

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEBEN AM

1. JULI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 736922

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

M 144243 IVd/120

1005

※ Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main, ※
ist als Erfinder genannt worden.

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasen

Zusatz zum Patent 734993

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. Februar 1939 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 19. Dezember 1936

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Mai 1943

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.

Gegenstand des Hauptpatents 734993 ist ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten-
den Gasen in Kohlenwasserstoffe olefinischer
5 und paraffinischer Natur bei überatmosphärischem Druck unter Verwendung von aus Metallen, insbesondere Kobalt, schwer reduzierbaren Oxyden und Kieselgur bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck unterhalb der Temperatur vorwiegender Methanbildung zur Bildung von Benzin, höher-
10 siedenden Ölen und Paraffin führen, gemäß dem für diese Umwandlung Katalysatoren der angegebenen Art verwendet werden, die
15 mit Kieselgur so weit verdünnt sind, daß sie auf den Liter geschüttete Kontaktmasse wenig

ger hydrierend wirkendes Kobalt enthalten als etwa 50 g. vorteilhaft 0,5 bis 40 g. Die Katalysatoren finden Verwendung in den bekannten Kontaktöfen, wie sie für die Fischer-
20 synthese entwickelt worden sind, wobei wegen Anwendung erhöhten Gasdruckes über 2 atü diese Öfen druckfest ausgeführt sind. Das Kennzeichen dieser Öfen ist die Verwendung eng beieinanderliegender Kühlelemente (Ab-
25 stand 7 bis 25 mm, insbesondere 10 mm), zwischen denen der Kontakt fest angeordnet ist und die durch Verdampfung von Druckwasser oder ähnlich wirkenden Flüssigkeiten gekühlt werden.
30

Die Verwendung sehr verdünnter Kontaktstoffe für die Drucksynthese von Kohlen-

Lagerungsbeleg

wasserstoffgemischen ist inzwischen bekanntgeworden. Doch spielt die Art der Verdünnung bei den heute für die Synthese verwendeten aktiven Katalysatoren eine bedeutende Rolle, so daß mit dem bekannten Vorschlag allein das Problem noch nicht gelöst war. Ferner ist bekannt, Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffgemischen ohne vorherige Reduktion in Betrieb zu nehmen. Auf diese Arbeitsweise bezieht sich die Erfindung nicht.

Es wurde nämlich gefunden, daß die Aktivität der Kobaltkatalysatoren nach dem Hauptpatent noch verbessert werden kann, wenn das als Carbonat oder Hydroxyd gefällte Kobalt vor Beginn der Synthese nicht vollständig reduziert wird.

Nach der Erfindung wird der als vorteilhaft erkannte Gehalt an hydrierend wirkendem Kobalt von weniger als etwa 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse nicht allein durch Verdünnung mit entsprechender Menge Kieselgur, sondern auch durch ungenügende Reduktion der vorhandenen leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen erhalten. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen (z. B. basisches Kobaltcarbonat) nur so weit zu reduzieren, daß etwa 35 bis 70% derselben als Metall erhalten werden. Man kann also erfindungsgemäß Katalysatoren verwenden, die so viel oxydische Kobaltverbindungen enthalten, daß bei vollständiger Reduktion derselben wesentlich höhere Gehalte an metallischem Kobalt als 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse vorhanden sein würden. Dann werden aber erfindungsgemäß die oxydischen Kobaltverbindungen in entsprechend geringem Maße, d. h. nur zu etwa 35 bis 70%, reduziert, so daß auf diese Weise im fertigen Katalysator weniger als 50 g Kobalt je Liter geschüttete Kontaktmasse erreicht wird. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, unter Einhaltung des gleichen Reduktionsgrades des Katalysatoren zu verwenden, die auch noch gemäß dem Hauptpatent stärker, als bisher üblich, mit Kieselgur verdünnt sind, so daß durch diese Verdünnung auch der Gesamtgehalt des fertigen Katalysators an Kobalt (freies und gebundenes Kobalt) unter die angegebene Höchstgrenze herabgemindert wird.

Geht man beispielsweise von der Kontaktmasse aus, welche bei der bisher üblichen, möglichst vollständigen Reduktion mit Wasserstoff, z. B. zu 85% und mehr metallischem Kobalt, bei 350 bis 450° einen Gehalt an aktivem Kobalt von 70 g je Liter geschüttete körnige Kontaktmasse ergeben würde, und reduziert diesen Kontakt unter Verwendung eines großen Wasserstoffüberschusses

und möglichst niedriger Temperatur, beispielsweise bei 380°, derart, daß nur 55% der anwesenden leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen (beispielsweise Kobalhydrocarbonat) zu Metall reduziert werden, so erhält man einen Kontakt mit 45 g Kobaltmetall je Liter geschüttete Kontaktmasse, welcher eine erheblich größere Aktivität und eine längere Lebensdauer besitzt als die Kontaktmasse mit 70 g Kobaltmetall je Liter, aber auch noch eine erheblich bessere Aktivität als eine nach dem Hauptpatent lediglich durch Verdünnung mit Kieselgur hergestellte Kontaktmasse mit 45 g aktivem Metall je Liter.

