

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950
wird auf die Patentdauer nicht angerechnet (Ges. v. 15. 7. 51)

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



AUSGEGEBEN AM
23. AUGUST 1951

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

1018

Nr. 761 883

KLASSE 120 GRUPPE 103

M 136500 IVd/120

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. Wilhelm Herbert, Frankfurt/M.
ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 3. Dezember 1936 an.
Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Juni 1951

Die Erfindung geht aus von der bekannten Fischer-Tropsch-Benzinsynthese, nach welcher Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasmische mit metallischen Katalysatoren unter gewöhnlichem oder wenig, d. h. unterhalb 2 at erhöhtem oder unter vermindertem Druck bei erhöhten Temperaturen in Kontaktöfen behandelt werden, die eine restlose indirekte Wärmeabfuhr ohne wesentliche Temperatursteigerung innerhalb der Kontaktmasse erlauben, wobei die Temperaturen niedriger sind als diejenigen, bei denen für den jeweils benutzten Katalysator ausschließlich Methan entsteht.

Die Kontaktöfen, mit denen bei dieser Atmosphärendrucksynthese gearbeitet werden

muß und in denen der Katalysator in dünnen Schichten zwischen nahe beieinanderliegenden Kühlelementen angeordnet ist, damit nicht durch innere Überhitzung die Reaktion auf die Bildung von Methan und Kohlenstoff umschlägt, sind von Franz Fischer und Mitarbeitern an verschiedenen Stellen der Zeitschrift »Brennstoffchemie« beschrieben, insbesondere in Bd. 11, 1930, S. 489 bis 500, besonders S. 498, und Bd. 13, 1932, S. 462 bis 468, besonders S. 466. In der Technik werden entweder Röhrenöfen verwendet, in denen der Katalysator zwischen konzentrischen, mit siedendem Druckwasser in Berührung stehenden Röhren untergebracht ist, oder Öfen, in denen der Katalysator zwischen zahl-

reichen parallelen Blechen liegt, die von siedendes Druckwasser enthaltenden Röhren durchdrungen sind.

Nach der Erfindung wird das bekannte Verfahren zur Herstellung mehrgliedriger Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe durch Behandlung kohlenoxyd- und wasserstoffhaltiger Gase und Anwendung von in derartigen Kontaktöfen angeordneten Katalysatoren, die auch bei der Synthese unter Atmosphärendruck bekanntermaßen Paraffin bilden können, in der Weise durchgeführt, daß der Druck der Reaktionsgase über 2 at, jedoch unter 50 at, insbesondere 5 bis 10 at beträgt und zweckmäßig in Abhängigkeit von der Druck-
erhöhung das Synthesegas durch verdünnter wirkende Gase, wie Methan oder höhere Kohlenwasserstoffe, Stickstoff oder Kohlendioxyd, auf einen Gehalt an Inertgasen gebracht wird, der etwa 20% und zweckmäßig mehr beträgt.

Es ist zwar auch schon die Anwendung überatmosphärischer Drücke bei der genannten Synthese und Anwendung von Kontaktapparaten, die eine praktisch restlose indirekte Wärmeabfuhr ermöglichen, versucht worden (vgl. Angaben von Franz Fischer in »Brennstoffchemie« Bd. 12, 1931, S. 367 bis 369 und Bd. 14, 1933, S. 3 bis 8). Trotzdem die Wärmeableitung in den Kontaktöfen durchaus genügt, 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 Drücken bei der für Atmosphärendruck entwickelten Benzinsynthese bisher als unzuverlässig 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.

Zwar sind Synthesen unter erhöhtem Druck und mit verdünnten Synthesegasen, die z. B. 25% Inerte und mehr enthielten, beschrieben. Die Verdünnung soll danach aber nur zu dem Zweck erfolgen, die schädliche Temperaturerhöhung und die dadurch bedingte Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden. Diese Aufgabe tritt aber bei den für die Atmosphärendrucksynthese technisch üblichen Kontaktöfen gar nicht mehr auf. Denn diese Öfen haben eine so gute Ableitung der Reaktionswärme, daß die Kontakttemperatur überall hinreichend gleich gehalten wird, ohne daß hierzu noch besondere Hilfsmittel herangezogen werden müßten, wie sie bei den bekanntesten Drucksynthesen erforderlich waren, in denen mit weiten rohrförmigen Kontaktkammern gearbeitet wird. Im Gegenteil ist eine

Verdünnung der Synthesegase bei der Benzinsynthese unter Atmosphärendruck als wertlos, ja sogar als schädlich festgestellt worden (vgl. »Brennstoffchemie«, Bd. 13, 1932, S. 462, Ziffer 2, und ferner »Journal of the Society of the Chemical Industry«, Japan, Vol. 37, 1934, S. 701 bis 711 B). Es bestand daher für den Fachmann kein Anlaß, die Gasverdünnung, die für die Abführung der Reaktionswärme bei der Drucksynthese in Kontaktöfen mit weiten Röhren vorgeschlagen wurde, bei einer Synthese in den heute üblichen Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen überhaupt in Erwägung zu ziehen.

