

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
5. FEBRUAR 1943

... und Eigentum

1943

3684

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 731 295

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

St 55126 IVd/12^o

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr*)
Verfahren zur Herstellung von Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 2. August 1936 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 31. Dezember 1942

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vorzugsweisen Gewinnung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen. Sie besteht darin, daß man derartige Gasgemische bei 4 bis etwa 20 at Druck und bei Temperaturen unterhalb 250° über fest angeordnete Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren leitet, welche mit bei Zimmertemperatur festem Paraffin getränkt und so angeordnet sind, daß das gebildete Paraffin dauernd abtropfen kann.

Aus der deutschen Patentschrift 484 357 ist es bekannt, daß bei der unter Atmosphärendruck ausgeführten Benzinsynthese durch Verwendung von hochaktiven Katalysatoren, welche Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems enthalten, aus CO und H₂ enthaltenden Gasen aliphatische Kohlenwasserstoffe höherer Art, darunter auch feste Paraffine, entstehen. Je nach den Versuchsbedingungen schwankt der Anteil des gebildeten Paraffins zwischen 4 und 10%. Mengemäßig bleibt er weit hinter den anderen Reaktionsprodukten zurück, denn der überwiegende Teil der Umsetzungsprodukte verläßt den Reaktionsraum in Dampf- oder Gasform. Die verhältnismäßig kleinen Paraffinmengen, die im Katalysator zurückbleiben, lassen sich nach Beendigung einer Versuchsperiode, d. h.

nach mehreren Wochen oder Monaten, durch Extraktion oder andere bekannte Maßnahmen aus der Kontaksubstanz entfernen.

Es sind bereits paraffinbildende katalytische Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter überatmosphärischem Druck an Eisenkatalysatoren bekannt. Diese Umsetzungen wurden sowohl in senkrecht als auch in horizontal gelagerten Reaktionsrohren durchgeführt. Dabei wurde beschrieben, daß unter erhöhtem Druck eine stärkere Bildung von Paraffin eintritt. Die bei der genannten Arbeitsweise verwendeten Eisenkatalysatoren haben sich jedoch zur kontinuierlichen Erzeugung technisch bedeutsamer Paraffinmengen als ungeeignet erwiesen.

Auch an Kobaltkatalysatoren hat man unter erhöhtem Druck, z. B. bei 5 oder 80 at, Kohlenoxyd und Wasserstoff schon zur Umsetzung gebracht. Bei derartigen Versuchen ist zwar an die Möglichkeit der Paraffinbildung gedacht worden. Bei den angewandten Reaktionsbedingungen trat jedoch eine vorzugsweise Bildung von Paraffin nicht auf. Als Reaktionsprodukte wurden vielmehr fast ausschließlich flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten. Die beschriebenen Druckversuche wurden stets nach wenigen Stunden, längstens nach einer Nacht, unterbrochen und danach die Katalysatoren einer

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Fichter in Mülheim, Ruhr.

xydation mit Luft unterworfen. Dieses abwechselnde Arbeiten mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch einerseits und Luft andererseits achtet eine Durchtränkung des Katalysators mit Paraffin und damit die Gewinnung von Paraffin unmöglich.

Wie bereits anfangs hervorgehoben, ist es zur Ausbildung der gewünschten vorzugsweisen Paraffinbildung erforderlich, daß der Katalysator mit Paraffin durchtränkt ist. Zu diesem Zweck kann man entweder von einem vorher mit Paraffin getränkten Katalysator ausgehen oder aber eine allmähliche Durchtränkung des Katalysators im Verlaufe der Synthese sich selbst vollziehen lassen. Im letzteren Falle beträgt die Anlaufperiode mehrere Tage. Ohne daß die einzelnen Teilchen des Katalysators in ihrer äußerlichen Beschaffenheit oder in ihrer gegenseitigen Lage eine Veränderung erfahren, geht der Kontakt hierbei in eine Zustandsform über, welche insbesondere die Bildung von festem Paraffin begünstigt.

Da in der Veröffentlichung der oben genannten Versuche die Anwendung von erhöhtem Druck als nachteilig beschrieben wurde, und nicht zu erwarten, daß sie nur dann zu einer erhöhten Paraffinausbeute führen würde, wenn man in der aus anderen Veröffentlichungen bekannten Weise durch längere Ausdehnung der Reaktionsperiode einerseits eine Durchtränkung des Katalysators abwartet und andererseits den Katalysator derart anordnet, z. B. in einem senkrechten Rohr, daß das erschüssige Paraffin dauernd abtropfen kann. Im Gegensatz hierzu war bei der als bekannt erwähnten Druckreduktion mit Kobaltkatalysatoren auch die Apparatur nicht geeignet, und zwar deshalb nicht, weil etwa gebildetes Paraffin nicht leicht genug den Kontakt verlassen konnte.

