

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943  
(RGBl II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEBEN AM  
11. OKTOBER 1944



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 747730

KLASSE 12<sup>0</sup> GRUPPE 1<sup>03</sup>

M 136985 IV d/12<sup>0</sup>

1016

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

ist als Erfinder genannt worden

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt  
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in olefinische und paraffinische Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. Januar 1937 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 2. März 1944

Dem ersten Vorschlag, Kohlenoxyd zu paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen zu hydrieren, ist der wirtschaftliche Erfolg versagt geblieben. Man hatte damals zwar für die Synthese schon Kobalt-, Nickel- oder auch Eisenkatalysatoren vorgeschlagen, die mit oder ohne Aktivatoren und gegebenenfalls auf Trägermassen aufgebracht verwendet werden sollten, doch wollte man die auftretende hohe Reaktionswärme aus dem Kontakt völlig oder in der Hauptsache durch die an der Reaktion teilnehmenden Gase abführen, die zu diesem Zweck in sehr starker Verdünnung mit inerten Bestandteilen angewendet wurden. Auf diese Weise ist es nicht möglich, den Kontakt in allen Teilen gleichmäßig auf so niedriger Temperatur zu halten, daß er lange genug seine anfängliche hohe Aktivität beibehält. Diese Arbeiten wur-

den unter Druck und unter Verwendung der verschiedensten Gase, z. B. Wassergas, durchgeführt, doch gelang es nicht, auch nur einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erzielen. Brauchbare Erfolge brachte erst die Kohlenoxydhydrierung nach Fischer und Tropsch. Sie wurden dadurch herbeigeführt, daß Fischer und Tropsch hochaktive Katalysatoren entwickelten und diese zwischen eng beieinanderliegenden Kühlelementen zur Anwendung brachten, die durch Verdampfung von Druckwasser oder ähnlichen Flüssigkeiten auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Die Synthese wurde hierbei unter Atmosphärendruck oder nur wenig erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt. Es sind zwar auch Versuche bekanntgeworden, diese Synthese unter Drucken von mehreren Atmosphären unter praktisch restloser indirekter

Wärmeabfuhr in den beschriebenen Kontaktöfen durchzuführen (vgl. »Brennstoffchemie«, Bd. 12 [1931], S. 365 bis 372, und Bd. 14 [1933], S. 3 bis 8). Trotzdem hier die Wärmeableitung in den Kontaktöfen durchaus genügte, um den Katalysator auf gleichmäßiger Temperatur zu halten, trat beim Arbeiten unter erhöhtem Druck eine so starke Bildung hochsiedender Produkte ein, daß sich die Katalysatoren verstopften und die Ausbeuten rasch nachließen. Aus diesem Grunde wurde die Anwendung von überatmosphärischen Drucken bei der für Atmosphärendruck entwickelten Benzinsynthese bisher als unzuweckmäßig und nachteilig angesehen. Es sind bisher auch keine Hilfsmaßnahmen bekanntgeworden, durch die das Arbeiten unter erhöhtem Druck in den Kontaktöfen der Atmosphärendrucksynthese möglich gemacht werden könnte.

Für die Kohlenoxydhydrierung nach Fischer und Tropsch werden entweder Kobalt-, Nickel- oder Eisenkatalysatoren verwendet. Während die ersteren Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 verbrauchen, arbeiten die Eisenkatalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 2 : 1 auf.

