Erteilt auf Grund einer Anmeldung in Wien

Klasse 12o

AUSGEGEBEN AM
31. MÄRZ 1944

DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT NR. 160916 / WIEN

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M. B. H.
IN MÜLHEIM/RUHR

Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der katalytischen Synthese von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 21. Oktober 1943

Priorität der Anmeldung im Deutschen Reich vom 25. April 1934 beansprucht

Patentiert vom 31. März 1935 an

Die katalytische Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist bekannt (vgl. z. B. Deutsche Patentschriften Nr. 484 337, Nr. 524 468, Nr. 531 004, Nr. 567 069 und Nr. 571 898).

Es wurde nun gefunden, daß eine wesentlich bessere Ausbeute an aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die mehr als ein Kohlenstoffatom im Molekül haben, insbesondere an flüssigen und leicht verflüssigbaren, erzielt wird, wenn man die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches so durchführt, daß der Umsatz des Kohlenoxyds in den einzelnen Stufen mit Ausnahme der letzten nur unvollständig erfolgt, und zwar derart, daß bei den jeweiligen Katalysatoren statt der für den vollständigen Umsatz in einer Stufe optimalen Temperatur eine um einige Grade, beispielsweise 5 bis 10°, niedrigere gewählt wird und/oder daß statt der bei dem jeweiligen Katalysator in einer Stufe optimalen Strömungsgeschwindigkeit eine höhere gewählt wird und/oder daß eine zur vollständigen Umsetzung des Kohlenoxyds nicht hinreichende Menge Wasserstoff angewandt wird, so zwar, daß in der ersten Stufe das Kohlenoxyd zu weniger als $^2/_3$ der Gesamtmenge umgesetzt wird und daß die weitere Umsetzung in der darauffolgenden Stufe bzw. den darauffolgenden Stufen jeweils nach in an sich bekannter Weise vollständig oder teilweise durchgeführter Abtrennung der Umsetzungsprodukte erfolgt.

Durch die Unterteilung der an sich in einer Stufe möglichen Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches wird einerseits erreicht, daß schon gebildete Reaktionsprodukte weiteren Umsetzungen entzogen werden, und andererseits, daß der Partialdruck des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches im Verlaufe der Umsetzungen nicht immer weiter abfällt, sondern daß er jeweils nach Abtrennung der Reaktionsprodukte auf seine ursprüngliche Höhe zumindest annähernd zurückgeführt wird. Es wurde nämlich gefunden, daß die Neigung zur Bildung unerwünschter gasförmiger Kohlenwasserstoffe um so größer wird, je niedriger der Partialdruck des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches ist. So werden beispielsweise bei $^1/_6$ Atm. unter sonst gleichen Bedingungen ungefähr dreimal mehr gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten als bei 1 Atm. Diese Erkenntnis führte zu der vorliegenden Erfindung, welche Ausbeuteerhöhungen an den gewünschten Kohlenwasserstoffen von 20 % und darüber bis nahe an die theoretische Grenze ermöglicht, Ausbeuten, die bei noch so vorsichtigem Arbeiten in einer Stufe nicht zu erreichen sind.

Erfindungsgemäß erfolgt zur Verhinderung unerwünschter Nebenreaktionen in der ersten Stufe nur maximal $^2/_3$ des an sich möglichen Umsatzes. Für die Erreichung dieses Zieles wurde eine Reihe möglicher Maßnahmen (Temperatursenkung, Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit usw.) angewandt. Diese Maßnahmen müssen der Aktivität und dem Alter des Katalysators angepaßt werden. So kann ein frischer Katalysator in einer Stufe bei 190° vollständigen Kohlenoxydumsatz bewirken. Nach einer Senkung der Temperatur, beispiels-

weise um 5°, sinkt der Umsatz unter die %-Grenze. Ein Kontakt, der schon viele Wochen in Betrieb war, ergibt aber erst bei beispielsweise 200 bis 210° vollständigen Umsatz und nach einer Senkung um 10° ungefähr 60 %igen Umsatz. Auf ähnliche Weise bewirkt bei gleichbleibender Temperatur eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf beispielsweise das Zwei- oder Vierfache eine entsprechende Herabsetzung des Kohlenoxydumsatzes. Die Einstellung erfolgt auf Grund einer ständigen Kontrolle der Zusammensetzung der Reaktionsgase.

