

BESKRIVNING  
OFFENTLIGGJORD AV KUNGL.  
PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET



BEVILJAT DEN 29 JANUARI 1942  
GILTIGT FRÅN DEN 18 JUNI 1941  
PUBLICERAT DEN 31 MARS 1942

*Ans. nr 3432/1941.*

*Härtill en ritning.*

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESI MIJ. (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS CO.), HAAG, NEDERLÄNDERNA.

**Förfaringssätt vid syntetisk framställning av kolväten ur koloxid och väte samt på så sätt framställda produkter.**

(Uppfinnare: H. Tramm.)

*Prioritet begärd från den 5 juli 1940 (Tyska riket).*

Föreliggande uppfinning hänför sig till förbättringar vid syntetisk framställning av flytande kolväten ur koloxid och väte, varigenom utbytet av kolväten, som koka inom kokpunktsområdet för dieselolja (200—320° C) avsevärt ökas. Mera speciellt avser uppfinningen ett förfaringssätt, vid vilket de framställda flytande kolvätena innehålla övervägande mängder av fraktioner, som koka inom kokpunktsområdet för dieselolja.

Det har redan föreslagits, att på syntetisk väg ur koloxid och väte framställa flytande kolväten i närvaro av en koboltkatalysator i ett flytande medium. Vid detta förfaringssätt erhålles en produkt, som innehåller stora mängder kolväten, vilka koka inom kokpunktsområdet för bensin, en mindre mängd kolväten, som koka inom kokpunktsområdet för dieselolja, och en avsevärd mängd fasta paraffiner och gasol-(C<sub>3</sub> och C<sub>4</sub>)kolväten.

Det har befunnits, att vid detta förfaringssätt utbytet av kolväten, som koka inom kokpunktsgränserna för dieselolja, avsevärt ökas och att i själva verket produkter, som i övervägande grad koka inom dessa kokpunktsgränser, vanligen bildas, om en del av det flytande mediet, i vilket syntesen utföres, uttages ur reaktionsrummet kontinuerligt eller intermittent med tillräckligt korta tidsintervall och tvättas med en mängd av ett alkaliskt reagerande ämne, som åtminstone är tillräcklig för att avlägsna fettsyror, som bildats som biprodukter, och det tvättade mediet återföres till reaktionsrummet.

Förfaringssättet enligt uppfinningen utföres företrädesvis med koboltkatalysatorer suspenderade i det flytande mediet, varvid en del av suspensionsmediet efter att haya befriats från katalysator kontinuerligt uttages ur reaktionsrummet och först tvättas med utspädd natriumhydroxid- eller kaliumhydroxidlösning och därefter grundligt med vatten samt sedan återföres. Vanligen bortgår en avsevärd del av reaktionsprodukterna med reaktionsgaserna och kan utvinnas ur dessa. Reaktionsprodukter, som kvar-

bliva i den flytande fasen, kunna uttagas ur reaktionskärlet eller avlägsnas vid någon lämplig punkt i processen. De avskiljas företrädesvis från den tvättade produkten, som skall återföras. På detta sätt erhålles ett högt utbyte av flytande kolväten, t. ex. 80 % av en fraktion, som kokar mellan 200 och 320° C. Paraffinkolväten med hög kokpunkt bildas vanligen knappast alls, under det att bildningen av gasformiga kolväten och kolväten med låg kokpunkt minskats i avsevärd grad.

Ehuru suspenderade katalysatorer är att föredraga, kan förfaringssättet enligt uppfinningen även utföras med stationära katalysatorer.

Användningen av ett flytande medium i enlighet med föreliggande uppfinning har fördelen, att apparaten kan förenklas i fråga om kylytorna. Sålunda kan man exempelvis använda kylrörslingor. Reaktionsvärmets kan även bortföras genom införande i reaktionsrummet av vätskor, vilka helt eller delvis förångas under reaktionsbetingelserna, t. ex. återförda fraktioner av de lättare reaktionsprodukterna.

Koboltkatalysatorn, som användes enligt uppfinningen, förses med lämpliga mängder av en promotor, särskilt toriumoxid och/eller magnesiumoxid, samt anbringas på en bärare, t. ex. diatomacejord. Andra bärare eller promotorer, t. ex. lerjord, kunna även användas.

Katalysatorn, som användes enligt uppfinningen, innehåller vanligen mellan 10 och 45 % kobolt, mellan 1 och 5 % promotor och mellan 50 och 80 % bärare. Sålunda kan katalysatorn exempelvis innehålla mellan 20 och 45 % kobolt, mellan 1 och 5 % toriumoxid, mellan 1 och 5 % magnesiumoxid och mellan 50 och 80 % diatomacejord. En typisk katalysator har sammansättningen: 30 % Co, 1,5 % toriumoxid, 1,5 % magnesiumoxid och 60 % diatomacejord. Företrädesvis användas katalysatorer, som framställts på känt sätt genom utfällning ur saltlösningar och reduktion av fällningen.