Die unvollständige Reduktion der Kontaktmasse geschieht mit mehr als 100 m³ Wasserstoff je m³ Rohkontakt, vorteilhaft 500 bis 2000 m³ je m³ Kontakt und Stunde, wobei der Kontakt in Schichthöhen unter 1 m, vorzugsweise unter 40 cm, aufgehäuft ist. Diese Arbeitsweise führt zu besonders brauchbaren Katalysatoren. Dabei wird zwecks Wasserstoffersparnis der Wasserstoff bei der Reduktion im Kreislauf geführt unter ständiger Entfernung des Reaktionswassers, z. B. durch Kieselgel, und die Reduktionstemperatur so niedrig bemessen, daß die Reduktion bis auf einen Reduktionswert von 35 bis 70% länger als 5 Minuten, jedoch weniger als 1 Stunde dauert.

Beispiel 1

a) In eine kochende Lösung von 163 g kristallisiertem Kobalnitrat, 12,5 g kristallisiertem Thoriumnitrat in 1 l Wasser wurden 0,67 l einer kochenden Pottaschelösung, die 151 g Pottasche in 1 l Wasser enthält, im Verlauf von 1 Minute eingegossen. Hierauf wurden 52 g gereinigte Kieselgur eingebracht, der Filterschlamm wurde darauf rasch abgentscht, sechsmal mit 0,85 l kochendem destilliertem Wasser gewaschen, durch eine Strangpresse mit 2 mm Öffnungen gedrückt, bei einer langsam auf 110° ansteigenden Temperatur getrocknet und bei 420° mit Wasserstoff so lange reduziert, bis 85% Kobalt zu Metall reduziert waren. Von diesem Kontakt, welcher 70 g Kobalt je Liter geschüttete Kontaktmasse enthielt, wurden in ein bei konstanter Temperatur gehaltenes eisernes Kontaktrohr von 10 mm Durchmesser 90 cm³ eingefüllt und bei 190° mit 10 Normalliter je Stunde mit einem Synthesegas, bestehend aus 30% Kohlenoxyd, 60% Wasserstoff, 4% Stickstoff, 6% Kohlendioxyd, beaufschlagt.

Der Druck bei der Synthese betrug 10 at. Die Ausbeute an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin war 118 g je Normal-kubikmeter inertfreies Eintrittsgas. Davon waren 12% Paraffin, 31% höhersiedende Öle und 57% Benzin.

b) Ein zweiter Teil des wie oben hergestellten Rohkontaktes wurde bei 380° mit einer Wasserstoffmenge von 1 m³ je Stunde und je 100 ccm Kontaktmasse reduziert, bis 5 55% des Kobalts in Metall verwandelt waren. Dieses Ergebnis wurde nach einer Reduktionszeit von 20 Minuten erzielt. Die in dieser Weise reduzierte Kontaktmasse enthielt 45 g aktives Metall je Liter. (Der 10 Kobaltgehalt betrug 16 Gewichtsprozent, bezogen auf die ganze Kontaktmasse.)

Es wurde unter denselben Reaktionsbedingungen wie im Beispiel 1a eine Gesamtausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von 15 135 g je Normalkubikmeter inertfreies Ausgangsgas, bestehend aus 20% Paraffin, 30% höhersiedenden Ölen und 50% Benzin, erzielt.

Die Lebensdauer des Kontaktes betrug 20 6 Monate. Durch Nachschaltung einer zweiten Synthesestufe mit 50 ccm Kontaktmasse und einer Reaktionstemperatur von 195° konnte die Ausbeute auf 150 g je Normalkubikmeter inertfreies Ausgangsgas gesteigert 25 werden.

