

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEBEN AM

11. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 744 077

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

M 138697 IV d/12 0

1017



Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung hochsiedender Kohlenwasserstoffe — vorwiegend Paraffin — durch katalytische Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen

Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Juli 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. November 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

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen in mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe mit oder ohne Druck wird im praktischen Betrieb mit einem Katalysator gearbeitet, der aus etwa 5 33% Kobalt, 6% Thoriumoxyd und 61% Kieselgur besteht. Nach einer gewissen Zeit tritt eine Abnahme der Wirkung des Katalysators ein, die allgemein darauf zurückgeführt wird, daß Paraffin und andere hochsiedende 10 Kohlenwasserstoffe die aktive Oberfläche der Katalysatoren verlegen. Es sind Verfahren bekannt, die diese Schädigungen dadurch beseitigen wollen, daß der Kontakt von Zeit zu 15 Zeit, z. B. in Abständen von 4 Wochen, mit Lösungsmitteln, z. B. Schwerbenzin, berieselt wird. Um die Abführung des Paraffins zu verbessern, war andererseits bekannt, die Katalysatoren von Zeit zu Zeit mit Wasserstoff oder 20 anderen Gasen zu behandeln unter Bedingungen, bei denen das Paraffin verdampfte. Nach einem anderen bekannten Verfahren wird das Paraffin

aus den Kontakten mit Lösungsmitteln ständig während der Synthese entfernt.

Ferner ist bekannt, während der Synthese 25 den Katalysator mit einem Lösungsmittel bedeckt zu halten, das z. B. dadurch in den Kontaktofen gebracht wird, daß aus dem abziehenden Gasstrom, der den Katalysator in Richtung von unten nach oben durchzieht, die höher- 30 siedenden Anteile kondensiert werden, so daß sie auf den Katalysator zurückfließen. Schließlich hat man auch schon in weiten Röhren untergebrachte Kontakte ständig oder zeitweise berieselt, um mit der Berieselungsflüssigkeit die 35 Reaktionswärme abzuführen. Als Berieselungsflüssigkeiten dienen Stoffe, die geeignet waren, die bei der Reaktion entstehenden Erzeugnisse zu lösen.

Beispielsweise wurden auch geeignete Fraktionen 40 der Reaktionserzeugnisse selbst als Berieselungsflüssigkeit verwendet. Für dieses Verfahren wurden Katalysatoren der Eisengruppe verwendet, z. B. Eisen, dem 5% Aluminium-

oxyd zugesetzt waren. Es wurden vorwiegend flüssige Reaktionserzeugnisse und nur verhältnismäßig wenig Paraffine gewonnen. In übrigen hat sich herausgestellt, daß die Abführung der Reaktionswärme durch Berieselung nicht so günstig vor sich geht, daß gute Ausbeuten und Gasumsätze erreicht werden können.

Für das Verfahren gemäß der Erfindung werden demgegenüber an sich bekannte Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen verwendet, und es wird für eine ständige Entfernung des entstehenden Paraffins aus dem Katalysator gleichfalls mit bekannten Mitteln Sorge getragen.

Die Erfindung besteht darin, daß für die unter erhöhtem Druck von mehreren Atmosphären durchgeführte Synthese eine Kontaktmasse verwendet wird, die mehr als 40% hydrierend wirkendes Metall enthält, und daß die Verweilzeit des Gases in der Kontaktmasse auf über 1 Minute, beispielsweise 3 bis 10 Minuten, bemessen wird. Bei Kobaltkatalysatoren, die vorzugsweise verwendet werden, liegen die Reaktionstemperaturen bei etwa 200°.

Durch die ständige Abführung des Paraffins aus der Kontaktmasse wird darin die Paraffinkonzentration gering gehalten und die Paraffinbildungstendenz begünstigt. In der letzten Richtung wirkt, wie an sich bekannt, auch das Arbeiten unter Druck. Noch mehr begünstigt wird die Paraffinbildung aber durch die erfindungsgemäße Anwendung eines Katalysators mit hohem Metallgehalt und die langen Verweilzeiten des Gases in der Kontaktmasse. Demgemäß ist es gelungen, nach dem neuen Verfahren Paraffinausbeuten zu erzielen, die mehr als 50% vom Gewicht der flüssig anfallenden Erzeugnisse betragen.

Das Verfahren gemäß der Erfindung erlaubt die Anwendung weiterer Maßnahmen zur Steigerung des Paraffinanfalles. Als solche Maßnahmen wurden insbesondere erkannt

1. Die Anwendung von Gasgemischen mit einem Überschuß an Kohlenoxyd über Wasserstoff über das Verhältnis 1 : 2 hinaus
2. Die Anwendung von Gasgemischen mit mehr als 90% CO + H₂.

