

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
14. DEZEMBER 1943



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 742376

KLASSE 12o GRUPPE 103

M 139535 IVd/12o

1010

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

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgemische

Patentiert im Deutschen Reich vom 20. Oktober 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Oktober 1943

Für die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe paraffinischer und olefinischer Natur bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, beispielsweise nach Fischer-Tropsch, sind schon Katalysatoren verwendet worden, die aus Eisen und Eisenverbindungen, Kupfer und Alkali bestanden. Diese Stoffe waren auf Trägerstoffe, z. B. Stuttgarter Masse oder Kieselgur, aufgebracht, doch zeigte es sich, daß diese Katalysatoren nur eine Lebensdauer von wenigen Tagen hatten, so daß sie für den praktischen Betrieb nicht verwendbar waren.

Ferner sind für den gleichen Zweck Eisenkatalysatoren verwendet worden, die Eisen, Nickel oder Kobalt oder ihre Verbindungen und Kadmium oder Thallium oder Verbindungen dieser Stoffe enthielten. Die Aktivität dieser Katalysatoren wurde durch Zusatz von Kupfer, Gold, Silber, ferner Cer, Zirkon, Aluminium, Vanadium, Uran, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und ihren Ver-

bindungen, Alkalien, alkalischen Erden erhöht. Diese Katalysatoren wurden durch Zersetzung der entsprechenden Nitrate oder durch Fällung aus Lösungen hergestellt, wobei auch Asbest oder Binstein als Trägerstoffe verwendet werden konnten. Andere durch Fällung oder Nitratzersetzung hergestellte Eisenkatalysatoren erhielten die Aktivität steigernde Zusätze in Form von Oxyden oder Hydroxyden des Aluminiums, Kieselsäure, Kieselgur o. dgl. Stoffe. Auch weitere aktivierend wirkende Zusätze, wie Verbindungen des Kupfers, Aluminiums, Magnesiums, Wolframs, Molybdäns, Chroms, Thoriums, Cers, Zirkons und anderer seltener Erden konnten diesen Katalysatoren einverleibt werden, deren Wirksamkeit durch Alkalien oder Erdalkalien ebenfalls noch gesteigert werden konnte.

Alle bisher bekannten Eisenkatalysatoren haben den Nachteil, daß sie bei der Kohlenwasserstoffsynthese viel Methan bilden. Es wurde nun gefunden, daß dieser Nachteil durch Wassergas, das auf besondere Weise

in den Katalysator eingebracht wird, im wesentlichen beseitigt werden kann. Demgemäß werden bei der Herstellung des Eisenkatalysators gemäß der Erfindung, der bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen unter höheren Drücken, beispielsweise bei 15 Atm. und mehr, verwendet wird, Wasserglas oder Wasserglas in Verbindung mit Kieselgur in den aus Nitratlösungen mit Alkalien, z. B. Soda, gefällten Eisen und Thorium und bzw. oder andere Aktivatoren (Magnesium, Kupfer) enthaltenden Niederschlag eingebracht, z. B. eingebracht. Durch den Zusatz von Kupfer oder von anderen Aktivatoren, z. B. schwerreduzierbaren Metalloxyden, werden, wie an sich bekannt, die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen verbessert. Vorteilhaft ist es, zuerst die Metalle zu fällen und dann den Niederschlag mit dem Wasserglas und gegebenenfalls der Kieselgur zu vermischen, z. B. durch Einrühren in die gefällte Lösung. Die Fällung der Katalysatoren kann auch aus Acetat- und Formiatlösungen erfolgen.

Durch den erfindungsgemäßen Wasserglasgehalt wird die Lebensdauer der Katalysatoren wesentlich gefördert. Die hohen Paraffinausbeuten, die der erfindungsgemäße Katalysator an sich schon liefert, können noch dadurch gesteigert werden, daß die Synthese mit niedrigen Reaktionstemperaturen durchgeführt wird, die dann, wie an sich bekannt, zwischen etwa 200 und 250° C liegen, sonst aber auch noch höher gewählt werden können.

Zur Hydrierung von Ölen, Phenolen, Nitrobenzoldämpfen u. dgl. hat man schon Katalysatoren verwendet, die neben dem katalysierenden Metall, z. B. Ni, Co, Fe, Sauerstoffverbindungen der Erdmetalle, einschließlich der seltenen Erden, sowie des Berylliums oder Magnesiums, enthielten. Diese Katalysatoren konnten ebenfalls unter Verwendung von Trägermassen sowie mit Alkalizusatz hergestellt und vor der Anwendung, z. B. mit Wasserstoff, reduziert werden. Auch hat man in diese Katalysatoren Kieselsäure in aus Verbindungen hergestellter Form oder Alkalisilikate als aktivierende Träger verwendet. Katalysatoren dieser Art wurden auch schon zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei Temperaturen von 250 bis 300° benutzt. Doch wurde hierbei nur eine vollkommene Methanbildung beobachtet, selbst wenn die Reaktionstemperatur auf 100° herabgesetzt wurde. Da bei der Herstellung von Benzin, Öl und Paraffin durch katalytische Kohlenoxydhydrierung eine Methanbildung schädlich wirkt und deshalb nach Möglichkeit verringert werden muß, war nicht zu erwarten,

daß Katalysatoren, die bei den Temperaturen der sogenannten Benzinsynthese ausschließlich Methan erzeugen, sich auch für die Herstellung von Benzin, Öl und Paraffin mit bestem Erfolg benutzen lassen würden.