Beispiel 2

Nach der Vorschrift des Beispiels 1b wurden 200 l einer nur teilweise reduzierten 30 Kontaktmasse in einer Körnung von 2 mm hergestellt, jedoch mit der Abänderung, daß durch Zufügung von mehr Kieselgur ein Kontakt entstand, welcher nur 25 g reduziertes 35 Kobalt je Liter enthielt. Die Kontaktmasse wurde in einen Kontaktofen eingefüllt, bestehend aus einem druckfesten Raum mit einem Paket von Wärmeableitblechen, deren Abstand 10 mm betrug. Die Wärme wurde durch mit 40 Druckwasser gefüllte Röhren, welche senkrecht durch die Bleche des Wärmeableitpakets hindurchgingen, abgeführt. Die Reaktionstemperatur entspricht der Temperatur des im Kreislauf umlaufenden, beim Siedepunkt befindlichen Druckkühlwassers. Der 45 Synthesofen wurde bei 225° mit schwefelfreiem Wassergas von der Zusammensetzung 40% CO, 50% H₂, 6% CO₂, 4% N₂ bei 12 at Druck beschickt. Die zugeführte Menge an frischem Wassergas betrug 30 m³ je 50 Stunde.

Das Austrittsgas aus dem Kontaktofen ging über eine Vorlage zur Abscheidung des Paraffins, dann über eine Kondensationsanlage zur Abscheidung von Schwerbenzin und schließlich über eine Aktivkohleanlage zur Abscheidung von Leichtbenzin. Das noch nicht entspannte Austrittsgas aus der Aktivkohleanlage wurde mit Hilfe eines Gebläses zurückgeführt und mit dem frischen Wassergas vor Eintritt in den Kontaktofen vermischt. 60 Die Kreislaufgasmenge betrug 120 Normal-

kubikmeter entsprechend einem Verhältnis von Frischgas : Kreislaufgas von 1 : 4. Von dem nicht in den Kreislauf zurückgehenden Teil des Restgases wurde 1 Teil des Kohlenoxyds 55 mit Wasserdampf in an sich bekannter Weise konvertiert, mit dem übrigen Restgas vermischt und dann einer Druckwasserwäsche unterzogen. Hierdurch wurde der Kohlenoxydüberschuß des Restgases beseitigt und 70 wieder eine für die völlige Aufarbeitung des Restgases geeignete Zusammensetzung von 11% N₂, 2% CO₂, 6% CH₄, 28% CO und 53% H₂ erhalten.

Die verbleibenden 11 m³ dieses Gases wurden in einen zweiten Kontaktofen, enthaltend 110 l eines Kontaktes mit 50 g aktivem Kobalt je Liter bei 70%iger Reduktion, geleitet. Die Temperatur in diesem Ofen wurde auf 190° gehalten. 80

Bei dieser Arbeitsweise betrug die Ausbeute, bezogen auf den in den ersten Kontaktofen eintretenden Normalkubikmeter inertfrei gerechneten frischen Wassergases, 155 g, bestehend aus 20% Paraffin, 30% höhersiedenden Ölen und 50% Benzin. Der Olefingehalt des Benzins im ersten Kontaktofen betrug 65%, der Olefingehalt des Benzins im zweiten Kontaktofen betrug 22%. Die Oktanzahl des Gemisches beider Benzine (bis 90 200° siedend) war 51. Sie konnte durch Zusatz von 0,8 ccm Tetraäthylblei je Liter auf 76 gebracht werden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe olefinischer und paraffinischer Natur bei überatmosphärischem Druck unter Verwendung von Kobalt, schwer reduzierbare Metallverbindungen und Kieselgur enthaltenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck 105 und Temperaturen unterhalb der Temperatur vorwiegender Methanbildung zur Bildung von Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin führen, und die zur Erlangung ihrer Aktivität bei höheren als für 110 die Synthese notwendigen Temperaturen reduziert werden, und die weniger als 50 g Kobalt je Liter geschüttete Kontaktmasse enthalten nach Patent 734 993, gekennzeichnet durch die Verwendung von 115 Kobaltkatalysatoren, bei denen der Gehalt an metallischem Kobalt auf weniger als etwa 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse dadurch hergestellt worden ist, daß die leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen des Katalysators nur bis etwa 35 bis 120 70% zu Metall reduziert wurden und ge-

gegebenfalls für hohe Gehalte des Katalysators an Kieselgur gesorgt wurde.

5 2. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei
10 der Reduktion mehr als 100 m³ Wasserstoff je m³ Rohkontakt, vorzuziehend 500 bis 2000 m³ Wasserstoff je m³ und Stunde, angewendet werden, wobei die Reaktionstemperatur so gewählt wird, daß 35
15 bis 70% der Kobaltverbindungen in län-

ger als 5 Minuten, jedoch weniger als 1 Stunde zu Metall reduziert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bei
15 der Reduktion in Schichtstärken unter 1 m, vorzugsweise unter 40 cm, angeordnet ist und die Reduktion zweckmäßig unter Anwendung eines Wasserstoffstromes,
20 der durch die Reduktionszone und eine Entwässerungsvorrichtung im Kreislauf geführt wird, erfolgt.