Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 – RGBl. II S. 150

AUSGEGEBEN AM
20. OKTOBER 1952

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

236

№ 759 366

KLASSE 12 o GRUPPE 103

B 186669 IV d / 12 o

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr.-Ing. Adolf Wagner, Senftenberg (Niederlausitz)

ist als Erfinder genannt worden

Braunkohle-Benzin A. G., Berlin-Wilmersdorf

Verfahren zur Behandlung von Kontakten der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. März 1939 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 16. November 1944

Bei der katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch werden Kontakte benutzt, die sich durch eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, auch in verdünnter Form, auszeichnen, indem sie mit diesem lebhaft, gegebenenfalls unter Erglühen, reagieren. Die Handhabung und Aufbewahrung dieser Kontakte erfordert daher besondere Vorsichtsmaßregeln und ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Kontakte vor, während oder nach ihrer Herstellung mit flüssigen oder festen Stoffen insbesondere mit Fraktionen der bei der Synthese selbst erzeugten Produkte, u. a. Paraffin, zu tränken, um auf diese Weise dem Sauerstoff den Zutritt zum Kontakt zu verwehren. Die getränkten Kontakte sollten nach diesem Vorschlag dann in den Kontaktofen eingeführt, auf Synthesetemperatur erhitzt und mit Synthesegas beaufschlagt werden, wobei es dem Synthesegasstrom überlassen werden sollte, das Tränkungsmaterial vom Kontakt zu entfernen.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens wurde gefunden, daß es mit einer Reihe von Nachteilen behaftet ist, die seine Anwendbarkeit in Frage stellen. Benutzt man nämlich verhältnismäßig leichtsiedende Öle, welche

unter Synthesebedingungen vom Gasstrom in tragbaren Zeiten entfernt werden können, so hat sich gezeigt, daß die Schutzwirkung der Tränkung gegen Sauerstoff durchaus ungenügend ist, denn auch hier ist das Lösevermögen der Tränkungsöle für Sauerstoff groß genug, um bei Berührung des getränkten Kontakts mit der Luft ein Verderben des Kontakts herbeizuführen, wobei die Gefahr der Entzündung des ölfeuchten Kontakts groß ist. Benutzt man höhersiedende Produkte, z. B. Paraffin, so ist zwar der Kontakt etwas besser geschützt, aber die Verwendung solcher Kontakte für die Synthese macht insofern Schwierigkeiten, als die Entfernung des Tränkungsmaterials bei Synthesetemperatur mit Hilfe des Synthesegasstroms nur nach weitgehender Aufspaltung des Paraffins gelingt und die Anfangsaktivität des Kontakts durch die Wahl des Tränkungsmittels ein für allemal festgelegt ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein wirksamer Schutz der Kontakte vor dem Angriff von Sauerstoff einerseits, eine glatte Durchführung der Synthese unter Vermeidung der Zerstörung des Tränkungsmaterials andererseits, dadurch erreichen läßt, daß die Kontakte unmittelbar nach ihrer Herstellung mit einem bei Synthesetemperatur nicht oder nur wenig mit dem Synthesegas flüchtigen festen Paraffin getränkt werden und dieses nach dem Einfüllen des Kontakts in den Kontaktofen vor Beginn der Synthese mit Hilfe leichter als das Paraffin siedender Lösungsmittel aus dem Kontakt entfernt wird.

Man erreicht auf diese Weise einen völlig sicheren Schutz der Kontakte vor dem Luftsauerstoff, so daß diese ohne Benutzung eines Schutzgases gehandhabt werden können. Durch die Wahl des Extraktionsmittels hat man es in der Hand, die Anfangsaktivität des Kontakts je nach den Erfordernissen einstellen zu können; soll der Kontakt beispielsweise mit hoher Gasbelastung angefahren werden, so wird man ein verhältnismäßig schwer flüchtiges Lösungsmittel wählen, während bei Anfahrt mit geringen Gasmengen ein leichter flüchtiges benutzt wird.

