



AUSGEGEBEN AM
5. JANUAR 1953

REICHSPATENTAMT
PATENT-SCHRIFT

Nr. 766 025

KLASSE 120 GRUPPE 103

St 61156 IV d / 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. Herbert Kölbel, Moers und Dr. Paul Ackermann, Utford über Moers
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen, Homberg/Niederrh.

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. Oktober 1941 an

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

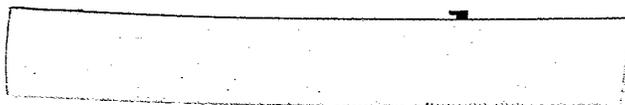
Patenterteilung bekanntgemacht am 8. Februar 1945

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an im flüssigen Medium in feiner Verteilung suspendierten Eisenkatalysatoren unter normalem oder erhöhtem Druck.

Die Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an im flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren ist bekannt. Trotz der offensichtlichen Vorteile dieses Verfahrens hat dasselbe noch keinen Eingang in die Großtechnik gefunden wegen folgender Schwierigkeiten: 1. Geringere Raumausnutzung als bei der Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase und 2. Sedimentation des Katalysators.

Die Raumausnutzung ist dadurch begrenzt, daß zur Vermeidung von Sedimentation die Konzentration des Katalysators im flüssigen Medium eine Höchstgrenze nicht überschreiten darf. Der Kontaktraum kann also nur nach Maßgabe der im flüssigen Medium enthaltenen Katalysatormenge ausgenutzt werden.

Es wurde gefunden, daß bei Anwendung von Eisenkatalysatoren ein Optimum dieses Syntheseverfahrens nur erreicht werden kann, wenn Katalysatorkonzentration, Gasbeaufschlagung und Korngröße des Katalysators innerhalb ganz bestimmter Grenzen aufein-



ander abgestimmt werden. Zur Erzielung einer höheren Katalysatorkonzentration bzw. besseren Raumausnutzung und Verhinderung der Sedimentation hat man bisher feinstgemahlene und kolloidal verteilte Katalysatoren benutzt. Technisch sind diese Vorschläge nicht brauchbar, weil bei zu kleiner Korngröße bzw. kolloidaler Verteilung die erforderliche einwandfreie und laufende Abtrennung der dauernd aus der Suspension abzuführenden hochmolekularen Reaktionsprodukte nicht mehr möglich ist und außerdem eine unerwünschte Verdickung der Suspension eintritt, wobei die Vorzüge der Synthese in der Flüssigphase, wie feinste Gasverteilung, dauernde Benetzung der Kontaktteilchen, gute Wärmeabfuhr, wieder rückgängig gemacht werden. Nach der Erfindung kann nun eine hohe Katalysatorkonzentration und haltbare, noch leichtflüssige und trotzdem technisch leicht trennbare, z. B. filtrierbare Suspension erhalten werden, wenn eine weitgehend einheitliche Teilchengröße des Katalysators, und zwar zwischen den Grenzen 0,005 und 0,100 mm, eingehalten wird. Die Teilchengröße läßt sich mit den bekannten technischen Mitteln leicht einstellen.

Es ist zwar bekannt, bei der Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium suspendierte Nickelkatalysatoren zu verwenden, die beispielsweise durch mehrfaches Pulvern in der Reibschale auf geringe Korngröße zerkleinert waren. Derartige Zerkleinerungsprodukte enthalten jedoch erfahrungsgemäß noch beträchtliche Anteile sowohl an grobem, leicht sedimentierendem als auch an zu feinem Korn. Da diese ungeeigneten, die Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium störenden Korngrößen vor der Verwendung des Katalysators nicht abgetrennt wurden, konnten selbst bei um 50 bis 70° erhöhten Reaktionstemperaturen nur geringe Umsätze und Ausbeuten erzielt werden.

Erfindungsgemäß läßt sich ein Optimum der Synthese dadurch herausholen, daß die Konzentration des Katalysatorgrundmetalls, das in oxydischer oder metallischer Form vorliegen kann, 100 bis 300 g je Liter Suspension, die Kontaktbelastung zwischen 0,4 bis 3 Liter je Gramm Katalysatorgrundmetall und die Korngröße des Kontaktes zwischen 0,005 und 0,1 mm beträgt. Auf diese Weise wird durch die vorgeschlagene Abstimmung der Bedingungen eine bisher nicht erreichte Raumausnutzung, Katalysatorbelastung, Raumgeschwindigkeit, Kohlenoxydaufarbeitung, Verflüssigungsgrad und Höchstausbeute

erhalten. Die Methanbildung ist nach dem Verfahren der Erfindung außerordentlich gering.

Für das Verfahren der Erfindung ist es unerheblich, welcher Art die angewandten Katalysatoren sind, z. B. metallische oder oxydische, Fällungs- oder Zersetzungskatalysatoren, mit oder ohne Träger, natürlich vorkommende Mineralien oder technische Abfallprodukte.

Beispiel

In einem aus Eisen bestehenden zylindrischen Reaktionsbehälter von 120 Liter Nutzraum wurde ein in 110 Liter Öl suspendierter, 25 kg Katalysatorgrundmetall enthaltender Eisenkatalysator mit stündlich 50 Nehm 53,5% CO und 35% H₂ enthaltendem Synthesegas bei 5 bis 15 atü und Temperaturen von 220 bis 260° betrieben. Der angewandte Katalysator war zuvor durch Vermahlen unter Einhaltung einer bestimmten Mahldauer auf eine Korngröße von 0,01 bis 0,05 mm zerkleinert worden. Unter Einhaltung einer 91- bis 96%igen CO-Aufarbeitung wurden, bezogen auf den Normalkubikmeter angewandtes CO+H₂, 165 bis 174 g feste, flüssige und gasförmige, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehende Syntheseprodukte mit mehr als 2 C-Atomen im Molekül gebildet. Für die Methanbildung wurden zwischen 2 und 4% des zu Kohlenwasserstoffen umgesetzten Kohlenoxyds verbraucht.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an im flüssigen Medium in feiner Verteilung suspendierten Eisenkatalysatoren unter normalem oder erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Katalysatorgrundmetalls, das in oxydischer oder metallischer Form vorliegen kann, 100 bis 300 g je Liter Suspension, die Kontaktbelastung zwischen 0,4 bis 3 Liter Synthesegas je Gramm Katalysatorgrundmetall und Stunde und die Korngröße des Kontaktes zwischen 0,005 und 0,1 mm betragen.

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

Französische Patentschrift Nr. 830 289; Brennstoff-Chemie, B. 14 (1933), S. 3 bis 8.