

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 716853

KLASSE 12^o GRUPPE 1^o3

St 57532 IVd/120

**Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,**

sind als Erfinder genannt worden.

Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. in Mülheim, Ruhr**Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff**

Patentiert im Deutschen Reich vom 4. Juni 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. Januar 1942

Bekanntlich erhält man beim Überleiten von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen über fest angeordnete Katalysatoren, deren Hauptbestandteil beispielsweise aus Kobalt, Nickel oder Eisen besteht, Kohlenwasserstoffe, und zwar je nach den Arbeitsbedingungen vornehmlich niedrigsiedende oder hochsiedende oder auch bei Zimmertemperatur feste Kohlenwasserstoffe. Die Gasmenge, die in der Zeiteinheit über einer bestimmten Kontaktmenge umgesetzt werden kann, ist an aktiven Kontakten begrenzt durch das Wärmeableitungsvermögen des Reaktionsapparates; sie ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die bei der Reaktion entstehende Wärme abgeleitet werden kann, da Temperaturkonstanz eine der Voraussetzungen für die Erzielung guter Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen ist. Die Wärmeabführung wird beispielsweise dadurch bewerkstelligt, daß die mit fest angeordnetem Kontakt gefüllten Kontakträume von außen mit Öl oder Druckwasser umspült werden.

Man hat auch schon vorgeschlagen, den Kontakt in hochsiedendem Öl zu suspendieren und das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch durch diese Suspension perlen zu lassen.

Es wurde auch behauptet, man könne Alko-

hole aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen dadurch herstellen, daß man das Synthesegas vor Überleiten über einen fest angeordneten Katalysator durch bei Atmosphärendruck siedendes Wasser leitet, in welchem oxydische Metalle, Holzkohle oder Aluminiumpulver suspendiert sind.

Demgegenüber wurde gefunden, daß eine Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an in Wasser oder wäßrigen Lösungen suspendierten aktiven Katalysatoren vornehmlich zu Kohlenwasserstoffen möglich ist, wenn sich der Katalysator in unter erhöhtem Druck befindlichem überhitztem Wasser, z. B. bei 174° und einem Wasserdampfdruck von 8 at, befindet. Hierbei muß beachtet werden, daß je nach der Art der Katalysatoren, bei verschiedenen Temperaturen eine Umsetzung des Kohlenoxyds mit dem Wasser zu Kohlensäure und Wasserstoff eintritt. Bleibt man unter dieser Temperatur der einsetzenden Wasser-gasreaktion, dann erhält man flüssige, gasförmige und bei Zimmertemperatur feste Kohlenwasserstoffe und auch sauerstoffhaltige organische Verbindungen. Als Katalysatoren können solche auf Basis Kobalt, Nickel oder Eisen wie bei der Benzinsynthese in Betracht, aber auch Edelmetalle, wie z. B. Ruthenium oder Rhodium.

Das vorliegende Verfahren brachte bezüglich der Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese eine ideale Lösung. Lokale Überhitzungen, die zu einer unerwünschten Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen führen und bei Verwendung fest angeordneter Katalysatoren mit indirekter Kühlung sich nie vollkommen vermeiden lassen, treten nicht mehr auf; aber auch gegenüber der Synthese mit einem in Öl, dessen Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme bekanntlich nur einen Bruchteil derjenigen des Wassers beträgt, suspendierten Katalysator bringt das vorliegende Verfahren eine wesentliche Verbesserung. Im Falle des Öls ist jedes Kontaktteilchen gleichsam in einem Isoliermittel eingebettet, während im Falle des Wassers erstmalig die Frage der Abführung der stark positiven Reaktionswärme ihre Bedeutung verloren hat. Während lokale Temperaturerhöhungen an aktiven Stellen des Katalysators beim Öl zu Crackreaktionen führen, tritt beim Wasser eine lokale Verdampfung unter sofortiger Kühlung ein. Diese Umstände mögen u. a. für die im Schrifttum (Brennstoff-Chem. 14 [1933], S. 3 bis 8) mitgeteilten schlechten Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen beim Arbeiten in Ölsuspension unter Druck maßgebend sein. Überraschend war es bei der Verwendung von in Wasser suspendierten Katalysatoren, daß es unterhalb der beginnenden Wassergasreaktion ein verhältnismäßig enges Temperaturgebiet gibt, in welchem bei Verwendung aktiver Katalysatoren ein annähernd vollständiger Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches in gewünschtem Sinne möglich ist.

Ausführungsbeispiel

50 g eines fein gepulverten Kobalt-Thorium Katalysators (mit 18% ThO_2) werden zunächst mit Wasserstoff bei 360° reduziert und dann unter sorgfältiger Fernhaltung von Sauerstoff in einen mit einem Rührwerk versehenen Druckapparat eingetragen, in welchem sich 400 ccm destilliertes Wasser befinden. Dann wird der Apparat verschlossen, und unter ständigem intensivem Rühren läßt man ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch (1:2) bei einem Druck von 40 at mit einer Geschwindigkeit von 1 l je Stunde und je 1 g Kobaltmetall durch die Wasser-Katalysator-Suspension perlen. Bei 174° (Wasserdampfpartialdruck 8 at) wird ein annähernd vollständiger Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches erreicht, während bei 190 bis 200° ein Umsatz des Kohlenoxyds mit dem Wasser in Erscheinung trat. Die gebildeten Produkte bestehen zum Teil aus höheren

flüchtigen und zum Teil aus festen Paraffinkohlenwasserstoffen. Als Nebenprodukt entstehen auch wasserlösliche organische Säuren. Die Reaktionstemperatur muß im Laufe längerer Betriebsperioden allmählich gesteigert werden.

Die entstandenen Reaktionsprodukte bestehen zu 60% aus festem Paraffin. Die unerwünschte Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe unterbleibt fast vollständig. Sie steigt mit steigender Reaktionstemperatur etwas an und betrug beispielsweise bei 174° 2%.

Wird an Stelle des Kobalts ein Rhuteniumfällungskatalysator verwendet und bei einem Druck von 100 at gearbeitet, dann werden unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen Reaktionsprodukte erhalten, die zu 80 bis 90% aus bei Zimmertemperatur festem, weißem Paraffin bestehen (gegenüber 60 bis 70% unter sonst vergleichbaren Bedingungen bei Verwendung eines fest angeordneten Katalysators). 25% der Reaktionsprodukte bestehen aus in siedendem Benzol unlöslichem Paraffin (gegen 10 bis 15% bei Verwendung eines fest angeordneten Rutheniumkatalysators). Die bezüglich der Wärmeableitung idealen Verhältnisse brachten eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an besonders wertvollen, höchstmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen.

An Stelle des Wassers können auch wäßrige Lösungen neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion Verwendung finden, letzteres vor allem bei Edelmetallkatalysatoren. Das Innere des Reaktionsgefäßes muß mit einem Material ausgekleidet sein, das von diesen Lösungen nicht angegriffen wird.

Das intensive Rühren der Kontakt-Wasser-Suspension vermindert ein Absetzen des Kontaktes und beschleunigt den Umsatz.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthesegase mit in Wasser oder wässrigen Lösungen suspendierten Katalysatoren bei Temperaturen, die unter derjenigen liegen, bei welcher das Kohlenoxyd mit dem Wasser vornehmlich unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff reagiert, in Berührung gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasser-Kontakt-Suspension während der Umsetzungen durch Rühren in ständiger Bewegung gehalten wird.