

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM

21. JULI 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 930 685

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

p 33533 IVd/12 0 D

Dr. Herbert Kölbel, Homberg/Ndrh. und
Dr. Friedrich Engelhardt, Homberg/Ndrh.
sind als Erfinder genannt worden

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homberg/Ndrh.

Verfahren zur vorzugsweisen Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch katalytischen Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 8. Februar 1949 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 26. Februar 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Juni 1955

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch katalytischen Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf bzw. diese Komponenten enthaltenden Gasgemischen.

Es ist bereits bekannt, bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoffs zu Kohlenwasserstoffen bzw. sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen dem Synthesegasgemisch Wasserdampf zuzusetzen. Bei einem dieser bekannten Verfahren werden Katalysatoren angewandt, die nicht zu metallischem Eisen unter den Reaktionsbedingungen reduzierbar sind, wie z. B. Eisenchromspinell oder ähnliche Mischkristalle. Metallisches Eisen sollte vermieden werden, da die Me-

talle der engeren Eisengruppe (Fe, Ni, Co) die Bildung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verhindern sollten. Bei Anwendung der Spinelle sind Reaktionstemperaturen von 320 bis 500° und Drücke von 200 bis 800 at erforderlich.

Es ist ferner bekannt, bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Metallen der 8. Gruppe als Hydrierungskatalysatoren bei einem Druck von nicht mehr als einer halben Atmosphäre das Synthesegas durch Wasserdampf, Kohlensäure oder Kohlenwasserstoffe in Gas- oder Dampfform zu verdünnen. Auf 1 Volumteil Kohlenoxyd sollen 1 bis 10 oder mehr Volumteile Wasserdampf zugesetzt werden. Dieses Verfahren wurde später

dahin abgeändert, daß die Umsetzung bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck durchgeführt und nur zeitweilig zum Regenerieren des Katalysators der Druck auf unter 0,5 at gesenkt wird.

5 Es ist ferner bekannt, ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf zunächst über einen Konvertierungskatalysator zu leiten, um durch Umsatz von Kohlenoxyd mit Wasserdampf
10 Reaktionsgemisch, bestehend aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und überschüssigem Wasserdampf, über einen hydrierend wirkenden Katalysator geleitet wird. An Stelle von zwei getrennten Katalysatorschichten kann auch ein Gemisch beider Katalysatorarten bzw. ein einziger
15 Katalysator angewendet werden, der beide Reaktionen, d. h. sowohl die Konvertierung als auch die Kohlenwasserstoffsynthese zu beschleunigen vermag, wie z. B. Nickel. Auch bei diesem Verfahren
20 wird ein großer Wasserdampfüberschuß (auf 1 Volumteil CO $1\frac{1}{2}$ bis 10 oder mehr Volumteile Wasserdampf) angewandt, da der Wasserdampf als Verdünnungsmittel wirken soll.

Es ist ferner bekannt, zur Herstellung von Formaldehyd und seinen Polymeren ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, wie Nickel und bzw.
25 oder Kupfer, und eines hydratisierten Metalloxyds, wie Aluminiumoxyd, umzusetzen, wobei zur Erhaltung der Aktivität des hydratisierten Metalloxyds zeitweilig Wasserdampf durch die Katalysator-
30 masse geblasen oder vorzugsweise dem CO-H₂-Gemisch Wasserdampf zugesetzt wird.

Man hat ferner schon versucht, Kohlenoxyd unmittelbar mit Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen umzusetzen. Nach einem dieser bekannten Verfahren wird ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-
35 Gemisch bei etwa 400° unter einem Druck von einigen 100 Atmosphären beispielsweise über einen alkalisierten Eisen-Kupfer-Katalysator geleitet, wobei die Wasserdampfmenge so groß gewählt wird, daß eine Reduktion der als Katalysator angewandten Metalloxyde zu Metall vermieden wird.
40 Angaben über die erzielten Ausbeuten werden nicht gemacht.

Nach einem anderen Verfahren sollen sauerstoffhaltige organische Verbindungen durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff
50 unter Verwendung von Kontaktmassen, die Eisen, Nickel oder Kobalt enthalten, hergestellt werden, wobei zwecks Unterdrückung der Bildung von Kohlenwasserstoffen die Eisenmetalle in derart chemisch oder physikalisch, jedoch nicht an Kohlenstoff gebundener Form angewendet werden, daß
55 während der Reaktion kein freies Eisen entsteht, sondern die gebundene Form dauernd, zweckmäßig bei Gegenwart von gebundenem Sauerstoff, erhalten bleibt. Ein geeigneter, unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbarer Katalysator besteht z. B. aus Eisenchromspinell FeO·Cr₂O₃ oder aus Mischkristallen aus FeO, Cr₂O₃ und Fe₃O₄. Wasserdampf soll mit Kohlensäure oder Kohlen-

oxyd und Wasserstoff ebenfalls in Gegenwart der genannten Kontaktmassen unter Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen reagieren, so daß vorgeschlagen wird, den Wasserstoff ganz oder teilweise durch Wasserdampf zu ersetzen. 65

