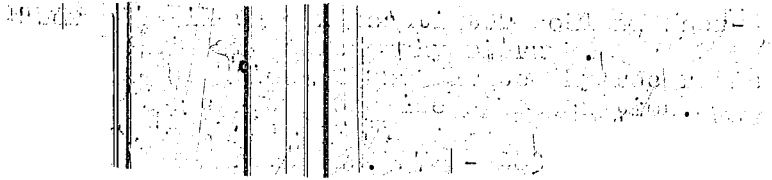


Figure 10



Über die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe  
bei der Kohlenoxydhydrierung.

(Literaturzusammenstellung)

Die Olefine können bei der Kohlenoxydhydrierung als die primären Produkte betrachtet werden, die im weiteren Verlauf der Reaktion hydriert und polymerisiert werden oder sauerstoffhaltige Produkte liefern. Zur Bestätigung dieser Auffassung brachten Smith, Hawk, Golden (Am. Soc. 52 (1930) 3231) Äthylen mit Wassergas über einem  $Cu - Cu - MnO_2$  - Katalysator zur Reaktion, wobei sich höhere Kohlenwasserstoffe und große Mengen sauerstoffhaltige Verbindungen bildeten. Letztere spalten Wasser ab und gehen in Kohlenwasserstoffe über. Wenn der Gehalt an Äthylen mehr als 10% betrug, war die Konzentration des Äthylens ohne Einfluß auf die Reaktion. Allein oder nur in Gegenwart von entweder  $CO$  oder  $H_2$  reagierte Äthylen nicht in der beschriebenen Weise unter Bildung höherer Kohlenwasserstoffe. Auch mit einem  $Fe-Cu$ -Katalysator trat keine Reaktion ein. Das bei der Kohlenoxydhydrierung aus den anfänglich gebildeten  $OH_2$ -Radikalen entstehende Äthylen reagiert in gleicher Weise wie das dem Ausgangsgas zugesetzte Äthylen.

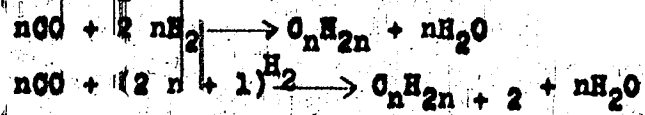
Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Benzinsynthese aus  $CO$  und  $H_2$  und die dabei entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe geht aus folgender Tabelle hervor (Fischer. Brennstoffchem. 16 (1935) 1<sup>1</sup>).

1) Ges. Abh. z. Kenntn. der Kohle. Bd. 12, S. 334.

194693

Reaktionsbedingung	Produkte
Ansteigender Druck	Synthol (Polymerisation der CH <sub>2</sub> -Radikale wird zugunsten der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zurückgedrängt oder es tritt Hydrierung der CH <sub>2</sub> -Radikale zu CH <sub>4</sub> Mein <sup>1)</sup> )
Steigender Wasserstoffgehalt	Methan
Fallender Wasserstoffgehalt	Olefine
steigende Temperatur	Methan und Kohlenstoff
Katalysatormetalle in der Reihenfolge Fe, Co, Ni	abnehmender Olefingehalt
Gegenwart von CO <sub>2</sub>	ohne Einfluß
Steigendes Betriebsalter des Katalysators	mehr Benzin, weniger Öl

Durch Veränderung des Wasserstoffgehalts im Ausgangsgas läßt sich entsprechend den Gleichungen:



der Olefingehalt der entstehenden Produkten stark beeinflussen, wie folgende Tabelle zeigt:

Katalysator Grundmetall	Mol.-% Olefine im synth. Benzin bei Verwendung von:		
	Wassergas 1 CO : 1 H <sub>2</sub>	Mischgas 1 CO : 2 H <sub>2</sub>	Spaltgas 1 CO : 3 H <sub>2</sub>
Co	55	35	12
Ni	35	16	5

Durch noch weitergehende Änderung des Verhältnisses CO : H<sub>2</sub> ist es möglich, den Olefingehalt über 55% und unter 5% zu verändern.

