kubikmeter Gas pro Stunde beaufschlagt. Auf 10 Öfen der 1. Stufe kommen entsprechend der Volumensabnahme 4 Öfen der 2. Stufe.

Auf 1 Normalkubikmeter Kohlenoxyd plus Wasserstoff im Ausgangsgas erzielt man heute Ausbeuten an Benzin, höher siedenden Ölen und Paraffin von etwa 130 - 135 %

Um eine noch weitergehende Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu erreichen, hat man schon vorgeschlagen, in drei Stufen zu arbeiten, durch die das Gas nacheinander geführt wurde:

Grösstechnisch hat sich dieser Vorschlag jedoch wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht einführen können. Insbesondere wurde die Leistung der 3. Stufe ausserordentlich gering.

Es hat sich nun gezeigt, dass man bei der Kohlenoxydhydrierung unter Druck mit gutem wirtschaftlichen Erfolg in zwei oder mehreren Stufen in der Weise arbeiten kann, dass die Katalysatoren der letzten Synthesestufe oder -Stufen weit über das übliche Mass beaufschlagt werden, z. B. mit 2000 - 4000 Normalkubikmeter Gas und mehr je Stunde und 800 - 1000 kg Kobalt im Kontakt. Die frischen Kontakt bleiben in den nachgeschalteten Stufen solange, d. h. 1 - 2 Monate, bis unter diesen Bedingungen die Methanbildung merklich ansteigt und der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff abnimmt. Darauf wird der Kontakt in vorgeschalteten Stufen bei niedri-

gerer Gasbeaufschlagung von etwa 1000 ca. je 800 - 1000 kg Koks in Kontakt und Stunde weiter verwendet. Dadurch gelingt es, eine fast restlose Umsetzung des im Ausgangsgas enthaltenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs zu erzielen. Man erreicht durch das Verfahren gemäß der Erfindung gegenüber der bekannten Arbeitsweise eine Ausbeutverbesserung von etwa 10 g Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas.

Der Erfindungsgegenstand erzielt Effekt war für den Fachmann nicht voraussehbar, da es allgemein bekannt ist, dass bei hoher Beaufschlagung von Kontaktmassen die Methanbildung zunimmt und die Produktion von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis zur Methanbildung geringer wird. Entgegen dem bekannten Verfahren, das für die Umsetzung des verdünnten Gases in der 2. Stufe der zweistufigen Drucksynthese auch bei stärkeren z. B. frischen Kontakten geringere Gasdurchsätze als in der 1. Stufe verwendet, entwickelt sich die Erfindung aus der Beobachtung, dass bei hoher Beaufschlagung des frischen Kontaktes mit verdünnten Gasen über eine kurze Zeit bis zu etwa 1 - 2 Monaten eine geringe Methanbildung und gute Aufarbeitung erreicht wird. Bei längerer Betriebsdauer versagt jedoch der Kontakt unter diesen scharfen Bedingungen, so dass das Verfahren wirtschaftlich nur durchführbar bleibt, wenn in der 3. oder den letzten Stufen immer noch junge Kontaktmassen betrieben und die

se nach 1 - 2 Monaten in die vorgeschalteten Stufen genommen werden, wo sie mit geringerer Belastung und mit konzentriertem Gas sogar noch besser arbeiten als Oefen, die die gleiche Zeit ständig in vorgeschalteten Stufen gearbeitet haben.

Das Verfahren gemäss der Erfindung lässt sich auch noch auf andere Art durchführen, z. B. kann man zweistufig arbeiten in der Weise, dass hinter die normal betriebenen Kontaktköfen einer 1. Stufe erfindungsgemäss mit wesentlich grösseren Gas-mengen beaufschlagte Kontaktköfen geschaltet werden, die das von kondensierbaren Stoffen oder einem Teil derselben befreite Gas der 1. Stufe verarbeiten und die nach einer entsprechend kurzen Betriebsdauer dann in die 1. Stufe genommen werden. Oder man kann bei dieser Betriebsweise oder bei Verwendung von mehr als zwei Verfahrensstufen in mindestens zwei nachgeschalteten Stufen gemäss der Erfindung mit übernormaler Beaufschlagung arbeiten, z. B. in der Weise, dass die Gase einer 1. nachgeschalteten, übernormal-beaufschlagten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung nach Abtrennung kondensierbarer Stoffe in einer weiteren ebenfalls übernormal-beaufschlagten Stufe nachbehandelt werden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann dadurch noch weiterhin verbessert werden, dass man z. B. bei dreistufigem Betrieb dem an Kohlenoxyd angereicherten Restgas der 2. Stufe vor Eintritt in die 3. Stufe konvertiertes

Wassergas beimischt, um das Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2$  dem Betrage von etwa 1 : 1,7 bis 1 : 1,98, vorteilhaft von etwa 1 : 1,9 wieder anzunähern. Auf diese Weise kann der Gasumsatz noch weiter getrieben werden. Man erhält eine Mehrausbeute von etwa 15 g Kohlenwasserstoffe je Normalcubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff gegenüber dem bisherigen zwei-stufigen Betrieb.

Die Temperatur in der 3. Reaktionsstufe wird zweckmässig um etwa 10 - 20° höher gehalten in den vorangehenden Stufen.

Man hat für die Synthese unter Druck auch schon eins bereits in seiner Wirksamkeit wesentlich geschichteten Kontakt für die Umsetzung des frischen Synthesegas verwendet. Befundsgemäss wird jedoch mit der Umschaltung des Kontaktes von den nachgeschalteten auf die vorgeschalteten Stufen nicht solange gewartet, bis eine bemerkenswerte Schwächung seiner Wirksamkeit eingetreten ist, vielmehr erfolgt die Umschaltung erfindungsgemäss schon dann, wenn der Kontakt in den vorgeschalteten Stufen noch eine gute Wirksamkeit hat und hier vorzüglich Ausbeuten liefert.

