



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 31. August 1956

Klasse 36o

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

HAUPTPATENT

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homberg/Ndrh. (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 4. Januar 1952, 22 Uhr — Patent eingetragen: 15. Juli 1956

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

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserstoff an hierfür geeigneten Hydrierungskatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen und/oder 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.

Es ist ferner bekannt, Kohlenwasserstoffe und/oder sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffderivate durch Umsatz von Kohlenoxyd mit Wasserdampf an oxydischen Katalysatoren mit einem Gehalt an Metallen der 8. Gruppe herzustellen, 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 oxydische Katalysator sehr

rasch die ursprüngliche Aktivität. Durch die französischen Patentschriften Nrn. 651167 bzw. 639441 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 diesen Verfahren werden die Katalysatoren einer Oxydation bzw. Hydratation unterworfen, um Metalloxyde bzw. Oxydhydrate zu erhalten, die unter den Arbeitsbedingungen der anschließenden Synthese stabil sind.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf wesentlich höhere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erhalten werden, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf angewandt wird, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, und die Reaktion an einem Katalysator durchgeführt wird, der mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthält, und zwar in dem durch eine Vorbehandlung bei einer Temperatur von 150 bis 350° C mit Kohlenoxyd und anschließend mit Wasserstoff, oder mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, aktivierten Zustand.

Die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf kann bei gewöhnlichem Druck oder

bei erhöhten Drucken bis 100 Atm erfolgen. Die Anwendung von Drucken wesentlich höher als 100 Atm könnte leicht zu einer nachteiligen Zersetzung des Kohlenoxyds führen.

5 Gegenstand des vorliegenden Patentes ist demzufolge ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch katalytischen Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf, welches dadurch gekennzeichnet
10 ist, daß ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Wasserdampf, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü
15 über einen mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator geleitet wird, der zuvor bei Temperaturen von 150—350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und mit Wasserstoff aktiviert
20 wurde, und daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe aus dem Restgas abgetrennt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 180 bis 280° C durchgeführt und liefert weitgehend
25 verbesserte Ansichten, indem das eingeführte Kohlenoxyd zu etwa 90% in Kohlenwasserstoffe übergeführt wird.

Als Katalysatoren können die bekannten Hydrierungskatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese, das heißt Metalle der
30 8. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden, wie Cobalt, Eisen, Nickel, Ruthenium. Diese Katalysatoren können auf Trägerstoffe, wie Kieselgur, Talkum, Dolomit, Kalkstein, Aktivkohle, Bimsstein oder dergleichen
35 aufgebracht werden. Es ist zweckmäßig, den Katalysatoren Aktivatoren zuzusetzen. Als solche eignen sich beispielsweise Oxyde, Hydroxyde und Salze von Alkalien und Erdalkalien, einschließlich des Magnesiums, schwer
40 reduzierbare Oxyde, wie z. B. Thoriumoxyd oder Ceroxyd, ferner Verbindungen des Mangans, Vanadins und Bors, Aluminium- und Chromoxyd, ferner Verbindungen von Kupfer, Nickel, Silber und Gold. Es hat sich her-
45 ausgestellt, daß als besonders geeignete Aktivatoren solche Verbindungen Verwendung finden können, die zum Aktivieren der Kataly-

satoren für die Kohlenoxydhydrierung mit Wasserstoff verwandt werden. Die Kataly-
50 satoren können durch Fällung von Metallsalzlösungen mit alkalischen Verbindungen, durch Zersetzung leicht zersetzlicher Metallverbindungen, wie z. B. der Nitrats, durch Zersetzung von Metallkarbonylen oder durch
55 Schmelzen der Metalle unter Zusatz von Sauerstoff hergestellt werden. Es können auch technisch anfallende Abfallprodukte der in Frage kommenden Metalle eingesetzt werden, z. B. beim Eisen die sog. Laumasse oder Luxmasse.
60

Es ist für das vorliegende Verfahren wesentlich, die Katalysatoren vor der Inbetriebnahme zwecks ihrer Aktivierung entweder in den metallischen Zustand oder in einen solchen Zustand überzuführen, bei welchem Kohlen-
65 stoff eine definierte oder undefinierte Verbindung mit diesen Metallen eingeht, wie z. B. Carbide. Diese Vorbehandlung der Katalysatoren erfolgt bei Temperaturen von 150 bis 350° C, zweckmäßig bei 230—300° C, mit Koh-
70 lenoxyd und anschließend mit Wasserstoff oder mit einem CO-H₂-Gemisch.

