

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEBEN AM
11. OKTOBER 1944



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 747 398

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

B 191132 IV d/12 0

2308

※ Dr. Karl Meyer in Schwarzheide über Ruhland, Lausitz, ※
ist als Erfinder genannt worden

Braunkohle-Benzin AG. in Berlin

Verfahren zur Leistungssteigerung von Eisenkatalysatoren für die Synthese
höherer Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reich vom 6. Juli 1940 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Februar 1944

Gemäß § 2, Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Es ist bekannt, daß Kontakte, welche Eisen bzw. Eisenoxyd als Hauptbestandteile enthalten, befähigt sind, insbesondere unter Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff höhere Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren. Derartige Eisenkontakte enthalten häufig noch Verbindungen von Kupfer, Mangan und insbesondere auch geringe Mengen von Alkalicarbonaten als Aktivatoren. Die Leistungsfähigkeit solcher Eisenkontakte kann durch geeignete thermische Vorbehandlung wesentlich gesteigert werden.

So ist vorgeschlagen worden, Eisenkontakte für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck, die neben Eisen noch Kupfer, Mangan und etwas Alkalicarbonat enthalten, bevor sie mit dem unter Druck stehenden Wassergas bei der Arbeitstemperatur (um 250°) in Berührung kommen, längere Zeit bei Atmosphärendruck oder bei einem unterhalb des bei der Synthese benutzten Druckes liegenden Druck mit kohlenoxydhaltigem Gas, insbesondere Wassergas, bei Temperaturen, die höchstens gleich der Arbeitstemperatur sind, zu behandeln.

Weiter ist vorgeschlagen worden, Eisenkontakte, die z. B. durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl oder Reduktion von Eisenoxyd bei Temperaturen unter 500° erhalten worden sind, in inerte oder reduzierender Atmosphäre auf so hohe Temperaturen oberhalb 500° zu erhitzen, daß das Eisenmetall mindestens teilweise sintert.

Es ist auch versucht worden, alkalifreie Eisenoxyde durch Behandlung mit Sauerstoff bei 330° zu aktivieren; es ergab sich aber, daß dadurch die Leistungsfähigkeit der Kontakte gegenüber unbehandelten abnimmt, die Aktivität also verringert wird.

Es wurde nun gefunden, daß die Leistungsfähigkeit von Eisenkontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck erheblich gesteigert und insbesondere die mit diesen Kontakten erzielbare Ausbeute an hochsiedenden und festen Kohlenwasserstoffen erhöht werden kann, wobei gleichzeitig der Anfall an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere Methan, gesenkt wird, wenn die Kontakte in an sich bekannter Weise alkalisiert und einer

thermischen Vorbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Synthesetemperatur und unterhalb 500°, vorteilhaft bei etwa 350°, unterworfen und während oder nach der Erhitzung mit oxydierenden Gasen (Luft) behandelt werden. Nach dieser vor oder während einer Oxydationsbehandlung stattfindenden Erhitzung, die unter beliebigem Druck, zweckmäßig jedoch bei Atmosphärendruck vorgenommen wird, werden die Kontakte einige Zeit (bis zu 24 Stunden) bei etwa Atmosphärendruck und etwa Synthesetemperatur reduziert, zweckmäßig mit Synthesegas, und danach bei dem gewünschten Arbeitsdruck in Betrieb genommen. Diese Vorbehandlung der Kontakte bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an hochsiedenden Stoffen, insbesondere an festem Paraffin und Paraffingatsch.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Eisenkontakte für die drucklose Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Wassergas, welche durch längere Verwendung ihre Wirksamkeit verlieren haben, dadurch wieder leistungsfähig zu machen, daß sie bei Temperaturen zwischen Synthesetemperatur (um 250°) und 400° mit Luft oxydiert werden. Abgesehen davon, daß aus den Vorschriften für die Behandlung von für die Synthese unter Atmosphärendruck bestimmten Kontakten nichts Eindeutiges über die günstigsten Bedingungen zur Vorbehandlung von Katalysatoren, die unter Druck benutzt werden sollen, entnommen werden kann, beziehen sich die älteren Angaben nur auf eine thermische Behandlung solcher Kontakte, die durch längere Verwendung ihre Wirksamkeit zum größten Teil bereits eingebüßt haben, während beim erfindungsgemäßen Verfahren die für das Arbeiten unter Druck bestimmten Eisenkontakte außer der thermischen Vorbehandlung auch noch eine Alkalisierung erfahren. Daß die bekannte Wiederbelebung