Tatsächlich haben sich auch Eisen-Kupfersilikat-Katalysatoren oder eisen- oder kobalt-haltige Kieselgur als für diesen Zweck völlig ungeeignet erwiesen. Auch wenn das Kieselgur einem fertigen Kontakt, bestehend aus Eisen und Kupfer, zugemischt wurde, ließ die anfangs bessere Wirkung des Kontaktes in kürzester Zeit nach. Auch hier wurde das Unwirksamwerden auf Silikatbildung zurückgeführt.

Für Eisenkupferkontakte, die durch Tränken von Diatomitsteinchen mit Eisennitrat-Kupfernitratlösungen und nachfolgende thermische Zersetzung der Nitrats hergestellt wurden, sind schon solche Diatomitsteinchen verwendet worden, die vorher mit 2% oder 10% Wasserglaslösung getränkt und danach gegläht worden waren. Indessen konnte auch mit derartigen Katalysatoren eine überwiegende Methan- und Gasolbildung nicht unterdrückt werden. Sie waren nicht annähernd so gut wie die für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten.

Beispiel

600 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und
10 kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

wurden mit Wasser auf insgesamt 2 cbm gelöst, zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Minuten unter intensivem Rühren in eine kochende Lösung von 308 kg Ätzkali in 2 cbm Wasser, der unmittelbar vor der Fällung 100 kg Kieselgur beigegeben waren, eingegossen. Der Niederschlag wurde über ein Trommelfilter gegeben, mit etwa 2 cbm kochendem Wasser ausgewaschen, trocken gesaugt und mit 120 kg einer 30%igen Kaliumwasserglaslösung verknüpft. Anschließend wurde der erhaltene steife Brei durch eine Strangpresse in Stücke von etwa 2 mm Dicke zerlegt, die in einem Warmluftstrom von 90 bis 120° vorsichtig getrocknet und dann gebrochen werden. Der Rohkontakt wurde bei 250° mit Wasserstoff reduziert.

Von der so erhaltenen Kontaktmasse wurden 100 l in einen der bekannten Kontaktofen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen eingefüllt. Der Kontaktofen erhielt gasaustrittsseitig angeschlossen eine Einrichtung für die Kondensation der Reaktionsprodukte und eine Abscheidungsanlage für Benzin und Gasol. Der Kontaktofen wurde bei 20 Atm. Druck und 240° mit 10 cbm feingereinigtem Wasserglas pro Stunde beschickt. Hinter der Aktivkohleanlage wur-

den 4 Norm Restgas/Stunde abgezweigt, während 20 Norm Gas/Stunde durch ein Kreislaufgebläse mit dem Eintrittsgas in den Kontaktofen zurückgeführt wurden. In diesem einstufigen Betrieb wurden erhalten 122 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Die Zusammensetzung der Produkte war

- 10 64% Paraffin über 320° siedend,
 18% Öl bei 200 bis 320° siedend,
 18% Benzin bis 200° siedend.

Der Kontakt arbeitete monatelang bei gleichbleibender Aktivität und gleichbleibender Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Bei einem Vergleichsversuch mit einem genau gleichen, jedoch ohne Wasserglaszusatz hergestellten Kontakt wurden anfänglich 112 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhalten. Diese Ausbeute ging jedoch bald auf 95 g zurück. Der prozentuale Anteil an Paraffin betrug anfänglich 54%, nach 4 Wochen jedoch nur noch 35% unter entsprechender Steigerung der leichter siedenden Reaktionsprodukte.

PATENTANSFÜHRUNG:

30 1. Verfahren zur Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Kohlen-

wasserstoffgemische, vornehmlich paraffinischer und olefinischer Natur, unter höherem Druck, z. B. 15 Atm. und mehr, unter Verwendung eines Aktivators, der durch Fällung aus Lösungen mittels Alkalien hergestellt ist und Trägerstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, dem Wasserglas durch Einbringen, insbesondere Einrühren, in den bei der Fällung erhaltenen Niederschlag zugesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines außer Wasserglas noch Kieselgur enthaltenden Katalysators.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften ... Nr. 293 787,
 307 539, 352 439;
 französische Patentschriften Nr. 635 950,
 814 636;
 britische Patentschrift Nr. 2306 (1914);
 amerikanische Patentschrift Nr. 1708 288;
 Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10 (1932), S. 411 und 421.