

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3042556 A1**

⑮ Int. Cl. 3:
C07 C 1/04
C 10 G 3/00

⑰ Aktenzeichen: P 30 42 556.0
⑱ Anmeldetag: 12. 11. 80
⑲ Offenlegungstag: 16. 6. 82

Behördeneigentlich

DE 3042556 A1

⑰ Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

⑲ Erfinder:
Eisenlohr, Karl-Heinz, Dr.-Ing., 8072 Dreieich, DE;
Gaensslen, Hans, Dipl.-Chem., 6000 Frankfurt, DE

⑳ **Verfahren zur Erhöhung der Dieselölausbeute bei der Fischer-Tropsch-Synthese im Festbett**

DE 3042556 A1

Patentanspruch

Verfahren zur Erhöhung der Dieselölausbeute bei der
Fischer-Tropsch-Synthese im Festbett an Fällungs-
5 katalysatoren auf Eisen-Kupfer-Basis unter Druck
und erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß
man den Druck über 25 bar hinaus so weit erhöht, daß
bei einer um 10 bis 30 °C abgesenkten Temperatur die
Alterungsrate unter 0,2 % Umsatzverlust pro 24 h
10 sinkt.

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M. 1



3042556

23. September 1980
DRLA/LWÜ

Prov. Nr. 8618 LÖ

Verfahren zur Erhöhung der Dieselölausbeute bei
der Fischer-Tropsch-Synthese im Festbett

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Dieselölausbeute bei der Fischer-Tropsch-Synthese im Festbett an Fällungskatalysatoren auf Eisen-Kupfer-Basis unter Druck und erhöhter Temperatur.

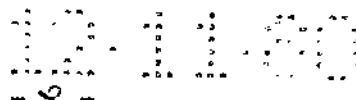
5

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese werden katalytisch Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid hergestellt (Ullmann's Encyclopädie der techn. Chem., 4. Aufl., Band 14 (1977), S. 329 ff.).

- 10 Man unterscheidet die Flugstaubsynthese und die Festbetsynthese. Bei der Flugstaubsynthese wird der eisenhaltige Katalysator in Pulverform vom Gasstrom mitgerissen, wobei die Reaktion bei ca. 330 °C stattfindet. Bei der Festbetsynthese verwendet man einen körnigen Katalysator, der
- 15 in einem Röhrenreaktor angeordnet ist. Die Temperatur beträgt etwa 220 bis 250 °C. In beiden Fällen findet die Umsetzung bei einem Druck von etwa 23 bis 28 bar statt.

- 20 Bei der Festbetsynthese entstehen Produkte mit einem höheren mittleren Molekulargewicht als bei der Flugstaubsynthese. Die Produkte sind vorwiegend geradkettige Paraffine und Olefine. Aufgrund der Geradkettigkeit der Paraffine wird neben hochsiedenden Wachsen ein Dieselöl mit hoher Cetanzahl erhalten, während die Qualität des
- 25 gewonnenen Benzins zu wünschen übrig läßt.

Nachteilig ist jedoch, daß der Katalysator unter den



angewandten Reaktionsbedingungen rasch altert. Maßgebend für die Alterung ist die thermische Belastung und der Einfluß des Wasserdampf-Partialdruckes auf das Verhältnis von freiem Fe, Fe⁺⁺ und Fe⁺⁺⁺ sowie von Cu amorph zu Cu kristallin. Damit nimmt mit zunehmendem Alter des Katalysators die Aktivität ab, und es verschiebt sich auch das Spektrum des erhaltenen Produktes. So beträgt die Alterungsrate des Katalysators bei einer Anfangstemperatur von 223 °C und bei einem Druck von 23 bar, einer Belastung von 750 m³_n Synthesegas/l Katalysator · h und einem Umsatz von 65 % CO + H₂, 0,2 % Verlust an Umsatz/24 h.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese und andere Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und ein Verfahren vorzuschlagen, das die Lebensdauer des Katalysators bei der Fischer-Tropsch-Synthese steigert und das zu besonders hohen anteiligen Ausbeuten an qualitativ hochwertigem Dieselöl führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den Druck über 25 bar hinaus so weit erhöht, daß bei einer um 10 bis 30 °C abgesenkten Temperatur die Alterungsrate unter 0,2 % Umsatzverlust pro 24 h sinkt.

Im Rahmen der Erfindung kann der Druck bis auf 100 bar erhöht werden. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung erhöht man den Druck auf etwa 50 bar.

Durch die erfindungsgemäße Erhöhung des Synthesedruckes um etwa 50 % sinkt die Desaktivierungsrate des Katalysators auf 0,1 % Umsatz/24 h. Die Temperatur, die benötigt wird, um einen gleichen Umsatz aufrechtzuerhalten, ist bei Anwendung von 50 bar erst nach 20 Tagen Reaktionsdauer um 1 °C zu erhöhen. Bisher mußte bei Anwendung von 23 bar die Temperatur bereits innerhalb

5 von 10 Tagen um 1°C erhöht werden. Es wird somit bei tieferer Temperatur und erhöhtem Druck der gleiche Umsatz erzielt wie bei höherer Temperatur und tieferem Druck, wobei jedoch die Lebensdauer des Katalysators erhöht wird und zwar in dem Bereich, in dem viel der gewünschten Produkte entstehen, d.h. insbesondere Dieselöl.

10 Es zeigt sich, daß die Verlagerung der Produktzusammensetzung, d. h. der Produktschnitte bis 200°C , 200 bis 320°C , 320 bis 450°C und über 450°C siedend, mit der Laufzeit des Katalysators zugunsten des unter 200°C siedenden Anteils unter höherem Betriebsdruck wesentlich verlangsamt. Damit wird die Ausbeute an Dieselöl weit-

15 gehend unabhängig vom mittleren Alter des Katalysator-Inhaltes der Anlage.

20 Dieser Vorteil ist anhand der Hartwachs-Selektivität in dem Kurvenblatt bildlich dargestellt. Die Kurven 1 und 2 geben den Stand der Technik wieder. Die Kurven 3 und 4 stellen die Erfindung dar.

Die Daten der Kurven sind wie folgt:

25 Kurve 1: Temperatur 223°C , 23 bar, $\Delta U = 0,2 \text{ \%/Tag}$
 Kurve 2: $\Delta T + 1^{\circ}/10$ Tage, 23 bar, gleicher Umsatz
 Kurve 3: Temperatur 213°C , 45 bar, $\Delta U = 0,1 \text{ \%/Tag}$
 Kurve 4: $\Delta T + 1^{\circ}/20$ Tage, 45 bar, gleicher Umsatz
 Eisenkatalysator mit 5 % K_2O

30

Die Senkrechte gibt den Prozentsatz an Hartwachs im Primärprodukt, die Waagrechte die Lebensdauer des Katalysators an.

D. 1100
- 8 - 6

3042556

Ausbeuteverteilung:

Tage		1	100	200	300
5	Umsatz %	96	86	76	66
	= g/m_n^3 CO + H ₂	195,8	175,4	155,0	134,6
	davon %:				
	205 - 320°C	16	15	14	13
	320 - 370°C	8	7	6	5
10	370 - 500°C	22	19	16	13
	über 500°C	<u>35</u>	<u>25</u>	<u>19</u>	<u>16</u>
	DK-Komponenten Gew.%	81	66	55	47
	g/m_n^3	158,6	115,8	85,3	63,3

Kurve 4

15 Temperatur + 1 °C/20 Tage

Druck 50 bar

Umsatz konstant

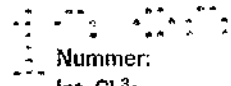
Ø über 200 Tage: 128,6 g/m_n^3

300 Tage: 118,0 g/m_n^3

20

Ausbeuteverteilung:

Tage		1	100	200	300
25	Umsatz %	96	96	96	96
	= g/m_n^3 CO + H ₂	195,8	195,8	195,8	195,8
	davon %:				
	205 - 320°C	16	15	13	11
	320 - 370°C	8	7	6	5
30	370 - 500°C	22	19	17	15
	über 500°C	<u>35</u>	<u>23</u>	<u>16</u>	<u>13</u>
	DK-Komponenten Gew.%	158,6	125,3	101,8	86,2