Stufenweises Arbeiten, aber ohne Herausnahme des Reaktionsproduktes, ist bei der Methansynthese aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs schon beschrieben worden (vgl. z. B. deutsche Patentschrift 376 428). Ferner ist es bekannt, die restlose katalytische Umwandlung von Oxyden des Kohlenstoffs und von Wasserstoff in flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe dadurch zu erzielen, daß die in einer Stufe entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffe herausgenommen, die unerwünschten Kohlenwasserstoffe jedoch mit Wasserdampf oder Kohlensäure oder beiden bei höherer Temperatur wieder in Kohlenoxyd und Wasserstoff zurückverwandelt und dann das entstandene Gasgemisch in der gleichen oder in einer neuen Kontaktstufe in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden und so fort, vgl. z. B. Fischer u. Tropsch, Abh. z. Kenntn. d. Kohle, Bd. 10, S. 482 (1930). Mit diesen beiden Verfahren hat die vorliegende Erfindung nichts zu tun, ebensowenig wie mit anderen Verfahren, bei welchen Gase, die in einem Arbeitsprozeß nicht vollständig umgesetzt werden konnten, einer weiteren Umsetzung unterworfen wurden.

Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß die Gase im Kreislauf über eine oder mehrere Kontaktstufen geleitet werden. Schließlich kann das Verfahren zur Ausbeuteerhöhung an aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mehr als 1 Kohlenstoffatom im Molekül bei Atmosphärendruck oder höheren oder niedrigeren Drucken als Atmosphärendruck ausgeführt werden.

Beispiel 1: In eine aus zwei hintereinandergeschalteten Kontaktapparaten bestehende Vorrichtung, von denen der erste mit einem 2 kg Kobalt enthaltenden Kobalt-Thorium-Kieselgur-Fällungskatalysator und der zweite mit einem 1 kg Kobalt enthaltenden Katalysator derselben Art gefüllt ist, werden je Stunde 3 m³ Mischgas ($CO : H_2 = 1 : 2$) von Atmosphärendruck eingeleitet. Die Umsetzungstemperatur im ersten Apparat beträgt 185°. Nach Verlassen desselben werden die bei 20° kondensierbaren Reaktionsprodukte (Öl und Wasser) abgeschieden. Das restliche Gas wird über den Kontakt des zweiten Apparates geleitet, der bei einer Temperatur von 195° betrieben wird. Den ersten Apparat verlassen (nach der Kondensation bei Zimmertemperatur) 1,35 m³ Gas (55 % Kontraktion), den zweiten (nach der Kondensation bei Zimmertemperatur und vor Herausnahme von Benzin und Gasol) 0,67 m³ (77,5 % Kontraktion).

Die folgende Zusammenstellung bringt I. die Zusammensetzung des Anfangsgases, II. die des Gases nach Verlassen des ersten Apparates und III. die des Gases nach Verlassen des zweiten Apparates (vor Herausnahme von Benzin und Gasol) in Volumprozenten.

	I	II	III
CO_2	1,6	4,5	11,0
schw. KWe	0,0	2,5	4,2
O_2	0,0	0,0	0,0
CO	30,0	23,0	8,0
H_2	60,1	46,8	14,5
N_2	6,5	14,5	29,0
C-Zahl	1,0	1,7	1,5
KW	1,8	8,7	33,3

Nach Umsetzung in der ersten Stufe scheiden sich je m³ Synthesegas 61 g Öl ab, aus der zweiten 24 g. Außerdem werden aus der zweiten Stufe 35 g Aktiv-Kohlen-Benzin gewonnen. Insgesamt werden somit 120 g flüssige Kohlenwasserstoffe je m³ Mischgas erhalten. Umgerechnet auf 1 m³ inertfreies Anfangsgas (Idealgas) sind dies 140 g. Wird das Benzin nicht nur aus der zweiten Stufe aus dem Gas entfernt, sondern auch nach der ersten, dann steigt die Gesamtausbeute auf 145 g je m³ Idealgas (ohne Gasol und andere gasförmige Kohlenwasserstoffe).