Beispiel:

.....  
In 2 parallelgeschalteten Kontaktöfen.

von denen jeder 10 cm Inhalt hat und die mit einem Kontakt beschickt sind, der je Ofen 1000 kg Kobalt enthält, werden insgesamt 9000 Normalkubikmeter je Stunde Gas von folgender Zusammensetzung gegeben:

CO <sub>2</sub>	13,2 %
CnHm	0
CO	29,6 %
H <sub>2</sub>	56,5 %
CH <sub>4</sub>	0,4 %
H <sub>2</sub>	3,3 %

Durch die Volumenverminderung, die durch die Reaktionsherbstgeföhrnt wird, treten 3490 Normalkubikmeter Gas von folgender Zusammensetzung auf:

CO <sub>2</sub>	33,3 %
CnHm	0,9 %
CO	22,1 %
H <sub>2</sub>	25,4 %
CH <sub>4</sub>	9,8 %
H <sub>2</sub>	8,5 %

Dieses Gas wird in drei ebenfalls parallel geschaltete gleichgrosse Kontaktöfen wie in der ersten Stufe geschickt und erföhrt hier eine Volumenveränderung auf 2510 Normalkubikmeter. Dieses Gas hat folgende Zusammensetzung:



CO <sub>2</sub>	46,2 %
CnHm	1,4 %
CO	17,2 %
H <sub>2</sub>	9,3 %
CH <sub>4</sub>	14,1 %
N <sub>2</sub>	11,8 %

Bevor dieses Gas in eine 3. Stufe eintritt, werden ihm 840 Normalkubik Konvertgas folgender Zusammensetzung beigemischt:

CO <sub>2</sub>	4,2 %
CnHm	0
CO	19,6 %
H <sub>2</sub>	71,2 %
CH <sub>4</sub>	0,4 %
N <sub>2</sub>	4,6 %

Die sich so ergebenden 3850 Normalkubikmeter Gas von der Zusammensetzung

CO <sub>2</sub>	35,6 %
CnHm	1,2 %
CO	17,8 %
H <sub>2</sub>	24,8 %
CH <sub>4</sub>	10,6 %
N <sub>2</sub>	10,0 %

gehen durch zwei parallel geschaltete Öfen gleicher Größe, die als 3. Stufe geschaltet sind. Es verbleiben nach der Re-

reaktion in diesen Öfen 2310 Normalkubikmeter Gas von  
der Zusammensetzung

CO	52,0 %
CO <sub>2</sub>	1,7 %
CO	10,0 %
H <sub>2</sub>	4,8 %
CH <sub>4</sub>	17,0 %
N <sub>2</sub>	14,5 %

Die in diesem Dreistufenbetrieb erzielte  
Ausbeute beträgt 145 g Kohlenwasserstoffe je Normalkubik-  
meter Kohlenoxyd und Wasserstoff im eingesetzten Gas. Die-  
se Ausbeute kann ständig gehalten werden, wenn die beiden  
Öfen der 3. Stufe 3 - 4 Wochen nach ihrer Inbetriebnahme  
in dieser Schaltung bei en. Zeigt sich, dass Ausbeute  
oder Gasumsatz in den beiden letzten Öfen bei gleichzei-  
tig vermehrter Methanbildung nachlassen, so werden sie in  
eine vorhergehende Stufe geschaltet und durch mit frischen  
Kontakten besetzte ersetzt.

Die Temperatur war 188° in der 1. Stufe,  
193° in der 2. Stufe und 200° in der 3. Stufe. Der Druck be-  
trug 10 atü in allen Stufen. Beim Umschalten der Öfen aus  
einer folgenden in eine vorhergehende Stufe erfolgt zweck-  
mäßig zunächst eine Temperaturregung um 5 - 10° unter die  
Temperatur der neuen Stufe. Nach einiger Betriebsstunden  
kann dann die Reaktionstemperatur wieder bis auf die für die  
betreffende Stufe zweckmäßige gesteigert werden.

END OF RETAKE

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 145 617

Klasse: 12<sup>o</sup> 1/03

Eingereicht am: 17. 7. 1939, Protektorat Böhmen und Mähren

Ausgelegt am: 1. 4. 1943

Einspruchsfrist: 1. 7. 1943

Priorität:

**Erfinder:** Dr. Werner Gross, Frankfurt, Main

**Anmelder:** Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Gewinnung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Gewinnung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck unter Verwendung von Katalysatoren, die Eisen, zusammen mit schwer reduzierbaren Metallverbindungen und bzw. oder Eisenoxiden und Kupfer ent-

Hierzu ~~Blatt~~ Blatt Zeichnung

halten, und die auf Kieselgur als Trägermasse mittels Alkalien gefällt ~~mit~~ werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselgur mit einer Alkalilösung, insbesondere Kaliumhydroxydlösung, zweckmäßig mit der für die Fällung bestimmten Lösung, vorzuzughaft bei deren Siedetemperatur, vorbehandelt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung der Metallsalze durch Einrühren der Metallsalzlösung in die Alkalilösung erfolgt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung bei einem  $pH$ -Wert des Kontaktschlammes von 7,5 bis 11, vorzugsweise von 9 - 10, beendet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Fällung der Katalysatoren Wasserglas zugesetzt wird.

die Kieselgur enthaltende

### B e s c h r e i b u n g

-----

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Kohlenoxydhydratierung zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Zersetzung von Metallsalzen zu

Oxyden oder durch Fällung zu Hydroxyden bzw. Carbonaten und gegebenenfalls Reduktion zu Metall verwenden als Trägerstoff vielfach Kieselgur, welche den Metallsalzen oder Metallsulfatlösungen beigemischt oder nach der Fällung zum Kontaktschlamm zugerührt wird.

Die auf diese Art hergestellten Katalysatoren lassen auch bei anfänglich hoher Aktivität bald in ihrer Wirksamkeit nach und neigen vor allen Dingen bei Durchführung der Synthese unter erhöhtem Druck zum Zerfall. Als Folge des Zerfalls der Katalysatorkörner tritt z. B. ein Austrag des Kontaktes zusammen mit den Reaktionsprodukten etwa in Form von schwarzem Paraffin aus dem Reaktionsofen ein. Besonders unangenehm machen sich diese Erscheinungen bei Eisenkatalysatoren bemerkbar, wenn die Synthese durch Druckenwendung und grosse Kontaktschichtlänge, z. B. 5 m, lange Verweilzeit des Gases im Kontaktofen, z. B. 3-10 Minuten und darüber, auf höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, gelenkt wurde. Häufig wird auch ein vollständiges Verstopfen der Kontaktofen, in welchen der Katalysator meist zwischen eng beieinanderliegenden, auf konstanter Temperatur gehaltenen Kühlelementen fest angeordnet ist, beobachtet. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen war die Lebensdauer der Kontakte 1/2 - 4 Monate.

