

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
19. MÄRZ 1943

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 732 684

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

B 182409 IVd/12 0

3232

\* **Dr. Heinz Schaefer in Dortmund** \*  
\* **und Walter Lorenz in Schwarzheide-Wandelhof über Ruhland, Lausitz,** \*  
sind als Erfinder genannt worden.

**Braunkohle-Benzin AG. in Berlin**

**Verfahren zur Leistungssteigerung von Kobalt-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. März 1938 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Februar 1943

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.

Es ist bekannt, daß die Wirksamkeit von Kobalt-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem im wesentlichen aus CO und H<sub>2</sub> im angenäherten Verhältnis von 1:2 bestehenden Gasgemisch bei gewöhnlichem Druck und erhöhter Temperatur nach Fischer-Tropsch langsam während des Betriebes abklingt, so daß die Ausbeuten an flüssigem Öl je Kubikmeter Synthesegas ständig zurückgehen, während die gebildeten Methanmengen, die praktisch als Verlust zu werten sind, ständig steigen.

Es wurde nun gefunden, daß die Aktivität von solchen Kobalt-Katalysatoren wesentlich länger erhalten und der Anfall an Methan erheblich geringer bleibt, wenn die Kontakte bei der ersten Inbetriebnahme mit einem Synthesegas behandelt werden, welches einen verhältnismäßig großen Zusatz von Wasserdampf erhalten hat, worauf die weitere Synthese ohne besonderen Wasserdampfzusatz durchgeführt wird.

Es ist zweckmäßig, während der Inbetrieb-

nahme der Kontakte mit dem stark wasserdampfhaltigen Synthesegas den Wasserdampfgehalt nicht ständig unverändert beizubehalten, um ihn dann plötzlich fortzulassen, sondern den Übergang von hohem zu niedrigem Dampfgehalt allmählich vorzunehmen, d. h. den Wasserdampfgehalt bereits während der Behandlung mit an Wasserdampf angereichertem Synthesegas zu verringern.

So ergaben Versuche an einem aus 31,25% Co, 5,02% ThO<sub>2</sub>, 63,73% Kieselgur bestehenden Katalysator, der mit 1 l Synthesegas (H<sub>2</sub>:CO=2:1) je Gramm Co in der Stunde bei 185° behandelt wurde, daß ein Wasserdampfzusatz von 2 bis 2,5 Vol je Vol Synthesegas während der ersten 20 Stunden, der bis zur 30. bis 50. Stunde auf 0,7 bis 1,5 Vol und bis zur 100. bis 300. Stunde auf 0,1 bis 0,2 Vol je Vol Synthesegas verringert wurde, zwar anfänglich die Ölausbeute geringfügig (um maximal 10 bis 15 cm<sup>3</sup>/Öl je Kubikmeter Synthesegas) erniedrigt, daß aber schon nach kurzer Zeit (etwa 100 Stun-

den) die Aushubten um 25 bis 100% über die Werte stiegen, die mit Kontakten erhalten werden konnten, die ohne Wasserdampfzusatz in Betrieb genommen worden waren. Die Methanbildung während des Anfahrens der Kontakte wurde durch die geschilderte Behandlung mit wasserdampfhaltigem Synthesegas wesentlich herabgesetzt. So enthielt das Reaktionsgas nach Abtrennung der kondensierbaren Bestandteile nur etwa 5% und weniger Methan, wenn die Kontakte mit wasserdampfhaltigem Synthesegas beaufschlagt wurden, gegenüber 35 bis 40% bei Verwendung von Synthesegas ohne Wasserdampfzusatz.

Die Verwendung von Synthesegas mit einem Wasserdampfzusatz hat auch den Vorteil, daß die Belastung des Kontakts erheblich erhöht werden kann, z. B. von 11 Gas/g Co/h auf 31 Gas/g Co/h, ohne daß Kontaktschädigungen und größere Methanmengen auftreten, was bei der Verwendung trockenen Synthesegases bekanntlich der Fall ist.

