

St 62 589 IVd/12 o

2. Oktober 1943

Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft a. b. H.,  
Mülheim a. d. Ruhr.

Verfahren zur Herstellung von klopffesten  
Kohlenwasserstoffen.

IV. 4

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, beispielsweise bei Drucken bis 1000 at und darüber und bei Temperaturen von 200 bis 600° katalytisch zu behandeln, wobei man je Liter Kontakt und Stunde 10-500 Liter und mehr Synthesegas umsetzt und als Reaktionsprodukte in der Regel sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, vornehmlich Methanol, erhielt.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch katalytische Synthese an Thoriumoxyd klopffeste Kohlenwasserstoffe herzustellen (Patentanmeldungen St 61 125 IVd/12 o und St 62 438 IVd/12 o). In diesen unveröffentlichten Anmeldungen wurden beispielsweise an durch Fällung hergestellten Thoriumoxyd bei Temperaturen von 400 bis 500° und Drucken bis 1000 at bei einem stündlichen Gasedurchsatz, der dem 400- bis 1000-fachen des Kontaktvolumens entsprach, bis zu 150 g zum großen Teil wertvoller verzweigter Kohlenwasserstoffe je Norm CO-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt. Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Seltenheit der Kontaktsubstanz.

Es wurde nun gefunden, daß ein Teil des Thoriums oder auch das gesamte Thorium durch andere wasserabspaltend wirkende Verbindungen der Elemente der dritten bis sechsten

6015

- 2 -

-/br

Gruppe des periodischen Systems ersetzt werden kann, beispielsweise durch Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd oder seltene Erden, falls bei höheren Drücken gearbeitet wird. So konnten beispielsweise an Aluminiumoxyd und an Zirkonoxyd bei 150 at ähnliche Anabenten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wie an Thoriumoxyd bei 30 at.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß für gewisse Kontaktarten, die eine wasserabspaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb derer vorzugsweise sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb dieser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestigkeit erzeugt werden.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, bei Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drücken und Temperaturen, zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumoxyd wasserabspaltend wirkende Verbindungen der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden zu wählen und bei Drücken oberhalb von 100 at vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber hohen Temperaturen zu arbeiten, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethylether liegend ermittelt worden sind.

Die Arbeitstemperaturen, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen liegen, betragen in allen Fällen mehr als 350°, vorzugsweise mehr als 400°. Bei diesen Temperaturen werden unter

den Bedingungen der vorliegenden Synthese vorzugsweise verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Menge der nebenher anfallenden ringförmigen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst der Naphthene und dann auch der Aromaten zu.

Weiter hat sich gezeigt, daß wesentlich bessere Ausbeuten an klippfesteren Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, wenn den genannten Katalysatoren eine bei niedrigeren Temperaturen zur Methanolbildung neigende Komponente, vorzugsweise Zinkoxyd, zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft, wenn die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente, also beispielsweise das Aluminiumoxyd, Wolframoxyd usw., gegenüber der zur Bildung von Methanol neigenden Komponente (Zinkoxyd) gewichtmäßig in Überschuss vorhanden ist. Auf diese Weise wird die Bildung der Kohlenwasserstoffe anstelle von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen begünstigt, und es erübrigt sich die Anwendung allzuhoher Temperaturen, die zur Bildung größerer Mengen an ringförmigen Verbindungen führen.

Zu besonders hohen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen gelangt man, wenn die beiden Kontaktkomponenten gemeinsam gefällt werden, beispielsweise Aluminium und Zink mit Soda aus der Lösung der Nitrate, oder mit Kohlensäure oder auch Schwefelsäure aus der Lösung von Alminat und Zinkat.

Ausführungsbeispiel.

Für einen durch Fällung hergestellten Aluminiumoxyd-Zinkoxyd-Katalysator (4 : 1) wurde bei einem Druck

von 300 at und einer Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases von 400 Litern je Liter Kontakt und Stunde einer unterhalb  $410^{\circ}$  liegende Temperatur als Grenztemperatur ermittelt, unterhalb derer überwiegend Alkoholbildung eintrat.

Leitete man bei 300 at unter den Bedingungen des Ermittlungsversuches, d.h. bei gleicher Kontaktzusammensetzung und Kontaktaktivität, gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases usw. bei einer Temperatur von  $410^{\circ}$  Wassergas über den Aluminium-Sinkoxyd-Katalysator, so entstanden 100 g Gasol- und flüssige Kohlenwasserstoffe je Liter inertfreies Ausgangsgas. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die C<sub>4</sub>-Fraktion zu, 30 % aus Iso-Butan + Iso-Buten.-

Patentansprüche

Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft z. B. H.,  
Mülheim a. d. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drücken und Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumkatalysatoren wasserabspaltend wirkende Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden wählt, und bei Drücken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen arbeitet, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethylether liegend ermittelt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz von unterhalb der ermittelten Synthesetemperatur zur Methanolbildung neigenden Elementen, vorzugsweise Zinkoxyd, erhöht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuß angewandt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.-