Es ist nun gelungen, den Kontaktkörnern gute Betriebsfestigkeit zu verleihen, ohne den Katalysator

in seiner Aktivität zu schwächen, wie es z. B. beim Glühen bis zum Einrennen der Metallteilchen geschehen würde, und darüber hinaus und noch erhebliche Vorteile im Ablauf der Synthesereaktion zu erzielen. Nach der Erfindung werden Eisenkatalysatoren für die Gewinnung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden kann, in der Weise hergestellt, dass die als Trägerstoff dienenden Kieselgur mit einer Alkalilösung, insbesondere Kaliumhydroxydlösung, vorteilhaft bei deren Siedetemperatur, vorbehandelt wird. Z. B. wird die als Kontaktträger zu verwendende Kieselgur in der zur Fällung bestimmten Alkalilösung 2 - 3 Minuten gekocht, bis sich einige Prozent der Kieselgur zu Silikaten gelöst haben. Hierauf wird mit der kieselgurhaltigen Lösung die Metallsalzlösung zur Fällung gebracht und der Niederschlag filtriert, gewaschen und gefornt. Nach der Trocknung und gegebenenfalls nach der Reduktion gibt dieser Kontakt eine aussergewöhnlich hohe Ausbeute bei einer Lebensdauer von 5 - 12 Monaten. Auch bei Bedingungen, die zur überwiegenden Bildung von Paraffinen führen, behält der Kontakt seine Festigkeit bei und liefert weissen Paraffin.

Der erfindungsgemäss verwendete Katalysator zeichnet sich ferner dadurch aus, dass er während sei-

ner ganzen Betriebszeit verhältnismäßig viel noch siedende Kohlenwasserstoffe erzeugt. Insbesondere ist die Abnahme der Paraffinausbeute, die bei den bisher bekannten Kontakten mit zunehmender Betriebsdauer in hohem Maße auftrat, nunmehr sehr gering. Auch nimmt die Methanbildung bei dem erfindungsgemäßen Katalysator mit zunehmender Betriebszeit nicht so stark zu wie bei den bekannten Kontakten.

Diese Eigenschaften des neuen Katalysators lassen sich durch geeignete Auswahl der Art und Mengen weiterer Katalysatorbestandteile noch verbessern. Als weitere Katalysatorbestandteile können die bei Eisenkatalysatoren bisher üblichen verwendet werden. Beispielsweise kann der neue Katalysator Kupfer enthalten oder schwer reduzierbare Metallverbindungen, wie Oxyde oder Carbonate der Erdalkali-, der Erdmetalle, der seltenen Erden. Auch Oxyde des Mangan sind in vielen Fällen vorteilhaft. Es können auch mehrere diese Stoffe gleichzeitig im Katalysator vorhanden sein. Besonders Erfolge in der beschriebenen Richtung werden jedoch erzielt, wenn der Katalysator Kupfer, Aluminiumoxyd bzw. -hydroxyd enthält und bzw. oder wenn er mit verhältnismäßig hohem Alkaligehalten von z.B. 4 % und darüber, zur Anwendung gelangt.

Von den Alkalien ist im allgemeinen Kalium zu bevorzugen. Auch ein Wassergehalt des Katalysators hat Vorteile. Beispielsweise kann das Wassergelb nach der Fällung in den Katalysatorschlamm oder den Katalysator einge-



bracht werden, der übrigens auch noch durch besondere bei der Fällung angewendete Massnahmen in seiner Wirksamkeit allgemein verbessert werden kann.

So ist es vorteilhaft, die Fällung der Metallsalze, die die Ausgangsstoffe der Katalysatorherstellung bilden sollen, durch Einleiten der Lösung dieser Salze in die Alkalilösung zu bewirken. Ferner empfiehlt es sich, die Fällung bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert des Kontaktschlammes von 7,5 - 11, vorzugsweise 9 - 10 zu besetzen und den Niederschlag so auszuwaschen, dass ein  $p_{\text{H}}$ -Wert von etwa 7,5 nicht unterschritten wird. Die Wirkung des Verfahrens gemäss der Erfindung lässt sich dadurch erklären, dass im Synthesebetrieb das Wassergas allmählich ein stets stabiler erdendes Skelette bildet, so dass der Kontakt im Laufe des Betriebes der bis zu 100 % und mehr des Kontaktgewichtes ansteigenden Paraffinbeladung standhält. Infolgedessen ist seine Lebensdauer überraschend grösser als die der bisher verwendeten Katalysatoren, seine Aktivität aber wieder erwartet etwa ebenso gross wie die der bisher bekannten besten Kontakte dieser Art. Denn nach Erfahrungen, wie sie z. B. auch im "Journal Soc. Chem. Japan" 1933, Bd. 38, S 201 B und in "Brennstoffchemie" 1933/3, Bd. 14, S 47 erwähnt werden, ist auch schon die Vorbereitung eines verhältnissmässig geringen Alkaligehaltes von z. B.  $\text{H br l } \%$ , wie er selbst bei starkem Auswaschen leicht im Kontakt verbleiben

kann, ausserordentlich schädlich. Es ist also überraschend, dass die hohen Alkalimengen, die infolge der Vorbehandlung der Kieselgur, die erwähnten Fällungsbedingungen und gegebenenfalls noch zugesetztes Wasserglas in den Katalysator übergehen, und die 4% und mehr betragen können, nicht nur keine Schädigung, sondern sogar eine bedeutende Verbesserung der Kontakte bewirken.

Durch die Kochung in Alkalie wird die Kieselgur nach einem weiteren Merkmal der Erfindung angeätzt. Es kann also erfindungsgemäss angeätzte Kieselgur für sich ohne den Zusatz von Wasserglas verwendet werden. Die Verwendung angeätzter Kieselgur zur Herstellung der geschilderten Art von Katalysatoren bietet damit bisher nicht gekannte Vorteile.

An sich ist es bekannt, Katalysatoren, die Nickel, Kobalt oder Eisen als wirksames Metall enthalten, Wasserglas zuzusetzen. Die bekannten Katalysatoren wurden indessen für die Methansynthese und nicht für die Herstellung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff verwendet. Sie waren hierzu auch nicht ohne weiteres geeignet, was sich auch daraus ergibt, dass bei der Benzinsynthese die Methanbildung möglichst gering gehalten werden muss.

## B e i s p i e l

-----

240 kg Eisennitrat mit 9 Kristallwasser, 6,4 kg Bussforn mit 3 Kristallwasser und 22 kg Aluminiumnitrat mit 9 Kristallwasser werden bis zu 1 cbm Flüssigkeitsmenge mit Wasser gelöst und diese Menge zum Sieden erhitzt.

