

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 092 458

K 29466 IVb/12 o

ANMELDETAG: 27. JULI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 10. NOVEMBER 1960

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von längerkettigen, aliphatischen Verbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Derivaten, durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasser in flüssiger Phase. Der Katalysator wird in einem wäßrigen Reaktionsmedium suspendiert.

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. Hier sei z. B. an die Gichtgase der Hüttenprozesse erinnert. 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.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Kohlenoxyd direkt mit Wasser 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 alkalisierten 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 enthalten kann.

Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen gelingt durch Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches an mit CO oder CO — H₂-Gemischen formierten Katalysatoren der VIII. Nebengruppenelemente, bei Kobaltkatalysatoren kann diese Formierung fortfallen.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Reaktion von Kohlenoxyd mit Wasser an in flüssiger Phase suspendierten Katalysatoren

Anmelder:

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

Dr. phil. Herbert Kölbel, Berlin-Charlottenburg,
ist als Erfinder genannt worden

2

Sowohl der Fischer-Tropsch-Synthese in all ihren Ausführungsformen als auch den genannten Synthesen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf ist in verfahrenstechnischer Hinsicht ein Problem gemeinsam: Die ablaufenden Reaktionen sind stark exotherm, bei Durchsätzen in technischem Maßstab bereitet die Abführung der Reaktionswärme erhebliche Schwierigkeiten. Besonders bei fest angeordnetem Katalysator ist infolge des verhältnismäßig schlechten Wärmeübergangs der Kühlflächenbedarf im Reaktor außerordentlich groß, die Notwendigkeit eines komplizierten Wärmetauschsystems macht die Reaktionsapparate teuer und empfindlich. Als Folge dieser Erkenntnisse ist die sogenannte Flüssigphase-Synthese entwickelt worden, bei der der Katalysator in einer Flüssigkeit aufgeschlämmt wird. Die Wärmeabführung wird hierdurch erheblich verbessert, außerdem führt die Turbulenz der Suspension zu einer steten Durchmischung der Katalysatorpartikel und damit gleichmäßigen Belastung der einzelnen Kontaktpartikel. Als Trägerflüssigkeiten wurden in den meisten Fällen mehr oder weniger hochsiedende Öle verwendet. Für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde bereits vorgeschlagen, den Katalysator in Wasser zu suspendieren (deutsche Patentschrift 716 853; »Brennstoff-Chemie«, 20, [1939], S. 247 bis 250). Obwohl gerade Wasser auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften als Trägerflüssigkeit besonders geeignet erscheint, haben derartige Verfahren bisher keine praktische Bedeutung erlangen können.

Mit Kobalt- und Rutheniumkatalysatoren werden zwar Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet, die Ergebnisse sind jedoch keineswegs besser

als bei der Synthese in der Gasphase. Weiterhin ergeben sich nach Aussage der Erfinder dieser Syntheseform ungünstigere Verhältnisse hinsichtlich Raumbedarf, Kosten und Handhabung der Apparatur sowie Kraftaufwand für die Reaktionsführung. An Eisen- und Nickelkatalysatoren konnten überhaupt keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden; an Eisen infolge Einstellung des Wassergasgleichgewichts und Katalysatorschädigung, an Nickel infolge Katalysatorschädigung durch Carbonylbildung. Die Autoren raten daher von einer Durchführung der Synthese in wäßriger Phase grundsätzlich ab (*«Brennstoff-Chemie»*, 20, [1939], S. 247).

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß die Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasser, also aus einem Synthesegas ohne nennenswerten Wasserstoffgehalt, welche bisher mit gasförmigen Kohlenoxyd-Wasserdampf-Mischungen an fest angeordnetem oder in Öl suspendiertem Katalysator durchgeführt wurde, mit gutem Erfolg in wäßriger Phase ausgeführt werden kann.

Das Synthesegas besteht aus Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen, praktisch wasserstofffreien Gasgemischen, der andere Reaktionspartner, also das Wasser, liegt in flüssiger Form vor und bildet gleichzeitig die Trägerflüssigkeit für den Katalysator und damit das Reaktionsmedium. Durch diese Maßnahme wird der genannte verfahrenstechnische Vorteil einer bequemen und scharfen Temperaturregelung unter gleichzeitiger außerordentlicher Vereinfachung des gesamten Herstellungsganges erreicht.