Mit der Betriebsdauer nimmt der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im synthetischen Benzin wie auch im Gasol zu, was auf ein Nachlassen der Hydrierwirkung des Kontaktes bei gleichzeitigen Andauern der Kohlenwasserstoffbildungsfähigkeit zurückzuführen ist (Tropsch, Gas. Abh. s. Kenntn. der Kohle Bd. 9, S. 569 (1928):

1) Fischer, Küster, Brennstoffchem. 14 (1933) 3; Gas. Abh. s. Kenntn. d. Kohle Bd. 11, S. 461.

Betriebsstunden	ungefährer Gehalt von Olefinen im synth. Petroleum, %
24	20
50	23
76	30
97	32
120	33
145	42
168	43
216	49
240	52

Das Gasol enthält bei Herstellung aus Mischgas und an einem Kobaltkontakt in Abhängigkeit von der Betriebszeit folgende Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen: (Fischer, Koch, Brennstoffchem. 13 (1932) 428<sup>1)</sup>),

Betriebsstunden	ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gasol %
0 - 40	15,6
40 - 90	23,2
90 - 160	38,0

Murata, Tsuneoka (Sol. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34 (1938) 99) konnten keinen regelmäßigen Zusammenhang zwischen der Synthesedauer und dem Olefingehalt der Produkte feststellen.

Innerhalb der verschiedenen Fraktionen des Kogasins ändert nach Fischer (Brennstoffchem. 13 (1932) 428) sich der Olefingehalt in folgender Weise. Das Kogasin wurde aus Mischgas hergestellt.

	Vol.-%	Olefingehalt Vol.-%
Gesamtprodukt	100	26
Fraktion 50 - 100°	22,5	39
100 - 150°	20,0	27
150 - 200°	19,5	18
200 - 250°	13,0	11

1) Ges. Abh. s. Kenntn. d. Kohle Bd. 11, S. 525

Wie aus der Tabelle hervorgeht, enthalten die leichtsiedenden Fraktionen mehr Olefine als die höhersiedenden.

Die relativen Mengen, in denen die einzelnen Produkte bei Verwendung von Mischgas und bei einem Kobaltkontakt anfallen, sind folgende:

	Siedegrenzen	Menge in Gew.-%	Olefingehalt in Vol.-%
Gasol	unter 30°	4	50
Benzin	30 - 200°	62	30
„	über 200°	23	10
		der Rest ist Paraffin	

In ihren Arbeiten über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Gehalt an Olefinen im synth. Benzin kamen Murata, Tsuneoka (Sci. Pap. Inst. physio. chem. Res. 34 (1938) 99) im Bezug auf Einfluß des CO-Gehaltes im Ausgangsgas und des Katalysatormetalls auf den Olefingehalt des Reaktionsproduktes und in Bezug auf Verteilung der Ungesättigten auf die verschiedenen Fraktionen des synth. Benzins zu gleichen Resultaten wie Fischer. Darüberhinaus konnten sie feststellen, daß ein Zusatz von Ni zu Fe oder Co im Katalysator stark die Wirksamkeit für die Bildung von Ungesättigten herabsetzt; auch eine Beimengung von z. B. Kiesel-erde wirkt in gleicher Weise. Außerdem ist die Länge der Katalysatorschicht von Einfluß; es entstehen umso mehr Olefine, je kürzer die Katalysatorschicht ist. Außerdem ist die Erhöhung der Gasraum- oder Gasstromgeschwindigkeit günstig für die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Über den Einfluß der Temperatur ließen sich noch keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Fremdgasen im Ausgangsgas stellten Watanabe, Morikawa, Igawa (J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppe. Bina. 38 (1935) 328 B) fest, daß Stickstoff ebenso wie ein Kohlenoxydüberschuß günstig auf die Olefinbildung wirkt und gleichzeitig für die Polymerisation der primär entstehenden  $\text{OH}_2$ -Radikale ungünstige Bedingungen schafft, so daß ein erhöhter Prozentsatz an gasförmigen Olefinen anfällt.