Es ist zwar von anderer Seite (vgl. französische Patentschrift 677 973) bei der Kohlenoxydhydrierung vorgeschlagen worden, zu auftretendes Paraffin im unteren Teil des Reaktionsgefäßes zu sammeln und abzuheben. Diese Veröffentlichung hat jedoch nicht die vorzugsweise Gewinnung niedrig siedender ungesättigter Kohlenwasserstoffe zum Gegenstand. Man arbeitet bei Temperaturen, deren untere Grenze 250° angegeben wird, und es finden dabei alkalisierte Kontakte Anwendung, die entweder nur aus Eisen bestehen oder vorwiegend Eisen neben Kobalt enthalten. Dieser Vorveröffentlichung war nicht zu entnehmen, daß Katalysatoren, die hydrierend wirkenden Bestandteil ausschließlich Kobalt enthalten, innerhalb eines bestimmten Druckbereiches überwiegend Paraffin bilden, und zwar ist hierzu nicht ein Vergleich zwischen 1 at und 1000 at liegen-

der Druck brauchbar, sondern nur ein ganz bestimmtes optimales Druckintervall, das erfindungsgemäß an unter 250° liegende Temperaturen gebunden ist und zwischen 4 und etwa 20 at liegt.

Bei anderen Versuchen zur Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen unter erhöhtem Druck an Kobaltkontakten war der Katalysator in Öl suspendiert. Hier befand er sich in einer Zustandsform, bei welcher eine vorzugsweise Bildung von Paraffin nicht beobachtet wurde. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dagegen soll der Kobaltkatalysator nur mit Paraffin durchtränkt werden, d. h. es sollen die zwischen den einzelnen Kontaktteilchen befindlichen Hohlräume nicht mit Paraffin erfüllt sein. In einer Ölsuspension verlieren übrigens die Kobaltkatalysatoren in kurzer Zeit auch ihre Wirksamkeit zur Bildung anderer Kohlenwasserstoffe. Ein derartiges Verfahren eignet sich somit nicht für eine technisch erfolgreiche Paraffinsynthese.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann derart ausgeführt werden, daß ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch von z. B. 1 Raumteil CO und 2 Raumteilen H₂ bei Temperaturen unterhalb 250° und bei Drücken von beispielsweise 4 oder 10 at oder 20 at über Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren geleitet wird. Hierbei ist für gute Abführung der Reaktionswärme und Einhaltung konstanter Temperaturen durch an sich bekannte Maßnahmen zu sorgen. Wesentlich ist, daß das am Katalysator sich bildende Paraffin von ihm abfließen kann, damit es einerseits nicht einer weiteren Veränderung unterliegt und der Katalysator andererseits nicht in einem sonst unvermeidlich entstehenden Paraffinsumpf den reagierenden Gasen entzogen wird.

Zur Erleichterung des Paraffinablaufes wird der Katalysator zweckmäßig in senkrecht stehenden Reaktionsräumen angeordnet, wobei die Reaktionsprodukte am Boden des Gefäßes abfließen. Senkrecht stehende Reaktionsräume sind jedoch nicht unbedingt erforderlich. Man kann die Umsetzung beispielsweise auch in schräg gestellten Räumen vornehmen oder den Katalysator auf horizontal liegende Lochbleche, Siebe o. dgl. anordnen.

An Stelle eines Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthaltenden Gasgemisches können auch Gase mit anderen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnissen sowie auch durch andere Bestandteile verdünnte Gase Verwendung finden.

Bei Drücken von 4 bis etwa 20 at behält der Katalysator im Gegensatz zu allen bisher bekanntgewordenen Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine fast un-

begrenzte Wirksamkeit. Dieses Druckgebiet stellt somit ein Optimum dar für die Lebensdauer der Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren, für die Ausbeute an Paraffin und für den Gesamtumsatz der Synthese.

An Hand einiger Ausführungsbeispiele möge das erfindungsgemäße Verfahren noch genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Über einen 4g Kobalt enthaltenden, durch Fällung hergestellten, gekörnten und reduzierten Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysator, der sich, auf einem Drahtnetz ruhend, in einem unten offenen senkrechten Druckrohr befand, wurden bei einer Temperatur von 190° und einem Druck von 4at stündlich 4l (bezogen auf Atmosphärendruck) eines Gases geleitet, das 30 Volumprozent Kohlenoxyd und 60 Volumprozent Wasserstoff enthielt. Die infolge der Umsetzung eintretende Gas-
kontraktion betrug 75%. Der Rest bestand größtenteils aus nicht umgesetztem Kohlenoxyd und Wasserstoff sowie Stickstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeute an bei Zimmertemperatur festem, den Katalysator verlassendem Paraffin betrug vom zweiten Tag ab 90 bis 100g je Kubikmeter eingesetzten Gasgemisches. Etwa 1% dieses Paraffins war in kochendem Äther unlöslich und hatte einen Schmelzpunkt von 110 bis 114°. Das den Kontakt verlassende Rohparaffin war vollkommen weiß und bei Zimmertemperatur fest. Es begann bei 50 bis 60° zu erweichen und hatte einen Endschmelzpunkt von 95 bis 100°. Mit Hilfe der Butanonmethode konnte festgestellt werden, daß 40% aus ölfreiem Paraffin mit einem Endschmelzpunkt von rund 110° bestanden.