Diese siedende Lösung der Nitrats wird unter starkem Rühren in eine ebenfalls siedend heiße Lösung des Fällungsmittels möglichst schnell gegeben, die folgendermaßen hergestellt wurde:

133 kg Satzkali werden in Wasser zu 1 cbm Flüssigkeitsmenge gelöst und zum Sieden erhitzt. Sobald diese Lösung siedet, werden 40 kg Kieselgur eingerührt und in dieser Lauge 2 - 3 Minuten lang gekocht, wodurch einige Prozent der Kieselgur gelöst werden. Nunmehr wird die oben angegebene Nitratlösung in die Alkali-Lösung gerührt. Durch entsprechende Bemessung der Menge der zu fällenden Nitratlösung in die Alkali-Lösung gerührt. Durch entsprechende Bemessung der Menge der zu fällenden Nitratlösung wird der  $\text{pH}$ -Wert am Ende der Fällung auf 9,2 eingestellt. Nach beendeter Fällung wird der Kontaktschlamm sofort filtriert und zweimal mit je 800 l heißem Wasser gewaschen. Der Schlamm wird in bekannter Weise in einer Rangpresse geformt und unter allmählicher Temperatursteigerung auf  $120^{\circ}$  getrocknet, an-

schliessend vaküiert und gegebenenfalls 30 Minuten lang bei 250° mit 400 cbm Wasserstoff je Stunde reduziert. Es werden 90 kg Kontaktmasse auf diese Weise erhalten, mit denen in den bekannten Kontaktöfen mit ang beieinanderliegenden Kihlelementen bei Mitteldruck, z.B. 20 atü und 250°, aus einem 90 Liter Synthesegas bei einer Belastung des Ofens mit 20 Normalkubikmeter Gas je Stunde 150 g Flüssigprodukte, bezogen auf einen Normalkubikmeter einen 100 Liter Synthesegas erhalten werden. Bei einem nach den bisher üblichen Verfahren hergestellten Kontakt sind dagegen unter denselben Bedingungen nur 130 g Flüssigprodukte je Normalkubikmeter zu erzielen.

-----

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 139 309

Klasse: 12 a, 1/08

Eingereicht am: 25. 9. 1937, Oesterreich  
Ausgelegt am: 1. 4. 1943  
Einspruchsfrist: 1. 7. 1943  
Priorität:

Erfinder: Dr.-Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt, Main

Anmelder: Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von fest angeordneten Eisenkatalysatoren, die schwer reduzierbare Metalloxyde oder Carbonate und gegebenenfalls Kupfer enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass beim Arbeiten unter Drücken von über 2-at-Katalysatoren verwendet werden, in denen der Gehalt an schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Carbonaten

Hierzu — Blatt Zeichnung

ten, bezogen auf im Katalysator vorhandenes metallisches Eisen, über 9%, zweckmässig zwischen 50 und 200%, beträgt, wobei die Metalloxyde oder Karbonate an die Stelle üblicher Trägerstoffe treten können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, die weniger als 30% metallisches Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthalten.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsgase nach völliger oder teilweiser Herausnahme der Reaktionsprodukte im Kreislauf geführt werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass Gasdurchsätze von mehr als 1 Normal-liter je Gramm metallisches Eisen im Katalysator und je Stunde verwendet werden.

### B e s c h r e i b u n g

Bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe, wie Benzine, durch katalytische Umwandlung von Oxyden des Kohlenstoffes mit Wasserstoff unter normalem Druck in Kontaktöfen, in denen der Katalysator, zwischen Kühlelementen zu

hend, auf gleichmäßiger Temperatur gehalten wird, hat man bisher mit Kontaktmassen gearbeitet, welche aus einem hydrierend wirkenden Metall und aus einem nicht oder schwer reduzierbaren Oxyd bzw. Karbonat o. dgl. (Aktivator) bestanden. Meist wurden diese aktiven Teile der Kontaktmasse auf Trägerstoffen wie Kieselgur niedergeschlagen. Beispielsweise besteht ein gebräuchlicher Kontakt für die Ausführung der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aus 100 Teilen Kieselgur, 33 Teilen metallischem Kobalt und 18 % Thoriumoxyd, bezogen auf die Kobaltmenge. Es ist bekannt, dass der Prozentsatz an Aktivatoren, also an Thoriumoxyd im vorstehenden Falle, zwecks Erzielung hoher Ausbeuten in bestimmten ziemlich engen Grenzen gehalten werden muss. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Gehalten an Aktivatoren erhält man, wie aus Brennstoffchemie, Bd. 12 (1931), S. 225, hervorgeht, erheblich niedrigere Ausbeuten.

Während für die Methanolsynthese auch schon Kontakte vorgeschlagen worden sind, die Eisennur in gebundener Form, z. B. als Ferroxyd derart, z. B. mit Chromoxyd zu Chromspinell vereinigt, enthalten, dass es bei der Synthese nicht zu freiem Metall reduziert wird, wurden für die Synthese von Kohlenwasserstoffen Eisenkatalysatoren verwendet, die vorwiegend aus metallischem Eisen bestanden und mehr oder weniger erhebliche Mengen von Metallen wie Kupfer und ge-

benenfalls von Aktivatoren, wie Aluminiumoxyden, und vielfach noch Trägerstoffe aufwiesen. Diese Eisenkatalysatoren wurden auch schon unter einem Druck von mehreren, z.B. 2 - 100 Atmosphären angesetzt. Man konnte indessen mit diesen bei weitem nicht so gute Ergebnisse erzielen wie mit Kobaltkatalysatoren, insbesondere waren die Ausbeuten und die Lebensdauer unzureichend.

Es wurde nun gefunden, dass man auch Eisenkatalysatoren mit bestem Erfolg für die Synthese von Kohlenwasserstoffen und vorwiegend höher siedenden Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung benutzen kann. Dies gelingt dadurch, dass beim Arbeiten unter Drücken von über 2 at. in den bekannten Kontaktöfen der Kohlenwasserstoffsynthese fest angeordnete Katalysatoren verwendet werden, in denen der Gehalt an schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Carbonaten, bezogen auf im Katalysator vorhandenes metallisches Eisen, über 20%, zweckmäßig zwischen 50 und 200% beträgt, wobei die Metalloxyde oder Carbonate auch an die Stelle der üblichen Trägerstoffe treten können.

So beobachtet man besonders hohe Dauerausbeuten. Das mit den bisherigen Katalysatoren auftretende rasche Absinken der Ausbeute an Flüssigprodukten verbunden mit ansteigender Bildung von bei Raumtemperatur gasförmig verfließenden Stoffen tritt nicht ein, so dass die Ausbeute



an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen monatelang sehr hoch bleiben. Auch zeichnen sich die erzeugten Benzinkohlenwasserstoffe durch besonders hohe Aktenzahlen aus, die Beträge von 65 bis zu 70 annehmen können. Gleichzeitig erhält man ein Öl mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welches daher eine als bezeichnete Schmierölabbeute bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid o. dgl. ergibt. Die Wirkung der Kontakt gemäss der Erfindung ist - besonders wenn man sie zusammen mit den anderen in unseren früheren Anmeldungen genannten Mitteln zur Erhöhung der Klipffestigkeit, wie Verwendung eines Gases mit einem Überschuss an Kohlenoxyd über das Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ , Gaskreisläufe, Katalysatoren mit weniger als 30 % hydrierend wirkendem Metall, Gasdurchsätze über 1 Normalliter in der Stunde je Gramm hydrierend wirkendes Metall der Kontaktasse u. dgl. anwendet - derartig günstig, dass die sonst erforderlichen Spaltenlagen zur Verbesserung der Klipffestigkeit der gewonnenen Erzeugnisse ganz erspart oder doch ganz erheblich verkleinert werden können.

