



# AUSLEGESCHRIFT 1 060 854

K 30685 IVb/12o

ANMELDETAG: 19. DEZEMBER 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

9. JULI 1959

## 1

Die Erfindung betrifft eine Weiterbildung des Verfahrens gemäß Patent 1 034 164 zur Herstellung längerkettiger, aliphatischer Verbindungen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, durch Umsatz von ganz oder teilweise aus Kohlenoxyd und Wasserdampf bestehenden Gasmischen in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.

Nach dem Verfahren des Hauptpatents wird der Kobaltkatalysator, der neben Kobalt Aktivatoren und/oder Trägerstoffe enthalten kann, ohne Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei Temperaturen zwischen 150 und 250° C und Drücken zwischen 1 und 200 at mit einem Synthesegas aus Kohlenoxyd und Wasserdampf beaufschlagt, das pro Teil Wasserdampf 0,3 bis 2,8 Teile Kohlenoxyd enthält.

In dem Hauptpatent sind keine Angaben über einen optimalen Bereich der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases bzw. die optimale Gasbelastung des Katalysators enthalten; nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse über heterogenkatalytische Gasreaktionen, insbesondere die verwandte Kohlenoxydhydrierung nach Fischer und Tropsch mußte erwartet werden, daß die Raumgeschwindigkeit (Volumen Synthesegas [NTP] pro Volumen Katalysator und Stunde) auch bei der Kohlenoxyd-Wasserdampf-Reaktion in weiten Bereichen geändert werden kann. Das ist grundsätzlich auch der Fall. Raumgeschwindigkeit und Umsatz sind etwa umgekehrt proportional, bei Verdoppelung der Gasbelastung geht der Umsatz auf etwa die Hälfte zurück. Die sogenannte Raum-Zeit-Ausbeute (Ausbeute an kondensierten Kohlenwasserstoffen und/oder sauerstoffhaltigen Produkten pro Katalysatorraum und Zeiteinheit) ist also in erster Näherung von der Gasbelastung unabhängig und konstant. Für die Ausbeute pro Katalysatorraum und Zeiteinheit ist es in diesem Falle gleichgültig, ob die Synthese mit hoher Gasbelastung und kleinem Umsatz pro einmaligem Gasdurchsatz durch die Katalysator-schicht oder mit entsprechend geringer Gasbelastung und dafür hohem Umsatz pro Gasdurchgang betrieben wird. Im ersten Falle ist die Anordnung mehrerer hintereinandergeschalteter Reaktionsstufen oder die Anwendung eines Gaskreislaufes erforderlich. Derartige Verfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Bei manchen Katalysatoren steigt die Raum-Zeit-Ausbeute mit steigender Gasbelastung sogar an. In diesem Falle ist eine Reaktionsführung mit hoher Gasbelastung und dafür geringem Umsatz bei einmaligem Gasdurchgang vorzuziehen.

## Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf an Kobaltkatalysatoren

Zusatz zum Patent 1 034 164

Anmelder:

Dr. phil. Herbert Kölbel,  
Berlin-Charlottenburg 2, Gartenufer 1

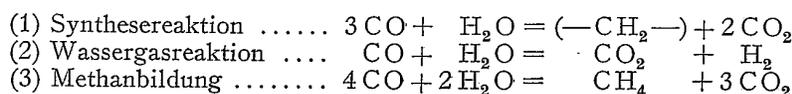
Dr. phil. Herbert Kölbel, Moers (Ndrh.),  
und Dr. rer. nat. Emil Vorwerk, Berlin-Charlottenburg,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Soweit entsprechen die Verhältnisse durchaus den Erwartungen, wie sie aus den Erfahrungen bei älteren, bekannten Verfahren der Kohlenwasserstoffsynthese abgeleitet werden konnten. Für derartige Katalysatoren, bei denen die Raum-Zeit-Ausbeute an kondensierten Kohlenwasserstoffen mit steigender Gasbelastung konstant bleibt oder ansteigt, ist das Verfahren in dem Hauptpatent hinreichend beschrieben. Angaben über die Gasbelastung erübrigen sich, da diese je nach der verfahrenstechnischen Durchführung der Synthese nach bekannten Gesichtspunkten und ohne erfinderische Leistung willkürlich gewählt werden kann.

Überraschenderweise hat sich nun aber gezeigt, daß diese Freiheit hinsichtlich der Gasbelastung durchaus nicht in allen Fällen gegeben ist. Bei einer Reihe von Katalysatoren, insbesondere promotorhaltigen Kobalt-trägerkatalysatoren, ist es für die Erzielung optimaler Ausbeuten an verwertbaren, kondensierten Produkten unerlässlich, die Raumgeschwindigkeit gerade so zu regeln, daß bereits bei einmaligem Gasdurchgang zwischen etwa 50 und 95 bis 98% des Synthesegases umgesetzt werden. Sowohl bei Unter- als auch Überschreitung des Optimalbereiches geht die Raum-Zeit-Ausbeute an kondensierten Produkten zurück.

