

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM
6. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



3582

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 743 995

KLASSE 12^o GRUPPE 1.03

St 57247 IVd/12^o

Die Erfindernennung unterbleibt auf Antrag

Steinkohlenbergwerk „Rheinpreußen“ in Homberg, Niederrhein
Verfahren zur Verbesserung des zur Fischer-Tropsch-Benzinsynthese bestimmten Synthesegases

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

Es ist bekannt, daß an die Reinheit des zur Benzinsynthese bestimmten Synthesegases hohe Anforderungen gestellt werden. Diese Anforderungen beziehen sich in erster Linie auf die Reinheit von anorganischen und organischen Schwefelverbindungen, so daß es heute allgemein üblich ist, die Synthesegase, gleichgültig nach welchen Verfahren sie aus den verschiedensten Brennstoffen hergestellt sind, zunächst in bekannter Weise vom Schwefelwasserstoff und danach in einem im Zusammenhang mit der Benzinsynthese entwickelten Heißreinigungsverfahren von organischen Schwefelverbindungen zu befreien. Bei der Reinigung des Synthesegases wird ferner Wert darauf gelegt, daß das Gas frei von Staub, Sauerstoff und flüchtigen Carbonylverbindungen ist und daß der Gehalt an anderen Gasen, wie Methan, Stickstoff und Kohlensäure, die die Konzentration des nutzbaren Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches vermindern, möglichst niedrig gehalten wird.

Damit ist die höchste Leistungsfähigkeit des Gases aber noch nicht erreicht. Es wurde vielmehr gefunden, daß in den Gasen noch

weitere Verunreinigungen vorkommen, deren Konzentrationen zwar sehr klein sind, die aber trotzdem, ähnlich wie es bei den Schwefelverbindungen bereits bekannt war, auf den Benzinkatalysator eine schädigende Wirkung ausüben, die die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer herunterdrücken. Diese Verunreinigungen wurden bei den üblichen Methoden der Gasanalyse nicht erfaßt und deshalb bisher übersehen. Es handelt sich bei diesen Verunreinigungen um Dämpfe bestimmter Kohlenwasserstoffverbindungen, die zwar nur in sehr kleinen Konzentrationen normalerweise auftreten, die aber unter verschiedenartigen Einwirkungen starke Neigung zur Bildung von Abscheidungen in harziger Form besitzen. Diese an sich bekannten Verbindungen, wie Diacetylen, Cyclopentadien, Styrol, konnten regelmäßig in Synthesegasen nachgewiesen werden, obschon ihre Konzentration nur ungefähr 1 bis 10 g je 100 cbm beträgt. Eine geeignete einfache Nachweismethode für diese gesamte unter der Bezeichnung Harzbildner zusammengefaßte Gruppe von Kohlenwasserstoffen besteht