Für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens können beispielsweise die bei der Reduktion von Metalloxyden anfallenden Gase
75 wie das Hochofengichtgas, ferner Generatorgas sowie bei der Sauerstoffvergasung von Kohle, Koks oder sonstiger C-haltiger Materialien anfallende Gase Verwendung finden. Das vorliegende Verfahren hat den besonderen
80 Vorteil, daß es nicht mehr nötig ist, zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen von Synthesegasen auszugehen, die Wasserstoff enthalten, dessen Herstellung stets kostspielig ist.

Die Menge des angewandten Wasserdampf-
85 es wird im Gegensatz zu den bekannten Verfahren so begrenzt, daß sie eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Würde z. B. der Wasserdampfpartialdruck des Synthesegemisches so stark vergrößert, daß der Quotient
90 CO : Wasserdampf den Wert 2 unterschreiten würde, so würde der CO-Umsatz immer geringer, um im Verlauf kurzer Reaktionszeiten praktisch auf Null abzusinken, wobei die Katalysatoren innerhalb weniger Stunden 95

unwirksam werden. Es ist daher notwendig, die Wasserdampfmenge im Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch so zu begrenzen, daß der Quotient $\text{CO} : \text{Wasserdampf}$, ausgedrückt in 5 Volumteilen, mindestens den Wert 2 erreicht.

Es ist zweckmäßig, die Synthesegase vor der Reaktion von Katalysatorgiften, wie Schwefel, Phosphor usw., zu befreien. Es ist ferner wesentlich, für eine gleichmäßige und 10 schnelle Abführung der Reaktionswärme zu sorgen, um Überhitzungen des Katalysators zu vermeiden, was mit Hilfe an sich bekannter Maßnahmen erreicht werden kann.

Die Synthese kann in einer oder mehreren 15 Stufen, aber auch unter Kreislauf der Synthesegase durchgeführt werden, wobei das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserdampf nach jeder Stufe zweckmäßig den jeweiligen Synthesebedingungen angepaßt wird. Die 20 Synthese kann an fest angeordneten Katalysatoren, aber auch in flüssiger Phase unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Mediums durchgeführt werden, wobei als flüssiges Medium z. B. Syntheseprodukte von 25 geeigneter Siedelage verwendet werden. Es ist ferner möglich, die Katalysatoren im fein gepulverten Zustand anzuwenden und diese im Reaktionsraum durch den Gasstrom des eingeleiteten Synthesegemisches in der Schwebe 30 zu halten.

Nach dem Verlassen des Katalysatorofens werden die entstandenen Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Die Reaktionsprodukte 35 bestehen aus Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffzahlen von 1—30, möglicherweise sogar noch darüber. Ferner können im Reaktionsprodukt sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten sein, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, 40 Säuren und Ester.

Das im Restgas enthaltene Kohlendioxyd kann nach bekannten Methoden abgetrennt, zu Kohlenoxyd reduziert und wieder in die Synthese zurückgeführt werden, so daß praktisch 45 der gesamte für die Synthese eingesetzte Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Produkten erhalten werden kann.

Das vorliegende Verfahren sei an Hand nachfolgender Beispiele näher erläutert: 50

Beispiel 1

Der verwendete Katalysator ist ein mit Kaliumcarbonat alkalisierter Fe-Cu-Kieselgur-Katalysator, der auf 100 Gewichtsteile Eisen 10 Teile Magnesium, 10 Teile Kupfer, 60 Teile 55 Kieselgur und 2 Teile K_2CO_3 enthält. Zu seiner Herstellung wird eine 5 Gewichtsprozent Eisen enthaltende gemeinsame wäßrige Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nach Zugabe von 60 Teilen Kieselgur in der Siede- 60 hitze mit der stöchiometrischen Menge Natriumcarbonat in wäßriger Lösung gefällt. Das Fällungsgemisch wird kurz aufgekocht, filtriert und der Niederschlag mit der 70—90-fachen Menge siedenden Wassers, bezogen auf 65 die Eisenmenge, gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit wenig Wasser angepastet, mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat (2 Gewichtsprozent K_2CO_3 auf 100 Gewichtsteile Fe) gut gemischt und bei 110°C 70 getrocknet.

Vor der Inbetriebnahme muß der Katalysator in den aktiven Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird bei einer Temperatur von 270°C über den Katalysator wäh- 75 rend 24 Stunden ein CO-H_2 -Gemisch, das auf 1 Volumteil CO 2 Volumteile H_2 enthält, mit der Raumbeschwindigkeit 100, das heißt 100 Normalkubikmeter CO-H_2 -Gemisch/h und m^3 Katalysatorraum, geleitet. 80

Über den so vorbehandelten Katalysator wird bei gewöhnlichem Druck und einer Temperatur von 235°C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch, das auf 2 Volumen CO 1 Vo- 85 lumen Wasserdampf enthält, mit einer Raumbeschwindigkeit 20, das heißt 20 m^3 $\text{CO-Wasserdampf-Gemisch/h}$ und m^3 Katalysatorraum, geleitet. Hierbei entstehen pro Normalkubikmeter Kohlenoxyd 145 g Kohlenwasserstoffe, das sind 94% der Theorie. Der Anteil an Me- 90 than beträgt 8%. Das für die Reaktion verwendete Kohlenoxyd enthält 98,5% CO und 1,5% N_2 . Das Restgas hat folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 77,7% CO_2 .

