

Abschrift!

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.

Die Verwendung von Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde bereits häufig vorgeschlagen. Es wurde auch gezeigt, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke unter gewissen Umständen für die Umsetzungen wesentlich ist. Eisen bietet bezüglich der Preisfrage gegenüber Kobalt und auch Nickel einen großen Vorteil, doch wirkte es sich bisher nachteilig aus, daß die Eisenkatalysatoren wesentlich weniger aktiv waren, d.h.

- 1.) wesentlich geringere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ergaben,
- 2.) eine geringere Lebensdauer besaßen und
- 3.) bei höheren Temperaturen betrieben werden mußten.

Letzteres ist deshalb von Bedeutung, weil bei einer Kühlung der Reaktionsräume mit Wasser die Apparate bei 200° einem Wasserdampfdruck von 15 at standhalten müssen, bei 225° 25 at, bei 250° 40 at, bei 290° 80 at., während bei Temperaturen oberhalb 300° Wasser als Medium zur Abführung der stark positiven Reaktionswärme praktisch ausscheidet.

Es wurden bereits häufig Versuche unternommen, welche eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Eisenkatalysatoren zum Ziele hatten. Man versuchte dies durch Zusätze, beispielsweise von Kupfer zu erreichen oder durch eine vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen. Die Ergebnisse waren jedoch bisher so wenig befriedigend, daß das teure Kobalt dem Eisen im technischen Betrieb stets vorgezogen wurde.

Die vorliegende Erfindung bringt ein Verfahren, bei dessen Durchführung die genannten und bisher ausschlaggebenden Nachteile der Eisenkatalysatoren in Wegfall kommen und welches gestattet, in Zukunft für die Synthese anstelle von Kobalt Eisen zu verwenden, und zwar ohne Verringerung der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen

und ohne Verkürzung der Betriebsdauer des Katalysators und ohne Anwendung einer für die technische Durchführung unwirtschaftlich hohen Betriebstemperatur.

Dieses überraschende und technisch wichtige Ergebnis konnte erzielt werden durch eine Vorbehandlung durch Eisenkatalysatoren mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken, die unterhalb des Atmosphärendruckes liegen und zweckmäßigerweise einen Bruchteil einer Atmosphäre betragen. Nach dieser Vorbehandlung erfolgt die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches bei einem Druck, der ein Vielfaches einer Atmosphäre betragen muß.

Es ist anzunehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkatalysators eine ganz bestimmte Formierung eintritt, d.h. die Bildung bestimmter Eisencarbiide und ein definierter Einbau von Kohlenstoff in das Eisengitter, der die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in entscheidender Weise verändert. Eine Formierung mit Wasserstoff (der nur eine Reduktion bewirken kann) ist nicht möglich. Ferner hat sich gezeigt, daß Kohlensäure den Formierungsvorgang beeinträchtigt. Die Kohlensäure aber, welche bei der Umsetzung von Eisenoxiden mit Kohlenoxyd entsteht, wird mit dem schnell über den Katalysator streichenden Kohlenoxydhaltigen Gas ständig entfernt, ein Vorgang, der durch das Arbeiten bei vermindertem Druck begünstigt wird. Nach der Formierung ist die Kohlensäure offenbar bei der Synthese unter Druck nicht mehr schädlich, da das Reaktionsgas bei vollkommenem Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches rund 60 % Kohlensäure enthält und unter optimalen Bedingungen die Aktivität des Eisenkatalysators fast unbegrenzt erhalten bleibt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die optimale Formierungstemperatur höher liegt als die optimale Anfangstemperatur bei der Synthese. So lag bei einem Versuch, bei welchem der Eisen-

katalysator mit reinem Kohlenoxyd bei 1/10 at formiert wurde, die optimale Formierungstemperatur bei 320 - 340°, während die ~~die nachfolgende optimale~~ Anfangstemperatur der Synthese 220 - 230° betrug. Bei der technischen Durchführung wird daher die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat erfolgen.

Die Formierung des Katalysators und die Synthese der Kohlenwasserstoffe sind zwei unter verschiedenen Bedingungen verlaufende Vorgänge, die, falls das Gesamtergebnis ein optimales sein soll, auch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden müssen. Sie seien im folgenden einander gegenüber gestellt.

a) Formierung.

- 1.) Kohlenoxydhaltige Gase, am besten reines Kohlenoxyd, oder durch inertes Gas verdünntes Kohlenoxyd. (Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische bringen etwas schlechtere Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger Kohlenoxyd und je mehr Wasserstoff im Formierungsgas enthalten sind).
- 2.) Drucke unterhalb 1 at, zweckmäßigerweise Kohlenoxyddrucke, die nur einen Bruchteil von 1 at betragen.
- 3.) Temperaturen oberhalb 230°. Die besten Ergebnisse werden bei 300 - 350° erzielt.
- 4.) Die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum soll kurz sein, damit der Partialdruck der entstehenden die Formierung schädigenden Kohlensäure möglichst klein bleibt.

b) Synthese.

