

β. 26
Erfüllt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

Dr. Rothen
AUSGEGEBEN AM
30. AUGUST 1944

3445-30/5.01-76

DEUTSCHES REICH



001131

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 746887

KLASSE 12o GRUPPE 1 03

M 146080 IVc/12 o

* Dr.-Ing. Helmut Weittenhiller in Dortmund
und Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main
sind als Erfinder genannt worden *

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. September 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Januar 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der sog. Mitteldrucksynthese zur Gewinnung von wertvollen Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenen Gasen, die bei etwa 3 bis 20 atü und 5 Temperaturen von ungefähr 180 bis 230° durchgeföhrt wird, wird gewöhlich in zwei Reaktionsstufen gearbeitet. Die Gesamtmenge des zur Verfügung stehenden Ausgangsgases wird zunächst in den Kontaktöfen der ersten Stufe behandelt. Das aus den Ofen der ersten Stufe hervorgehende Gas wird abgeköhlt, und es wird ein großer Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Wasser 10 aus dem geköhltten Gas abgeschieden. Darauf wird das Gas, dessen Volumen wesentlich abgenommen hat, in den Ofen der zweiten Stufe weiterbehandelt. Aus dem Gas der zweiten Stufe werden die Kohlenwasserstoffe mög- 15 lichst 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. Gewöhlich besteht er aus fein verteiltem Kobalt, Aktivatoren, wie Thoriumoxyd, und Kieselgur als Trägerstoff. Die in den Ofen auftretende Reaktionswärme wird durch Köhlung mit siedendem Druckwasser entfernt. 30

Als Ausgangsgas dient gewöhlich ein Gas mit etwa nachstehender Zusammensetzung: 35

14,5 % CO₂
28 % CO
53 % H₂
0,5 % CH₄
4 % N₂ 40

Die Volumenverminderung, die das in die erste Stufe der Kontakttöfen geschickte Gas durch die Reaktion erfährt, beträgt ungefähr 60%. Nach Abscheidung der aus dem gekühlten Endgas dieser Stufe ausfallenden Produkte verbleibt ein Gas, das etwa

enthält.

	36% CO_2
	1% C_nH_m
10	19% CO
	25% H_2
	9% CH_4
	10% N_2

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

	46% CO_2
20	1,5% C_nH_m
	14% CO
	11,5% H_2
	13% CH_4
	14% N_2

besteht:

Die Volumenabnahme des Gases in der zweiten Stufe beträgt etwa 25%.

Das Gewicht des Kobalts, das in jedem Kontakttöfen üblicher Bauart enthalten ist, beträgt etwa 800 bis 1000 kg, und es wird jeder Ofen mit etwa 1000 Normalkubikmeter Gas je Stunde beaufschlagt. Auf 10 Öfen der ersten Stufe kommen entsprechend der Volumenabnahme 4 Öfen der zweiten Stufe.

Auf 1 Normalkubikmeter Kohlenoxyd plus Wasserstoff im Ausgangsgas erzielt man heute Ausbeuten an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin von etwa 130 bis 135 g. 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. Großtechnisch hat sich dieser Vorschlag jedoch wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht einführen können. Insbesondere wurde die Leistung der dritten Stufe außerordentlich gering.

Es hat sich nun gezeigt, daß man bei der Kohlenoxydhydrierung unter Druck mit gutem wirtschaftlichem 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 bis 4000 Normalkubikmeter Gas und mehr je Stunde und 800 bis 1000 kg Kobalt im Kontakt. Die frischen Kontakte bleiben in den nachgeschalteten Stufen so lange, d. h. 1 bis 2 Monate, bis unter diesen Bedingungen die Methanbildung merklich ansteigt und der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff abnimmt. Dar-

auf wird der Kontakt in vorgeschalteten Stufen bei niedrigerer Gasbeaufschlagung von etwa 1000 cbm je 800 bis 1000 kg Kobalt im Kontakt und Stunde weiterverwendet. 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 Ausbeuteverbesserung von etwa 10 g Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas.

Der erfindungsgemäß erzielte 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 zweiten Stufe der zweistufigen Drucksynthese auch bei wirksameren, z. B. frischen Kontakten geringere Gasdurchsätze als in der ersten 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 bis 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 dritten oder den letzten Stufen immer nur junge Kontaktmassen betrieben und diese nach 1 bis 2 Monaten in die vorgeschalteten Stufen genommen werden, wo sie mit geringerer Belastung und mit konzentrierterem 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 Kontakttöfen einer ersten Stufe erfindungsgemäß mit wesentlich größeren Gas Mengen beaufschlagte Kontakttöfen geschaltet werden, die das von kondensierbaren Stoffen oder einem Teil derselben befreite Gas der ersten Stufe verarbeiten und die nach einer entsprechend kurzen Betriebsdauer dann in die erste 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 ersten nachgeschalteten, übernormal beaufschlagten Stufe des Verfahrens

gemäß der Erfindung nach Abtrennung kondensierbarer Stoffe in einer weiteren, ebenfalls übernormal beaufschlagten Stufe nachbehandelt werden.