1,4% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 3% CO, 14,8% H₂, 2,5% gesättigte Kohlenwasserstoffe und 0,6% N₂.

Unter Katalysatorraum ist der vom Katalysator ausgefüllte Teil des Reaktionsraumes zu verstehen.

Beispiel 2

Der verwendete Fe-Cu-Katalysator ist frei von Trägerstoffen und enthält auf 100 Gewichtsteile Eisen 0,1 Teil Kupfer und 0,25 Teile Kaliumcarbonat. Zu seiner Herstellung wird eine 5 Gewichtsprozent Fe enthaltende, gemeinsame wäßrige Lösung von Fe(NO₃)₃ und Cu(NO₃)₂ in der Siedehitze mit der stöchiometrischen Menge Natriumcarbonat in wäßriger Lösung gefällt. Das Fällungsgemisch wird kurzzeitig (einige Minuten) aufgeköcht, filtriert und der Niederschlag mit der 70- bis 90fachen Menge siedenden Wassers (bezogen auf die Eisenmenge) gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit wenig Wasser angepastet, mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat (0,25 Gewichtsteile K₂CO₃ auf 100 Gewichtsteile Fe) gut gemischt und bei 110° C getrocknet.

Zwecks Überführung des Katalysators in den aktiven Zustand wird bei einer Temperatur von 270° C über ihn während 24 Stunden CO mit der Raumbeschwindigkeit 100, das heißt 100 Normal-m³/h und m³ Katalysatorraum und anschließend bei gleicher Temperatur und Raumbeschwindigkeit während ebenfalls 24 Stunden Wasserstoff geleitet.

Über den so vorbehandelten Katalysator wird bei einem Druck von 10 atü und einer Temperatur von 230° C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch geleitet, das auf 3 Volumteile CO 1 Volumteil Wasserdampf enthält. Der Kohlenoxydumsatz beträgt zwischen der 100. und 150. Stunde 97,6%, wobei eine Ausbeute von 201 g Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen mit geringfügigen Mengen Methan pro Normalkubikmeter Kohlenoxyd erhalten wird. Die Kohlenwasserstoffe machen etwa 97% der gesamten Reaktionsprodukte aus.

Beispiel 3

Über einen alkalisierten Fe-Cu-Katalysator von gleicher Zusammensetzung, Herstellung und Aktivierung wie im Beispiel 2, wird bei einem Druck von 10 atü und einer Temperatur von 230° C ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch geleitet, welches auf 3 Volumen CO 1,25 Volumen Wasserdampf enthält. Der Quotient CO : Wasserdampf hat somit den Wert 2,4. Bei einer Ausbeute von 162 g Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen mit geringfügigen Mengen Methan pro Normalkubikmeter CO wird ein 98,5%iger CO-Umsatz erreicht. Auch hier beträgt der Anteil der Kohlenwasserstoffe an den Gesamt-erzeugnissen zwischen 96 und 97%.

Der schädliche Einfluß der Anwendung einer zu großen Wasserdampfmenge ergibt sich aus dem folgenden nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel:

Wird unter den sonst gleichen Bedingungen des Beispiels 3 ein Synthesegemisch vom Quotienten 1,5 angewandt, welches auf 3 Volumen CO 2 Volumen Wasserdampf enthält, so wird anfänglich ein 95%iger CO-Umsatz bei einer Ausbeute von 75 g Syntheseprodukten pro Nm³ CO erzielt, jedoch sinkt der CO-Umsatz schon innerhalb 24 Stunden auf etwa 20% ab, um nach wenigen weiteren Stunden zu einer völligen Erlahmung des Katalysators zu führen.

Die Anwendung von Drucken, die wesentlich höher als 100 at sind, würde nicht zu befriedigenden Resultaten führen. Dies erläutert das nachfolgende nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiel:

Der im Beispiel 1 beschriebene Katalysator hat bei Anwendung eines Druckes von 140 at, einer Temperatur von 235° C unter Verwendung eines CO-Wasserdampf-Gemisches, das auf 2 Volumteile CO 1 Volumteil Wasserdampf enthält, bei einer Raumbeschwindigkeit von 50 nur eine kurze Lebensdauer. Wie die Analyse der Restgase zeigt, durchläuft der CO-Umsatz bereits nach 15 Betriebsstunden ein Maximum. Hiernach sinkt der Umsatz sehr schnell ab. Nach 36 Stunden ist der Katalysator durch starke Kohlenstoffabscheidung vollständig unwirksam geworden.