Überraschenderweise ermöglicht aber gerade die Verdünnung der Synthesegase bei Kontaktöfen mit an sich ausreichender Wärmeabfuhr, nicht nur die für die Atmosphärendrucksynthese bekannten Ausbeuten beim Arbeiten unter Druck zu erhalten, sondern sogar höhere Ausbeuten zu erzielen, ferner eine erheblich verlängerte Lebensdauer der Kontakte auch gegenüber dem Arbeiten bei Normaldruck, Verminderung der sonst unter Druck eintretenden höheren Paraffinbildung und eine Verbesserung der Benzinqualität durch Erhöhung seines Olefingehaltes zu erzielen.

Außerdem kann beim Arbeiten nach der Erfindung mit einem größeren Gasdurchsatz als bei Normaldruck gearbeitet werden, während man bei Normaldruck allgemein mit Gasbelastungen von 100 Ncbm Kontaktofeneintrittsgas je Kubikmeter Kontaktmasse und Stunde arbeitet, können beim erfindungsgemäßen Verfahren diese Werte auf 150 bis 300 Ncbm und beim Betrieb mit Gaskreisläufen sogar bis auf 500 Ncbm und selbst mehr Kontaktofeneintrittsgas je Kubikmeter Kontaktmasse und Stunde gesteigert werden. Keiner dieser Vorteile konnte auf Grund des bekannten Standes der Technik vorausgesehen werden. Es war im Gegenteil die Überwindung eines Vorurteils notwendig, um nach den obenerwähnten geschätzten Druckversuchen überhaupt noch nach Mitteln zu suchen, die Atmosphärendrucksynthese nach Fischer für die Arbeit bei erhöhten Drücken brauchbar zu machen.

Die erfindungsgemäße Erhöhung des Inertgehaltes der Synthesegase beim Arbeiten unter Druck geschieht zweckmäßig durch Rückführung eines Teiles der Endgase der Synthese im Kreislauf in das Frischgas.

Ganz allgemein hat sich hierbei herausgestellt, daß der im Interesse einer glatten Reaktion erwünschte Gehalt an Beimischungsgasen und bzw. oder Dämpfen um so höher sein darf, je höher der bei der Reaktion zur Anwendung gelangende Druck ist; doch darf

man nicht mit dem Druck beliebig hoch gehen. Steigt der Druck auf 50 at und mehr, so treten Reaktionshemmungen und verstärkte Methanbildung auf, und zwar infolge von Kondensation des Reaktionswassers an der Kontakttoberfläche.

Als Verdünnungsmittel kommen im übrigen die meisten technischen brennbaren oder inerten Gase und Dämpfe in Betracht. Besondere Vorteile ergeben sich bei der Verwendung von solchen Beimischungsgasen oder Dämpfen, die mit den üblichen technischen Mitteln aus den Endgasen leicht entfernt werden können, die also die nachgeschalteten Anlagen zur Abscheidung der Reaktionsprodukte nicht unnötig belasten. Solche Stoffe sind z. B. Kohlendioxyd, Wasserdampf, Alkohole, höhere Kohlenwasserstoffe.

Fügt man dem Synthesegas höhere Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzindämpfe, zu, so läßt sich eine Verschiebung der Reaktion in Richtung einer erhöhten Öl- bzw. Paraffinbildung erreichen. Das gleiche gilt für die Zumischung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Außerdem wird durch den Zusatz von Benzindämpfen die Lebensdauer des Katalysators erhöht, indem vermutlich eine Extraktion der hochsiedenden, die Aktivität des Kontaktes schädigenden Stoffe stattfindet.

Unter dem Gesichtspunkt der Weiterverwendung des von den Reaktionsprodukten befreiten Endgases, etwa als Leuchtgas oder als Ausgangsgas für die erneute Herstellung eines Synthesegases, können die im Endgas fehlenden oder in ungenügender Menge vorhandenen Gasbestandteile, beispielsweise Methan, bereits vor Eintritt der Synthesegase in den Kontaktofen als Verdünnungsmittel zugemischt werden. Man erreicht also hiermit gleich zwei Vorteile, nämlich die Verbesserung der Reaktionslage im Kontaktofen und die Herstellung eines als Verdünnungsgas oder für andere Zwecke verwendbaren Endgases.