5 Das Verfahren gemäß der Erfindung kann dadurch noch weiterhin verbessert werden, daß man z. B. bei dreistufigem Betrieb dem an Kohlenoxyd angereicherten Restgas der zweiten Stufe vor Eintritt in die dritte 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 weitergetrieben werden.

14 Man erhält eine Mehrausbeute von etwa 15 g Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff gegenüber dem bisherigen zweistufigen Betrieb.

20 Die Temperatur in der dritten Reaktionsstufe wird zweckmäßig um etwa 10 bis 20° höher gehalten als in den vorhergehenden Stufen.

Man hat für die Synthese unter Druck auch schon einen bereits in seiner Wirksamkeit wesentlich geschwächten Kontakt für die Umsetzung des frischen Synthesegases verwendet. Erfindungsgemäß wird jedoch mit der Umschaltung des Kontaktes von den nachgeschalteten auf die vorgeschalteten Stufen nicht so lange gewartet, bis eine nennenswerte Schwächung seiner Wirksamkeit eingetreten ist, vielmehr erfolgt die Umschaltung erfindungsgemäß schon dann, wenn der Kontakt in den vorgeschalteten Stufen noch eine gute 35 Wirksamkeit hat und hier vorzügliche Ausbeuten liefert.

Beispiel

In neun parallel geschalteten Kontaktöfen, 40 von denen jeder 10 cbm 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_2	13,2%
C_nH_m	0
CO	29,6%
H_2	53,5%
CH_4	0,4%
N_2	3,3%

Durch die Volumenverminderung, die durch die Reaktion herbeigeführt wird, treten 55 Zusammensetzung aus:

CO_2	33,3%
C_nH_m	0,9%
CO	22,1%
H_2	25,4%
CH_4	9,8%
N_2	8,5%

Dieses Gas wird in drei ebenfalls parallel geschaltete gleich große Kontaktöfen wie in der ersten Stufe geschickt und erfährt hier eine Volumenverminderung auf 2510 Normalkubikmeter. Dieses Gas hat folgende Zusammensetzung:

CO_2	46,2%
C_nH_m	1,4%
CO	17,2%
H_2	9,3%
CH_4	14,1%
N_2	11,8%

70 Bevor dieses Gas in eine dritte Stufe eintritt, werden ihm 840 Normalkubikmeter Konvertgas folgender Zusammensetzung beigemischt:

CO_2	4,2%
C_nH_m	0
CO	19,6%
H_2	71,2%
CH_4	0,4%
N_2	4,6%

Die sich so ergebenden 3350 Normalkubikmeter Gas von der Zusammensetzung

CO_2	35,6%
C_nH_m	1,2%
CO	17,8%
H_2	24,8%
CH_4	10,6%
N_2	10,0%

90 gehen durch zwei parallel geschaltete Öfen gleicher Größe, die als dritte Stufe geschaltet sind. Es verbleiben nach der Reaktion in diesen Öfen 2310 Normalkubikmeter Restgas von der Zusammensetzung:

CO_2	52,0%
C_nH_m	1,7%
CO	10,0%
H_2	4,8%
CH_4	17,0%
N_2	14,5%

Die in diesem Dreistufenbetrieb erzielte 105 Ausbeute beträgt 145 g Kohlenwasserstoff je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im eingesetzten Gas. Diese Ausbeute kann ständig gehalten werden, wenn die beiden Öfen der dritten Stufe 3 bis 4 Wochen nach ihrer Inbetriebnahme in dieser Schaltung bleiben. Zeigt sich, daß Ausbeute oder Gasumsatz in den beiden letzten Öfen bei gleichzeitig vermehrter Methanbildung nachlassen, so werden sie in eine vorhergehende 115 Stufe geschaltet und durch mit frischen Kontakten beschickte ersetzt.

Die Temperatur war 188° in der ersten Stufe, 193° in der zweiten Stufe und 200° in der dritten Stufe. Der Druck betrug 10 atü in allen Stufen. Beim Umschalten der Öfen aus einer folgenden in eine vorhergehende Stufe

erfolgt zweckmäßig zunächst eine Temperatursenkung um 5 bis 10° unter die Temperatur der neuen Stufe. Nach wenigen Betriebsstunden kann dann die Reaktionstemperatur wieder bis auf die für die betreffende Stufe zweckmäßige gesteigert werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Benutzung von Kobaltkatalysatoren in Kontaktföfen mit dünnen, zwischen eng beieinanderliegenden Kühlelementen angeordneten Kontaktschichten bei Temperaturen zwischen etwa 180 und 230° und etwa 3 bis 20 atü in zwei oder mehreren Stufen, dadurch gekennzeichnet, daß der frische Kontakt zunächst in den nachgeschalteten Stufen so lange, d. h. etwa 1 bis 2 Monate, bei einer Gasbeaufschlagung mit wesentlich größeren Mengen, wie etwa 2000 bis 4000 cbm je 800 bis 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 cbm je 800 bis 1000 kg Kobalt im Kontakt und Stunde weiterverwendet 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:H₂-Verhältnis von etwa 1:1,7 bis 1:1,98 eingestellt wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:
französische Patentschrift ... Nr. 832 967.