Zusammensetzung der Restgase

Betriebs- stunden	CO ₂	ungesättigte KW-stoffe	O ₂	CO	H ₂	gesättigte KW-stoffe	N ₂	
5	8	31,0	1,1	0,0	62,6	0,9	2,0	2,4
	15	65,5	1,3	0,0	22,0	5,0	3,0	2,2
	24	39,9	1,1	0,0	50,2	7,1	0,2	1,5
	36	8,2	0,2	0,0	85,4	4,2	0,0	2,0

10 Der schädliche Einfluß zu hoher Reaktions-
temperaturen ergibt sich aus folgendem, nicht
erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel:

Bei der Reaktion von Kohlenoxyd mit Was-
serdampf im Volumverhältnis 2:1 ist im
15 Temperaturbereich von 400° C und bei ge-
wöhnlichem Druck oder bei Drucken bis zu
10 atü unter Anwendung der in den Beispielen
1 oder 2 beschriebenen Katalysatoren prak-
tisch keine Synthese flüssiger Kohlenwasser-
20 stoffe mehr möglich. Neben einer anfänglich
starken Methanbildung tritt nach kurzer Zeit
bereits durch starke Kohlenstoffabscheidung
ein völliges Inaktivwerden des Katalysators
ein. Wird unter Beibehaltung der hohen Re-
25 aktionstemperatur von 400° C gleichzeitig der
Druck stark erhöht, so steigern sich die schä-
digen Einflüsse von hoher Temperatur und
hohem Druck derart, daß in kurzer Zeit der
Katalysator vollständig mit elementarem Koh-
30 lenstoff beladen und dadurch unwirksam
wird.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Kohlen-
wasserstoffen durch katalytischen Umsatz von
35 Kohlenoxyd und Wasserdampf, dadurch gek-
ennzeichnet, daß ein Gemisch von Kohlen-
oxyd und Wasserdampf, welches auf 1 Volum-
teil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile
Kohlenoxyd enthält, bei Temperaturen zw-
40 schen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck
von höchstens 100 atü über einen mindestens
ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Sys-
tems enthaltenden Katalysator geleitet wird,
der zuvor bei Temperaturen von 150-350° C
45 durch Behandlung mit Kohlenoxyd und mit
Wasserstoff aktiviert wurde, und daß die ge-
bildeten Kohlenwasserstoffe aus dem Rest-
gas abgetrennt werden.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß die Aktivierung des
Katalysators durch Behandlung mit CO und
anschließend mit H₂ erfolgt. 50

2. Verfahren nach Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß die Aktivierung des
Katalysators durch Behandlung mit einem
Gemisch von CO und H₂ erfolgt. 55

3. Verfahren nach Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß dem Katalysator
als Aktivatoren Alkalien oder Erdalkalien zu-
gesetzt werden.

4. Verfahren nach Patentanspruch, da-
60 durch gekennzeichnet, daß dem Katalysator
als Aktivatoren schwer reduzierbare Oxyde zu-
gesetzt werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch, da-
65 durch gekennzeichnet, daß dem Katalysator
als Aktivator Aluminiumoxyd zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß dem Katalysator
als Aktivator Chromoxyd zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch, da-
70 durch gekennzeichnet, daß der Katalysator
auf Trägermaterialien aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch, da-
75 durch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von
Kohlenoxyd mit Wasserdampf in mehreren
Arbeitsstufen durchgeführt wird, wobei das
Mengenverhältnis CO:H₂ in jeder Stufe neu
eingestellt wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch, da-
80 durch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von
Kohlenoxyd mit Wasserdampf im Kreislauf
durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Patentanspruch, da-
85 durch gekennzeichnet, daß der Umsatz von
Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem Ka-

talysator erfolgt, der in einem flüssigen Medium suspendiert ist.

11. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem pulverisierten Katalysator von solcher Feinheit durchgeführt wird, daß die Teilchen durch den Gasstrom in der Schwebe gehalten werden.

12. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Reaktion gebildete Kohlendioxyd abgetrennt, wieder zu Kohlenmonoxyd reduziert, und dann nochmals eingesetzt wird.

**Rheinpreussen Aktiengesellschaft
für Bergbau und Chemie**

Vertreter: Dr. H. Schidegger, Zürich