Nach einem anderen bekannten Verfahren wird ein Kohlenoxyd-Wasserstoff- bzw. Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch bei Temperaturen von 150 bis 500° und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck über einen Kupferkatalysator geleitet, der daneben ein Element der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente und gegebenenfalls noch Silber, Gold oder Zink enthält, wobei die Metalle der 8. Gruppe nur in geringer Menge zugesetzt werden und die gesamten Zusätze 20% nicht übersteigen sollen. Vor Inbetriebnahme erfolgt keine reduzierende Vorbehandlung des Katalysators. Über die erzielten Ausbeuten werden keine konkreten Angaben gemacht. 70 75 80

Es ist ferner bekannt, zwecks Herstellung von niederen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen Kohlenoxyd und Wasser in flüssiger oder Dampfform über einen Katalysator zu leiten, der einerseits eines der Elemente Al, Si, Ce, Ti, Zr und Th und andererseits eines der Elemente K, Na, Mg, Cr, Mo, Mn, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Bi und V enthält. Metalle der 8. Gruppe, wie Eisen und Nickel, sollen nicht zugegen sein. Vor Inbetriebnahme wird der Katalysator oxydiert und bzw. oder hydratisiert und soll sich unter den Reaktionsbedingungen nicht verändern. Ausbeuteangaben werden nicht gemacht; es wird lediglich angegeben, daß die resultierende Lösung schwerer als Wasser ist und Alkohole sowie andere sauerstoffhaltige organische Verbindungen enthält. Dieses Verfahren wurde später nach der Richtung erweitert, daß an Stelle von Cer andere seltene Erden bzw. ein durch diese verunreinigtes Cer als einer der Bestandteile des Katalysators in Vorschlag gebracht wurde. Auch dieses Verfahren konnte keine praktische Bedeutung erlangen, da die erzielbaren Ausbeuten nicht über einen 40%igen CO-Umsatz hinausgingen. 85 90 95 100 105

Es ist ferner aus der französischen Patentschrift 651 167 bekannt, sauerstoffhaltige organische Verbindungen durch katalytischen Umsatz von CO und Wasserdampf bei Temperaturen unterhalb 550° und bei normalem oder erhöhten Drücken, vornehmlich bei 50 bis 600 at, herzustellen, wobei unter anderem Katalysatoren der 8. Gruppe des Periodischen Systems in Mischung mit anderen Katalysatoren angewandt werden, die vorher mit CO bei normalem Druck und einer Temperatur von 200° behandelt wurden. Dieses bekannte Verfahren führt ausschließlich zur Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen; Kohlenwasserstoffe werden bei diesem bekannten Verfahren nicht gebildet. 110 115 120

Es wurde nun gefunden, daß bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch direkten Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf unter Einhal-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

tung ganz bestimmter Reaktionsbedingungen fast theoretische Ausbeuten bei einem Kohlenoxydumsatz von über 95% erhalten werden können, so daß dieses Verfahren für die großtechnische Herstellung der genannten Produkte geeignet ist. Als Katalysatoren werden Metalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente angewandt, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Ruthenium, denen zweckmäßig Aktivatoren zugesetzt werden. Aktivatoren sind beispielsweise Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen einschließlich des Magnesiums, schwer reduzierbare Oxyde, wie Thoriumoxyd, Ceroyd, Aluminiumoxyd und Chromoxyd, ferner Verbindungen von Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Mangan, Vanadin und Bor. Allgemein sind als Aktivatoren solche Verbindungen besonders geeignet, die üblicherweise zum Aktivieren der Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese dienen.

Die Herstellung der Katalysatoren kann durch Fällen von Metallsalzlösungen mit alkalischen Verbindungen, durch Zersetzen leicht zersetzlicher Metallverbindungen, wie z. B. Nitrate, durch Zersetzen von Metallcarbonylen oder durch Schmelzen der Metalle unter Zuführen von Sauerstoff erfolgen. Es können auch technisch anfallende Abfallprodukte der in Frage kommenden Metalle eingesetzt werden, z. B. beim Eisen die sogenannte Lautmasse oder Luxmasse.