Um eine Anstauung des Paraffins im Kontakt zu vermeiden, mußte das aus der Reaktionszone unten herausragende Rohrende bis zum angeschlossenen Vorratsgefäß auf einer oberhalb des Paraffinschmelzpunktes liegenden Temperatur gehalten werden. Im Abgas der Reaktion waren je Kubikmeter noch etwa 20g Benzin enthalten. Die Aktivität des Katalysators blieb viele Monate lang gleich hoch.

Ausführungsbeispiel 2

Über den im Beispiel 1 genannten Katalysator wurde im gleichen Apparat bei der gleichen Anfangstemperatur und mit der gleichen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasmenge bei 10at gearbeitet. Es wurden bei einer Gas-
kontraktion von rund 75% vom dritten Tage an je Kubikmeter Gas 100 bis 110g bei Zimmertemperatur festes Paraffin erhalten. Von diesem Produkt waren 13% in kochendem Äther unlöslich und hatten einen

Schmelzpunkt von 110 bis 114°. Das den Kontakt verlassende Rohparaffin war vollkommen weiß und bei Zimmertemperatur fest. Es begann bei 50 bis 60° zu erweichen und hatte einen Endschmelzpunkt von etwa 100°. Nach der Butanonmethode bestanden 50% aus ölfreiem Paraffin mit einem Endschmelzpunkt von rund 110°. Im Abgas der Reaktion waren je Kubikmeter noch etwa 20g Benzin enthalten. Die Aktivität des Katalysators blieb bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200 bis 210° monatelang unverändert.

Ausführungsbeispiel 3

Über den im Beispiel 1 genannten Katalysator wurde im gleichen Apparat bei gleicher Temperatur und mit der gleichen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasmenge bei 20at gearbeitet. Es wurden bei einer Kontraktion von 75 bis 80% je Kubikmeter Gas rund 120g an bei Zimmertemperatur fester Paraffinmasse erhalten. Die Gesamtmenge des je Kubikmeter vom vierten Tage an entstehenden Rohparaffins (rund 120g) schmolz vollkommen erst oberhalb 100°. Sie war von rein weißer Farbe und fast geruchlos. Von diesem Paraffin waren 22% in kochendem Äther unlöslich und hatten einen Schmelzpunkt von 110 bis 114° C. Im Abgas der Reaktion waren je Kubikmeter noch etwa 20g Benzin enthalten. Die Aktivität des Katalysators hielt sich monatelang auf gleicher Höhe.

Extrahierte man nach längerer Betriebsdauer den Katalysator, dann ergab sich, daß er Paraffine von noch höherem Schmelzpunkt, als soeben beschrieben und bisher überhaupt bekannt, nämlich solche von 130° und darüber enthielt.

Ausführungsbeispiel 4

Ein Kobaltkatalysator von gleicher Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wurde vor seiner Inbetriebnahme mit bei Zimmertemperatur festem Paraffin getränkt. Zur Tränkung des Katalysators war etwa die 1½fache Menge seines Gewichtes an Paraffin erforderlich. Über den so vorbereiteten Kobaltkatalysator wurde bei 10at und 190° C ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch der in Beispiel 1 verwendeten Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit geleitet. Nach Ablauf von etwa 2 Stunden bildete der vorher getränkte Katalysator je Kubikmeter eingebrachten Synthesegases etwa 110g feste Paraffinmasse.

Parallelversuche ergaben, daß die Paraffinbildung manchmal sofort, in anderen Fällen erst nach einer Anlaufperiode eintrat, die jedoch nie länger als etwa 4 bis 5 Stunden

dauerte. Ein nicht vorher mit Paraffin getränkter Katalysator hatte sich erst im Verlaufe von mindestens 2 bis 3 Tagen so weit mit Paraffin angereichert bzw. gesättigt, daß er unter den obwaltenden Druckbedingungen das Kohlenoxyd vornehmlich zu festen Kohlenwasserstoffen umwandelte.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin durch Überleiten von Kohlenoxyd und Wasser-

stoff enthaltenden Gasen über fest angeordnete Kobaltkatalysatoren bei Temperaturen unterhalb 250° und unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drucken zwischen 4 und etwa 20 at mit Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren arbeitet, welche vor Reaktionsbeginn oder in bekannter Weise durch die im Verlauf der Synthese eintretende Paraffinbildung mit bei Zimmertemperatur festem Paraffin getränkt und derart angeordnet sind, daß das gebildete Paraffin dauernd aus ihnen abtropfen kann.