Das Verfahren gemäss der Erfindung ist nicht auf die Verwendung von reinen Eisenkatalysatoren beschränkt. Es kann das Eisen auch als Metallgemisch bzw. Legierung mit anderen Metallen, wie Kupfer und Nickel, und mit Oxyden oder Carbonaten von Uran, Aluminium, Magnesium, Mangan

Zirkonium, Beryllium, Cer oder anderen seltenen Erden teilen. Titan, Chrom oder Zink verwendet werden. Man kann auch an Stelle von Kieselgur andere Trägerstoffe, wie Bimsstein, Aktivkohle oder Bleicherde, verwenden. Es können ferner die Oxide oder Karbonate der schwer reduzierbaren Metalle an die Stelle der Trägerstoffe treten. Die Temperatur soll unterhalb der Temperatur liegen, bei der vorliegend Methan entsteht. Man bleibt also zweckmässig im bekannten Temperaturbereich der Eisenkatalysatoren.

Werden, wie oben angegeben, die Gasdurchsätze auf mehr als 1 ml je g hydrierend wirkendes Metall der Kontaktmasse je Stunde erhöht, so empfiehlt es sich oft, mit höheren Temperaturen zu arbeiten, als sie bei Anwendung von kleineren Gasdurchsätzen zweckmässig sind. Beispielsweise hat sich für jede Verdoppelung des Gasdurchsatzes eine Erhöhung der Arbeitstemperatur um etwa 10° als zweckmässig herausgestellt.

Zweckmässig werden nach dem Verfahren der Erfindung solche Katalysatoren verwendet, die weniger als 50 % metallisches Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthalten, weil sich gezeigt hat, dass bei derartigen niedrigen Eisengehalten besonders hoch olefinhaltige Erzeugnisse gewonnen werden. Diese Wirkung des Verfahrens wird durch die Reaktionsgase im Kreislauf weiterhin erhöht.

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 138.697

Klasse: 12 o, 1/03

Eingereicht am: 17. 7. 1937, Oesterreich

Ausgelegt am: 1. 4. 1943

Einspruchsfrist: 1. 7. 1943

Priorität:

**Erfinder:**

Dr.-Ing. Wilhelm Hervert, Frankfurt, Main

**Anmelder:**

Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung hochsiedender Kohlenwasserstoffe - vorwiegend Paraffin - durch katalytische Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen

**Patensanspruch**

1. Verfahren zur Herstellung hochsiedender Kohlenwasserstoffe - vorwiegend Paraffine - durch katalytische Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck in der Gasphase in Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Äthlelementen, wobei das entstehende Paraffin fortlaufend entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kontaktmasse verwendet wird, die mehr als

Hierzu — Blatt Zeichnung

40 % hydrierend wirkendes Metall enthält, und dass die Verweilzeit des Gases in der Kontaktmasse auf über 1 Minute, beispielsweise 3 - 10 Minuten, bemessen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Veränderung von Kobaltkontakten ein Synthesegas, welches mehr als 1 Teil Kohlenoxyd auf 2 Teile Wasserstoff enthält, benutzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasgemisch verwendet wird, bei dem die Summe von Kohlenoxyd und Wasserstoff über 90 % beträgt.

### B e s c h r e i b u n g

---

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen in mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe mit oder ohne Druck wird ein praktischer Betrieb mit einem Katalysator gearbeitet, der aus etwa 33 % Kobalt, 6 % Thoriumoxyd und 61 % Kieselgur besteht. Nach einer gewissen Zeit tritt eine Abnahme der Wirkung des Katalysators ein, die allgemein darauf zurückgeführt wird, dass Paraffin und andere hochsiedende Kohlenwasserstoffe die aktive Oberfläche der Katalysatoren verlegen. Es sind Verfahren bekannt, die diese Schädigungen dadurch beseitigen wollen, dass der Kontakt von Zeit zu Zeit, z. B. in Abständen von 4 Wochen

mit Lösungsmitteln, z. B. Schwerbenzin berieselt wird. Um die Abführung des Paraffins zu verbessern, war andererseits bekannt, die Katalysatoren von Zeit zu Zeit mit Wasserstoff oder anderen Gasen zu behandeln unter Bedingungen, bei denen das Paraffin verdampfte. Nach einem anderen bekannten Verfahren wird das Paraffin aus den Kontakten mit Lösungsmitteln ständig während der Synthese entfernt.

Ferner ist bekannt, während der Synthese den Katalysator mit einem Lösungsmittel bedeckt zu halten, das z. B. dadurch in den Kontaktofen gebracht wird, dass aus dem abziehen ein Gasstrom, der den Katalysator in Richtung von unten nach oben durchzieht, die höher siedenden Anteile kondensiert werden, so dass sie auf den Katalysator zurückfließen. Schliesslich hat man auch schon in weiten Röhren untergebrachte Kontakte ständig oder zeitweise berieselt, um mit der Berieselungsflüssigkeit die Reaktionswärme abzuführen. Als Berieselungsflüssigkeiten dienten Stoffe, die geeignet waren, die bei der Reaktion entstehenden Erzeugnisse zu lösen. Beispielsweise wurden auch geeignete Fraktionen der Reaktionserzeugnisse selbst als Berieselungsflüssigkeit verwendet. Für dieses Verfahren wurden Katalysatoren der Eisen-Gruppe verwendet, z. B. Eisen, dem 5 % Aluminiumoxyd zugesetzt waren. Es wurden vorwiegend flüssige Reaktionserzeugnisse und nur verhältnismässig wenig Paraffine gewonnen. Im übrigen hat sich herausgestellt, dass die Abführung der Reaktionswärme durch Berieselung nicht

so günstig vor sich geht, dass gute Ausbeuten und Gasersätze erreicht werden können.

Für das Verfahren gemäss der Erfindung werden demgegenüber an sich bekannte Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen verwendet, und es wird für eine ständige Entfernung des entstehenden Paraffins aus dem Katalysator gleichfalls mit bekannten Mitteln Sorge getragen.