- 1.) Gase, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen, wobei die besten Ergebnisse mit einem Gemisch erzielt werden, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis (1,5 - 2) : 1 enthält.

- 2.) Drucke oberhalb des Atmosphärendruckes, wobei die besten Ergebnisse bei Drucken von etwa 10 - 30 at erzielt werden.
- 3.) Temperaturen zwischen 200 und 320°, wobei zweckmäßigerweise die Temperatur nur gerade so hoch eingestellt und dann allmählich erhöht wird, daß befriedigender Umsatz des Kohlenoxyds erreicht wird. Je aktiver der Katalysator ist, d.h. je besser er nach den unter a genannten Bedingungen formiert wurde, desto niedriger kann die Anfangstemperatur gewählt werden und desto geringer ist die während bestimmter Zeiten notwendige Temperatursteigerung. (Ein bei 15 at mit vier Liter/Stde. eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches 1,8 : 1 bei 255° durch 24 Stunden vorbehandelter Eisenkatalysator gibt bei 230° noch praktisch keinen Umsatz. Die Temperaturen müssen direkt auf 260 - 280° gesteigert werden. Trotzdem bleiben die Ausbeuten vollkommen unbefriedigend. Wird derselbe Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen bei 1 at vorbehandelt, dann kann bei der nachfolgenden Synthese bei 15 at bei etwa 250° ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Temperatur muß zur Erhaltung des Umsatzes wöchentlich um 2 - 3° gesteigert werden. Wird hingegen der Katalysator wieder unter sonst gleichen Bedingungen bei 1/10 at formiert, dann kann bereits bei einer Temperatur von 230 - 235° praktisch vollkommener Umsatz erzielt werden. Zur Erhaltung des Umsatzes muß die Arbeitstemperatur während der ersten drei Betriebsmonate um insgesamt 28°C und während weiterer drei Betriebsmonate nurmehr um 7°C erhöht werden, also während eines halben Jahres insgesamt um 35°C. Wird der Katalysator unter den besten Formierungsbedingungen vorbehandelt, d.h. beispielsweise mit vier Ltr./Stde Kohlenoxyd bei 1/10 at und 325°C, dann kann die Anfangstemperatur von 235°, bei welcher vollkommener Umsatz erzielt wird, durch mehr als 3 Betriebsmonate eingehalten werden, ohne daß die Arbeitstemperatur auch nur um 1° erhöht werden muß.

4.) Die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum muß bei der Synthese wesentlich größer sein als bei der Formierung. Während bei der Formierung gesagt wurde, daß die Aufenthaltsdauer möglichst klein sein soll, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu erhöhen.

Ausführungsbeispiel.

Ein aus Nitrat durch Fällung hergestellter Eisenkontakt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthält, wird vor Inbetriebnahme 24 Stunden bei 325° mit 4 ltr. Kohlenoxyd je Stunde und je 10 g Eisen bei 1/10 behandelt. Nach dieser Vorbehandlung wird er mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,8 : 1 enthält, bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von 235° in Betrieb genommen. Die Kontraktion beträgt 55 %, was einem praktisch vollkommenen Verbrauch des Kohlenoxyds entspricht. Die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen betragen je Ncbm CO-H₂-Gemisch 150 g. Nach 3 Betriebsmonaten ist die Aktivität des Kontaktes bei gleicher Temperatur noch konstant. (Damit sind die bisherigen Nachteile der Eisenkatalysatoren - geringere Ausbeuten und Lebensdauer, sowie zu hohe Reaktionstemperaturen - beseitigt.)

Die auf diese Weise hergestellten flüssigen Kohlenwasserstoffe bestehen zum größten Teil aus relativ klopffestem bis zu 180° siedendem Benzin. 20 - 30 g der Ausbeute bestehen aus C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen, deren ungesättigte Anteile für die Weiterverarbeitung zu hochklopffestem Benzin (Polymerbenzin) außerordentlich wichtig sind.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels Eisenkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zunächst mit

Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigem Gas bei Drucken unterhalb 1 at vorbehandelt wird, worauf die eigentliche Synthese mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei erhöhten Drucken von beispielsweise 2 - 100 at durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Synthese Drucke zwischen 10 und 30 at Verwendung finden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung maximaler Ausbeuten bei der Formierung einer Temperatur oberhalb 300° und bei der Synthese Temperaturen von 200 - 300° Verwendung finden.