erschöpfter Katalysatoren durchaus verschieden von der erfindungsgemäßen Kombination von thermischer Vorbehandlung und Alkalisierung ist, geht z. B. daraus hervor, daß erfindungsgemäß vorbehandelte Kontakte, wenn sie nach längerer Verwendung, insbesondere bezüglich der Paraffinausbeute, gelitten haben, nicht oder nur unzulänglich durch eine Oxydation allein wiederbelebt werden können; es ist vielmehr erforderlich, die Kontakte neben der thermischen Behandlung erneut mit Alkalicarbonat zu tränken.

Beispiel 1

Ein in an sich bekannter Weise durch Fällung gemischter Lösungen von Eisen-, Kupfer- und Mangannitrat oder -chlorid hergestellter, nach dem Auswaschen mit etwa 1/3% Kaliumcarbonat getränkter Eisenkontakt (Fe=55%, Cu=11%, Mn=2,75%) wurde nach dem üblichen Trocknen einmal ohne weitere Behandlung (Versuch 1), das andere Mal nach der erfindungsgemäßen thermischen Vorbehandlung (Versuch 2) auf seine Wirksamkeit geprüft. Die thermische Vorbehandlung bestand dabei in einer 16stündigen Erhitzung des frischen Kontaktes im Luftstrom bei Atmosphärendruck auf 350°.

Die Syntheserversuche wurden unter einem Druck von 15 at durchgeführt; das Gas bestand aus 54 bis 55 Volumprozent CO und 33 bis 34 Volumprozent H₂, Rest Inerte (CO₂, CH₄ und H₂). Es wurden etwa 2,5 l Kontakt benutzt, die etwa 1100 g Fe enthielten; die Gasbeaufschlagung betrug etwa 180 l je Stunde, unter Normalbedingungen gemessen.

In der Tafel 1 sind die Ergebnisse der beiden Versuche zusammengefaßt; diese enthält die während einer Laufzeit von 23 Tagen ermittelten Durchschnittswerte.

Tafel 1

Alkalisierter Eisenkontakt mit (Versuch 1) und ohne (Versuch 2) thermische Vorbehandlung; Druck: 15 atü; Mittelwerte eines 23tägigen Versuches

	Versuch 1		Versuch 2	
Temperatur °C	242		238	
CO-Umsatz %	78		60	
Ausbeute a) in g je Nm ³ Synthesegas	a)	b)	a)	b)
b) in g je Nm ³ verbrauchtes CO + H ₂	12,5	18	19	31
Methan	14	21	16,5	27
Gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe (= C ₃ + C ₄)	101	145	77	125
Feste und flüssige Produkte	115	166	94	151
Feste und flüssige Produkte und gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe				

		Versuch 1	Versuch 2	
Prozentuale Verteilung der Gesamtprodukte:				
5	a) Feste und flüssige Kohlenwasserstoffe	79	69	65
	b) Gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe	11	14	
	c) Methan	10	17	
Prozentuale Verteilung der festen und flüssigen Produkte:				
10	Hartparaffin (über 450°)	26	8	
	Paraffingatsch (320 bis 450°)	18	16	
	Dieselloil (160 bis 320°)	20	23	75
15	Benzin (unter 160°)	36	53	

Man erkennt aus den Zahlen, daß die erfindungsgemäße thermische Vorbehandlung den Kontakt wesentlich verbessert hat; die Fähigkeit zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere auch von wertvollem Paraffin, ist stark angestiegen, die Methanbildung stark abgesunken, so daß der Kontakt bei höherer Temperatur und damit besserer Gasausnutzung gefahren werden konnte als der nicht vorbehandelte, der trotz niedrigerer Temperatur und damit schlechter Aufarbeitung sehr viel mehr Methan erzeugt.