Wird dagegen nur in einer Stufe gearbeitet und werden die dabei gebildeten Umsetzungsprodukte bis zur Beendigung der Reaktion mit über den Kontakt geleitet, dann werden, wie bei Vergleichsversuchen gefunden wurde, nur Ausbeuten von höchstens 125 g je m³ Idealgas erhalten. Der Rest des Kohlenoxyds wird fast ausschließlich zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen und auch zu Kohlensäure umgesetzt. Die für die maximale Verflüssigung optimale Reaktionstemperatur beträgt hier 192°.

Beispiel 2: a) Über eine 90 cm lange Kontaktschicht, welche 12 kg Kobalt entspricht, werden in einem halbtechnischen Apparat bei 190° stündlich 12 m³ Mischgas (1 m³ je kg Kobalt) geleitet, das 30 Volumprozent Kohlenoxyd und 60 Volumprozent Wasserstoff enthält. Dabei werden je m³ Mischgas 110 g Benzin und Öl erhalten.

b) Verwendet man drei 30 cm lange Kontaktschichten (je 4 kg Kobalt) in Parallelschaltung und sendet über jede 4 m³ des gleichen Mischgases je Stunde (1 m³ je kg Kobalt) bei 190°, so werden ebenfalls je m³ Mischgas 110 g Benzin und Öl erhalten.

c) Sendet man jedoch 12 m³ des gleichen Mischgases je Stunde über die drei 30 cm langen Kontaktschichten (je 4 kg Kobalt) in Hintereinanderschaltung (3 m³ je kg Kobalt in der ersten Stufe) und scheidet nach jeder Schicht die Reaktionsprodukte Wasser, Öl und Benzin ab, wobei man die Temperatur der Schichten so wählt, daß möglichst in jeder Stufe nur ein Drittel des ursprünglich vorhandenen Kohlenoxyds umgesetzt wird (z. B. Temperatur der ersten Kontaktschicht 178°, Temperatur der zweiten 180°, Temperatur der dritten 182°), so werden insgesamt bis zu 120 g flüssige Kohlenwasserstoffe je m³ Mischgas erhalten.

d) Sendet man 12 m³ des gleichen Mischgases je Stunde über zwei parallel geschaltete 30 cm lange Kontaktschichten (je 4 kg Kobalt) (d. h. 1,5 m³ je kg Kobalt) und leitet man das hierbei nicht umgesetzte Gas über eine hinter die beiden ersten geschaltete dritte 30 cm lange Kontaktschicht und wählt man ferner die Temperatur so, daß wieder in jeder Schicht ungefähr gleiche Kohlenoxydmengen umgesetzt werden (z. B. für Schicht 1 und 2 178°, für Schicht 3 180°), und nimmt man hinter jeder Schicht Benzin, Öl und Wasser heraus, dann werden je m³ Anfangsgas 130 g Benzin und Öl gewonnen.

Beispiel 3: Es wird in derselben Weise gearbeitet wie in Beispiel 2, aber es werden nach jeder Stufe alle Reaktionsprodukte herausgenommen, und zwar das Öl durch Auswaschen mit zirkulierendem, über 100° heißem Waschöl, das Wasser durch Waschung mit Wasser, das Benzin durch Waschung mit gekühltem Öl und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit anderen an sich bekannten Mitteln, beispielsweise mit aktiver Kohle. Durch die restlose Herausnahme der Reaktionsprodukte wurden die im Beispiel 2 erhaltenen Ausbeuten um weitere 5% erhöht.

Beispiel 4: Um eine vollkommene Umsetzung des Kohlenoxyds in den ersten beiden Stufen zu verhindern, wird in der ersten und zweiten Stufe Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumverhältnis 1 : 1 und erst in der dritten Stufe in dem zur vollkommenen Benzinbildung benötigten Volumverhältnis von 1 : 2 zur Umsetzung gebracht. In die erste Stufe werden je Stunde 1000 *l* Wassergas von folgender Zusammensetzung eingeleitet:

CO_2	1,6	Volumprozent
C_nH_m	0,0	-
O_2	0,0	-
CO	47,5	-
H_2	46,5	-
C_nH_{2n+2}	0,0	-
N_2	5,0	-

Bei einer Reaktionstemperatur von 190° wird eine Kontraktion von 40% erzielt und es entstehen 62 g flüssige Kohlenwasserstoffe je m³ Ausgangsgas. Neben den flüssigen Kohlenwasserstoffen werden je Stunde 600 *l* Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung erhalten:

CO_2	2,5	Volumprozent
C_nH_m	1,2	-
O_2	0,0	-
CO	54,1	-
H_2	31,0	-
C_nH_{2n+2}	2,8	-
N_2	8,4	-

Um vor der zweiten Stufe wieder ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis 1 : 1 herzustellen, werden den je Stunde erhaltenen 600 *l* Reaktionsgas der ersten Stufe 140 *l* Wasserstoff je Stunde zugesetzt. In die zweite Reaktionsstufe treten somit 740 *l* Gas je Stunde von folgender Zusammensetzung ein:

CO_2	2,0	Volumprozent
C_nH_m	1,0	-
O_2	0,0	-
CO	43,9	-
H_2	43,9	-
C_nH_{2n+2}	2,4	-
N_2	6,8	-

Aus diesen 740 *l* Gas je Stunde entstehen bei einer Temperatur von 195° und einer 35%igen Kontraktion 43 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Außerdem werden je Stunde 480 *l* Reaktionsgas folgender Zusammensetzung gebildet:

CO_2	4,5	Volumprozent
C_nH_m	1,3	-
O_2	0,0	-
CO	50,7	-
H_2	28,0	-
C_nH_{2n+2}	5,0	-
N_2	10,5	-

Um in der dritten Stufe einen vollständigen Umsatz des Kohlenoxyds zu erzielen, wird dem Endgas der zweiten Stufe so viel Wasserstoff zugesetzt, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumverhältnis 1 : 2 vorhanden sind. Hierzu sind 355 *l* Wasserstoff je Stunde notwendig. Es treten dann je Stunde 835 *l* Gas der nachfolgenden Zusammensetzung in die dritte Reaktionsstufe ein:

CO_2	2,5	Volumprozent
C_nH_m	0,8	-
O_2	0,0	-
CO	29,2	-
H_2	58,6	-
C_nH_{2n+2}	2,9	-
N_2	6,0	-

Bei einer Reaktionstemperatur von 187° und einer 72%igen Kontraktion entstehen 90 g flüssige Kohlenwasserstoffe je m³ Ausgangsgas. Ferner verlassen die dritte Reaktionsstufe je Stunde 234 *l* Gas folgender Zusammensetzung:

CO_2	15	Volumprozent
C_nH_m	2,3	-
O_2	0,0	-
CO	15,4	-
H_2	23,9	-
C_nH_{2n+2}	22,0	-
N_2	21,4	-

Insgesamt werden somit je Stunde 1 m³ Wassergas und 0,14 + 0,35 m³ Wasserstoff zur Reaktion gebracht und aus diesem Gasgemisch je Stunde insgesamt 195 g flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten.

Beispiel 5: Über einen 1 kg Kobalt enthaltenden Katalysator werden bei einer Temperatur von 190° und einem Druck von 10 Atm. 5 m³ Std. (bezogen auf Atmosphärendruck) Mischgas, d. h. mit einem gegenüber dem normalen auf das Fünffache erhöhten Durchsatz, im Kreislauf geleitet, und zwar so, daß das Gas im Durchschnitt fünfmal den Kontaktofen durchstreicht. Nach jedem Durchgang werden die gebildeten und bei Zimmertemperatur kondensierbaren Produkte abgeschieden. Dabei entstehen je m³ inertfreies Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch insgesamt 160 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der katalytischen Synthese von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in mehrstufiger Arbeitsweise, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz des Kohlenoxyds in den einzelnen Stufen mit Ausnahme der letzten nur unvollständig erfolgt, und zwar derart, daß bei den jeweiligen Katalysatoren statt der für den vollständigen Umsatz in einer Stufe optimalen Temperatur eine um einige Grade, beispielsweise 5 bis 10°, niedrigere gewählt wird und/oder daß statt der bei dem jeweiligen Katalysator in einer Stufe optimalen Strömungsgeschwindigkeit eine höhere gewählt wird und/oder daß eine zur vollständigen Umsetzung des Kohlenoxyds nicht hinreichende Menge Wasserstoff angewandt wird, so zwar, daß in der ersten Stufe das Kohlenoxyd zu weniger als ⅔ der Gesamtmenge umgesetzt wird und daß die weitere Umsetzung in der darauffolgenden Stufe bzw. den darauffolgenden Stufen jeweils nach in an sich bekannter Weise vollständig oder teilweise durchgeführter Abtrennung der Umsetzungsprodukte erfolgt.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI