

DEUTSCHES REICH

Pat. Inv. Lit. 111111

29 JUNI 1943



AUSGEGEBEN AM

4. MAI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 734 993

KLASSE 12₀ GRUPPE I 03

M 1306,45 II'd/I 20

1024



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



ist als Erfinder genannt worden.

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 19. Dezember 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. April 1943

Gegenstand der Erfindung bildet eine Verbesserung des Verfahrens zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe, vornehmlich olefinischer und paraffinischer Natur, unter Verwendung von aus Metallen, insbesondere Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Kieselgur bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb der Temperatur vorwiegender Methanbildung zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin führen. Dieses bekannte Verfahren ist von Franz Fischer und Mitarbeiter in der Zeitschrift »Brennstoffchemie« der Jahrgänge 1930 und folgende eingehend beschrieben.

Danach ist es bekannt, die Katalysatoren mit Trägerstoffen, insbesondere Kieselgur, zu verdünnen. Die optimale Menge an Kieselgur für die Synthese bei Atmosphärendruck liegt nach den Angaben in »Brennstoffchemie«, 12 (1931), 228, und insbesondere 13 (1932), 64, bei einem Verhältnis Metall:

Kieselgur zwischen 1 : 1 und 2 : 3. Unter Berücksichtigung des niedrigsten Schüttgewichts, welches in diesen Veröffentlichungen für Kieselgur angegeben ist, errechnet sich der Metallgehalt der fertigen Kontaktmasse zu etwa 100 g je Liter Kontaktmasse. Kontaktmassen mit geringeren Metallgehalten werden an mehreren Stellen der genannten Veröffentlichungen als schlechter für die Synthese bei Atmosphärendruck bezeichnet.

Bei Durchführung des Verfahrens hat man auch versucht, überatmosphärische Drücke anzuwenden (vgl. »Brennstoffchemie« 12 [1931], 367 bis 369, und 14 [1933], 3 bis 8). Hierbei trat jedoch eine so starke Bildung hochsiedender, die Poren des Katalysators verstopfender Produkte auf, daß die Aktivität der Kontaktmasse in kürzester Zeit vernichtet wurde. Aus den genannten Veröffentlichungen ergibt sich, daß die Lebensdauer eines Kontaktes, welche normalerweise bis 60 Tage beträgt, bei der versuchsweisen Durchführung der Synthese unter 5 at Druck

25
30
35
40
45

auf 6 Stunden zurückging. Während dieser 6 Stunden war die Ausbeute so schlecht, daß daraus der Schluß gezogen wurde, daß die Anwendung des Druckes keinen Vorteil bietet.

Es wurde nun gefunden, daß diese bekannte Synthese dann unter erhöhtem Druck (z. B. von 2 at absolut und mehr) durchgeführt werden kann, wenn Katalysatoren der eingangs gekennzeichneten Art verwendet werden, die mit Kieselgur so weit verdünnt sind, daß sie auf den Liter geschüttete Kontaktmasse weniger hydrierend wirkendes Metall, als bisher üblich, enthalten, beispielsweise weniger als etwa 50 g, vorteilhaft 0,5 bis 40 g. Z. B. wird nach der Erfindung, wenn unter einem Druck von 3 at gearbeitet werden soll, ein Katalysator mit einem Metallgehalt von 20 bis 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse angewendet, während bei Drücken von z. B. 10 at Metallgehalte von 5 bis 25 g je Liter Schüttvolumen vorteilhaft sind. Bei höheren Drücken von etwa 100 at wird der Metallgehalt auf 0,5 bis 10 g je Liter Schüttvolumen heruntergesetzt.

Der Gehalt des Katalysators an wirksamer Säbstanz wird zweckmäßig nicht nur dem angewendeten Druck angepaßt, sondern auch der Zusammensetzung des zu behandelnden Gases, indem bei großen Gehalten an Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gas ein armer Katalysator und umgekehrt bei niedrigem Gehalt an Reaktionsträgern (Kohlenoxyd und Wasserstoff) an Metall reichere Katalysatoren in den eingangs erwähnten Grenzen benutzt werden.

Wird das Verfahren, von dem die Erfindung ausgeht, in mehreren Arbeitsstufen durchgeführt, so empfiehlt es sich, den Druck in den nachgeschalteten Stufen höher zu halten als in den vorgeschalteten. Die Anpassung des Katalysators an den Gehalt des Gases an Reaktionsträgern kann in diesem Falle in der Weise erfolgen, daß in den nachgeschalteten Stufen an Metall reichere Katalysatoren als in den vorgeschalteten Stufen benutzt werden.

Das Verfahren der Erfindung ist auch mit Vorteil verwendbar im Anschluß an eine unter Atmosphärendruck, wie bisher üblich, betriebene Synthese nach Fischer und Tropsch. Es wird also alsdann das Endgas dieser Normaldrucksynthese unter überatmosphärischem Druck nach dem Verfahren der Erfindung weiterbehandelt.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens der Erfindung kann dadurch erreicht werden, daß man das Reaktionsendgas vor oder nach Abscheidung der Reaktionsprodukte im Kreislauf in den Kontaktofen zurückführt. Die Beimischung des Frischgases zu dem Kreis-

laufgas braucht nicht notwendig vor Eintritt in den Kontaktofen zu erfolgen. Es ist sogar mit besonderem Vorteil möglich, die Zumischung dieses Gases etwa in der Mitte der Reaktionszone oder stufenweise über mehrere Reaktionszonen verteilt vorzunehmen. Man erreicht dadurch eine gleichmäßigere Verteilung der Reaktion über den ganzen Kontaktofen, während sonst sich die Hauptreaktion auf die Gaseintrittsseite konzentriert, wobei die Gefahr einer Überhitzung unter verstärkter Bildung unerwünschter Nebenprodukte auftritt.

Beispiele

a) Als Katalysator wird ein Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysator (Zusammensetzung: 38 % Kobalt, 18 % Thoriumoxyd, bezogen auf Kobalt, Rest Kieselgur) verwendet. Die Herstellung dieses Kontaktes durch Fällung der Metallnitrats mit Portaschelflösung ist in »Brennstoffchemie« 13 (1932), S. 61 bis 68 beschrieben.

22,5 g dieses Katalysators von 2 mm Körnung und einem Gesamtvolumen von 75 cm³ (Kobaltgehalt 7,5 g, also 100 g je Liter Kontaktmasse) wurden in zwei der für die Synthese bei Atmosphärendruck üblichen Kontaktrohre als Kontaktofen derart untergebracht, daß auf das erste Kontaktrohr 15 g, auf das zweite Kontaktrohr 7,5 g Katalysator entfielen. Die beiden Rohre sind hintereinandergeschaltet. Hinter jedem Kontaktrohr befindet sich eine Vorlage und ein Aktivkohlegefäß zur Herausnahme der Reaktionsprodukte.

Das erste Kontaktrohr wird bei Atmosphärendruck mit 5 Normalliter je Stunde eines Gases, bestehend aus 30 % CO, 60 % Wasserstoff, 4 % N₂, 0,5 % CH₄, 5,5 % CO₂ beaufschlagt. Die Temperatur der beiden Kontaktrohre wird auf einer solchen Höhe gehalten, daß etwa 95 % des Kohlenoxyds und Wasserstoffs in der Apparatur umgesetzt werden. Die Austrittsgasmenge des ersten Kontaktrohres beträgt nach Abscheidung der Reaktionsprodukte rund 2,5 NI, die Restgasmenge hinter dem zweiten Kontaktrohr rund 1,2 NI je Stunde. Die Ausbeute beträgt bei dieser Arbeitsweise 112 g je Nm³ inertfreies Eintrittsgas, bestehend aus 57 % Benzin (bis 200° C siedend), 35 % Öl (von 200 bis 320° C siedend) und 8 % Paraffin (über 320° C siedend).

Die Kontaktlebensdauer betrug 2½ Monate.

b) Die gleichen druckfest ausgeführten Kontaktofen wie im Beispiel a, gefüllt mit der gleichen Kontaktmasse, mit gleicher Menge (in NI) des gleichen Gases beaufschlagt und bei gleicher Temperatur betrie-

ben, wurden auf einen Betriebsgasdruck von 6 at gebracht. Die Ausbeute fiel auf 78 g je Nm³ inertfreies Eintrittsgas. Es entstanden große Mengen Methan. Die Kontaktlebensdauer ging um mehr als die Hälfte zurück.

c) Es wurden alle Bedingungen wie im Beispiel b eingehalten, jedoch erfindungsgemäß unter Verwendung einer Kontaktmasse, die bei an sich gleicher Herstellungsmethode aus 1,1 % Kobalt, 18 % Thoriumoxyd, bezogen auf Kobalt, Rest Kieselsgur bestand. Dieser Kontakt enthält 40 g Kobalt je Liter geschüttete Kontaktmasse. Die für die beiden Kontaktöfen erforderliche Füllung von 75 cm³ enthielt also nur 3 g Kobalt, statt 7,5 wie im Beispiel a und b. Die Gesamtausbeute betrug bei diesem Versuch 140 g je Nm³ inertfreies Ausgangsgas, bestehend aus 15 % Paraffin, 30 % Öl und 55 % Benzin. Die Lebensdauer des Kontaktes betrug 5 Monate.

PATENTANSFÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe, vornehmlich olefinischer und paraffinischer Natur bei überatmosphärischem Druck, unter Verwendung von aus Metallen, insbesondere Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Kieselsgur bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb der Temperatur vorwiegender

Methanbildung zur Bildung von Benzin, Öl und Paraffin führen, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren dieser Art anwendet, die mit Kieselsgur so weit verdünnt sind, daß sie auf den Liter geschüttete Kontaktmasse weniger hydrierend wirkendes Metall enthalten als etwa 50 g, vorzuziehen 0,5 bis 40 g.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehrstufiger Arbeitsweise der Druck in den nachgeschalteten Stufen höher gehalten wird als in den vorgeschalteten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den nachgeschalteten Stufen an Metall reichere Katalysatoren als in den vorgeschalteten Stufen benutzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas vor oder nach Abscheidung der Reaktionsprodukte im Kreislauf in den Kontaktöfen zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Frischgas hinter der Eintrittsstelle des Kreislaufgases in den Kontaktöfen, insbesondere in der Mitte der Reaktionszone oder stufenweise über diese verteilt, eingeleitet wird.

6. Verwendung der bei der Benzinsynthese unter Atmosphärendruck nach Fischer und Tropsch anfallenden Endgase für das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5.