Die bei der Benzinsynthese anfallenden Produkte wurden von Fischer auch auf die einzelnen chemischen Bestandteile, aus denen sie sich zusammensetzen, untersucht. So enthielt ein Gasol, das an einem Eisen-Kupfer-Katalysator hergestellt war (Brennstoffchem. 9 (1928) 21<sup>1</sup>),

	nach 24 Stunden Versuchsdauer Gew.-%	nach 65 Stunden Versuchsdauer Gew.-%
Paraffin	73,5	64,0
Äthan	58,4	42,5
Propan	8,0	19,5
Butan	7,1	2,0
Olefine:	26,5	36,0
Äthylen	4,0	6,0
Propylen	14,7	21,0
Butylen	7,8	9,0

Von den einzelnen Kohlenwasserstoffen wurde Äthan in der Hauptmenge erhalten neben nur geringen <sup>Mengen</sup> Äthylen. Dies ist wohl auf die leichte Hydrierbarkeit des Äthylens zurückzuführen. Bei  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Die Herstellung olefinreicher Kohlenwasserstoffe aus  $CO$  und  $H_2$  wird in einigen Patenten beschrieben. Nach EP 515.037 wird Wassergas mit einem Verhältnis von  $CO : H_2$  wie 1 : 1,25 über einen Kobaltkatalysator (Co, Th, Kieselgur im Verhältnis 100:18:100) bei  $208^\circ$  und gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck geleitet, die entstandenen geringen Mengen Kohlenwasserstoffe werden aus dem erhaltenen Gas entfernt, wie auch das in größeren Mengen entstandene  $CO_2$ . Das so gewonnene Gas wird mit  $H_2O$  gemischt, so daß das Verhältnis von  $CO : H_2$  nun 2 : 1 bzw. 3 : 2 beträgt. Dieses Gasgemisch wird über einen Eisen-Kupfer-Katalysator ( $Fe : Cu = 20 : 1$ ) bei  $235^\circ C$  und 10 atm geleitet. So werden in dieser zweiten Stufe 90 g Kohlenwasserstoffe/ $m^3$  Gas erhalten, die 45% Olefine enthalten. In Gegenwart von Eisenkatalysatoren statt Kobalt werden noch olefinreichere Produkte erhalten.

Nach EP 505.622 erhält man olefinreiche Kohlenwasserstoffgemische durch Überleiten von  $CO$  und  $H_2$  im Verhältnis 1 : 2 über Katalysatoren wie Co oder Ni auf Trägern, auch zusammen mit anderen Stoffen (Eisen und Kupfer sowie andere Metalle der Eisen-

gruppe auch zusammen mit Mn und Cu oder Al oder mit wasserentziehenden Mitteln wie Thoriumoxyd oder Eisen, das durch Reduktion von  $Fe_2O_3$  hergestellt wurde, vielleicht in Gegenwart von Kieselsäure, Titanoxyd oder Ton). Die Reaktionstemperatur beträgt  $160 - 350^{\circ}C$ ; es wird bei Atmosphärendruck gearbeitet.

EP 518 614 beschreibt die Erzeugung fester, flüssiger und leicht zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe aus einem Gasgemisch, das CO und  $H_2$  im Verhältnis 1 : 1 oder CO im Überschuß enthält. Es wird bei 2 - 200 atm unterhalb  $320^{\circ}$  in Gegenwart von Eisenkatalysatoren gearbeitet. Man erhält so Kohlenwasserstoffe, von denen 80% unter  $200^{\circ}$  sieden und die 50 - 60% Olefine enthalten.

Auch bei der Synthesebildung (Fischer, Tropisch, Brennstoffchem. 2 (1924) 201, 217<sup>1</sup>) entstehen in den Reaktionsgasen einige Prozent ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus Alkoholen entstanden sind. Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Gas bildet sich eine größere Menge an Kohlenwasserstoffen, da das Synthol bei  $420^{\circ}$  bei Abwesenheit von Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Wasser reagiert. Entzieht man also den im Kontaktraum vorhandenen Reaktionsprodukten durch Vermehrung des Kohlenoxyd-Partialdrucks Wasser durch die Wassergasreaktion, so werden die Öle größere Neigung haben, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen Wasser abzuspalten.

Mit einem Eisenkontakt, der mit KOH imprägniert war, wurden im Reaktionsgas 3,6% ungesättigte Kohlenwasserstoffe gefunden neben 23,8%  $CO_2$  und 11,5%  $CH_4$ .

gez. Henkels

1) Ges. Abh. v. Kenntn. d. Kohle Bd. 8, S. 510, 516.