Bekanntlich können Kohlenoxyd und Wasserdampf in verschiedener Weise miteinander reagieren. Die wichtigsten konkurrierenden Reaktionen sind:



[Die Synthesereaktion beschreibt die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe oder entsprechender sauerstoffhaltiger Derivate, (-CH<sub>2</sub>-) bedeutet ein Glied der Kohlenwasserstoffkette.] Der durch das Verfahren des Hauptpatents erzielte technische Fortschritt liegt in erster Linie darin, das Kohlenoxyd mit bisher nicht erreichter Selektivität nach Reaktion (1) zu höheren Kohlenwasserstoffen umzusetzen; andererseits muß jede Begünstigung der Reaktionen (2) oder (3) eine Verminderung dieser Ausbeute zur Folge haben.

Bei Einsatz der genannten Katalysatoren führt eine Steigerung der Raumgeschwindigkeit über den durch einen Umsatz von etwa 50 bis 98% definierten Bereich zu einer Begünstigung der Wassergasreaktion, bei einer Unterschreitung des Bereiches gewinnt die Methanbildung zunehmenden Einfluß. Gemäß der Erfindung wird daher eine Raumgeschwindigkeit eingehalten, bei der das Kohlenoxyd bereits bei einmaligem Durchgang durch die Katalysatorschicht zu etwa 50 bis 98% reagiert; dann wird annähernd kein Wasserstoff oder Methan gebildet und das Kohlenoxyd praktisch ausschließlich nach der Synthesereaktion (1) zu höheren Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Es ist naturgemäß nicht möglich, den Optimalbereich der Raumgeschwindigkeit anders als durch den Umsatz bei einmaligem Gasdurchgang zu definieren. Die Absolutwerte der einem bestimmten Umsatz entsprechenden Raumgeschwindigkeiten sind in äußerst starkem Maße von den übrigen Betriebsbedingungen wie Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung sowie Art und momentanem Betriebszustand des Katalysators abhängig. Das ist nicht anders als bei fast allen bekannten heterogenkatalytischen Gasreaktionen. Je nach Kombination dieser Bedingungen kann die für gleichen Umsatz erforderliche Raumgeschwindigkeit (Gasbelastung) um Größenordnungen verschieden sein. Da die Erfindung nicht an irgendeine Kombination dieser Bedingungen gebunden ist, ist auch eine direkte, zahlenmäßige Eingrenzung des Optimalbereiches der Raumgeschwindigkeit sinnlos. Sie wird vielmehr eindeutig und scharf durch den gegebenen Umsatzbereich von 50 bis 98% eingegrenzt. Für jede bestimmte Kombination der genannten Reaktionsbedingungen ist nur bei einem bestimmten, kleinen Bereich der Raumgeschwindigkeit ein Kohlen-

oxydumsatz von 50 bis 98% möglich. Dieser Bereich kann einmal bei RG = 10, einmal bei RG = 100, zuweilen sogar bei RG = 1000 liegen, er wird jedoch gewöhnlich nicht mehr als etwa ± 20% dieses Absolutwertes überstreichen.

Der wesentliche Inhalt der Erfindung liegt nicht darin, eine zahlenmäßig definierte Raumgeschwindigkeit einzuhalten, sondern die Raumgeschwindigkeit je nach den übrigen Betriebsbedingungen so zu regeln, daß ein zahlenmäßig definierter Bereich des Kohlenoxydumsatzes (50 bis 98%) nicht unter- oder überschritten wird. Das ist in jedem Falle möglich, der bei gegebenen sonstigen Betriebsbedingungen erforderliche Bereich der Raumgeschwindigkeit kann grundsätzlich durch wenige Messungen ermittelt und während der Synthese bequem eingehalten werden.

Die im Hauptpatent abgegrenzten Synthesebedingungen hinsichtlich Temperatur (150 bis 250° C, vorzugsweise 180 bis 250° C), Druck (1 bis 200 ata) und Synthesegaszusammensetzung (Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserdampf zwischen 0,3 : 1 und 2,8 : 1) sowie die Angaben über die vorzugsweise Verwendung möglichst wasserdampfreicher Synthesegase und die Reaktivierung durch Wasserdampf gelten naturgemäß auch für die hier beschriebene Verfahrensabwandlung.

Beispiel

a) Synthese bei einem Kohlenoxyd-Gesamtumsatz im Bereich der Erfindung (85,8%)

Über einen mit Wasserstoff reduzierten Co-ThO<sub>2</sub> MgO-Kieselgur-Katalysator wurde bei einem Druck von 10 ata und einer Temperatur von 228° C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1,5 CO : 1 H<sub>2</sub>O und einem Stickstoffgehalt von 5,9% geleitet.

