

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
23. NOVEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 728 217

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

St 57312 IVd/12 0



Dr. Herbert Kölbel und Dr. Paul Ackermann in Moers



sind als Erfinder genannt worden.

Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreußen“ in Homberg, Niederrhein
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 6. April 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 22. Oktober 1942

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

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasgemischen mit Hilfe von Eisenkatalysatoren bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

5 Auf diese Weise Kohlenwasserstoffgemische herzustellen, ist durch die Benzinsynthese von Fischer und Tropsch allgemein bekanntgeworden. Während heute in der Großtechnik
10 nur Kobaltkatalysatoren für diesen Zweck angewandt werden, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Eisenkatalysatoren, die wirtschaftliche und qualitative Vorteile bieten. Es ist bekannt,
15 Eisen als Katalysator für die Herstellung von Kohlenwasserstoffgemischen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu benutzen; es hat sich jedoch bei unseren Versuchen gezeigt, daß die Wirksamkeit von Eisenkatalysatoren

sehr stark abhängig ist von der Art ihrer Inbetriebnahme. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich nun insbesondere auf die Aufgabe, die Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren für die Benzinsynthese derart zu gestalten, daß in möglichst kurzer Zeit möglichst aktive und lebensfähige Katalysatoren erhalten werden.

Durch Versuche wurde in überraschender Weise festgestellt, daß die Wirksamkeit eines Eisenkatalysators und die Zeit der Formierung, d. h. die Zeit bis zur Erreichung der vollen Aktivität, im wesentlichen abhängt von der Art des zur Inbetriebnahme verwandten Gases, insbesondere von dessen Gehalt an Kohlendioxyd und von dem Verhältnis, in welchem Kohlenoxyd und Wasserstoff im Synthesegas vorhanden sind. Den größten Einfluß auf die Formierung des Eisenkataly-

sators übt anscheinend die Kohlensäure aus. Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe, in möglichst kurzer Formierungszeit möglichst aktive Eisenkatalysatoren zu erhalten, zunächst dadurch, daß das zur Inbetriebnahme verwendete Gas auf bekannte Weise von Kohlendioxyd befreit wird. Hierdurch wird erreicht, daß ein Eisenkatalysator, der bei Verwendung eines Gases mit 6% CO_2 , 28% CO , 56% H_2 , 4,5% CH_4 und 5,5% N_2 nach 400 Stunden eine Gasvolumenkontraktion von 22,5% hervorruft, bei dem gleichen, jedoch von Kohlendioxyd befreitem Gas unter sonst gleichen Bedingungen bereits nach 150 Stunden eine Gasvolumenkontraktion von 28%, d. h. die maximale Aktivität, erreicht hat. Es sei bemerkt, daß die über einem Katalysator eintretende Volumenkontraktion ein Maß für die Aktivität bzw. den Verflüssigungsgrad darstellt. Diese Wirkung war um so überraschender, als allgemein die Meinung vertreten war (s. a. Brennstoffchemie Band 14 [1933], Seite 306 bis 310), daß inerte Gasbestandteile, wie Kohlensäure, lediglich als Verdünnungsmittel oder Ballaststoff anzusehen seien, die die Synthese in keiner Weise beeinflussen bzw. nicht schädigend auf den Kontakt wirken.

Weiter haben wir gefunden, daß der Einfluß der Kohlensäure im Gas besonders stark ist bei Verwendung von Eisenkatalysatoren, die nur aus Eisen bestehen, ohne die über 0,5% betragenden Beimengung von anderen Metallen, wie z. B. Kupfer. Ist einmal die Formierung oder das Anlaufen des Katalysators mit einem kohlenstofffreien Gas bis zur Höchstaktivität eingetreten, so kann man darauffolgend mit einem kohlenstoffhaltigen Gas weiterarbeiten, ohne daß der Katalysator dadurch geschädigt wird.

Es ist bekanntgeworden, daß bei Ausführung der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisenkatalysatoren unter einem Druck von etwa 8 bis 20 atü mit Vorteil kohlenoxydreiche Gase (z. B. mit 45 bis 60% CO) angewendet werden. Bei unseren Versuchen wurde jedoch festgestellt, daß ein Eisenkatalysator nicht seine volle Aktivität erreicht, wenn er mit diesem kohlenoxydreichen Gas in Betrieb genommen wird, unter Umständen kann er vollständig inaktiv bleiben. Auch wenn der Eisenkatalysator mit kohlenoxydreichem Gas bei gewöhnlichem Druck in Betrieb genommen wird und die Synthese später auf erhöhten Druck umgestellt wird, ist es nicht möglich, die volle Aktivität zu erreichen. Die Erfindung besteht nun weiter darin, daß der Eisenkatalysator zunächst mit kohlenoxydarmem und kohlendioxydfreiem Gas (bis 45% CO) bei gewöhnlichem Druck bis zur

Erreichung seiner vollen Wirksamkeit betrieben wird und hiernach die Synthese auf kohlenoxydreiches Gas (über 45% CO) und erhöhten Druck umgestellt wird. Der Grund für die geschilderten Tatsachen wird in folgendem vermutet: Bei der Inbetriebnahme von Eisenkatalysatoren mit Gasgemischen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff geht neben der Formierung der für die Kohlenwasserstoffbildung verantwortlichen Zwischenverbindungen von Eisen mit Kohlenstoff noch der Zerfall von Kohlenoxyden zu Kohlenstoff, eine Kohlung, vor sich. Diese Kohlung schädigt den Katalysator in seiner Wirksamkeit, besonders in der ersten Betriebszeit. Die Kohlung wird begünstigt mit steigender Konzentration der Kohlenoxyde und steigendem Druck. Die nach der Erfindung angegebene Arbeitsweise vermeidet diese Kohlung auf die angegebene Art.