Es ist für das vorliegende Verfahren wesentlich, daß der Katalysator vor der Inbetriebnahme formiert, d. h. in einen Zustand übergeführt wird, bei welchem sich Kohlenstoff in dem Katalysatormetall löst oder eine definierte oder undefinierte Verbindung mit dem Katalysatormetall eingeht, wie z. B. Metallcarbiden. Die Vorbehandlung des Katalysators mit Kohlenoxyd bewirkt gleichzeitig eine Reduktion der Metalloxyde zu metallischem Eisen, wobei das Metall des Katalysators eine mehr oder weniger feste Verbindung mit dem Kohlenstoff eingeht. Die reduzierende Wirkung kann durch Mitverwendung von Wasserstoff verstärkt werden. Diese vorbereitende Behandlung des Katalysators erfolgt bei Temperaturen von 150 bis 500°.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit dem Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen erfolgt bei Temperaturen zwischen 150 und 400°. Es kann atmosphärischer Druck oder in besonders wirksamer Weise Überdruck von beispielsweise 2 bis 200 at angewandt werden.

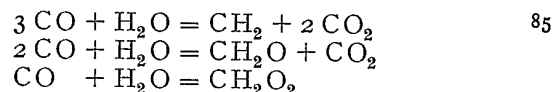
Die Katalysatoren können auf Trägerstoffe, wie Kieselgur, Talkum, Dolomit, Kalkstein, Aktivkohle oder Bimsstein, aufgebracht werden.

Als Ausgangsgas kann jede Art von kohlenoxydhaltigen Gasen verwandt werden. Es ist zweckmäßig, die Synthesegase vor der Reaktion gegebenenfalls von Kontaktgiften, wie Schwefel oder Phosphor, zu befreien. Zur Erzielung großer Ausbeuten bei der Synthese ist es ferner von Bedeutung, im Synthesegasgemisch das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserdampf innerhalb bestimmter Grenzen einzuregulieren. Es ist erforderlich, daß das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserdampf

zwischen 4 Volumteilen Kohlenoxyd auf 1 Volumteil Wasserdampf und 1 Volumteil Kohlenoxyd auf 1 Volumteil Wasserdampf liegt.

Es ist ferner wesentlich, für eine gleichmäßige und schnelle Abführung der Reaktionswärme zu sorgen, um Überhitzungen des Katalysators zu vermeiden, was mit Hilfe an sich bekannter Maßnahmen erreicht werden kann. Das Verfahren kann in einer oder beliebig vielen Stufen oder im Kreislauf durchgeführt werden, wobei die Zusammensetzung des Gasgemisches vor jeder neuen Stufe bzw. vor dem Kreislauf neu eingestellt werden kann. Neben der Anwendung von fest angeordneten Katalysatoren besteht grundsätzlich die Möglichkeit, den Katalysator auch in dafür geeigneten flüssigen Mitteln aufzuschlämmen oder so fein zu pulverisieren, daß der Katalysator durch das Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch in einem schwebenden Zustand (Fließbettkatalyse) gehalten wird.

Die Synthese kann nach folgenden allgemeinen Gleichungen vor sich gehen:



Mit der Angabe dieser Formeln sind die Reaktionsmöglichkeiten keineswegs erschöpft. Nach dem Verlassen des Katalysatorofens können die entstandenen Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise entfernt werden. Sie bestehen aus Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül und sogar noch darüber. Ferner sind im Reaktionsprodukt sauerstoffhaltige organische Verbindungen enthalten, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester.

Ein Teil des eingesetzten Kohlenoxyds verläßt die Synthese als Kohlensäure. Diese Kohlensäure kann durch an sich bekannte Verfahren mit Kohlenstoff wieder zu Kohlenoxyd reduziert werden, so daß praktisch der gesamte für die Synthese eingesetzte Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen erhalten werden kann.

Beispiel

Über einen mit Kohlenoxyd und anschließend mit Wasserstoff bei 270° vorbehandelten, alkalisierten Eisen-Kupfer-Katalysator wurde bei 10 atü und 230° ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch im Verhältnis von 3 : 1 Volumteilen geleitet.

Der Kohlenoxydumsatz beträgt zwischen der 100. und 150. Stunde 97,6%, wobei eine Ausbeute von 201 g Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen mit geringfügigen Mengen Methan je Normalkubikmeter Kohlenoxyd erhalten werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur vorzugsweisen Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch katalytischen Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der

8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente und gegebenenfalls noch Trägerstoffe und/oder Aktivatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man das CO-Wasserdampf-Gemisch bei Temperaturen zwischen 150 und 400° und Drücken von 1 bis 200 at über diese Katalysatoren leitet, die zuvor mit Kohlenoxyd und gegebenenfalls auch mit Wasserstoff bei

einer Temperatur von 150 bis 500° so behandelt wurden, daß Metalle und/oder Metall-Kohlenstoff-Verbindungen entstanden sind. 10

Angezogene Druckschriften:
Französische Patentschriften Nr. 635 950,
639 441, 651 167, 660 678; 15
britische Patentschrift Nr. 296 049.