Beispiel 2

Ein dem in Beispiel 1 benutzten ähnlicher Kontakt wurde erfindungsgemäß thermisch vorbehandelt und verglichen mit einem nicht vorbehandelten. Dabei war die Temperatur,

die im Laufe von 44 Tagen bis auf 260° erhöht wurde, für beide Kontakte fast gleich. Das Ergebnis der Versuche ist in der Abbildung dargestellt, die die Ausbeuten in der zweiten Hälfte der Betriebsperiode wiedergibt. Man erkennt, daß der vorbehandelte Kontakt nicht nur im Durchschnitt etwas höhere Gesamtausbeuten, sondern, was noch wesentlicher ist, sehr viel mehr feste und flüssige Produkte, dafür aber weniger Methan liefert. Diese Verschiebung der Zusammensetzung der Produkte in Richtung der höheren Kohlenwasserstoffe läßt auch die Tafel 2 deutlich erkennen; die die Zusammensetzung der während der dargestellten Betriebsperiode erhaltenen festen und flüssigen Produkte wiedergibt.

Tafel 2
Verteilung der festen und flüssigen Produkte
in %

		Vorbehandelter Kontakt	Nicht vorbehandelter Kontakt	
40				100
45	Hartparaffin (über 450°) ..	40	14	105
	Paraffingatsch (320 bis 450°)	20	16	
	Dieselloil (160 bis 320°)	27	40	
50	Rohbenzin (unter 160°) ..	13	30	110

Im Laufe der Synthese ermüdete Kontakte lassen sich erfindungsgemäß durch eine thermische Behandlung nicht wieder voll arbeitsfähig machen, sondern erst in Verbindung mit einer erneuten Alkalisierung. Diese Wiederbelebung durch Alkalisierung und thermische Behandlung ist nicht nur bei Kontakten möglich, die vor der ersten Inbetriebnahme erfindungsgemäß vorbehandelt waren, sondern auch bei solchen, die ohne die Vorbehandlung in Betrieb genommen waren.

Beispiel 3

Ein ähnlicher Kontakt wie im Beispiel 1 wurde ohne thermische Vorbehandlung 21 Tage benutzt, dann thermisch behandelt und erneut in Betrieb genommen (2. Betriebsperiode), wobei er keine Verbesserung erkennen ließ. Eine nochmalige thermische Behandlung brachte auch für die anschließende 3. Betriebsperiode keine Verbesserung. Nunmehr wurde anschließend an die thermische Behandlung

mit $\frac{1}{8}$ Gewichtsprozent Kaliumcarbonat ge- tränkt und wiederum in Betrieb genommen. Die nachstehende Tafel 3 gibt die erzielten Ergebnisse wieder.

Tafel 3

Frischer, unvorbehandelter Eisenkontakt (Versuch 1) und erfindungs- gemäß wiederbelebter (Versuch 2)

	Versuch 1 Mittelwert von 21 Tagen		Versuch 2 Mittelwert von 28 Tagen		
Temperatur °C	252		230		
CO-Umsatz in %	78		80		
Ausbeute a) in g je Nm ³ Synthesegas b) in g je Nm ³ CO + H ₂	a)	b)	a)	b)	
Methan	43	55	11	14	
Gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasser- stoffe	19	24	25	31	
Feste und flüssige Produkte	92	118	110	137	
Feste und flüssige Produkte und gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe	111	142	135	169	
Prozentuale Verteilung der Gesamtprodukte:					
a) Feste und flüssige Kohlenwasserstoffe	60		76		
b) Gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasser- stoffe	12		17		
c) Methan	28		7		
Prozentuale Verteilung der festen und flüssigen Produkte:					
Hartparaffin (über 450°)	14		31		
Paraffingatsch (320 bis 450°)	16		19		
Dieselföl (160 bis 320°)	40		22		
Benzin (unter 160°)	30		28		