Die Erfindung zeigt einen Weg, die Hydrierung zu olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit Kobalt und Thoriumoxyd enthaltenden Katalysatoren in den Öfen und unter den Bedingungen der Synthese nach Fischer und Tropsch unter Druck durchzuführen. Dies gelingt dadurch, daß ein Synthesegas mit einem Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff wesentlich unter 1 : 2, zweckmäßig 1 : 1,5 oder niedriger in Verbindung mit Drucken von etwa 5 oder mehr Atmosphären verwendet wird. Das Verfahren hat den Vorteil, daß infolge der Anwendung von Druck wesentlich kleinere Apparaturen verwendet werden können. Der Gasdurchsatz kann erhöht werden, und man erhält wesentlich klopfestere Kohlenwasserstoffe mit höheren Olefingehalten, die auch einen größeren Anteil an höhersiedenden Fraktionen aufweisen. Dabei bleibt die Methanbildung gering, so daß gute Ausbeuten je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas erzielt werden, während beim Arbeiten unter Atmosphärendruck und mit Kobaltkatalysatoren die Ausbeuten schnell abnahmen, wenn man von dem als am günstigsten erkannten Verhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff von 1 : 2 abwich.

Die Arbeitstemperaturen können bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ebenso gewählt werden wie bei der Fischer-Synthese. Sie liegen zwischen 150 und 300°, vorzugsweise zwischen 180 und 240°.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann mit den für die Fischer-Synthese verwendeten hochaktiven Kobaltkatalysatoren durchgeführt werden, die z. B. etwa 33% Kobalt, 18% Thoriumoxyd, bezogen auf Kobalt, und im übrigen Kieselgur enthalten. Es ist aber an die Benutzung von Katalysatoren mit derart hohen Kobaltgehalten nicht gebunden, vielmehr können gute Erfolge auch erzielt werden, wenn der Katalysator weniger als 50 bis 80 g hydrierend wirkendes Kobalt auf 1 geschüttete Kontaktmasse enthält.

Verwendet man derartige Katalysatoren, so wird die erfindungsgemäße Synthese so gelenkt, daß in den Reaktionsprodukten die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf Kosten der festen zunehmen. Das Verfahren gemäß der Erfindung hat also den Vorteil, daß es auch auf die Gewinnung überwiegender Benzinsmengen abgestellt werden kann, wobei sehr klopfeste Benzine erhalten werden. Durch Erhöhung der Gasdurchsätze lassen sich diese Wirkungen noch verbessern.

Ferner kommen Kobaltkatalysatoren in Frage, die einen geringeren Gehalt an Thorium aufweisen, als er bei Durchführung der Fischer-Synthese unter Normaldruck zwecks Erzielung maximaler Ausbeuten zweckmäßig ist.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man ein Ausgangsgas verwendet, das durch inerte Gase oder gasförmige Reaktionsprodukte oder andere gasförmige Mittel, z. B. Wasserdampf, verdünnt ist, die in Mengen von 20% und mehr angewendet werden können. Die Verdünnung kann durch Kreislaufführung des Gases durch die Kontaktmassen mit oder ohne Herausnahme der Reaktionserzeugnisse aus den Gasen vor ihrer Wiedereinführung in den Ofen erzielt werden.

Diese Arbeitsweise hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, da durch die Rückführung des kohlenoxydreichereren Endgases in den Kontaktöfen der Kohlenoxydgehalt des Ofeneintrittsgases noch erhöht wird, was zur Verringerung der Methanbildung führt. So ist es z. B. bei Verwendung von Wassergas mit einem Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff von 1 : 1,3 leicht möglich, durch entsprechende Kreislaufführung der Gase ein Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff von 1 : 1 oder höher im Gemisch von Frischgas und Kreislaufgas beim Kontaktöfeneintritt zu erreichen. Man kann also durch Kreislaufführung der Gase die direkte Verwendung von besonders kohlenoxydreichen Ausgangsgasen vermeiden, die technisch schwer bzw. nur mit erhöhten Kosten herstellbar sind. Die verschiedenen angegebenen Maßnahmen können auch gleichzeitig zur Anwen-

dung gelangen, oder es kann das eine Mittel das andere bis zu einem gewissen Grad vertreten.