Ein weiterer Vorteil der Wasserdampfbehandlung der Kontakte ist, daß diese weniger empfindlich gegen Veränderungen im  $H_2 : CO$ -Verhältnis, insbesondere gegen einen anfänglichen  $CO$ -Überschuß im Synthesegas werden und beim Anfahren auch mit  $CO$ -reichem Synthesegas, als dem Verhältnis  $H_2 : CO = 2 : 1$  entspricht, Aushubten an flüssigen Produkten bei geringer Methanbildung ergeben, wie sie unbehandelte Kontakte nur mit einem Synthesegas  $H_2 : CO = 2 : 1$  liefern. Endlich wird durch die Wasserdampfbehandlung erreicht, daß die Zwischenhydrierungen, die zur Entfernung des im Kontakt sich ansammelnden Paraffins notwendig sind, wesentlich später und seltener vorgenommen werden müssen.

Die Höhe des Zusatzes von Wasserdampf zum Synthesegas hängt etwas von der Herstellungsart und Belastung der Kontakte, Kontaktschichtdicke, der verwendeten Reaktionstemperatur ab, und die günstigsten Werte können leicht von Fall zu Fall ermittelt werden.

Es ist nicht erforderlich, daß während der ganzen Lebensdauer des Kontakts Wasserdampf in Mengen von 0,1 Vol/Vol Synthesegas oder mehr zugegen ist; es genügt, wenn etwa nach der 300. Stunde so viel Wasserdampf zugegeben wird, daß der Taupunkt des Gases bei etwa 20 bis 25° liegt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus  $CO$  und  $H_2$  unter Benutzung von Kupferkontakten, die einen Gehalt an Kobalt aufweisen

können, den Wasserstoff ganz oder teilweise durch Wasserdampf zu ersetzen.

Bei der Drucksynthese mit Eisenkontakten ist es bekannt, ein sehr  $CO$ -reiches, gegebenenfalls auch noch Wasserstoff enthaltendes Gas zu benutzen und diesem so viel Wasserdampf zuzusetzen, daß die infolge des hohen  $CO$ -Gehaltes an sich zu erwartende Kohlenstoffabscheidung und die Reduktion des Metalloxyds im Kontakt zu Metall vermieden wird. Auch bei diesem Verfahren dient der ständig benutzte Wasserdampfzusatz als Quelle für den bei der Synthese erforderlichen Wasserstoff.

Abgesehen davon, daß diese bekannten Verfahren andere Kontakte benutzen als das Verfahren nach der Erfindung, wird bei ihnen der  $H_2$ -Gehalt des benutzten Gases entsprechend dem  $H_2O$ -Dampfzusatz verringert und während der gesamten Laufzeit des Kontakts ein hoher Wasserdampfgehalt des benutzten Gases aufrechterhalten, während beim vorliegenden Verfahren durch den Wasserdampfzusatz das  $H_2 : CO$ -Verhältnis im wesentlichen unverändert bleibt und dieser überdies nur bei der ersten Inbetriebnahme angewendet wird.

Es ist weiter bekannt, Paraffin, welches sich während der Kohlenwasserstoffsynthese aus  $CO$  und  $H_2$  in dem Kontakt ansammelt, mit  $H_2O$ -Dampf oder einem  $H_2 : H_2O$ -Dampfgemisch aus dem Kontakt zu entfernen. Im Gegensatz zu dem Verfahren nach der Erfindung, bei dem die Synthese bei Gegenwart von  $H_2O$ -Dampf vorgenommen wird, erfolgt bei dem bekannten Verfahren die Wasserdampfbehandlung zu einer Zeit, während der keine Synthese stattfindet.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Leistungssteigerung von Kobalt-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus einem im wesentlichen aus  $CO$  und  $H_2$  im angehöberten Verhältnis  $1 : 2$  bestehenden Gasgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontakte bei der ersten Inbetriebnahme mit Synthesegas behandelt werden, welches einen verhältnismäßig großen Zusatz von Wasserdampf erhalten hat, worauf die weitere Synthese ohne besonderen Wasserdampfzusatz durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung der Kontakte mit an Wasserdampf angereichertem Synthesegas der Wasserdampfgehalt des Synthesegases verringert wird.