darin, daß man das Synthesegas mit
 Lösungen von Formaldehyd in Schwefelsäure
 wäscht. Es treten dabei, falls solche Harz-
 bildner im Gas in den vorgenannten Konzen-
 5 trationen anwesend sind, schon nach Durch-
 leitung weniger Liter Gas durch das Reagens
 Dunkelfärbungen oder Abscheidungen von
 Flocken auf. Es wurde nun gefunden, daß
 die Anwesenheit dieser Harzbildner trotz ihrer
 10 geringen Konzentration auf die Katalysatoren
 zur Benzinsynthese eine sehr schädigende
 Wirkung ausübt. Die Haltbarkeit der Kata-
 lysatoren wird selbst bei Konzentrationen der
 Harzbildner von weniger als 5 g je 100 cbm
 15 Synthesegas häufig schon auf die Hälfte er-
 niedrigt; das wird erklärlich, da beobachtet
 wurde, daß bei der stark polymerisierenden
 Wirkung, die die Katalysatoren der Fischer-
 Tropsch-Synthese haben, alle Harzbildner auf
 20 dem Kontakt in Form hochpolymerer Ver-
 bindungen niedergeschlagen werden und die
 aktive Oberfläche bedecken, so daß in dem
 aus dem Katalysator austretenden Gas selbst
 bei Temperaturen unterhalb derjenigen, bei
 25 denen der Kontakt zur Benzinsynthese be-
 fähigt wird, also z. B. unterhalb 150°, die
 obengenannte Harzbildnerprobe negativ wird.
 Es wurde nun erkannt, daß in den normal-
 30 en Gang der Aufbereitung des Synthesega-
 ses für die Synthese noch ein weiterer
 Gang eingeschaltet werden muß, der die
 Aufgabe hat, diese Harzbildner zu entfernen.
 Es wurde beobachtet, daß die Entfernung
 von selbst in kleinsten Konzentrationen an-
 35 wesenden Harzbildnern durch Behandlung
 mit Adsorptionsmitteln unter bestimmten Be-
 dingungen möglich ist. Erreicht wird dies
 erfindungsgemäß dadurch, daß außer der be-
 40 kannten Reinigung von anorganischen und
 organischen Schwefelverbindungen die Harz-
 bildner durch zusätzliche Behandlung des heiß
 aus der Reinigung von organischen Schwefel-
 verbindungen kommenden Gases mit poly-
 45 merisierend wirkenden Raffinationsmitteln,
 wie Aktivkohle oder Bleicherde künstlicher
 oder natürlicher Herkunft, bei Temperaturen
 bis zu 300° entfernt werden. Während bei
 bisher bekannten Verwendungszwecken die
 50 Aktivkohle nur bei niedrigen Temperaturen
 ihre Adsorptionswirkung ausübt, kann zur
 Entfernung der Harzbildner die Kohle auch

in heißem Zustand benutzt werden. Die für
 den vorliegenden Zweck brauchbaren natür-
 lichen und künstlichen Bleicherden sind von
 gleicher Art wie die, die zur Raffination von
 55 Treibstoffen und anderen Flüssigkeiten in
 heißem Zustand Verwendung finden. Die
 bei beiden vorgenannten Adsorptionsmitteln
 brauchbaren höheren Temperaturen liegen
 zwischen 100 bis 300°. Es ergibt sich daraus,
 60 daß die Behandlung mit den genannten
 Raffinationsmitteln am zweckmäßigsten nach
 Austritt des Synthesegases aus der bei gleich
 hohen Temperaturen erfolgenden Reinigung
 von organischen Schwefelverbindungen ein-
 65 geschaltet wird. Diese Stelle ist für die
 zusätzliche Reinigung mit den genannten
 Raffinationsmitteln vor allem auch deshalb
 besonders geeignet, da häufig die Beob-
 achtung gemacht werden kann, daß bei der
 70 Hitzebehandlung des Synthesegases zur Fein-
 reinigung von organischem Schwefel sich
 Harzbildner zusätzlich bilden können, so daß
 nach Austritt die Harzbildnerprobe stärker
 ausfällt als vor Eintritt in die Feinreinigung.
 75 Bei der geringen Konzentration an Harz-
 bildnern ist die Dauer, während der die ge-
 nannten Mittel bis zur Erschöpfung ihrer
 Raffinationswirkung gebraucht werden können,
 sehr lang. Wenn die Auswechslung nach be-
 80 endetem Verbrauch notwendig wird, können
 geeignete, an sich bekannte Wiederbelebung-
 maßnahmen, wie Ausdämpfen, Ausglühen,
 Wasserdampfaktivierung usw., angeschlossen
 85 werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Verbesserung des zur
 Fischer-Tropsch-Benzinsynthese bestimm-
 90 ten Synthesegases, dadurch gekennzeichnet,
 daß außer der bekannten Reinigung
 von anorganischen und organischen
 Schwefelverbindungen die Harzbildner
 durch zusätzliche Behandlung des heiß
 95 aus der Reinigung von organischen
 Schwefelverbindungen kommenden Gases
 mit polymerisierend wirkenden Raffina-
 tionsmitteln, wie Aktivkohle oder Bleich-
 100 erde künstlicher oder natürlicher Her-
 kunft, bei Temperaturen bis zu 300° ent-
 fernt werden.