Die Erfindung besteht darin, dass für die unter erhöhtem Druck von mehreren Atmosphären durchgeführte Synthese eine Kontaktmasse verwendet wird, die mehr als 40 % hydrierend wirkendes Metall enthält, und dass die Verweilzeit des Gases in der Kontaktmasse auf über 1 Minute, beispielsweise 3 - 10 Minuten, bemessen wird. Bei Kobalt-Katalysatoren, die vorzugsweise verwendet werden, liegen die Reaktionstemperaturen bei etwa 200°.

Durch die ständige Abführung des Paraffins aus der Kontaktmasse wird darin die Paraffinkonzentration gering gehalten, und die Paraffinbildungstendenz begünstigt. In der letzten Richtung wirkt, wie an sich bekannt, auch das Arbeiten unter Druck. Hochmehr begünstigt wird die Paraffinbildung aber durch die erfindungsgemässe Anwendung eines Katalysators mit hohem Metallgehalt und die langen Verweilzeiten des Gases in der Kontaktmasse. Demgemäss ist es gelungen, nach dem neuen Verfahren Paraffinausbeuten zu erzielen, die mehr als 50 % vom Gewicht der flüssig anfallenden Erzeugnisse

betragen.

Das Verfahren gemäss der Erfindung erlaubt die Anwendung weiterer Massnahmen zur Steigerung des Paraffin-  
anfalles. Als solche Massnahmen wurden insbesondere erkannt:

- 1.) Die Anwendung von Gasgemischen mit einem Ueberschuss an Kohlenoxyd über Wasserstoff über das Verhältnis 1 : 2 hinaus;
- 2.) Die Anwendung von Gasgemischen mit mehr als 90 %  $CO + H_2$ .

Der Druck unter dem das Verfahren gemäss der Erfindung ausgeführt wird, kann z. B. 2 - 300 at und darüber, vorteilhaft 10 - 50 at, betragen.

Die ständige Abführung des Paraffins aus der Kontaktmasse kann nach dem bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann der Kontaktofen periodisch unter Hochvakuum gesetzt oder periodisch ausgedümpft werden. Auch ständige oder zeitweise Extraktion ist anwendbar.

Ferner können kapillare Kräfte zur Entfernung des Paraffins zugezogen werden. Beispielsweise können ins Innere der Kontaktmasse poröse Stäbe o. dgl. ausz. B. keramischer Masse oder aus gespritztem Metall eingesetzt werden, welche sich mit Paraffin tränken und dieses nach unten ableiten. Man kann hierbei so arbeiten, dass man es Paraffin unten von den porösen Stäben abtropfen lässt. Vorteilhaft ist es, die Stäbe, Röhren o. dgl. unten wärmer zu halten als oben, wo

durch das Abtropfen des Paraffins erleichtert und ein kapillares Gefälle zwischen oben und unten hergestellt wird, welches die Diffusion des Paraffins aus der Kontaktmasse erleichtert. Man kann die porösen Körper auch untenseitig erhitzen, dass das Paraffin aus ihrer Oberfläche verdampft, wodurch wiederum der Kapillartrom flüssigen Paraffins verstärkt wird.

Beispiel

Ein an sich für die Ozonsynthese bekannter Kontaktofen mit eng nebeneinanderliegenden Kühllementen, die auf konstanter Temperatur gehalten werden können, wurden mit 1 cm<sup>3</sup> eines körnigen Kontaktes, bestehend aus

100 Gewichtsteilen Kobalt

18 Gewichtsteilen Thoriumoxid

und 80 Gewichtsteilen Kieselgur

gefüllt und mit Synthesegas von der Zusammensetzung:

CO 40,8 %

H<sub>2</sub> 49,5 %

CO<sub>2</sub> 6,5 %

CH<sub>4</sub> 0,3 %

N<sub>2</sub> 2,9 %

betrieben. Die Gasbeaufschlagung betrug 100 Normalkubikmeter je 1 cm<sup>3</sup> Kontaktmasse und Stunde. Der Betriebsdruck war 12 at und



die Reaktionstemperatur  $186^{\circ}$ . Hierbei erzielte man eine Ausbeute von 137 g Benzin, höher siedenden Oelen und Paraffin je Normal kubikmeter umgesetztes  $\text{CO} + \text{H}_2$  im Ausgangsgas, bestehend aus

58 % Paraffin  
22 % höher siedenden Oelen  
und 20 % Benzin.

Als schliesslich der Kontaktofen mit einer Kontaktmasse gefüllt wurde, die bei sonst gleicher Zusammensetzung nur 35 Gewichtsteile Trigematerial auf 100 Gewichtsteile Kobalt enthält, betrug die Ausbeute bei sonst gleichgehaltenen Betriebsbedingungen 143 g Flüssigprodukte, bestehend aus:

72 % Paraffin  
16 % höher siedenden Oelen  
und 12 % Benzin.

Bei Durchführung des gleichen Versuchs in einem Kontaktofen, in welchem der Katalysator nicht gekühlt, sondern lediglich berührt wird (Verfahren nach der franz. Patentschrift 841 853) erhält man erheblich niedrigere Ausbeuten, wobei die erhaltenen Produkte nur einen ganz geringen Anteil an Paraffin aufweisen.

Dr. Roller

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 138 086

Klasse: 120,1/03

Eingereicht am: 15. 5. 37 Oesterreich

Ausgelegt am: 1. 4. 43

Einspruchsfrist: 1. 7. 43

Priorität:

Erfinder: Dr. Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt, Main.

Anmelder: Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main.

Bezeichnung: Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe.

## 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 metalli-

Hierzu — Blatt Zeichnung

schem 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 im Katalysator eingestellt wird, zweckmässig unter Kreislaufführung der Reaktionsgase.

### B e s c h r e i b u n g .

Gegenstand der Erfindung bildet eine Verbesserung des Verfahrens der katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in aliphatische Kohlenwasserstoffe, unter Verwendung von aus Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Trägerstoffen bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb der Temperaturen vorwiegend Methanbildung zur Bildung von Benzolhöhergliedenden Oelen und Paraffin führen. Diese bekannte Verfahren ist in der Zeitschrift "Brennstoffchemie" der Jahrgänge 1930 ff. eingehend beschrieben worden.

Daneben ist es bekannt, die Katalysatoren mit Trägersubstanzen, insbesondere Kieselgur zu verdünnen. Die optimale Menge an Kieselgur für die Synthese der 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 Litersturzstellen 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 Kontaktofen eingeleitet wird, eine wichtige Rolle spielt.

