



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 31. Juli 1956

Klasse 36o

Prof. Dr. Herbert Köbel, Moers, und Dipl.-Chem. Dr. Friedrich Engelhardt,
Homburg/Niederrhein (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

HAUPTPATENT

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homburg/Niederrhein (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 14. Juli 1952, 18 Uhr — Patent eingetragen: 15. Juni 1956
(Priorität: Deutschland, 8. August 1951)

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen
aus Kohlenoxyd und Wasserdampf

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserstoff an hierfür geeigneten Hydrierungskatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen umzusetzen. Als Katalysatoren sind Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, wie Kobalt, Eisen, Nickel, Ruthenium, vorgeschlagen worden, die auf Trägerstoffen aufgebracht sein können. Ferner ist bekannt, daß den genannten Hydrierungskatalysatoren Aktivatoren zugesetzt werden können.

Ferner wurde auch schon vorgeschlagen, Kohlenoxyd mit Wasserdampf umzusetzen an oxydischen Katalysatoren mit einem Gehalt an Metallen der Gruppe 8, wobei Temperaturen von etwa 400° C und Drucke von einigen hundert Atmosphären angewandt werden. Als wesentlich wird erachtet, bei der Durchführung der Reaktion Wasserdampf in ausreichender Menge zu verwenden, damit eine Reduktion der als Katalysator angewandten Metalloxyde durch die Gaskomponenten verhindert wird. Praktisch befriedigende Ergebnisse konnten unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden, weil das zugeführte CO zum größten Teil in Ruß unter gleichzeitiger Bildung von Methan umgewandelt wurde. Außerdem verliert der oxy-

dische Katalysator sehr rasch die ursprüngliche Aktivität. Durch die französische Patentschrift Nr. 651167 ist ferner bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserdampf an oxydischen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zu Kohlenwasserstoffen bzw. sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Ester, Äther, Aldehyden, Ketonen, umzusetzen. Bei diesem Verfahren werden die Katalysatoren einer Oxydation bzw. Hydratation unterworfen, um Metalloxyde bzw. Oxyhydrate zu erhalten, die unter den Arbeitsbedingungen der anschließenden Synthese stabil sind.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch, das auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü über einen mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator zu leiten, der zuvor bei Temperaturen von 150 bis 350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und mit Wasserstoff aktiviert wurde.

Gegenstand des vorliegenden Patentes ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator, der zuvor bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atm unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Raumgeschwindigkeit des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, gemessen in Volumeinheiten Gas/h unter Normalbedingungen, bezogen auf Volumeinheit Katalysator, über das 9fache des angewandten Betriebsdruckes, gemessen in atm, beträgt.

Es zeigte sich nämlich, daß der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf bei Raumgeschwindigkeiten (ausgedrückt in Volumeinheit Gas/h, bezogen auf die Volumeinheit Katalysator) des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, die mehr als das 9fache des Betriebsdruckes (ausgedrückt in atm) betragen, nicht unter 90 % absinkt. Besonders günstige Ergebnisse erzielt man, wenn die Raumgeschwindigkeit das 9- bis 14fache des Betriebsdruckes beträgt. Arbeitet man zu Vergleichszwecken in einem Gebiet, bei dem die Raumgeschwindigkeit weniger als das 9fache des Betriebsdruckes beträgt, so wird der Katalysator bzw. der Katalysatorraum nur sehr unvollkommen ausgenutzt, und es besteht wegen der zu langen Berührungszeit die Gefahr des Kohlenoxydzerfalles zu Kohlenstoff, außerdem neigt bei diesen Betriebsbedingungen der Katalysator zur Methanbildung. Wählt man die Raumgeschwindigkeit im Verhältnis zum Druck allzu hoch, so erhält man unbefriedigende Umsätze des Kohlenoxyds mit Wasserdampf.

Durch die beschriebene Abstimmung der Raumgeschwindigkeit auf den Betriebsdruck ist es möglich, bei optimalem Gasdurchsatz und sehr gutem Kohlenoxydumsatz den Katalysatorraum bestens auszunutzen, so daß hinsichtlich der Raumzeitausbeute und der Wirtschaftlichkeit optimale Ergebnisse erzielt werden.

Diese Druckabhängigkeit der Umsatzleistung des Katalysators war nach den bisherigen Erfahrungen, die man zum Beispiel bei der Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff nach Fischer-Tropsch an fest angeordneten Katalysatoren gemacht hatte, in keiner Weise zu erwarten. Man mußte vielmehr annehmen, daß, entsprechend diesen Erfahrungen, die Katalysatorleistung in bezug auf die Kohlenoxydhydrierung durch Druck nicht beeinflusst wird, wie aus der Literatur zu entnehmen war. Die vorliegende Erfindung steht deshalb im Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen, und es war durchaus überraschend, daß sogar eine gewisse Gesetzmäßigkeit zwischen dem angewandten Betriebsdruck und der maximal anwendbaren Raumgeschwindigkeit bei gleichem Kohlenoxydumsatz besteht.

Die Erfindung sei durch das nachfolgende Beispiel erläutert:

Über einen Fe-Mg-Kieselgur-Katalysator, der 72 Stunden bei einer Temperatur von 200 bis 260° C mit einem Gasgemisch aus 1 Volumteil Kohlenoxyd und 2 Volumteilen Wasserstoff reduziert wurde, leitet man bei 230° C ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf im Verhältnis 3 : 1,25. Der Betriebsdruck wurde im Gebiet von 10 bis 70 atm stufenweise um 10 atm erhöht und die Raumgeschwindigkeit auf das 9fache, vorzugsweise auf das 9- bis 14fache des Betriebsdruckes, eingestellt. Trotz Steigerung der Raumgeschwindigkeit von anfänglich 175 bei 10 atm auf 800 bei 70 atm fiel der Kohlenoxydumsatz nicht unter 90 %, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

	Druck in atm	10	20	30	40	50	60	70
5	Raumgeschwindigkeit in Volumeneinheiten Gas/h unter Normalbedingungen, bezogen auf Volumeneinheiten Katalysator	175	240	350	420	610	720	800
	Raumgeschwindigkeit : Druck	17,5	12,0	11,7	10,5	12,2	12,0	11,4
	Kohlenoxydumsatz in Volumprozenten	98,5	90,8	91,5	92,3	90,6	92,4	91,3
	Kohlenwasserstoff in Gewichtsprozenten	98,0	97,5	96,0	94,3	92,5	90,0	85,0
10	Alkohole in Gewichtsprozenten	2	2,5	4	5,7	7,5	10	15

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch
 15 Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindastens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator, der zuvor bei Temperaturen von 150 bis 350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei
 20 Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atm

unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
 35 die Raumgeschwindigkeit des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, gemessen in Volumeneinheiten Gas/h unter Normalbedingungen, bezogen auf Volumeneinheit Katalysator, über das 9fache des angewandten Betriebs-
 40 druckes, gemessen in atm, beträgt.

**Rheinpreussen Aktiengesellschaft
 für Bergbau und Chemie**

Vertreter: Dr. H. Scheidegger, Zürich