

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 11/02

C 07 C 1/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 26 35 796 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 35 796

②1

Aktenzeichen:

P 26 35 796.0-42

②2

Anmeldetag:

9. 8. 76

④3

Offenlegungstag:

16. 2. 78

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von langkettigen α -olefinischen Kohlenwasserstoffen

⑦1

Anmelder:

Rähse, Wilfried, Dr.-Ing., 1000 Berlin

⑦2

Erfinder:

Rähse, Wilfried, Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Kölbel, Herbert, Prof. Dr.phil.

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 26 35 796 A 1

2635796

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von langkettigen α -olefinischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein im Gelzustand mit Kohlendioxid behandelte, hochaktiver Eisenfällungskatalysator in der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff eingesetzt wird.

809807/0057

- 6 -

ORIGINAL INSPECTED

Verfahren zur Herstellung von langkettigen
 α -olefinischen Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von langkettigen α -olefinischen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die selektive Führung der Kohlenwasserstoff-Synthese wird durch einen neuartigen, hochaktiven Eisenfällungskatalysator ermöglicht, der einfach und kostengünstig herzustellen ist. Die erhaltenen Syntheseprodukte können beispielsweise zur Herstellung von Alkylbenzolen und Tensiden für die Waschmittelproduktion eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Eisenkatalysatoren sind zahlreiche Verfahren bekannt. Häufig wird durch Reaktion einer Eisensalzlösung mit einem Fällungsmittel, z.B. Alkalihydroxid, Alkali-karbonat oder Ammoniak, das Eisenoxidgel gewonnen. Das gefällte, trägerfreie oder auf Trägern aufgebrachte dotierte Eisenoxidgel wird anschließend nach bekannten Vorschriften getrocknet, getempert, carbidiert und reduziert. Als Promotoren haben sich besonders Alkalisalze bewährt.

Derartige Katalysatoren liefern in der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenmonoxid mit Wasserstoff ein breites Produktspektrum an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (KW), dessen Produktverteilung von den verwendeten Promotoren, Katalysatorherstellungs- und Betriebsbedingungen abhängt. Es ist aber kein Verfahren bekannt, nach dem das Produktspektrum nur durch eine Behandlung des Eisenoxidgels mit Kohlendioxid verändert wird.

Das gefällte, gewaschene, filtrierte und mit Promotoren versetzte Eisenoxidgel wird erfindungsgemäß mit Kohlendioxid begast. Hierfür kann beispielsweise eine Glasfritte verwendet werden. Während der ca. 15 minütigen Begasung mit Kohlendioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck wird das Eisenoxidgel gut

gerührt, damit eine gleichmäßige und intensive Begasung gewährleistet ist. Anschließend trocknet man das Eisenoxidgel 24 h bei 110°C. Das getrocknete Eisenoxidgel wird auf eine Partikelgröße von 2 bis 3 mm gebracht und in einen Festbettreaktor eingefüllt. Die Betriebsbedingungen der Temperung, Carbidierung und Reduktion sind im Beispiel 1 erläutert.

Es wurde gefunden, daß dieser hochaktive Katalysator überraschender Weise selektiv langkettige, überwiegend olefinische Kohlenwasserstoffe produziert, die je nach den Betriebsbedingungen (Synthesegaszusammensetzung, Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit) und den Promotorzusätzen bei Raumtemperatur fest oder überwiegend flüssig sind. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe produziert dieser Katalysator erst nach einer störungsfreien Einlaufzeit von 10 Tagen. Durch die hohen Raumgeschwindigkeiten, die dieser hochaktive Katalysator zuläßt, sind sehr hohe Raumzeitausbeuten zu erzielen.

Vergleichsversuche mit gleichartigen, aber nicht mit Kohlendioxid behandelten Eisenoxidgelen zeigten eindeutig, daß die starke Zunahme der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge und der Anstieg des Olefingehaltes im Syntheseprodukt auf die Einwirkung des Kohlendioxids auf das Eisenoxidgel zurückzuführen sind.

Es ist nicht auszuschließen, daß die Selektivität der mit Kohlendioxid behandelten Katalysatoren noch zu verbessern ist, wenn die Begasung bei anderen Drucken und Temperaturen als oben angegeben durchgeführt wird.

Eine Betrachtung der Oberflächen der reduzierten Katalysatoren im Rasterelektronenmikroskop führte zu dem Ergebnis, daß nur auf dem mit kohlendioxid behandelten Katalysator Nadeln in der Größe von etwa 3000 Å zu beobachten sind. Dagegen sind die BET-Oberflächen eines behandelten und nicht behandelten reduzierten Katalysators ungefähr gleich groß.

Die nach der Erfindung erhöhte Selektivität der Katalysatoren in der KW-Synthese wird durch eine technisch einfach durchzuführende Begasung des Eisenoxidgels erreicht. Die Herstellungs-

kosten des Katalysators werden durch die Erfindung nur unwesentlich erhöht.