Bei einer Rückführung des Reaktionsendgases nach teilweiser oder völliger Abscheidung der Reaktionsprodukte im Kreislauf in das Frischgas ist es mit besonderem Vorteil möglich, die Zumischung des Frischgases etwa in der Mitte der Reaktionszone des Kontaktofens oder über mehrere Reaktionszonen verteilt vorzunehmen. Hierdurch erreicht man mit kleineren Kreislaufgasmengen die gleichen Vorteile, die erst wesentlich größere Kreislaufgasmengen bei Zuführung an einer einzigen Stelle in dem Kontaktofen hervorrufen. Man erreicht dadurch eine gleichmäßigere Verteilung der Reaktion auf den ganzen Kontaktofen, während sich sonst die Hauptreaktion auf die Gas-Eintrittsseite verdichtet, wodurch die Gefahr einer Überhitzung

mit verstärkter Bildung unerwünschter Nebenprodukte auftritt.

Gegenüber der Reaktionstemperatur, die bei Verwendung theoretisch reinen Synthesegases (Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1:2) bei den Katalysatoren der Fischer-Tropsch-Synthese in Frage kommt, wird die Reaktionstemperatur bei dem Verfahren nach der Erfindung der jeweiligen, in der Umgebung des Kontaktes herrschenden Gaszusammensetzung in der Weise angepaßt, daß die Temperatur niedrig gehalten wird an den Stellen, wo im Rahmen der Erfindung verhältnismäßig hochprozentiges Synthesegas reagiert, während sie höher gehalten wird an den Stellen, wo verdünnteres Synthesegas zur Umsetzung gelangt. Mit anderen Worten, es wird die Reaktionstemperatur um so höher gehalten, je mehr das Synthesegas durch Inertgase oder Dämpfe verdünnt ist.

Beispiel 1

Als Katalysator wird ein Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysator verwendet (Zusammensetzung: 33% Kobalt, 18% Thoriumoxyd, bezogen auf Kobalt, Rest Kieselgur). Die Herstellung dieses Kontaktes durch Fällung der Nitrats mit Pottasche ist in »Brennstoffchemie«, Bd. 13, 1932, S. 61 bis 62 beschrieben.

a) 4,5 t dieses Katalysators (= 15 cbm), der eine Korngröße von 2 mm hat, werden in zwei Kontaktofen mit eng benachbarten (7 mm voneinander entfernten) Wärmeableitblechen, die durch Druckwasser gekühlt werden, derart untergebracht, daß auf den ersten Kontaktofen 10 cbm, auf den zweiten Kontaktofen 5 cbm Kontaktmasse entfallen. Die beiden Öfen sind hintereinandergeschaltet. Hinter jedem Ofen befindet sich eine Kondensationsanlage und eine Aktivkohleanlage zur Herausnahme der Reaktionsprodukte. Der erste Kontaktofen wird bei Atmosphärendruck mit 1000 Ncbm Frischgas je Stunde beaufschlagt. Die Zusammensetzung des Eintrittsgases lautet: 30% Kohlenoxyd, 60% Wasserstoff, 4% Stickstoff, 0,5% Methan, 5,5% Kohlendioxyd. Die Temperatur des ersten Kontaktofens wird auf 185° gehalten. Die Menge des Austrittsgases des ersten Ofens beträgt nach Abscheidung der Reaktionsprodukte 500 cbm. Nach Durchgang durch den unter gleichen Bedingungen arbeitenden zweiten Kontaktofen und Herausnahme der Reaktionsprodukte verbleibt eine Restgasmenge von 250 Ncbm. Die Ausbeute beträgt bei dieser Arbeitsweise 112 g je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas (Summe von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Synthesegas), die zu 8% aus Paraffin (über 320° siedend), zu 25% aus höhersiedendem

Öl und zu 57% aus Benzin (bis 200° siedend) bestehen. Der Olefingehalt des Benzins beträgt 32%. Die Kontaktlebensdauer betrug 3 Monate.

b) Der erste (druckfest ausgeführte) Kontaktofen wie unter a) gefüllt mit gleicher Kontaktmasse, beaufschlagt mit gleichen Gas-mengen, in Normalkubikmeter, und bei gleicher Temperatur wurde auf einen Betriebsgasdruck von 5 at gebracht. Die Ausbeute fiel auf 88 g je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas. Es entstanden große Mengen Paraffin und Methan. Der Olefingehalt des Benzins betrug 18%. Die Kontaktlebensdauer betrug nur wenige Tage.

c) Es wurde der erste Kontaktofen wie unter b), gefüllt mit 3 t des oben beschriebenen Kontaktes, verwendet. Die Synthese wurde unter 12 at Druck durchgeführt. Erlüftungsgemäß wurde hierbei das Restgas des ersten Kontaktofens hinter der Aktivkohleanlage abgezweigt und in einer Menge von 4000 Ncbm je Stunde mit dem Eintrittsgas gemischt und erneut über den Kontakt geführt.