När man arbetar enligt föreliggande uppfinning under användning av reaktionskärlet av

järn, förhindras korrosion av apparaten och katalysatorns livslängd ökas avsevärt.

Såsom flytande medium, i vilket reaktionen genomföres eller katalysatorn suspenderas, användas särskilt kolväteoljor, som äro flytande under reaktionsbetingelserna, och företrädesvis produkter, som bildats vid reaktionen. Även oljor av annat ursprung kunna användas, då så är lämpligt, och särskilt för igångsättande av reaktionen.

Ehuru reaktionen kan utföras under atmosfärstryck, är det att föredraga att arbeta under förhöjda tryck, t. ex. tryck av 2—50 at, och företrädesvis under tryck av 7—15 at.

Proportionen väte i förhållande till koloxid i syntesgasen regleras efter omständigheterna och är vanligen mellan omkring 2,5:1 och 1:1 samt som en allmän regel i närheten av 2:1. När olefiniska dieseloljefraktioner önskas, tages proportionen koloxid högre än för framställning av mera mättade produkter. Inerta gaser, såsom t. ex. koldioxid, kväve och metan, kunna vara närvarande i syntesgasen i lämpliga mängder.

I regel ledes en mängd av mellan 0,5 och 8 kbm koloxid och väte per kg kobolt, räknat under normala temperatur- och tryckbetingelser, och företrädesvis mellan 1 och 4 kbm per timme genom reaktionsrummet.

Reaktionstemperaturen regleras vanligen inom gränserna 180 till 220° C, företrädesvis 185° till 200° C. Reaktionsgaserna kunna återföras till reaktionskärlet och om så anses önskvärt, kan processen utföras i flera steg.

Dieseloljefraktionerna, som framställas enligt föreliggande uppfinning, äro utmärkta bränslen i dieselmotorer antingen enbart eller blandade med produkter av lägre kvalitet, t. ex. krackningsoljor. De kunna även användas som utgångsmaterial för överföring i andra produkter genom kemiska reaktioner. Produkter med hög olefinhalt, sådana som kunna framställas enligt föreliggande uppfinning, äro särskilt värdefulla för sistnämnda ändamål.

I stället för eller tillsammans med koboltkatalysatorer kunna under lämpliga betingelser även andra synteskatalysatorer användas, särskilt andra katalysatorer tillhörande järngruppen, t. ex. järnkatalysatorer.

Följande exempel angiver närmare, huru uppfinningen kan utföras i praktiken, men uppfinningen är på intet sätt begränsad härigenom.

#### Exempel.

1,5 kbm syntesgas (mätt under normala temperatur- och tryckbetingelser) innehållande förutom inerta gaser 58 volymsprocent väte och 29 volymsprocent koloxid införes per timme under ett tryck av 11 at i ett reaktionskärl av järn med en nyttig volym av 40 liter. Reaktionskärlet innehåller en suspension av 2 kg reducerad koboltkatalysator i 25 liter dieseloljefraktion, som framställts i en tidigare operation av förfaringssättet. I sitt oreducerade tillstånd innehåller katalysatorn 23 viktsprocent

kobolt, 1,7 % magnesiumoxid, 1,1 % toriumoxid och 46 % diatomaceousjord. Reaktionstemperaturen upprätthålles vid omkring 190° C. Genom ett filtrum, som kvarhåller den suspenderade katalysatorn, uttages omkring 1,25 liter olja per timme ur reaktionskärlet och tvättas grundligt med en 5 %-ig natriumhydroxidlösning använd i en mängd av omkring 10 viktsprocent av vätskan, som uttagits ur reaktionskärlet. Oljan tvättas sedan grundligt med vatten. Reaktionsprodukter uttages ur oljan och återstoden återföres till reaktionskärlet.

Omkring 170 g flytande reaktionsprodukter utvinns per timme och kbm, räknat under normala temperatur- och tryckbetingelser, ur ideell syntesgas (CO + H<sub>2</sub>) inklusive gasol (C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-fraktioner) ur reaktionssystemet. Reaktionsprodukterna hava följande sammansättning:

20 viktsdelar med kokpunkt mellan 20 och 200° C,

80 viktsdelar med kokpunkt mellan 200 och 320° C,

0 viktsdelar med kokpunkt över 320° C,

5 viktsdelar gasol (C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>).

Bestämmningen utfördes efter 6 veckors drift.

Jämförande försök utan alkalitvättning.