Je höher der Gasdurchsatz ist, umso 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 annehmbare niedrigen Grenzen liegt, und bei dem andererseits durch die Reaktion noch die Hauptmenge des aufgewendeten Kohlenoxyds 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, wurde 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 Gasgemische 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 Kobalt-Katalysatoren, 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 - 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, Kohlensäure und organischen Säuren, verbunden ist und durch die Erfindungsgemäße 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, vergleichen 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 Normdruck gut geeigneter Katalysator, bestehend aus Kobalt, Thoriumoxyd und Kieselgur im Verhältnis 1 : 0,2 : 1,5, der in der angewendeten Menge 5 g Kobalt enthielt, wurde in 50 cm langer Schicht in einem Aluminiumrohr untergebracht und bei einer Temperatur von 200° mit stündliche 5 Liter eines Gemisches, bestehend aus 30 % Kohlenoxyd, 60 % Wasserstoff und 10 % Stickstoff beaufschlagt. Der Kontakt arbeitete tagelang mit einer gleichbleibenden Ausbeute von 105 g an höher siedenden Oelen und Benzol je Normalkubikmeter Ausgangsgas. Hierauf wurde der Druck von 1 auf 5 at und gleichzeitig der Gasdurchsatz von 5 auf 15 Normalliter je Stunde gesteigert. Die Reaktionstemperatur wurde soweit gesteigert, dass der gleiche Kohlenoxydumsatz wie vorher bei Normdruck erzielt wurde. Bei dieser Arbeitsweise erzeugte der Kontakt zwischen 100 und 115 g höher siedende Oele und Benzol je Normalkubikmeter durchgesetzten Gases, wobei seine Leistungsfähigkeit erst nach Wochen nennenswert zurückging.



Dr. Koller

# Patentanmeldung

Aktenzeichen: M 136 985

Klasse: 12 0, 1/03

Eingereicht am: 25. 1. 1937  
 Ausgelegt am: 1. 4. 1943  
 Einspruchsfrist: 1. 7. 1943  
 Priorität:

Erfinder: Dr.-Ing. Wilhelm Herbert, Frankfurt, Main

Anmelder: Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main

Bezeichnung: Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in olefinische und paraffinische Kohlenwasserstoffe

## Patentanspruch

1.) Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in olefinische und paraffinische Kohlenwasserstoffe mit Kobalt und Thorium enthaltenden Katalysatoren und unter den Bedingungen der Synthese nach Fischer und Tropfen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Synthesegas mit einem Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff wesentlich unter 1 : 2 zueinander

Hierzu — Blatt Zeichnung

mässig 1 : 1,5 oder niedrigerer in Verbindung mit Drucken von etwa 5 oder mehr at verwendet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren mit Gehalte an metallischem Kobalt von weniger als 80 g je Liter geschüttelte Kontaktmasse verwendet werden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Synthesegase mit mehr als 20 % inerten Bestandteilen verwendet werden, wobei der Gehalt an inerten Bestandteilen zweckmässig durch Zurückführung eines Teils der vom Kontakt-Ofen abgehenden Gase eingestellt wird.

### B e s c h r e i b u n g

Dem ersten Vorschlag, Kohlenoxyd zu paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen zu hydrieren, ist der wirtschaftliche Erfolg versagt geblieben. Man hatte damals zwar für die Synthese schon Kobalt-, Nickel- oder auch Eisenkatalysatoren vorgeschlagen, die mit oder ohne Aktivatoren und gegebenenfalls auf Trägermassen aufgebracht verwendet werden sollten, doch wollte man die auftretende hohe Reaktionswärme aus dem Kontakt völlig oder in der Hauptsache durch die an der Reaktion teilnehmenden Gase abführen, die zu diesem Zweck in sehr starker Verdün-

nung mit inerten Bestandteilen angewendet wurden. Auf diese Weise ist es nicht möglich, den Kontakt in allen Teilen gleichmässig auf so niedriger Temperatur zu halten, dass er lange genug seine anfängliche hohe Aktivität beibehält. Diese Arbeiten wurden unter Druck und unter Verwendung der verschiedensten Gase, z. B. Wassergas durchgeführt. Doch gelang es nicht, auch nur einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erzielen.

Brauchbare Erfolge brachte erst die Kohlenoxydhydrierung nach Fischer und Tropsch. Sie wurden dadurch herbeigeführt, dass Fischer und Tropsch hochaktive Katalysatoren entwickelten und diese zwischen sich und einander liegenden Kühlelementen zur Anwendung brachten, die durch Verdampfung von Druckwasser oder ähnlichen Flüssigkeiten auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Die Synthese wurde hierbei unter Atmosphärendruck oder nur wenig erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt. Es sind zwar auch Versuche bekannt geworden, diese Synthese unter Drucken von mehreren Atmosphären unter praktisch restloser indirekter Wärmeabfuhr in den beschriebenen Kontaktöfen durchzuführen, vergl. "Brennstofftechnik" Band 12, (1931) S. 365 - 372 und Band 14, (1933), S. 3 - 8. Trotzdem hier die Wärmeabfuhr in den Kontaktöfen durchaus genügte, um den Katalysator auf gleichmässiger Temperatur zu halten, trat beim Arbeiten unter erhöhtem Druck eine so starke Bildung hochsiedender Pro-

durkte ein, dass sich die Katalysatoren erstopfen und die Ausbeuten rasch nachlassen. Aus diesem Grunde wurde die Anwendung von über atmosphärischen Drücken bei der  $H_2$ -Atmosphärendruck entwickelten Benzinsynthese bisher als unzweckmässig und nachteilig angesehen. Es sind bisher auch keine Hilfsmassnahmen bekannt geworden, durch die das Arbeiten unter erhöhtem Druck in den Kontaktöfen der Atmosphärendrucksynthese möglich gemacht werden könnte.

Für die Kohlenoxydhydrierung nach Fischer und Tropsch werden entweder Kobalt-, Nickel- oder Eisenkatalysatoren verwendet. Während die ersten Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 verbrauchen, arbeiten die Eisenkatalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 2 : 1 auf.

