

DEUTSCHES  PATENTAMT**AUSLEGESCHRIFT 1 034 164****K 29096 IVb/12o**

ANMELDETAG: 14. JUNI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 17. JULI 1958

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung längerkettiger aliphatischer Verbindungen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, durch Umsatz von ganz oder teilweise aus Kohlenoxyd und Wasserdampf bestehenden Gasgemischen in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.

Bekanntlich ist es möglich, die Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff in Gegenwart metallischer oder oxydischer Katalysatoren zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu hydrieren. Eine nennenswerte technische Bedeutung haben nur die Verfahren erlangt, die von Kohlenoxyd ausgehen. Für dieses als Fischer-Tropsch-Synthese bekanntgewordene Verfahren einschließlich aller Varianten ist die Darstellung eines Synthesegases aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erforderlich. Hierzu wird gewöhnlich die Kohlevergasung oder Methanspaltung angewandt.

Es gibt nun eine Reihe von Fällen, wo erhebliche Mengen Kohlenoxyd, häufig durch Inertgase verdünnt, als Abfall- oder Nebenprodukte zur Verfügung stehen, das Gas jedoch praktisch keinen Wasserstoff enthält. Prinzipiell kann dann ein Teil des Kohlenoxyds zur Herstellung von Wasserstoff nach dem Wassergasgleichgewicht konvertiert werden, insbesondere bei Gasen verhältnismäßig geringen CO-Partialdrucks ist das jedoch wirtschaftlich nicht tragbar. In jedem Falle erfordert die Konvertierung eine gesonderte Verfahrensstufe und ist damit nicht einfacher als die normale Synthesegaserzeugung aus Koks oder Methan.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Kohlenoxyd direkt mit Wasserdampf zu längerkettigen organischen Verbindungen umzusetzen. So sind einige Verfahren bekanntgeworden, aus Kohlenoxyd und Wasserdampf sauerstoffhaltige organische Verbindungen zu erzeugen. Als Katalysatoren kamen z. B. die Oxyde der Eisengruppe allein oder zusammen mit Chromoxyd od. dgl., Kupfer, Kombinationen aus Al, Si, Ce, Ti, Cr und Th einerseits mit K, Na, Mg, Cr, Mo, Mn, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Bi und V andererseits zur Verwendung, die Reaktionsbedingungen schwanken zwischen Temperaturen von 150 bis 550° C und Drücken von 1 bis 600 at.

Zur Herstellung von Mischungen aus sauerstoffhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen ist vorgeschlagen worden, das Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch bei etwa 400° C unter einem Druck von einigen hundert Atmosphären über einen alkaliisierten oxydischen Eisen-Kupfer-Katalysator zu leiten. Nach einem anderen Vorschlag wird ein Kupferkatalysator verwendet, der neben Silber, Gold oder Zink auch noch geringe Mengen eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems

Verfahren

zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf an Kobaltkatalysatoren

Anmelder:

Dr. phil. Herbert Kölbel,
Berlin-Charlottenburg 2, Gartenufer 1

Dr. phil. Herbert Kölbel, Moers (Ndrh.),
und Dr. rer. nat. Emil Vorwerk,
Berlin-Charlottenburg,
sind als Erfinder genannt worden

2

enthalten kann. In beiden Veröffentlichungen fehlen konkrete Angaben über die erzielten Ausbeuten.

In jüngster Zeit ist nun ein Verfahren bekanntgeworden, nach dem das Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch an eventuell aktivierten und/oder auf Trägern niedergeschlagenen, in bestimmter Weise vorbehandelten Katalysatoren aus der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird (deutsche Patentschrift 930 685). Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 150 und 400° C, die Drücke zwischen 1 und 200 at. Die Vorbehandlung besteht aus einer Formierung mit Kohlenoxyd, eventuell unter Zusatz von Wasserstoff, bei einer Temperatur zwischen 150 und 500° C. Der Katalysator enthält als wirksame Grundkomponente Metalle und/oder Metall-Kohlenstoff-Verbindungen der genannten Elemente. Unter diesen Bedingungen werden bei Kohlenoxydumsätzen von über 95% fast theoretische Ausbeuten an Reaktionsprodukten erhalten. Die Gaszusammensetzung Kohlenoxyd zu Wasserdampf kann zwischen 4 : 1 und 1 : 1 betragen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das hier beschriebene Verfahren besonders für Eisenkatalysatoren geeignet ist, sofern man den Kohlenoxydgehalt des Synthesegases nicht unter ein Mischungsverhältnis von etwa 2 CO : 1 H₂O senkt. Bei höherem Wasserdampfgehalt tritt leicht eine Oxydation der als Metall- oder Metall-Kohlenstoff-Verbindung vorliegenden Katalysatorsubstanz ein, was zu weitgehendem Verlust der katalytischen Wirksamkeit führt (österreichische Patentschrift 175 878, Erdöl und Kohle, 5, 2 [1952]).