Der durch Alkalisierung und thermische Behandlung wiederbelebte Kontakt erwies sich als wesentlich aktiver, als er auch in frischem Zustand gewesen war. Der regenerierte Kontakt wurde so gefahren, daß etwa derselbe Kohlenoxydumsatz erzielt wurde, wie er bei der ersten Inbetriebnahme beobachtet worden war; dazu genügte, obwohl der Kontakt nunmehr bereits ein erhebliches Alter erreicht hatte, eine wesentlich niedrigere Temperatur. Die mitgeteilten Zahlen lassen deutlich die erzielte Verbesserung erkennen; es ist eine beträchtliche Ausbeuteerhöhung an höchst-siedenden Produkten festzustellen, während die Methanmenge auf etwa den vierten Teil zurückgegangen ist.

Dieser günstige Einfluß der Alkalisierung und thermischen Vorbehandlung ist nicht an die oben angegebene Kontaktzusammensetzung gebunden, z. B. kann der Kupfergehalt in weiten Grenzen verändert werden (z. B. zwischen 2 und 50 %), der Manganengehalt kann bis auf 25 % steigen, aber auch auf 1 % absinken.

Es ist weiter nicht erforderlich, daß die Er-
hitzung im Luftstrom vorgenommen wird; man kann auch in inerte oder sogar reduzie-
render Atmosphäre arbeiten, z. B. in Synthesega-
s, muß aber dann eine oxydierende Behand-
lung bei der Erhitzungstemperatur, minde-
stens aber der Synthesetemperatur folgen
lassen. Auch kann man das durch Fällung
und Trocknung erhaltene Oxydgemisch un-
mittelbar der erfindungsgemäßen Vorheizung
und Alkalisierung unterwerfen oder erst nach
Reduktion mit Wasserstoff oder anderen redu-
zierenden Gasen (Wassergas) bei Tempera-
turen zwischen der der Synthese und der der
Vorheizung. Die beschriebene Erhitzung
im Luftstrom hat sich jedoch als die zweck-
mäßigste Ausführungsform herausgestellt.

Die angegebene Temperatur von 350° ist die günstigste; bei niedrigerer Temperatur, z. B. 300°, läßt sich zwar auch noch eine Lei-
stungssteigerung erreichen, jedoch muß die
Erhitzung dann sehr viel länger durchgeführt
werden. Auf jeden Fall muß die Temperatur

der Vorerhitzung oberhalb Synthesetemperatur liegen, d. h. also oberhalb etwa 250 bis 260°. Andererseits darf die Temperatur der Vorerhitzung nicht zu hoch gewählt werden; bei Temperaturen oberhalb 400° muß entsprechend kürzere Zeit erhitzt werden, während bei 450° die Gefahr der Überhitzung schon recht groß ist. Temperaturen über 500° sollten auf jeden Fall vermieden werden.

Bei der Wiederbelebung verbrauchter Kontakte kann die Alkalisierung durch Zusatz von Alkalicarbonaten vor oder nach der thermischen Behandlung vorgenommen werden; dabei genügen bereits geringe Mengen von Alkalien, z. B. $\frac{1}{8}$ %, doch sind größere Mengen durchaus nicht schädlich.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Leistungssteigerung von Eisenkontakten für die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck; gekennzeichnet durch die Kombination der an sich be-

kannten Maßnahmen einer Alkalisierung und einer thermischen Vorbehandlung durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Synthesetemperatur und unterhalb 500°, vorteilhaft etwa 350°, und Behandlung mit oxydierenden Gasen (Luft) bei Temperaturen oberhalb der Synthesetemperatur während oder nach dem Erhitzen.

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

französische Patentschriften . Nr. 643 784,

48 739 (Zusatz zu 814 636);

Brennstoffchemie, Bd. 15 (1934), S. 89;

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10 (1932), S. 344, 463 bis 466;

Zeitschrift für Angewandte Chemie, Bd. 43 (1930), S. 437;

Journal of the Society of chemical Industry, Japan, Bd. 41 (1938), S. 393 B bis 399 B.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