Nach etwa 200 Betriebsstunden betrug der Kohlenoxyd-Gesamtumsatz bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 30 (RG = Volumen Synthesegas [NTP] pro Volumen Katalysator und Stunde) 85,8%, der Verflüssigungsgrad 98,9%. Die Anteile der konkurrierenden Reaktionen am Kohlenoxyd-Gesamtumsatz waren wie folgt:

(1) Synthesereaktion zu C <sub>3+</sub> KW	97,6% (203 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(2) Wassergasreaktion	1,4% (0,9 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(3) Methanbildung	1,0% (1,8 g/Nm <sup>3</sup> CO)
	100,0%

Das Kohlenoxyd wurde also praktisch vollständig zu höheren Kohlenwasserstoffen aufgearbeitet.

b) Synthese bei zu hohem Kohlenoxyd-Gesamtumsatz (100%)

Eine Verminderung der Raumgeschwindigkeit bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen von 30 auf etwa 10 führte zu einer Steigerung des Kohlenoxyd-Gesamtumsatzes auf 100%, also in ein Gebiet ober-

halb des erfindungsgemäß einzuhaltenden Bereiches von 50 bis 98%. Diese Überschreitung der oberen Grenze des erfindungsgemäß zulässigen Gesamtumsatzes führte zu einem Anstieg des Anteils der Methanbildung am Gesamtumsatz von 1,0 auf 24,3%, also auf etwa das 24fache; der Anteil der Wassergasreaktion ging geringfügig zurück. Die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen verringerte sich auf etwa 153 g/Nm<sup>3</sup> CO.

(1) Synthesereaktion	74,6% (etwa 153 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(2) Wassergasreaktion	1,1% (etwa 0,7 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(3) Methanbildung	24,3% (etwa 44 g/Nm <sup>3</sup> CO)

Die Synthese bei Umsätzen über 98% ist also technisch erheblich ungünstiger als eine erfindungsgemäße Verfahrensführung etwa gemäß Abschnitt a).

## c) Synthese bei zu geringem Kohlenoxyd-Gesamtumsatz (24%)

Bei einer Steigerung der Raumgeschwindigkeit von 30 auf 150 fiel der CO-Gesamtumsatz auf 24%, die

Anteile der Nebenreaktionen am Gesamtumsatz, besonders der Wassergasreaktion, stiegen um ein Mehrfaches.

(1) Synthesereaktion .....	76,6% (etwa 159 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(2) Wassergasreaktion .....	14,7% (etwa 9 g/Nm <sup>3</sup> CO)
(3) Methanbildung .....	8,7% (etwa 16 g/Nm <sup>3</sup> CO)

Auch eine solche Arbeitsweise ist also der erfindungsgemäßen Verfahrensführung gemäß Abschnitt a) 10 deutlich unterlegen.

10 dung ist besonders bei promotorhaltigen Trägerkontakten vom Typ der Fischer-Tropsch-Katalysatoren von Bedeutung.

Unter anderen Betriebsbedingungen (Normaldruck, anderer Gaszusammensetzung usw.) liegen die Absolutwerte anders, grundsätzlich ist die Abhängigkeit 15 der Nebenreaktionen von der Raumgeschwindigkeit jedoch die gleiche. Die besten Raum-Zeit-Ausbeuten werden bei Umsätzen zwischen 50 und 98% erzielt.

Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese nach der Erfindung erreichbaren Vorteile 20 nicht allgemein bei der Anwendung auf das Verfahren des Hauptpatents eintreten. Bei einer Reihe von Kobaltkatalysatoren kann die Reaktion genau wie bei älteren Kohlenwasserstoffsynthesen bei Umsätzen außerhalb des oben definierten Bereiches, also besonders bei kleinem Umsatz pro Gasdurchgang, durchge- 25 führt werden, ohne daß hierdurch die Raum-Zeit-Ausbeute durch Anwachsen der Nebenreaktionen zurückgeht. Es ist vorerst noch nicht auf Grund theoretischer Erwägungen vorherzusagen, in welcher Weise ein bestimmter Katalysator betrieben werden muß. 30 Praktisch kann das jedoch durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Das Verfahren gemäß dieser Erfin-

## PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf an vorzugsweise Aktivatoren und/oder Trägerstoffe enthaltenden Kobaltkatalysatoren an sich bekannter Art bei Temperaturen zwischen 150 und 250° C, Drücken zwischen 1 und 200 ata unter Verwendung von Synthesegasgemischen mit 0,3 bis 2,8 Teilen Kohlenoxyd pro Teil Wasserdampf gemäß Patent 1 034 164, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas mit einer den übrigen Betriebsbedingungen derart angepaßten Raumgeschwindigkeit über den Katalysator geleitet wird, daß der Kohlenoxyd-Gesamtumsatz bereits bei einmaligem Gasdurchgang zwischen 50 und 98% beträgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschrift Nr. 2 579 663.