Wendet man das Verfahren auf Kobaltkatalysatoren an, so werden zwar ebenfalls höhere Kohlenwasserstoffe gebildet, die Ausbeuten sind jedoch viel schlechter, insbesondere entsteht bedeutend mehr Methan. Diese Aussagen werden durch die USA-Patentschrift 2 579 663 bestätigt, bei dem an Kobalt ebenfalls selbst unter optimalen Bedingungen nur 40% der an Eisenkatalysatoren erreichten Ausbeute an flüssigen Produkten erhalten wurden und die Bildung von Methan sowie die Konvertierung des Synthesegases zu $H_2 + CO_2$ beträchtlich ist. Außerdem wird darauf hingewiesen, daß bei Unterschreitung eines Mischungsverhältnisses im Synthesegas von 1 CO : 1 H_2O nur noch Spuren flüssiger Kohlenwasserstoffe entstehen. Bei Drucksenkung auf Atmosphärendruck geht die Ausbeute praktisch auf Null zurück, selbst bei Einhaltung optimaler Reaktionsbedingungen hinsichtlich der anderen Betriebsgrößen.

Im Gegensatz zu den geschilderten Ergebnissen ist die Synthese längerkettiger Kohlenwasserstoffe bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen auch an Kobaltkatalysatoren mit ausgezeichneten Ausbeuten möglich. Die Synthese kann überraschenderweise nicht nur bei überatmosphärischen Drücken, sondern auch bei Normaldruck betrieben werden. Durch geeignete Reaktionslenkung ist es möglich, annähernd quantitative Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen zu erzielen, so daß praktisch kein Methan gebildet wird.

Gemäß der Erfindung wird das Synthesegas, das aus reinen oder mit Inertgasen verdünnten CO-Wasserdampf-Mischungen bestehen kann, nach entsprechender Reinigung bei Temperaturen zwischen 150 und 250° C, vorzugsweise zwischen 180 und 250° C, und Drücken zwischen 1 und 200 ata über den Katalysator geleitet. Das Mischungsverhältnis von CO zu Wasserdampf im Frischgas kann zwischen 0,3 : 1 und 2,8 : 1 betragen, vorzugsweise wird ein verhältnismäßig hoher Wasserdampfanteil angewandt. Bei einmaligem Durchsatz durch das Katalysatorbett kann ein Kohlenoxydumsatz von 98% erreicht werden. Bei einer Methanbildung von unter 5% entspricht das einer Ausbeute an C_9 - und höheren Kohlenwasserstoffen von annähernd 200 g/Nm³ CO (theoretische Ausbeute: 208 g).

Als Katalysatoren können reine oder mit Aktivator und/oder Trägerstoffen versetzte Kobaltpräparate Anwendung finden. Die Darstellung erfolgt nach den bekannten Verfahren.

Es ist zweckmäßig, mit hohem Wasserdampfpartialdruck des Frischgases zu arbeiten. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die für technische Gesichtspunkte wichtige Raum-Zeit-Ausbeute um so höher ist, je mehr Wasserdampf das Synthesegas enthält. Nach einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung wird der Wasserdampfgehalt des Frischgases so hoch gehalten, wie das im Dauerbetrieb ohne oxydative Schädigung des Katalysators möglich ist. Die obere Grenze des Wasserdampfgehaltes hängt von der Kombination der sonstigen Betriebsbedingungen ab, sie liegt gewöhnlich zwischen 0,3 und 1,0 Teilen Kohlenoxyd pro 1 Teil Wasserdampf.

Bei Inbetriebnahme eines frischen Katalysators ist es zweckmäßig, anfangs ein etwas kohlenoxydreicherer Synthesegas zuzuführen. Als geeignete Mischungsverhältnisse seien 1,2 bis 2,8 Teile CO pro 1 Teil Wasserdampf genannt. Der Wasserdampfanteil wird nach dieser Formierungsperiode dann langsam auf den Endwert gesteigert.