Die Bedeutung einer genauen Temperaturregelung ist bekannt und braucht hier nicht näher erörtert zu werden; sie erstreckt sich auf die erzielbaren Ausbeuten, die Produktzusammensetzung, die Belastbarkeit des Katalysators, seine Lebensdauer und andere wichtige Betriebsgrößen. Die Temperaturregelung bildet eines der wichtigsten Verfahrensmerkmale überhaupt, eine Verbesserung ist einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gleichzusetzen.

In apparativer Hinsicht kann gegenüber der Verfahrensdurchführung mit Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemischen die Anordnung zur Dosierung des Wasserdampfs fortfallen. Gegenüber der Synthese an fest angeordnetem Kontakt wird die Anordnung eines komplizierten Wärmetauschers großer Kühlfläche im Reaktor überflüssig, der Kühlflächenbedarf wird erheblich verringert; der Wärmetausch kann bei Umwälzung der Katalysatorsuspension durch einen parallel geschalteten Wärmetauscher gänzlich außerhalb des eigentlichen Reaktors vorgenommen werden.

Die Abtrennung der Reaktionsprodukte gestaltet sich besonders einfach, da sie zur Hauptsache in Wasser unlöslich sind und in bequemer Weise durch Filtrieren, Trennung in Absatzbehältern, Dekantieren od. dgl. gewonnen werden können.

Die Erfindung ist nicht auf eine bestimmte Verfahrensweise beschränkt. Das wesentliche Erfindungsmerkmal — Verwendung einer wäßrigen Katalysatorsuspension als Reaktionsmedium, Wärmeträger und Reaktionspartner für die Kohlenwasserstoffsynthese aus $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ — kann bei diskontinuierlicher, halbkontinuierlicher und kontinuierlicher Syntheseführung Anwendung finden; bei Durchführung im technischen Maßstab sind kontinuierliche Ausführungsformen vorzuziehen. Das Verfahren der Erfindung ist in entsprechender Weise auf alle bekannten Verfahrensweisen der Flüssigphasensynthese anwendbar.

In jedem Falle ist es erforderlich, den Katalysator in Wasser zu suspendieren, die Suspension im Reaktor zur Vermeidung eines Absitzens der Festkörperteilchen in Bewegung zu halten und diese Suspension bei erhöhter

Temperatur und erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen, praktisch wasserstofffreien Gemischen in Berührung zu bringen. Als extreme Beispiele seien eine gänzlich diskontinuierliche und eine vollkontinuierliche Arbeitsweise skizziert.

1. Diskontinuierlich: Die Katalysatorsuspension wird in einen Rühr- oder Schüttelautoklav eingebracht. Unter gleichzeitiger Beheizung und Temperaturregelung wird bis zu einem gewählten Druck Kohlenoxyd oder ein entsprechendes Gasgemisch aufgepreßt. Infolge Kohlenoxydverbrauchs fällt der Gasdruck im Verlauf der Reaktion ab, er kann durch Nachpressen des Gases auf konstanter Höhe gehalten werden. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wird das überschüssige Gas abgelassen und das Produkt entnommen.

2. Vollkontinuierlich: Die Katalysatorsuspension befindet sich in einem vertikal angeordnetem Druckbehälter, in dessen Boden die Gaszuführungsleitung mit durchlochender Verteilerplatte mündet. Das Gas perlt durch die auf den gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen gehaltene Suspension, die aufsteigenden Gasblasen verhindern ein Absitzen der Festkörperteilchen und gewährleisten eine ständige Durchmischung der Suspension. Flüchtige Reaktionsprodukte und unverbrauchtes Gas werden am Kopf des Reaktors abgezogen und einer Aufbereitungsanlage zugeleitet, das unverbrauchte Gas wird wieder in die Gaszuführungsleitung eingespeist. Im flüssigkeitserfüllten Raum des Reaktors befindet sich ein wasserdurchströmter Wärmetauscher bekannter Bauart mit Siederohren. Die Temperatur der Suspension wird in bekannter Weise durch den Druck im Wassersystem des Wärmetauschers geregelt, die Reaktionswärme wird als Verdampfungswärme des *«Kühlwassers»* abgeführt und zur Dampferzeugung ausgenutzt. Ein Teil der Suspension wird laufend aus dem Reaktor abgezogen. In einer Aufbereitungsanlage werden die unter den Bedingungen im Reaktor flüssigen oder festen Reaktionsprodukte abgetrennt. Anschließend kann der Katalysator regeneriert oder abgezogen und durch Frischkontakt ersetzt werden. Das Wasser wird nach Ergänzung des im Reaktor verbrauchten Anteils zusammen mit dem Katalysator wieder dem Reaktor zugeführt.