Die Erfindung zeigt einen Weg, die Hydrierung zu olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit Kobalt und Thoriumoxyd enthaltenden Katalysatoren in den Öfen und unter den Bedingungen der Synthese nach Fischer und Tropsch unter Druck durchzuführen. Dies gelingt dadurch, dass ein Synthesegas mit einem Verhältnis Kohlenoxyd : Wasserstoff wesentlich unter 1 : 2, zweckmässig 1 : 1,5 oder niedriger in Verbindung mit Drücken von etwa 5 oder mehr at verwendet wird. Das Verfahren hat den Vorteil, dass infolge der Anwendung von Druck wesentlich kleinere Apparaturen verwendet werden können. Der Gasdurchsatz kann erhöht werden.

und man erhält wesentlich klüfffestere Kohlenwasserstoffe mit höheren Olefingehalten, die auch einen grösseren Anteil an höhersiedenden Fraktionen aufweisen. Dabei bleibt die Methanbildung gering, so dass gute Ausbeuten je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas erzielt werden, während beim Arbeiten unter Atmosphärendruck und mit Kobaltkatalysatoren die Ausbeuten schnell abnehmen, wenn man von dem als günstigsten erkannten Verhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff von 1 : 2 abweicht.

Die Arbeitstemperaturen können bei dem Verfahren nach der Erfindung ebenso gewählt werden, wie bei der Fischersynthese. Sie liegen zwischen 150 und 300°, vorzugsweise zwischen 180 und 240°.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann mit den für die Fischersynthese verwendeten hochaktiven Kobaltkatalysatoren durchgeführt werden, die z. B. etwa 33 % Kobalt, 18 % Thoriumoxyd, bezogen auf Kobalt, ~~zusätzlich~~ und im übrigen Kieselgur enthalten. Es ist aber an die Benutzung von Katalysatoren mit derart hohen Kobaltgehalten nicht gebunden, vielmehr können gute Erfolge auch erzielt werden, wenn der Katalysator weniger als 50 - 80 g hydrierend wirkendes Kobalt auf 1 geschüttete Kontaktmasse enthält.

Verwendet man derartige Katalysatoren, so wird die erfindungsgemässe Synthese so gelenkt, dass in

den Reaktionsprodukten die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf Kosten der festen zunehmen. Das Verfahren gemäß der Erfindung hat also den Vorteil, dass es auch auf die Gewinnung höherer Benzinmengen abgestellt werden kann, wobei sehr schwerflüchtige Benzine erhalten werden. Durch Erhöhung der Gaspordurchsätze lassen sich diese Wirkungen noch verbessern.

Ferner können (Kobaltkatalysatoren in Frage, die einen geringeren Gehalt an Thorium aufweisen, als er bei Durchführung der Fischersynthese unter Normaldruck zwecks Erzielung maximaler Ausbeuten zweckmäßig ist.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man ein Ausgangsgas verwendet, das durch inerte Gase oder gasförmige Reaktionsprodukte oder andere gasförmige Mittel, z. B. Wasserdampf, verdünnt ist, die in Mengen von 20 % und mehr angewendet werden können. Die Verdünnung kann durch Kreislaufführung des Gases durch die Kontaktmassen mit oder ohne Herausnahme der Reaktionsprodukte aus den Gasen vor ihrer Wiedereinführung in den Ofen erzielt werden.

Diese Arbeitsweise hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, da durch die Rückführung des kohlenoxydreichereren Endgases in den Kontaktofen der Kohlenoxydgehalt des Ofentrittsgases noch erhöht wird, was zur Verringerung der Methanbildung führt. So ist es z. B. bei Verwendung von Wassergas mit einem Verhältnis

Kohlenoxyd zu Wasserstoff von 1 : 1,3 leicht möglich durch entsprechende Kreislaufführung der Gase ein Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff von 1 ; 1 oder höher im Gemisch von Frischgas und Kreislaufgas beim Kontaktofenaustritt zu erreichen. Man kann also durch Kreislaufführung der Gase die direkte Verwendung von besonders kohlenoxydreichen Ausgangsgasen vermeiden, die technisch schwer bzw. nur mit erhöhten Kosten herstellbar sind. Die verschiedenen angegebenen Massnahmen können auch gleichzeitig zur Anwendung gelangen, oder es kann das eine Mittel das andere bis zu einem gewissen Grad vertreten.

Beispiel :

Ein Kobalt-Kontakt mit 36 % Kobalt, 3 % Thoriumoxyd, 5 % Magnesiumoxyd, Rest-Kieselgur, der in üblicher Weise mit Wasserstoff bei 370° reduziert worden war, wurde in den bekannten Kontaktofen der Kohlenoxydhydratierung zu höheren Kohlenwasserstoffen bei einem Druck von 10 Atmosphären und einer Temperatur von 190° mit einem Synthesegas, enthaltend 29 Vol. % Kohlenoxyd und 61 Vol. % Wasserstoff (Rest Stickstoff und Kohlendioxid) beaufschlagt; und zwar wurden von diesem Gas ständig 80 Normalkubikmeter je Kubikmeter Kontaktmasse angewendet. Man erhält eine Ausbeute an

flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bezogen auf einen Normalkubikmeter des bei der Reaktion umgesetzten Gases von 108 g je Normalkubikmeter. Wird der gleiche Versuch mit einem Gas, enthaltend 36 % Kohlenoxyd und 64 % Wasserstoff bei der gleichen Gasbeaufschlagung des Kontaktes durchgeführt, so liegt die entsprechende Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bei 143 g je Normalkubikmeter umgesetztes Gas. Die Zusammensetzung dieser Erzeugnisse war:

26 % Paraffin über 320° siedend

30 % Öl zwischen 300 und 320° siedend

44 % Benzin unter 300° siedend.

Wird schließlich unter Verwendung des gleichen Firschgases mit 36 Vol. % Kohlenoxyd mit Kreislauführung des Synthesegas gearbeitet, so steigt die Ausbeute weiterhin auf 158 g je Normalkubikmeter eingesetztes Gas. Die Lebensdauer der Kontaktmasse war im letzteren Fall sieben Monate; die Katalanbildung belief sich auf nur 11 % gegenüber 22 % bei einem Gas mit 29 % Kohlenoxyd und 61 % Wasserstoff.

In Übrigen können die Katalysatoren zur Erhöhung ihrer Wirkung und ihrer Lebensdauer während des Betriebes zeitweise mit Lösungsmitteln benetzt werden, oder es wird bei mehrstufiger Arbeitsweise der Druck in den nachgeschalteten Stufen höher gehalten, als in den vorgeschalteten, wobei in die nachgeschalteten Stufen ge-



gegebenenfalls auch an Kobalt oder Aktivatoran oder an beiden Bestandteilen reichere Katalysatoren eingesetzt werden können, als in die vorgeschalteten. Hierbei kann die erste Stufe auch unter Atmosphärendruck arbeiten. Man kann auch in einer oder mehreren Stufen des Frischgas an seiner im Sinne der Gasströmung hinter der Eintrittsstelle des ~~is~~laufes gelegenen Stelle in den Katalysator einströmen, beispielsweise in der Mitte der Reaktionszone oder stufenweise über dieselbe verteilt.