

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
4. OKTOBER 1943



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 739 569

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

B 178085 IV d/12 0

✱ Dr.-Ing. Adolf Wagner in Senftenberg, Niederlausitz, ✱
ist als Erfinder genannt worden

Braunkohle-Benzin AG. in Berlin

Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese
aus CO und H₂ nach Fischer-Tropsch

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. April 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. August 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Bekanntlich ist die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch sehr temperaturempfindlich, indem bereits bei verhältnismäßig geringen Temperatursteigerungen die Ausbeute an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen zugunsten der an unerwünschten niedersiedenden, insbesondere Methan, stark zurückgeht und die Katalysatoren ihre Wirksamkeit rasch verlieren. Die sehr großen bei der Umsetzung frei werdenden Wärmemengen müssen durch eine äußerst wirksame, jede örtliche Temperatursteigerung verhindernde Kühlung abgeführt werden, weswegen der Katalysator nur in sehr dünnen, von Kühlflächen begrenzten Schichten angewendet werden kann. Infolgedessen sind die zur großtechnischen Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese verwendeten Reaktionsvorrichtungen sehr kompliziert und teuer.

Es ist nun gefunden worden, daß sich die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ nach Fischer-Tropsch mit

wesentlich geringeren Schwierigkeiten bezüglich der Wärmeabführung durchführen läßt, wenn das Reaktionsgas mit Endgasen verdünnt wird, die noch wesentliche Mengen an dampfförmigen, insbesondere leicht flüchtigen Reaktionsprodukten enthalten.

Es ist bereits verschiedentlich vorgeschlagen worden, exotherme Gasreaktionen dadurch leichter beherrschbar zu machen, daß man das Frischgas mit dem von den Reaktionsprodukten befreiten Endgas, welches neben den nicht umgesetzten Ausgangsstoffen die Inerten angereichert enthält, verdünnt und hat dadurch, insbesondere bei unter Druck vorgenommenen Reaktionen auch Erfolge erzielt. Es ist auch bereits versucht worden, dieses Verfahren bei der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ nach Fischer-Tropsch anzuwenden, indem das Synthesegas im Kreislauf durch den Katalysator und die Geräte zur Abscheidung der Reaktionsprodukte umgepumpt wurde. Dabei ist aber von autori-

tativer Seite festgestellt worden, daß das Unwälzen der Reaktionsgase bei der Benzinsynthese keine Vorteile böte, insbesondere würde die Raum-Zeit-Ausbeute herabgesetzt.

5 Weiter wurde festgestellt, daß eine merkliche Dämpfung der unerwünschten Spitzentemperaturen erst dann eintreten soll, wenn die Gase bis zu einem praktisch nicht mehr brauchbaren Grade verdünnt sind.

10 Im Gegensatz zu diesen von maßgeblichster Seite aufgestellten Behauptungen wurde nun in großtechnischen Versuchen gefunden, daß die Verdünnung des Synthesegases mit Restgas, welches noch wesentliche Mengen an dampfförmigen, insbesondere leicht flüchtigen Reaktionsprodukten enthält, sehr wesentliche Vorteile für die Synthese mit sich bringt.

15 Zunächst wurde festgestellt, daß die Raum-Zeit-Ausbeute keineswegs abnimmt, sondern unverändert bleibt oder, je nach den Versuchsbedingungen, sogar etwas ansteigt. Weiter wurde eine Schonung des Kontaktes beobachtet, die auf geringere Überhitzung schließen läßt. Dieser Befund, daß trotz gleicher oder sogar erhöhter Raum-Zeit-Ausbeute, also gleicher abzuführender Wärmemenge, der Kontakt weniger unter Überhitzung leidet, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Hauptreaktion nicht wie bei unverdünntem Gas in einem verhältnismäßig kleinen Abschnitt der langen Kontaktschicht stattfindet, sondern sich gleichmäßiger auf die gesamte Länge der Kontaktschicht verteilt, so daß das in der Hauptreaktionszone auftretende Temperaturmaximum wesentlich verflacht wird. Da nun die Lebensdauer des Kontaktes von der Höhe des Maximums abhängt, wird durch die Verdünnung die Lebensdauer entsprechend erhöht. Da nun weiter die Kühlung diesem Maximum angepaßt ist, kann bei gleicher Kühlung die Kontaktbelastung gesteigert werden. Endlich hat sich bei den Versuchen ergeben, daß die Verdünnung des Reaktionsgases ein bequemes

45 Mittel darstellt, um die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu ändern, denn es zeigt sich, daß mit zunehmender Verdünnung die Benzinausbeute stark auf Kosten der Ölbildung steigt, während der Anfall an leichtesten Produkten (Gasol und Methan) unverändert bleibt.

50 Die in den dem Synthesegas erfindungsgemäß zugesetzten Restgasen vorhandenen dampfförmigen Reaktionsprodukte bleiben im wesentlichen unverändert; sie besitzen den Vorteil einer großen spezifischen Wärme, so daß sie besonders gut als Wärmespeicher dienen und die am Kontakt aufgenommene

Wärmemenge an die Kühlfläche übermitteln können. Unter gewissen Umständen kann es vorteilhaft sein, einzelne der Reaktionsprodukte, insbesondere die höher siedenden, auszuscheiden; ebenso kann es vorteilhaft sein, den Wasserdampf und/oder die Kohlensäure ganz oder teilweise zu entfernen, da diese Stoffe in höheren Konzentrationen den Reaktionsverlauf ungünstig beeinflussen können.