#### Beispiel

5 Ein Kobaltkontakt mit 36% Kobalt, 3% Thoriumoxyd, 5% Magnesiumoxyd, Rest Kieselgur, der in üblicher Weise mit Wasserstoff bei 370° reduziert worden war, wurde  
10 in den bekannten Kontaktöfen der Kohlenoxydhydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen bei einem Druck von 10 Atmosphären und einer Temperatur von 190° mit einem Synthesegas, enthaltend 29 Volumprozent  
15 Kohlenoxyd und 61 Volumprozent Wasserstoff, Rest Stickstoff und Kohlensäure, beaufschlagt, und zwar wurden von diesem Gas stündlich 80 Normalkubikmeter je Kubikmeter Kontaktmasse angewendet. Man erhielt  
20 eine Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, bezogen auf einen Normalkubikmeter des bei der Reaktion umgesetzten Gases von 108 g je Normalkubikmeter. Wird der gleiche Versuch mit einem Gas, enthaltend  
25 36% Kohlenoxyd und 54% Wasserstoff, bei der gleichen Gasbeaufschlagung des Kontaktes durchgeführt, so liegt die entsprechende Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bei 142 g je Normalkubikmeter  
30 umgesetztes Gas. Die Zusammensetzung dieser Erzeugnisse war:

26% Paraffin, über 320° siedend,  
30% Öl, zwischen 200 und 300° siedend,  
35 44% Benzin, unter 200° siedend.

Wird schließlich unter Verwendung des gleichen Frischgases mit 36 Volumprozent Kohlenoxyd mit Kreislaufführung der Synthesegase gearbeitet, so steigt die Ausbeute weiter  
40 hin auf 158 g je Normalkubikmeter umgesetztes Gas. Die Lebensdauer der Kontaktmasse war im letzteren Falle 7 Monate; die Methanbildung belief sich auf nur 11% gegenüber  
45 22% bei einem Gas mit 29% Kohlenoxyd und 61% Wasserstoff.

Im übrigen können die Katalysatoren zur Erhöhung ihrer Wirkung und ihrer Lebensdauer während des Betriebes zeitweise mit  
50 Lösungsmitteln berieselt werden, oder es wird bei mehrstufiger Arbeitsweise der Druck in

den nachgeschalteten Stufen höher gehalten als in den vorgeschalteten, wobei in die nachgeschalteten Stufen gegebenenfalls auch an Kobalt oder Aktivatoren oder an beiden Bestandteilen reichere Katalysatoren eingesetzt  
55 werden können als in die vorgeschalteten. Hierbei kann die erste Stufe auch unter Atmosphärendruck arbeiten. Man kann auch in einer oder mehreren Stufen das Frischgas an einer im Sinne der Gasströmung hinter der  
60 Eintrittsstelle des Kreislaufgases gelegenen Stelle in den Kontaktöfen einführen, beispielsweise in der Mitte der Reaktionszone oder stufenweise über dieselbe verteilt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen in olefinische und paraffinische Kohlenwasserstoffe mit  
70 Kobalt und Thorium enthaltenden Katalysatoren und unter den Bedingungen der Synthese nach Fischer und Tropsch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Synthesegas mit einem Verhältnis Kohlenoxyd zu  
75 Wasserstoff wesentlich unter 1 : 2, zweckmäßig 1 : 1,5 oder niedriger, in Verbindung mit Drucken von etwa 5 oder mehr Atmosphären verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch  
80 gekennzeichnet, daß Katalysatoren mit Gehalten an metallischem Kobalt von weniger als 80 g je Liter geschüttete Kontaktmasse verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch  
85 gekennzeichnet, daß Synthesegase mit mehr als 20% inerten Bestandteilen verwendet werden, wobei der Gehalt an inerten Bestandteilen zweckmäßig durch Zurückführung eines Teils der vom Kontakt-  
90 ofen abgehenden Gase eingestellt wird.

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

deutsche Patentschrift . . . . . Nr. 484 337;  
französische Patentschriften - 635 950.  
660 133;  
britische Patentschrift . . . . . - 313 467. 100