Es ist klar, daß die geschilderten Arbeitsweisen in mannigfaltiger Form abgewandelt und an die jeweiligen Betriebsverhältnisse angepaßt werden können. Der Wärmetauscher kann ebensogut außerhalb des Reaktors liegen und von der umgewälzten Katalysatorsuspension durchströmt werden. Die Anteile der Suspension, die der Produktabtrennung bzw. der Regeneration zugeführt werden, brauchen nicht übereinzustimmen, ein Teil der von Produkten befreiten Suspension kann dem Reaktor direkt wieder zugeführt werden, während nur der Rest die Regenerationsanlage passiert.

Das Verfahren der Erfindung ist für die zur Kohlenoxydhydrierung bekannten Katalysatoren auf Basis der VIII. Nebengruppenelemente, wie etwa bestimmte Kobalt-, Nickel- oder stabilisierte Eisenpräparate, geeignet. Natürlich sind nur solche Kontakte verwendbar, die unter den aggressiven Einflüssen hoherhitzen Druckwassers keine nachhaltige Schädigung — bei metallischen Kontakten etwa durch tiefgreifende Oxydation — erleiden. Ganz besonders günstige Ergebnisse wurden bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren erzielt. Es wurden annähernd vollständige Umsätze des Kohlenoxyds zu fast ausschließlich hochmolekularen, hochschmelzenden Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffderivaten erreicht. Diese Edelmetallkontakte wiegen die verhältnismäßig hohen Materialkosten durch eine äußerst lange Lebensdauer — in mehrmonatigen Versuchen konnte bisher kein Erlahmen der Aktivität beobachtet

werden — sowie hohe Belastbarkeit und damit für gegebene Leistung geringen Katalysatorbedarf sowie bequeme Handhabung ohne Schutzgas auf. Die Katalysatoren können Aktivatoren und/oder Trägerstoffe enthalten. Die Darstellung erfolgt nach den bekannten Verfahren.

Die Reaktionsbedingungen können in weiten Grenzen geändert werden. Die günstigsten Synthesetemperaturen liegen zwischen 150 und 350°C. Für die Wahl der optimalen Synthesetemperatur gilt im allgemeinen die Regel, daß mit steigender Temperatur die Produktzusammensetzung in Richtung auf tiefersiedende Bestandteile verschoben wird.

Durch die untere Temperaturgrenze ist bei der erfindungsgemäßen Syntheseführung in flüssiger Phase die untere Druckgrenze zu etwa 4 atü gegeben. In Richtung auf höhere Drücke ist der Druckbereich theoretisch unbegrenzt, die praktische Durchführung ist nur durch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Reaktionsapparatur begrenzt. Der jeweils zweckmäßigste Druckbereich hängt von der Art des verwendeten Katalysators, der gewählten Synthesetemperatur und der beabsichtigten Produktzusammensetzung ab. Bei gleichem Katalysator werden die Produkte mit steigendem Druck zunehmend hochmolekularer. Edelmetallkatalysatoren, beispielsweise auf Basis Ruthenium, werden vorzugsweise bei Drücken oberhalb 100 atü betrieben, sie katalysieren dann fast ausschließlich die Bildung hochmolekularer Syntheseprodukte von Hartparaffincharakter.