In der beiliegenden Zeichnung ist eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt.

Durch die Leitung 1 wird frisches Synthesegas, d. h. im wesentlichen ein Gemisch von CO und H₂ im Verhältnis 1 : 2 zugeführt und durch die Verteilerleitung auf einen oder mehrere mit Katalysator gefüllten Reaktionsöfen 0₁ bis 0₆ (von denen jeder aus einer Vielzahl von Einheiten bestehen kann) verteilt. Die in der Sammelleitung 3 vereinigten Reaktionsprodukte werden durch die Leitung 4 abgeführt; sie enthalten neben unverändertem Synthesegas, CO₂ und Wasserdampf die Dämpfe der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Ein Teil der gebildeten Reaktionsprodukte wird mittels des Kühlers K verflüssigt und wird nach Durchströmen der Leitung 5 im Abscheider A abgetrennt, aus dem sie durch den Regler 6, 7 entnommen werden. Die Menge der kondensierten Reaktionsprodukte richtet sich nach der Kühlertemperatur. Von den bei der Kondensationstemperatur noch gasförmigen Bestandteilen der Reaktionsprodukte wird der für die Verdünnung der Frischgase benötigte Teil durch Leitung 9 abgezogen und mit Hilfe des Gebläses G über Leitung 10 mit den Frischgasen vermischt. Der für die Verdünnung der Frischgase nicht benötigte Anteil der gasförmigen Reaktionsprodukte wird durch Leitung 8 aus dem Abscheider A abgezogen.

PATENTANSPRÜCHE:

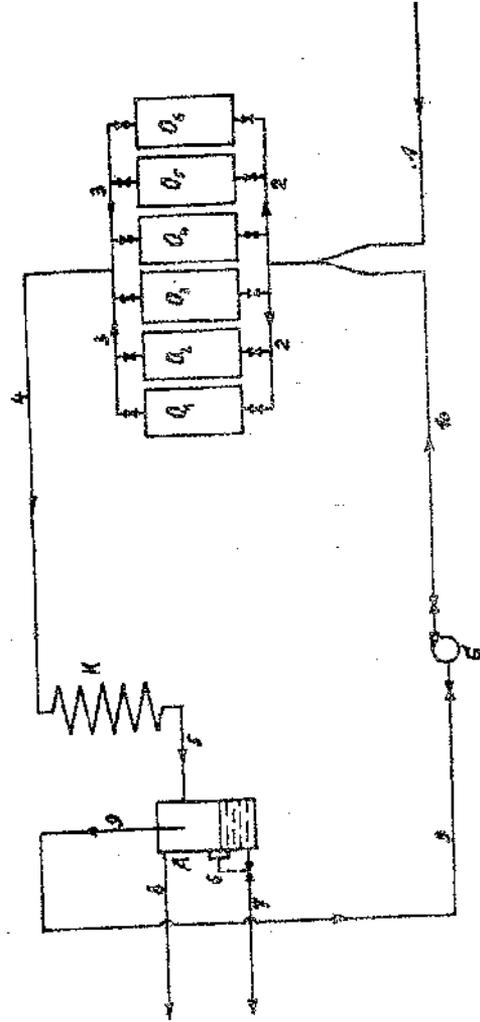
1. Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ nach Fischer-Tropsch, unter Rückführung der Endgase zwecks Regelung der Reaktionstemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Endgase verwendet, die noch wesentliche Mengen an dampfförmigen, insbesondere leicht flüchtigen Reaktionsprodukten enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgase vor der Rückführung ganz oder teilweise entwässert und/oder von Kohlensäure befreit werden.

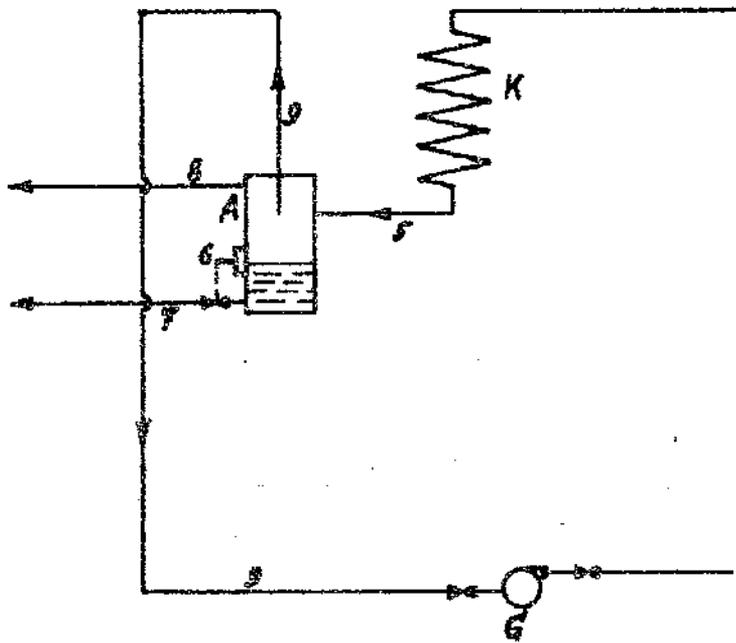
Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 739569
Kl. 12b Gr. 108

Zu der Patentschrift 739569
Kl. 12e Gr. 108



Zu der Patentschrift 739569
Kl. 120 Gr. 103



Zur Patentschrift 739569
Kl. 120 Gr. 103