Om det i utföringsexemplet angivna förfarandet utfördes under utelämnande av alkalitvättningen men under i övrigt identiska betingelser erhöles efter 6 veckors drift följande resultat:

170 g reaktionsprodukter inklusive gasol framställdes per kbm ideell syntesgas, räknat under normala temperatur- och tryckbetingelser. Produkten hade följande sammansättning:

50 viktsdelar med kokpunkt mellan 20 och 200° C,

30 viktsdelar med kokpunkt mellan 200 och 320° C,

20 viktsdelar med kokpunkt över 320° C,

10 viktsdelar gasol (C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>).

Av dessa exempel framgår, att medan i det sistnämnda fallet omkring 46 g dieseloljefraktion erhöles per normal kbm ideell syntesgas, erhöles vid arbete enligt föreliggande uppfinning under användning av alkalitvättning omkring 130 g dieseloljefraktion per normal kbm ideell syntesgas.

En apparat för utförande av förfaringssättet enligt uppfinningen åskådliggöres som exempel schematiskt på bifogade ritning.

I fig. 1 betecknar 1 en rörledning för tillförsel av syntesgas medelst en pump 2 genom en rörledning 3 och munstycken 4 till reaktionskärlet 5. Med 6 betecknas en suspension av synteskatalysatorn i ett flytande kolvätemedium, och 7 är ett filtrum, som kvarhåller katalysatorn, då suspensionsmediet innehållande reaktionsprodukterna avledes genom röret 8 och ventilen 9 till en blandare 10. En behållare 11 för alkalilösning står genom en ledning med ventilen 12 i förbindelse med blandaren 10. Blandningen av det flytande mediet med alkali-

lösningen avledes från blandaren 10 genom ledningen 13 till ett avsättningskärl 14, från vilket använd alkalilösning uttages vid 15. Det flytande mediet uttages från avsättningskärl 14 genom rörledningen 16 och ledes till en blandare 17, i vilken det grundligt tvättas med vatten, som tillförts genom rörledningen 18. Den tvättade produkten ledes från blandaren 17 genom rörledningen 19 till ett avsättningskärl 20, från vilket vatten uttages vid 21. Reaktionsprodukter, som äro kvar i den flytande fasen, kunna uttagas från avsättningskärl 20 genom ledningen 22 och avledas till en apparat för destillation och, om så erfordras, raffinering 24.

Det flytande mediet återföres från avsättningskärl 20 genom rörledningen 23 till reaktionskärl 5. Ytterligare flytande medium kan eventuellt införas genom rörledningen 30. Gaser samt gas- och ångformiga reaktionsprodukter kunna avledas från reaktionskärl 5 vid 25.

I fig. 2 åskådliggöres en anläggning för utförande av förfaringsättet enligt uppfinningen i flera steg. Syntesgasen införes från ledningen 1 medelst pumpen 2 genom rörledningen 3 i reaktionskärl 4a, 4b, 4c och 4d. Mellan reaktionskärlen kunna eventuellt kylare vara anordnade. Med 5a, 5b, 5c och 5d betecknas suspensioner av katalysator i ett suspensionsmedium och 29a, 29b, 29c och 29d äro system för tvättning av det flytande suspensionsmediet, som avskilts från katalysatorn, med alkalilösning och för avlägsnande av flytande reaktionsprodukter samt återföring av det tvättade suspensionsmediet till reaktionskärlen. Gaser samt gas- och ångformiga reaktionsprodukter kunna avledas vid 25.

#### Patentanspråk:

1:o) Sätt att vid syntetisk framställning av kolväten ur koloxid och väte öka utbytet av kolväten, som koka inom kokpunktsgränserna för dieselolja, kännetecknat därav, att syntesgasen omsättes i närvaro av en synteskatalysator i ett flytande medium, att en del av nämnda flytande medium kontinuerligt eller intermitent uttages ur reaktionsrummet och tvättas med ett alkaliskt reagerande ämne för avlägsnande av vid syntesen som biprodukter bildade fettsyror och att det tvättade mediet återföres till reaktionsrummet.

2:o) Sätt enligt patentanspråket 1:o), kännetecknat därav, att omsättningen utföres i närvaro av en synteskatalysator tillhörande järngruppen.

3:o) Sätt enligt patentanspråken 1:o)—2:o), kännetecknat därav, att omsättningen utföres i närvaro av en koboltkatalysator.

4:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—3:o), kännetecknat därav, att man arbetar med ett överskott av det alkaliskt reagerande ämnet.

5:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—4:o), kännetecknat därav, att man använder synteskatalysatorn suspenderad i det flytande mediet.

6:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—5:o), kännetecknat därav, att det flytande mediet efter tvättningen med det alkaliskt reagerande ämnet underkastas en grundlig tvättning med vatten.

7:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—6:o), kännetecknat därav, att som alkaliskt reagerande ämne användes en utspädd natrium- eller kaliumhydroxidlösning.

8:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—7:o), kännetecknat därav, att flytande reaktionsprodukter uttagas från det flytande mediet, som undergått tvättning med det alkaliskt reagerande ämnet.

9:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—8:o), kännetecknat därav, att man använder en koboltkatalysator, som innehåller en tillsats av toriumoxid.

10:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—9:o), kännetecknat därav, att man använder en koboltkatalysator, som innehåller en tillsats av magnesiumoxid.

11:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—10:o), kännetecknat därav, att man använder en koboltkatalysator, som innehåller en tillsats av aluminiumoxid.

12:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—11:o), kännetecknat därav, att man använder en koboltkatalysator anbragt på en bärare av diatomacejord.

13:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—12:o), kännetecknat därav, att som flytande medium användes ett flytande kolväte, som framstälts vid processen.

14:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—13:o), kännetecknat därav, att omsättningen utföres under upprätthållande av en temperatur inom gränserna 180 till 220° C och ett tryck av 2—50 at vid användning av koboltkatalysator.

15:o) Sätt enligt patentanspråket 14:o), kännetecknat därav, att omsättningen utföres under upprätthållande av en temperatur liggande inom gränserna 185 och 200° C och under ett tryck av 7—15 at.

16:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—15:o), kännetecknat därav, att man använder en syntesgas innehållande väte och koloxid i proportioner liggande mellan 2,5:1 och 1:1.

17:o) Sätt enligt något av patentanspråken 1:o)—16:o), för framställning av flytande kolväten innehållande en övervägande mängd fraktioner, som koka inom kokpunktsgränserna för dieselolja, kännetecknat därav, att en mängd av mellan 1 och 4 kbm koloxid och väte, räknat under normala temperatur- och tryckförhållanden, per timme och kg kobolt ledes genom ett reaktionsrum innehållande en kobolt-

toriumoxid-magnesiumoxid-diatomacejordskatalysator, suspenderad i ett suspensionsmedium bestående av en dieseloljefraktion, under ett tryck av 11 at och vid en temperatur av 190° C, att en del av nämnda suspensionsmedium kontinuerligt uttages ur reaktionsrummet, medan katalysatorn kvarhålls, att nämnda uttagna suspensionsmedium tvättas med ett

ämne med alkalisk reaktion för avlägsnande av fettsyror, som vid syntesen bildats som biprodukter, och sedan ytterligare med vatten, att en del avledes för utvinning av reaktionsprodukter och att det tvättade mediet återföres till reaktionsrummet.

18:o) Kolväten, framställda enligt det i något av föregående patentanspråk angivna sättet.

FIG. 1

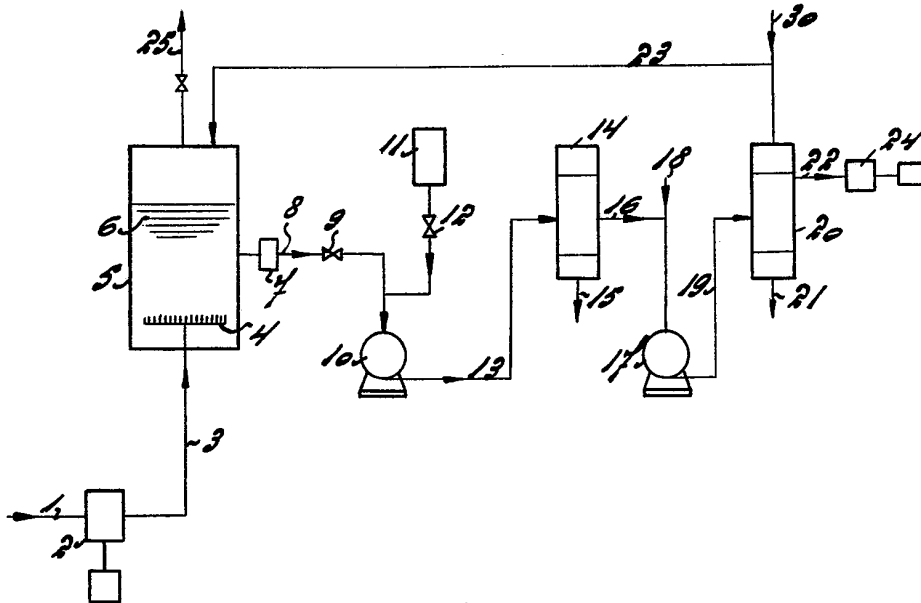


FIG. 2