Als Lösungsmittel für das vom Kontakt zu entfernende Paraffin kommen aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe oder Alkohole, wie Oktylalkohol oder Cyclohexanol, Ketone, Ester, Amine, in Frage. Besonders vorteilhaft sind bei der Synthese selbst erhaltene Öle, wobei man es durch Wahl der Flüchtigkeit der Fraktion in der Hand hat, die Reaktion zu Beginn mehr oder weniger stark zu dämpfen.

Es ist zwar bekannt, unter Synthesebedingungen nicht flüchtiges Paraffin enthaltende Kontakte mit Hilfe von Lösungsmitteln zu extrahieren; in diesem Fall handelte es sich aber um gebrauchte Kontakte, in denen sich bei der Synthese das hochsiedende Paraffin angesammelt hatte, während in vorliegendem Fall frische Kontakte unmittelbar nach ihrer Herstellung zwecks Erleichterung der Handhabung mit hochsiedendem Paraffin gebraucht wurden.

Ausführungsbeispiel

Auf übliche Weise hergestellte frisch reduzierte Kontaktmasse von 2 bis 3 mm Körnung wird unter peinlichem Ausschluß von Luft in einen heizbaren Behälter mit Bodensieb eingetragen, in dem sich geschmolzenes um etwa 10° oder mehr über den Schmelzpunkt erhitztes Paraffin befindet, das beispielsweise aus längere Zeit in Betrieb befindlichen Kontakten mit Hilfe von Lösungsmitteln extrahiert worden ist, und einen Schmelzpunkt oberhalb etwa 70° aufweist. Der Kontakt sinkt sogleich unter und gibt das eingeschlossene Gas ab. Nachdem genügend Kontakt eingetragen ist, wird in sauerstofffreier Atmosphäre, z. B. in Kohlensäureatmosphäre, das überstehende flüssige Paraffin abgelassen. Nun wird der getränkte Kontakt z. B. auf ein durch einen Schacht mit Schutzgas laufendes Transportband vorsichtig abgelassen. Auf diesem Weg kühlt die Masse ab, und das Paraffin erstarrt. Um ein Zusammenbacken der Körner zu verhindern, wird die Masse auf dem Kühlweg ständig leicht bewegt. Der gekühlte Kontakt kann nunmehr ohne Gefahr an die Luft gebracht werden. Durch die Tränkung mit dem hochschmelzenden Paraffin ist das an sich weiche Kontaktkorn so hart geworden, daß ein Versand in Säcken möglich ist.

Der paraffinhaltige Kontakt wird nun ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, d. h. ohne Schutzgas, in den Syntheseofen eingefüllt. Die Luft wird aus diesem mit Synthesegas ausgeblasen und der Ofen, z. B. auf 150°, aufgeheizt. Durch Aufspritzen oder Zuführen in Dampfform einer zwischen 160 bis 260° siedenden Fraktion der Syntheseprodukte wird das Paraffin aus dem Kontakt herausgelöst, und der ölfeuchte Kontakt anschließend mit steigenden Mengen Synthesegas bei steigender Temperatur beaufschlagt.

Will man nach beendeter Extraktion des Paraffins sehr rasch auf normale Temperatur und Gasbeaufschlagung hinaufgehen, so wird die Extraktion, insbesondere der letzten Paraffinanteile, mit einem höher, z. B. oberhalb 280 bis 300° siedenden Öl durchgeführt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Behandlung von Kontakten der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-

Tropsch, bei dem die frisch reduzierten Kontakte unmittelbar nach ihrer Herstellung mit Paraffin getränkt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Tränkung ein unter Synthesebedingungen nicht oder nur wenig mit dem Synthesegas flüchtiges Paraffin benutzt und dieses nach dem Einfüllen des Kontakts in den Kontaktofen vor Beginn der Synthese mit Hilfe leichter als das Paraffin siedender Lösungsmittel entfernt wird.

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

Französische Patentschriften Nr. 802 536, 812 883.

© 5484 10. 52