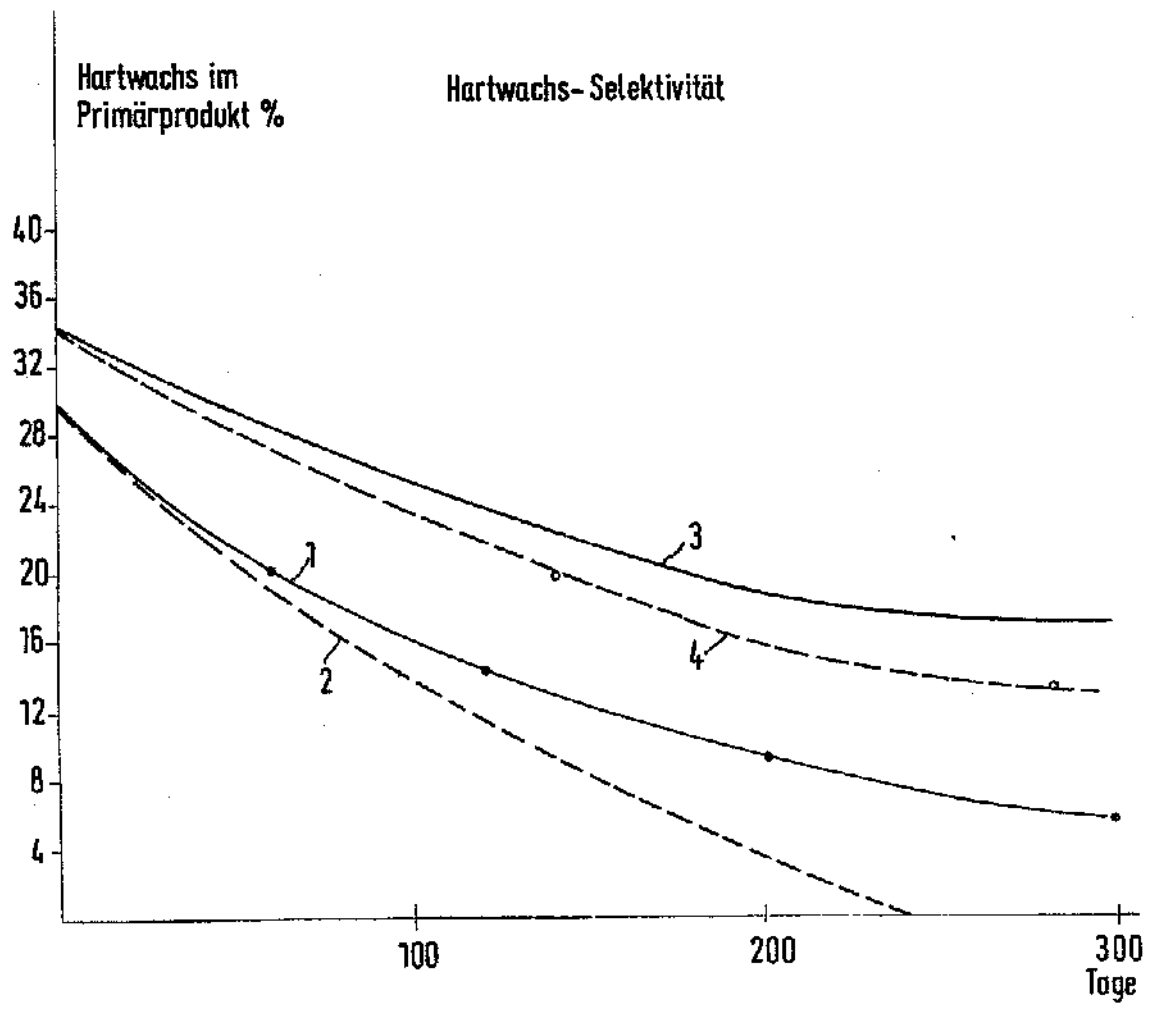


3042556

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3042556
C07C 1/04
12. November 1981
16. Juni 1982

7



- 1: Konstante Temperatur, fallender Umsatz
 - 2: Konstanter Umsatz, steigende Temperatur
 - 3: Konstante Temperatur, fallender Umsatz
 - 4: Konstanter Umsatz, steigende Temperatur
- } 23 bar
- } 50 bar