

BAG. Target

2463 - 0/4.03

NeuanmeldungBetreff: Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen

Für die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom im Molekül, bei der neben niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen im wesentlichen feste Kohlenwasserstoffe erhalten werden, sind gemäß Anmeldung I 68 608 IVd/120 Katalysatoren vorgeschlagen worden, die neben Eisen einen Zusatz von Kupfer und Alkaliverbindungen und daneben wesentliche Mengen Kieselgur und Magnesiumoxyd enthalten. Es kann nun unter Umständen wünschenswert sein, die Reaktion auf niedrigersiedende Kohlenwasserstoffe (Mittelöle und Benzin) zu lenken bei gleichzeitiger Erniedrigung der Synthesetemperatur.

Es wurde nun gefunden, daß sich hierfür der obengenannte Katalysator besonders eignet, wenn man in ihm eine oder mehrere Komponenten ganz oder teilweise durch fluorhaltige Verbindungen ersetzt oder ihm zusätzlich solche Verbindungen einverleibt. Es kommen dabei sowohl solche Fluorverbindungen von Metallen in Betracht, die als Oxyde oder Metalle bereits in dem Kontakt vorliegen als auch solche Metallfluoride, deren Metalle oder Oxyde bis jetzt noch nicht in dem Katalysator vertreten waren. Durch geeignete Wahl der Fluorverbindungen hat man es weitgehend in der Hand, die Umsetzung mehr nach der Kohlensäure oder Wasserseite zu lenken. Zum Beispiel liefert ein Kontakt mit Eisenfluorid an Stelle der Kieselgur bei

tieferen Temperaturen keine Kohlensäure ~~keine Kohlensäure~~ sondern nur Wasser, ein bei Eisenkontakten bis jetzt nicht beobachteter Reaktionsvorgang. Die niedrige Temperatur fördert bei diesem Kontakt in besonders starkem Maße die Alkoholbildung, so daß schon in dem Reaktionswasser bis 50% niedrigsiedende Alkohole gefunden werden.

Die Herstellung der neu gefundenen Kontakte erfolgt in völlig analoger Form wie in der genannten Anmeldung I 68 608.

Beispiel 1.

Mit einem Kontakt (D619, Fi 1398), der neben aus Eisen, Kupfer, Kalium auf Kieselgur an Stelle des Magnesiumoxyds Calciumfluorid enthält, erzielt man bei einer relativ hohen Kontaktvolumenbelastung von 720:1 und einem Synthesegas $\text{CO:H}_2 = 1:1$ folgende Ergebnisse gegenüber einem mit Magnesiumoxyd aktivierten Kontakt gemäß Anmeldung I 68 608 unter sonst gleichen Bedingungen:

	Kontakt- belastung	Temp.	CO-Umsatz g/m^3	Ausbeute	Siedegrenzen		
					-195	-250	320
CaF ₂	720/1	220	28	44	13	29	54
		230	36	58	17	26	55
		240	52	67	21	34	45
MgO	720/1	220	13	29	7	8	85
		230	19	39	11	9	80
		240	25	45	16	10	74

Mit dem genannten Calciumfluoridkontakt verläuft die Synthese der Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Wasser fällt nur in ganz untergeordneter Menge an.

Beispiel 2. (D631)

Nimmt man in den Kontakt der Anmeldung I 68 608 an Stelle von Kieselgur Calciumfluorid als Träger, so arbeitet der Katalysator bei der gleichen hohen Volumenbelastung wie im Beispiel 1 noch bei tieferer Temperatur. Man hat dann schon bei 220° einen CO-Verbrauch von 35% bei einer g-Ausbeute von 51/cm³. Die Siedegrenzen verschieben sich noch weiterhin zu niedrigersiedenden Produkten.

195-250°

250-320°

320

47%

38%

15%

Der Alkoholgehalt ist gegenüber Beispiel 1 ebenfalls noch erhöht und nimmt aber während der Zeit ab. Anfangs beträgt er in der Fraktion von 195-250 bis 80%.

Belastet man den Kontakt schwächer z.B. mit 120:1, so erhält man bei Temperaturen unterhalb 200° bereits einen CO-Verbrauch von 50-55% (D695).

Beispiel 3. (D656)

Ersetzt man in dem Kontakt des Beispiels 2 das Calciumfluorid durch Aluminiumfluorid, so liegen unter den Bedingungen des Beispiels 1 CO-Verbrauch und Synthesetemperatur in der gleichen Höhe wie in Beispiel 1, doch erhält man mit dem neuen Kontakt bei einer Temperatur von 240° in der Fraktion 195-250° 75-80% des Primärproduktes.

Beispiel 4.

Läßt man an Stelle des Aluminiumfluorids von Beispiel 3 Eisenfluorid in den Kontakt treten, so wird die Synthese bei tiefer Temperatur

völlig nach der Wasserseite gelenkt. Erst nach längerer Laufzeit oder höherer Temperatur bildet sich dann in steigendem Maße Kohlensäure. Bemerkenswert ist der hohe Anteil an wasserlöslichen Alkoholen, der bis zu 50 des Gesamtprodukthanfalls betragen kann.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von insbesondere flüssigen Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom im Molekül durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren die Eisen, Kupfer, Alkali neben größeren Mengen Magnesiumoxyd und Kieselgur enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Komponenten ganz oder teilweise durch Fluorverbindungen ersetzt sind oder dem Kontakt zusätzlich einverleibt werden.

gez. A. Kleinmann
" Kärthemer