

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

31. OKTOBER 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 748287

KLASSE 120 GRUPPE 103

R 95118 IV d/120

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt

(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoffs
in höhere Kohlenwasserstoffe

Zusatz zum Patent 701 846

Patentiert im Deutschen Reich vom 1. Januar 1936 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 11. Dezember 1935

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. April 1944

Im Patent 701 846 wurde ein Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoffs bzw. Wasserstoff enthaltenden Gasen in höhere Kohlenwasserstoffe beschrieben. Die bei der Synthese entstehenden und in der Katalysatormasse verbleibenden Reaktionsprodukte werden jeweils in kurzen Zeitabständen, ohne daß die Reaktionstemperatur wesentlich über die anfängliche Höhe gesteigert wird, aus der Katalysatormasse entfernt, bevor diese Stoffe die katalytische Wirksamkeit der Kontaktmasse schon nennenswert beeinträchtigen. Zwecks Entfernung dieser Stoffe leitet man durch den Kontakt, z. B. unmittelbar im Synthesofen, Wasserstoff, wasserstoffhaltige oder auch Wasserstoff abspaltende Gase oder Dämpfe, wobei zweckmäßigerweise die hierbei benutzte Temperatur im Bereich der bei der Synthese angewandten Temperatur liegt, sofern die Regeneration im Synthesofen erfolgt. Außerhalb des Ofens können auch

höhere Temperaturen, beispielsweise solche von 350 bis 400°, Verwendung finden.

Es wurde gefunden, daß, insbesondere zur Regenerierung von nickel- und kobalthaltigen Katalysatoren, zweckmäßig solche Gase benutzt werden, die bereits weitgehend von ihrem Kohlensäuregehalt befreit sind, da der Katalysator auch im abgestumpften Zustand eine Umsetzung der Kohlensäure mit Wasserstoff zu Methan veranlaßt, wodurch ein unnötiger Verbrauch an Wasserstoff entsteht. Außerdem wird der Kontakt hierbei so weitgehend geschädigt, daß die Ausbeute an flüssigen Produkten erheblich nachläßt.

Die Vorteile eines vorher von seinem Kohlensäuregehalt befreiten Wasserstoffs bei der Kontaktbehandlung nach dem Verfahren des Hauptpatents sind aus nachfolgenden Vergleichszahlen ersichtlich.

Beispiel 1 des Patents 701 846 zeigt, daß, wenn die Behandlung eines Synthesekontaktes mit reinem Wasserstoff jeweils 1 Stunde am

Tage bei 180 bis 185° erfolgt, 100 bis 110 g flüssige Produkte je Kubikmeter Mischgas mit 28 bis 29% Kohlenoxyd und 56 bis 60% Wasserstoff erhalten werden. Diese Ausbeute konnte man auf Grund der Wasserstoffzwischenbehandlung über 5 1/2 Monate gleichmäßig erzielen.

Verwendete man zu der Zwischenregeneration einen Wasserstoff, der 3 bis 6% Kohlen- säure als Verunreinigung enthält, so gelang es bei der gleichen Behandlungsweise nur, eine Durchschnittsausbeute von 95 bis 100 g flüssigen Produkten über einen bedeutend kürzeren Zeitraum von nur 2 1/2 Monaten zu erhalten. Wohl war während der ersten Betriebszeit die Ausbeute an flüssigen Produkten gleich hoch wie beim Arbeiten mit reinem Wasserstoff, doch trat schon nach 20 Tagen ein deutlicher Rückgang des Umsatzes und der Verflüssigung ein. Nach 75 Tagen war die Ausbeute auf 75 bis 80 g je Kubikmeter Mischgas abgefallen, während eine mit dem gleichen Katalysator und unter gleichen Bedingungen der Gasbelastung und Temperatur durchgeführte Behandlung mit reinem Wasserstoff nach ebenfalls 75 Tagen noch 105 g flüssige Produkte je Kubikmeter Mischgas ergab.

Wird ein Wasserstoff mit 10 bis 15% Kohlenäurezumischung zur Zwischenregeneration verwendet, so tritt der Rückgang der Verflüssigung wie auch der des Kohlenoxyd- und Wasserstoffumsatzes noch schneller ein. Schon nach 33 Tagen beträgt das Ausbringen an flüssigen Produkten in diesem Fall 80 g, während nach 75 Tagen nur noch 55 g je Kubikmeter Mischgas erhalten werden.

Wird die Zwischenbelebung des Katalysators mit Wasserstoff, wie in der Praxis üblich, in größeren Zeitabständen von etwa 20 Tagen durchgeführt, so kann man ebenfalls den schlechteren Regeneriereffekt bei Verwendung

von kohlenäurehaltigem Wasserstoff beobachten. Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter Vergleichsversuch ergibt nach dreimaliger Zwischenbelebung mit reinem bzw. 6% Kohlenäure enthaltendem Wasserstoff nach 90 Betriebstagen eine Durchschnittsausbeute von 108 g je Kubikmeter Mischgas bzw. von 94 g je Kubikmeter Mischgas bei Verwendung des kohlenäurehaltigen Wasserstoffs. Bei diesem Vergleichsversuch wurde die Zwischenbelebung nach je 20 Betriebstagen über 12 Stunden bei 190° durchgeführt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man bei der Wiederbelebung unter erhöhtem Druck einen vorher vom Kohlenäuregehalt befreiten Wasserstoff verwendet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoffs in höhere Kohlenwasserstoffe, insbesondere unter Anwendung von kobalt- und nickelhaltigen Katalysatoren und unter Wiederbelebung der Katalysatoren in kurzen Abständen durch Behandlung mit Wasserstoff nach Patent 701 846, dadurch gekennzeichnet, daß kohlenäurehaltiger Wasserstoff erst nach Entfernung der in ihm vorhandenen Kohlenäure verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederbelebung der Katalysatoren unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.

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

Brennstoffchemie, Bd. 12, S. 231, Bd. 13, S. 430, Bd. 14, S. 309 und 310.