Der Katalysator kann im Verlauf der Synthese von Zeit zu Zeit durch kurzzeitiges Überleiten sehr wasserdampfreicher Gase regeneriert werden, wodurch die üblichen im Dauerbetrieb auftretenden Aktivitätsminderungen aufgehoben werden. Diese Regeneration kann mit reinem Wasserdampf erfolgen, es können jedoch auch Gemische von Wasserdampf mit Inertgasen und/oder Wasserstoff und/oder Kohlenoxyd verwendet werden. Arbeitet man mit kohlenoxydhaltigen Gasen, so soll das Volumenverhältnis von Wasserdampf zu Kohlenoxyd zwischen 3 : 1 und 100 : 1 betragen. Die Dauer dieser Zwischenbehandlungen richtet sich nach der Art des verwendeten wasserdampfreichen Gases sowie Temperatur und Druck. Sie kann einige Minuten bis mehrere Stunden betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von den bekannten Verfahren in folgenden wesentlichen Punkten:

1. Gegenüber der USA.-Patentschrift 2 579 663 ist der Temperaturbereich wesentlich niedriger, besonders die vorzugsweisen Synthesetemperaturen, die gemäß der Erfindung nur wenig über 200° C, nach dem bekannten Verfahren dagegen bevorzugt bei 300° C (Beispiel: 302° C) liegen. Das Mischungsverhältnis CO zu Wasserdampf erstreckt sich in einen Bereich höheren Wasserdampfgehaltes, die Synthese kann auch bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden. Das wesentlichste Merkmal ist jedoch die Temperatursenkung. Infolge dieser Maßnahme kann die Synthese mit annähernd quantitativen Ausbeuten auch unter Bedingungen betrieben werden, die zwar nach diesem Verfahren an sich bekannt sind, dort werden aber tatsächlich nur derart hohe Reaktionstemperaturen empfohlen, daß auf diese Weise nur noch mangelhafte Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen und eine hohe Methanbildung erhalten werden können; die entscheidende Rolle der niedrigeren Arbeitstemperatur wird also in dieser Patentschrift überhaupt nicht erkannt.

2. Im Gegensatz zur deutschen Patentschrift 930 685 ist es nicht erforderlich und sogar unzumutbar, den Katalysator vor der Inbetriebnahme durch Überleiten von Kohlenoxyd oder CO- H_2 -Gemischen zu formieren. Der Katalysator wird nach der Darstellung in bekannter Weise mit Wasserstoff oder Wasserstoff-Inertgas-Gemischen reduziert und direkt in Betrieb genommen. Eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd allein oder CO- H_2 -Gemischen führt zu tiefgreifender Schädigung der Aktivität, insbesondere auch seiner Selektivität zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe. Die Temperatur- und Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dem genannten Verfahren ähnlich, der vorzugsweise Bereich des CO-Wasserdampf-Verhältnisses des Synthesegases liegt unter dem der genannten Patentschrift.

Die durch die Erfindung erreichte technische Weiterentwicklung liegt in erster Linie in der Möglichkeit, Kohlenoxyd mit fast theoretischer Ausbeute zu höheren Kohlenwasserstoffen umzusetzen, ohne daß nennenswerte Mengen an Methan gebildet werden. Das war bisher bei Kobaltkatalysatoren nicht möglich, weder bei der Fischer-Tropsch-Synthese noch beim Umsatz von Kohlenoxyd mit Wasserdampf. Da das Methan ein Abfallprodukt geringen Wertes darstellt, bedeutet, wie die gesamte Literatur der Fischer-Tropsch-Synthese unterstreicht, jede Senkung der Methanbildung eine erhebliche Steigerung der Rentabilität. Die vorliegende Erfindung ermöglicht eine sehr beträchtliche Senkung der Methanbildung.

Die verfahrenstechnischen Vorteile, die sich durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur und die Möglichkeit der Syntheseführung bei Normaldruck ergeben, liegen auf der Hand.