Im Gegensatz zur Synthese mit gasförmigen Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemischen ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht notwendig, ein bestimmtes Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasser einzuhalten. Die Menge des im Reaktor enthaltenen Wassers ist weniger von der Reaktion als von der baulichen Ausführung der Reaktionsanordnung bestimmt, sie ist für den Syntheseablauf praktisch ohne Bedeutung. Es kann und wird in den meisten Fällen in erheblichem molarem Überschuß über die gleichzeitig anwesende Kohlenoxydmenge vorliegen.

Die werkstofftechnische Ausführung der Reaktionsapparatur erfordert keinen über das normale Maß hinausgehenden Aufwand an korrosionsbeständigem Material. Der Reaktor kann aus handelsüblichen Stahlsorten hergestellt und braucht nicht mit besonderen Auskleidungen versehen zu werden.

Als Synthesegase können reines Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige, praktisch wasserstofffreie Gasgemische verwendet werden. Als wichtiges Beispiel seien die Gichtgase genannt. Der in solchen technischen Gasen zuweilen vorliegende minimale Wasserstoffgehalt ist unter dem Gesichtspunkt des Syntheseablaufs zu vernachlässigen und führt zu keinen Änderungen oder Störungen des Verfahrens. Derartige Gase fallen unter die gegebene Definition der »kohlenoxydhaltigen, praktisch wasserstofffreien Gasgemische«.

Während die verfahrenstechnische Durchführung der Synthese für das Wesen der Erfindung im allgemeinen ohne Belang ist, hat sich für einen bestimmten, engbegrenzten Temperatur- und Druckbereich eine Aus-

führungsform als besonders vorteilhaft erwiesen. Arbeitet man bei den angegebenen Synthesetemperaturen von 150 bis 350°C jeweils bei einem Druck entsprechend dem Wasserdampfdruck der Katalysatorsuspension, z. B. bei etwa 225°C und 25 atü oder etwa 250°C und 40 atü oder etwa 275°C und 60 atü, mit anderen Worten also beim Siedepunkt des Wassers, so kann der Wärmeaustauscher des Reaktors überhaupt fortfallen. Die Aufrechterhaltung konstanten Drucks gewährleistet zwangsläufig eine konstante Temperatur der Suspension. Die Reaktionswärme wird vollständig als Verdampfungswärme des Wassers abgeführt, unabhängig von der pro Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge. Diese bestimmt nur die Menge des aus der Suspension verdampfenden Wassers, die Temperatur bleibt sehr genau konstant, da durch Anwesenheit der suspendierten Feststoffteilchen jede lokale Überhitzung oder Siedeverzögerung ausgeschlossen ist.

Diese Ausführungsform der Erfindung ist allerdings in ihrer Anwendung verhältnismäßig beschränkt, da der Druck durch die Temperatur eindeutig bestimmt ist und für den gesamten Temperaturbereich nur das unterste Gebiet des Druckbereichs überstreicht. Die obere Temperaturgrenze des Synthesebereichs von 350°C entspricht erst einem Druck von etwa 168 atü. Sofern die Betriebsgegebenheiten jedoch eine Synthese in solchen Bereichen erfordern, ist die Anwendung dieser Verfahrensführung apparativ besonders einfach und zweckmäßig.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Reaktion von Kohlenoxyd mit Wasser an in flüssiger Phase suspendierten, für die Kohlenoxydhydrierung bekannten Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein aus Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen, praktisch wasserstofffreien Gasgemischen bestehendes Synthesegas bei Temperaturen zwischen 150 und 350°C, vorzugsweise zwischen 180 und 300°C, und Drücken oberhalb 4 atü mit einer Suspension des Katalysators in Wasser in Berührung gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck auf dem Wert des Wasserdampfdrucks der Suspension bei der gewählten Synthesetemperatur gehalten und die Reaktionswärme ganz oder teilweise als Verdampfungswärme abgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch Verwendung von Ruthenium als Katalysator, gegebenenfalls in Verbindung mit Aktivatoren und/oder Trägerstoffen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlicher Syntheseführung das Synthesegas in einem Druckreaktor in feiner Verteilung von unten durch die Suspension geleitet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 716 853, 767 839, 835 138, 930 685;
Brennstoffchemie, 20, (1939), S. 247 bis 250.