Die Zusammensetzung des Restgases betrug:

CO ₂	33,8%
C _n H _m	0,8%
CO	11,9%
H ₂	12,6%
CH ₄	17,0%
N ₂	23,9%

Nach der Mischung mit dem Frischgas lautete die Analyse des Kreislaufmischgases:

CO ₂	28,1%
C _n H _m	0,6%
CO	15,2%
H ₂	21,8%
CH ₄	14,5%
N ₂	19,8%

Die Temperatur wurde auf 200° so eingestellt, daß 95% des im Frischgas enthaltenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs umgesetzt wurden. Die Belastung des Kontaktofens ist also größer als unter a), da nunmehr die Leistung der zweiten Stufe von der ersten Stufe mitübernommen wird. Trotz dieser höheren Belastung wurde eine Ausbeute von 142 g Benzin, Öl und Paraffin je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas erzielt. Die Produkte bestanden aus 12% Paraffin, 30% höhersiedendem Öl und 58% Benzin. Der Olefingehalt des Benzins beträgt 42%. Die Kontaktlebensdauer betrug 6 Monate.

Beispiel 2

Bei einem gleichen Versuch, wie er in Beispiel 1c beschrieben ist, jedoch mit einer Kreislaufgasmenge von nur 400 Ncbm je Stunde auf 1000 Ncbm Frischgas und einer Reaktionstemperatur von 195°, wurden 92%

des im Frischgas enthaltenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs umgesetzt. Die Ausbeute betrug bei je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im frischen Synthesegas 135 g Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin, und zwar waren es 22% Paraffin, 31% höhersiedendes Öl und 47% Benzin. Der Olefingehalt des Benzins betrug 27%.

Beispiel 3

In einem weiteren Versuch wurde nach Angaben des Beispiels 2 gearbeitet, jedoch mit der Abänderung, daß nicht die benzinfreien Restgase hinter der Aktivkohleanlage, sondern das benzinhaltige Gas zwischen der auf den Ofenausstritt folgenden Kondensationsanlage und der Aktivkohleanlage abgezogen und mit dem Eintrittsgas vermischt wurde. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 132 g je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff im frischen Synthesegas, und zwar bestand die Ausbeute aus 25% Paraffin, 30% höhersiedendem Öl und 45% Benzin. Der Olefingehalt des Benzins betrug 18%.

Beispiel 4

Es wurde der Kontaktofen vom Beispiel 1c und ein an sich bekannter Eisenkatalysator bei 20 at und 255° verwendet. Als Synthesefrischgas diente ein Gas mit 45% Kohlenoxyd und 46% Wasserstoff, 5,5% Kohlendioxyd und 3,5% Stickstoff. Im übrigen wurde wie im Beispiel 1c gearbeitet. Die Ausbeute betrug 154 g leicht kondensierbare gasförmige Kohlenwasserstoffe, Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin je Normalkubikmeter Kohlenmonoxyd und Wasserstoff im Frischgas.

Die flüssigen Produkte bestanden zu 55% aus Paraffin, 24% aus höhersiedendem Öl und 21% aus Benzin. Der Olefingehalt des Benzins betrug 65%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung höherer paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe durch Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenen Gasen in Kontaktofen mit schmalen Kontaktschichten und eng beieinanderliegenden Kühlelementen mit bekanntermaßen paraffinbildenden Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck der Reaktionsgase über 2 at, insbesondere bei 5 bis 10 at, jedoch unter 50 at und mit einem Synthesegas mit etwa 20% oder mehr inerten Bestandteilen, wie Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen, Stickstoff oder Kohlendioxyd, arbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Endgase



- 5 nach teilweiser oder vollständiger Abscheidung der Reaktionserzeugnisse in den Kontaktofen zurückgeführt wird, wobei gegebenenfalls die Frischgase etwa in der Mitte der Reaktionszone oder in Kontaktofen mit mehreren Reaktionszonen über mehrere Reaktionszonen verteilt, eingeleitet werden.
- 10 Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:
- Deutsche Patentschriften Nr. 293 787,
484 337, 510 302;
französische Patentschriften Nr. 639 441,
660 133, 664 420;
britische Patentschrift Nr. 313 467;
USA.-Patentschrift Nr. 1 836 085;
Brennstoff-Chemie Bd. 11, 1930, S. 489 20
bis 500; Bd. 12, 1931, S. 365 bis 372;
Bd. 13, 1932, S. 461 bis 468; Bd. 14,
1933, S. 3 bis 8; Bd. 16, 1935, S. 54;
Journal of Society of the Chemical Industry
of Japan, Bd. 37, 1934, 463 B bis 467 B. 25
704 B bis 711 B.