Der gegenüber dem Bekannten mit der Erfindung erzielte Fortschritt besteht in einer Verbesserung der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisenkatalysatoren bei gewöhnlichem Druck und unter erhöhtem Druck. Dieser Fortschritt wird erreicht durch die erfindungsgehemmen Verfahren zur Inbetriebnahme der Eisenkatalysatoren. Dieses gilt insbesondere für die Anwendung von kupferfreien Eisenkatalysatoren (mit weniger als 0,5% Cu).

Beispiel 1

Ein im wesentlichen aus Eisen bestehender, durch Fällen aus einer Nitratlösung mit Alkalihydroxyden oder Carbonaten oder Ammoniumhydroxyd oder Ammoniumcarbonat oder durch thermische Zersetzung des Nitrates hergestellter Katalysator, der weniger als 0,5% aktivierender Zusätze, wie die Hydroxyde, Carbonate, Silicate oder Acetate der ersten Gruppe des periodischen Systems der Elemente enthält oder erhält, wird bei 225 bis 245° mit einem Gas folgender Zusammensetzung: 6,0% CO_2 , 28,0% CO , 56,0% H_2 , 4,5% CH_4 , 5,5% N_2 in Betrieb genommen, wobei die Kohlensäure vorher entfernt wird. Mit einem stündlichen Gasdurchsatz von 0,3 bis 0,5 l je Gramm Eisen gehalt beträgt die Ausbeute nach 160 Stunden 54 g je Normalkubikmeter Synthesegas. Der Katalysator hat damit seine volle Wirksamkeit erreicht; er wird hierauf mit dem Gas obiger Zusammensetzung weiterbetrieben, ohne daß die Kohlensäure entfernt wird. Die Ausbeute beträgt darauf nach weiteren 150 Stunden 52 g je Normalkubikmeter Gas. Zum Vergleich wurde derselbe Kontakt mit dem Gas obiger Zusammensetzung bei sonst gleichen Bedingungen in Betrieb genommen, ohne daß die Kohlensäure vorher

entfernt wird. Die Ausbeute beträgt nach der gleichen Zeit, das sind 160 Stunden, nur 33 g je Normalkubikmeter Gas. Nach weiteren 150 Stunden beträgt sie nur 38 g.

5

Beispiel 2

Ein wie im Beispiel 1 hergestellter, im wesentlichen aus Eisen bestehender Katalysator wird bei 225 bis 245° mit einem von
 10 Kohlsäure befreiten Gas obiger Zusammensetzung bei gewöhnlichem Druck in Betrieb genommen. Nach 150 Stunden hat der Katalysator mit einer Ausbeute von 53 g je Kubikmeter Gas seine volle Wirksamkeit erreicht. Hiernach wird der Katalysator mit
 15 einem Gas betrieben, das 3% CO₂, 56% CO, 34% H₂, 3% CH₄, 4% N₂ enthält, und zwar bei einer Temperatur von 240 bis 280° und unter einem Druck von 8 bis 20 atü. Nach
 20 weiteren 130 Stunden beträgt die Ausbeute 106 g flüssige Produkte je Kubikmeter Gas.
 Wird der gleiche Katalysator von Anfang an mit dem kohlenoxydreichen Gas unter Druck betrieben, so entstehen nur 44 g
 25 flüssige Produkte je Kubikmeter Gas nach 120 Stunden, wobei die Wirksamkeit des Katalysators schnell abnimmt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von 30 Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die neben Kohlenoxyd und Wasserstoff auch Kohlendioxyd enthalten, über Eisenkatalysatoren bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, 35 daß die Eisenkatalysatoren bis zur Erreichung ihrer höchsten Wirksamkeit hinsichtlich Ausbeute an flüssigen Produkten mit einem kohlendioxydfreien Synthesegas betrieben werden, worauf sie mit 40 dem kohlendioxydhaltigen Synthesegas weiterbetrieben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung von erhöhtem Druck und kohlen- 45 oxydreichen Gasgemischen mit mehr als 45% CO der Eisenkatalysator zunächst bei gewöhnlichem Druck mit einem kohlendioxydfreien Gas, das weniger als 45% CO enthält, bis zur Erreichung der 50 vollen Wirksamkeit betrieben wird, worauf der Eisenkatalysator unter erhöhtem Druck und mit kohlenoxydreichem, kohlendioxydhaltigem Gasgemisch weiterbetrieben wird.