Der Druck, unter dem das Verfahren gemäß der Erfindung ausgeführt wird, kann z. B. 2 bis 300 at und darüber, vorteilhaft 10 bis 50 at, betragen.

Die ständige Abführung des Paraffins aus der Kontaktmasse kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann der Kontaktöfen periodisch unter Hochvakuum gesetzt oder periodisch ausgedämpft werden. Auch ständige oder zeitweise Extraktion ist anwendbar.

Ferner können kapillare Kräfte zur Entfernung des Paraffins zugezogen werden. Beispielsweise können ins Innere der Kontaktmasse poröse Stäbe o. dgl. aus z. B. keramischer Masse

oder aus gefrittetem Metall eingesetzt werden, welche sich mit Paraffin tränken und dieses nach unten ableiten. Man kann hierbei so arbeiten, daß man das Paraffin unten von den porösen Stäben abtropfen läßt. Vorteilhaft ist es, die Stäbe, Röhren o. dgl. unten wärmer zu halten als oben, wodurch das Abtropfen des Paraffins erleichtert und ein kapillares Gefälle zwischen oben und unten hergestellt wird, welches die Diffusion des Paraffins aus der Kontaktmasse erleichtert. Man kann die porösen Körper auch unten so weit erhitzen, daß das Paraffin aus ihrer Oberfläche verdampft, wodurch wiederum der Kapillarstrom flüssigen Paraffins verstärkt wird.

Beispiel:

Ein an sich für die Benzinsynthese bekannter Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen, die auf konstanter Temperatur gehalten werden können, wurden mit 1 cbm eines körnigen Kontaktes, bestehend aus

| | |
|-----------------------------------|----|
| 100 Gewichtsteilen Kobalt | 85 |
| 18 Gewichtsteilen Thoriumoxyd und | |
| 80 Gewichtsteilen Kieselgur | |

gefüllt und mit Synthesegas von der Zusammensetzung

| | | |
|----------------------|-------|----|
| CO | 40,8% | 90 |
| H ₂ | 49,5% | |
| CO ₂ | 6,5% | |
| CH ₄ ... | 0,3% | |
| N ₂ | 2,9% | 95 |

betrieben. Die Gasbeaufschlagung betrug 100 Normalkubikmeter je 1 cbm Kontaktmasse und Stunde. Der Betriebsdruck war 12 at und die Reaktionstemperatur 186°. Hierbei erzielt man eine Ausbeute von 137 g Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin je nach Normalkubikmeter umgesetztes CO + H₂ im Ausgangsgas, bestehend aus

| | |
|-----------------------------|-----|
| 58% Paraffin | 105 |
| 22% höhersiedenden Ölen und | |
| 20% Benzin. | |

Als schließlich der Kontaktöfen mit einer Kontaktmasse gefüllt wurde, die bei sonst gleicher Zusammensetzung nur 35 Gewichtsteile Trägermaterial auf 100 Gewichtsteile Kobalt enthielt, betrug die Ausbeute bei sonst gleichgehaltenen Betriebsbedingungen 143 g Flüssigprodukte, bestehend aus

| | |
|-----------------------------|-----|
| 72% Paraffin | 115 |
| 16% höhersiedenden Ölen und | |
| 12% Benzin. | |

Bei Durchführung des gleichen Versuchs in einem Kontaktöfen, in welchem der Katalysator nicht gekühlt, sondern lediglich berieselt wird (Verfahren nach der franz. Patentschrift

814 853) erhält man erheblich niedrigere Ausbeuten, wobei die erhaltenen Produkte nur einen ganz geringen Anteil an Paraffin aufweisen.

5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Paraffin, durch katalytische Umwandlung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck in der Gasphase in Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen, wobei das entstehende Paraffin fortlaufend entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kontaktmasse verwendet wird, die mehr als 40% hydrierend wirkendes Metall enthält, und daß die Verweilzeit des Gases in der Kontaktmasse auf über 1 Minute, beispielsweise 3 bis 10 Minuten, bemessen wird.

10

15

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Kobaltkontakten ein Synthesegas, welches mehr als 1 Teil Kohlenoxyd auf 2 Teile Wasserstoff enthält, benutzt wird.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, das ein Gasgemisch verwendet wird, bei dem die Summe von Kohlenoxyd und Wasserstoff über 90% beträgt.

30

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

35

französische Patentschriften . . . Nr. 799 058,
802 208, 812 598, 812 883, 814 853;
britische Patentschrift Nr. 328 586;
Brennstoff-Chemie, Bd. 8 (1927), Seite 165
bis 167.

40