Beispiel 1

1 kg Eisen-III-nitrat (Fa. Merck, p.a.) wurde in 2 l destilliertem Wasser gelöst. Mit einer 11 %-igen Ammoniaklösung erfolgte die Fällung des Eisenoxidgeles in der Siedehitze. Der pH-Wert der Fällung (6.84) konnte mittels einer pH-Einstabmeßkette genau registriert werden. Die Fällzeit betrug etwa 20 s. Das gefällte Eisenoxidgele wurde danach sofort auf einer Filternutsche im Wasserstrahlvakuum filtriert und bis zu einer Leitfähigkeit von 70 μ S im letzten ... Liter Waschwasser mit heißem destilliertem Wasser ausgewaschen. Nach Bestimmung der Eisenmenge im Eisenoxidgele wurde der Eisengehalt auf 0.100 g Fe/g Gel eingestellt. Hierfür gibt man die entsprechende Menge an destilliertem Wasser und die berechnete Menge Kaliumkarbonatlösung zum Eisenoxidgele. Das mit 0.2 Gew.-% (bezogen auf Eisen) dotierte Eisenoxidgele wurde anschließend erfindungsgemäß über eine Glasfritte bei Raumtemperatur unter atmosphärischem Druck mit Kohlendioxid etwa 15 Minuten lang begast. Danach wird die Katalysatormasse bei 110°C 24 h lang getrocknet. Bei einer Temperatur von 270°C, 1 bar Überdruck und einer Raumgeschwindigkeit von 1000 N l/(l-Kontakt h) wurde der Kontakt getempert. Danach erfolgte die Carbidierung mit Kohlenmonoxid und 1 Tag später die 24-stündige Reduktion mit Wasserstoff bei den Betriebsbedingungen der Temperung.

Bei einer Synthesegaszusammensetzung $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ werden nach einer Syntheselaufzeit von 10 Tagen bei 230°C, 10.8 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 275 h^{-1} maximal 106 g KW/Nm^3 ($\text{CO} + \text{H}_2$) erhalten (Kohlenmonoxid-Umsatz: 55 %). Die überwiegend festen Produkte zeigen nach Bestimmung der Jodzahl einen olefinischen Anteil von 54 % bei einer mittleren KW-Kettenlänge von C_{32} . Das höchste massenspektroskopisch nachgewiesene Molekulargewicht entspricht einem Paraffin mit 64 Kohlenstoffatomen. 56 Gew.-% der erhaltenen flüssigen und festen Produkte bestehen aus C_{12} bis C_{26} -Kohlenwasserstoffe. Weitere Synthesergebnisse sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 beschriebene Katalysator wurde bei 252°C, 10.8 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 1000 h⁻¹ getestet. Bei einem Synthesegas-Einsatz CO:H₂ = 1:1 werden bei einem Kohlenmonoxid-Umsatz von 74.7 % maximal 137 g KW/N m³(CO+H₂) gefunden. Die überwiegend flüssigen Produkte zeigen nach Bestimmung der Jodzahl einen Olefingehalt von ca. 100 % bei einer mittleren Kettenlänge der löslichen Produkte von C₁₅. Die olefinische Bindung tritt normalerweise endständig auf. Weitere Ergebnisse werden in der Tabelle angegeben.

Tabelle: Betriebsdaten und Analysenergebnisse an mit Kohlendioxid behandelten Eisenkatalysatoren (Promotor: 0.2 Gew.-% Kaliumkarbonat bezogen auf Eisen)

| | Beispiel 1 | Beispiel 2 |
|--|-----------------------|------------|
| Reaktionsvolumen (l) | 0.115 | |
| Katalysatoreinwaage (g) | 108.8 | |
| Synthesedruck (bar) | 10.8 | |
| Temperatur (°C) | 230 | 252 |
| Raumgeschwindigkeit (h ⁻¹) | 275 | 1000 |
| Synthesegaszusammensetzung (Vol.-%) | H ₂ : 45.7 | 44.4 |
| | CO: 49.3 | 48.2 |
| | N ₂ : 4.5 | 7.4 |
| Kohlenmonoxid-Umsatz (%) | 55.0 | 74.7 |
| Summe der gasförmigen Produkte (Gew.-%) | 29.8 | 38.8 |
| davon: | | |
| CH ₄ | 12.9 | 20.6 |
| C ₂ H ₆ | 7.8 | 10.8 |
| C ₃ H ₈ | 5.1 | 7.4 |
| Summe der flüssigen und festen Produkte (Gew.-%) | 70.2 | 61.2 |
| davon Olefine (%) | 54 | ca. 100 |
| Kontaktbelastung (Nm ³ (CO+H ₂)/h kg Fe) | 0.44 | 0.90 |
| max. Kohlenwasserstoff-Ausbeute (gKW/Nm ³ (CO+H ₂)) | 106 | 137 |
| Raumzeitausbeute (kg KW/m ³ -Reaktionsvolumen Tag) | 663 | 3058 |

In Betracht gezogene Druckschrift:

H.C. Anderson, J.L. Wiley and A. Newell, "Bibliography of the Fischer-Tropsch-Synthesis and Related Processes" (in two parts), Bulletin 544, Bureau of Mines, United States Government Printing Office, Washington, 1954