Gegenüber dem Verfahren gemäß der deutschen Patentschrift 930 685 kann für Kobaltkatalysatoren die Kohlenoxydvorbehandlung fortfallen, was ebenfalls Senkung der Methanbildung zur Folge hat. Die Verwendung von Kobaltkatalysatoren hat gegenüber der Verwendung von Eisenkatalysatoren, auf die dieses Patent in erster Linie zugeschnitten ist, in manchen Fällen beträchtliche Vorteile. Beispielsweise ist Kobalt gegen wasserdampfreiche Gase weniger empfindlich und spricht nicht auf entsprechende, zuweilen unvermeidliche Betriebsstörungen an. Außerdem kann die Reaktionstemperatur bei sonst übereinstimmenden Bedingungen für gleichen Kohlenoxydumsatz 20 bis 40° C tiefer liegen als bei Eisenkatalysatoren.

Beispiel 1

Über einen mit Wasserstoff reduzierten Co-ThO₂-MgO-Kieselgur-Katalysator wurde bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 204° C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1,5 CO : 1 H₂O und einem Stickstoffgehalt von 5,9% geleitet.

Nach 89 Betriebsstunden betrug der Kohlenoxydumsatz 91,2%, der Verflüssigungsgrad (Verhältnis der C₃- mit höheren Kohlenwasserstoffen zu den insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffen einschließlich Methan) 95,5%. Hieraus ergibt sich eine Ausbeute von etwa 8 g Methan und 190 g flüssigen Kohlenwasserstoffen pro Nm³ CO.

Beispiel 2

Über einen gleichen Katalysator wie im Beispiel 1 wurde bei etwa 10 ata und einer Temperatur von 229° C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch mit einem Volumverhältnis von 0,75 CO : 1 H₂O und einem Stickstoffgehalt von 4,2% geleitet, wobei durch entsprechende Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit ein Gesamt-CO-Umsatz von etwa 90% aufrechterhalten wurde.

In der 239. Betriebsstunde betrug der Kohlenoxydumsatz 87,3%, der Umsatz zu Methan maximal 1,6% (CH₄-Gehalt des Endgases 0,5%), der Verflüssigungsgrad 98,2%. Das entspricht einer Methanbildung von etwa 3 g/Nm³ umgesetztem Kohlenoxyd.

Beispiel 3

Ein Kobaltkatalysator wie im Beispiel 1 wurde 190 Stunden bei Normaldruck, einer Temperatur von 214° C und einem CO-H₂O-Verhältnis von 1,5 : 1

betrieben. Danach betrug der Kohlenoxydumsatz 88%. Anschließend wurde der Katalysator bei der gleichen Temperatur 22 Stunden mit einem N₂-Wasserdampf-Gemisch mit 3 Volumprozent CO (Volumverhältnis N₂ : H₂O = 1,7 : 1) beaufschlagt. Nach Fortsetzung der Synthese unter den gleichen Bedingungen wie oben betrug der Kohlenoxydumsatz über 99%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen ohne nennenswerte Bildung von Wasserstoff, Methan und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Umsatz von Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemischen an reinen oder Aktivator- und/oder Trägerstoffe enthaltenden Kobaltkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 150 und 250° C und Drücken zwischen 1 und 200 at, dadurch gekennzeichnet, daß über den Katalysator ohne Vorbehandlung mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen ein Synthesegas geleitet wird, das auf 1 Teil Wasserdampf 0,3 bis 2,8 Teile Kohlenoxyd enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenoxyd-Wasserdampf-Verhältnis des Synthesegases innerhalb der gegebenen Grenzen auf dem kleinstmöglichen Wert gehalten wird, bei dem in Dauerbetrieb noch keine oxydative Schädigung des Metallbestandteils des Katalysators eintritt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zu Beginn der Synthesepriode mit einem kohlenoxydreicheren Synthesegas, bevorzugt im Bereich eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Verhältnisses von 1,2 bis 2,8, formiert und der Wasserdampfanteil erst nach dieser Formierungsperiode langsam auf den Endwert gesteigert wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator während der Synthese von Zeit zu Zeit durch Überleiten eines sehr wasserdampfreichen Gases regeneriert wird, wobei der Wasserdampf allein oder in Mischung mit Inertgasen und/oder Wasserstoff und/oder Kohlenoxyd zugebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von kohlenoxydhaltigen Gasen das Volumverhältnis von Wasserdampf zu Kohlenoxyd zwischen 3 : 1 und 100 : 1 beträgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 930 685;
USA.-Patentschrift Nr. 2 579 663.