



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 31. Oktober 1956

Klasse 36o

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



HAUPTPATENT

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

Gesuch eingereicht: 14. Juli 1952, 18 Uhr — Patent eingetragen: 15. September 1956
(Prioritäten: Deutschland, 4. und 27. September 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 umgewan-

delt wurde. Außerdem verliert der oxydische 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. einer Hydrolyse unterworfen, um Metalloxyde bzw. Oxydhydrate 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 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 von 150 bis 350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Drucke von mehr als 20 at und ein CO-Wasserdampf-Gemisch angewendet wird, das auf 1 Volumteil Wasserdampf weniger als 3 Volumteile Kohlenoxyd enthält.

Die zur Reaktion mit Kohlenoxyd erforderliche Menge Wasser kann in flüssiger Form in den Reaktionsraum eingespritzt werden. Die Einspritzung der zur Reaktion mit Kohlenoxyd erforderlichen Menge flüssigen Wassers in den Reaktionsraum kann sowohl auf einmal als auch dosiert an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes erfolgen. Sie ist bedingt von den jeweils vorgesehenen Betriebsverhältnissen.

Die Synthese kann in einer oder mehreren Stufen, aber auch unter Kreislaufführung der Synthesegase durchgeführt werden. Die Synthese kann an fest angeordneten Katalysatoren, aber auch in flüssiger Phase unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Mediums durchgeführt werden. Es ist ferner möglich, die Katalysatoren in feingepulvertem Zustand anzuwenden und diese im Reaktionsraum durch den Gasstrom des eingeleiteten Synthesegemisches in der Schwebe zu halten.

Das vorliegende Verfahren sei an Hand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

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 Kieselgur und 2 Teile K_2CO_3 enthält. Zu seiner Herstellung wird eine 5 Gew.-% Eisen enthaltende, gemeinsame wässrige Lösung von $Fe(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ nach Zugabe von 60 Teilen Kieselgur in der Siedehitze mit der stöchiometrischen Menge Natriumcarbonat in wässriger Lösung gefällt. Das Fällungsgemisch wird kurz 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 (2 Gewichtsteile K_2CO_3 auf 100 Gewichtsteile Fe) gut gemischt und bei 110° getrocknet.

Vor der Inbetriebnahme muß der Katalysator in den aktiven Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zweck wird bei einer Temperatur von 270° über den Katalysator während 24 Stunden ein CO-H₂-Gemisch, das auf 1 Volumteil CO 2 Volumteile H₂ enthält, mit der Raumgeschwindigkeit 100, das heißt 100 Normalkubikmeter CO-H₂-Gemisch/h und m³ Katalysatorraum, geleitet.

Über den so vorbehandelten Katalysator wird bei einem Druck von 100 atü ein Gemisch von CO und Wasserdampf im Verhältnis 3 Volumteile Kohlenoxyd auf 1,25 Volumteile Wasserdampf geleitet. Die Temperatur beträgt 230°, die Raumgeschwindigkeit 100, das heißt 100 m³ CO/H₂O-Dampfgemisch pro Stunde je m³ Kontaktvolumen. Bei einem CO-Umsatz von 91,5% werden 216 g Syntheseprodukte (vorwiegend Kohlenwasserstoffe) je Nm³ angewandtes Kohlenoxyd erhalten. Der Anteil der Alkohole an den gesamten Syntheseprodukten beträgt 29,5%.

PATENTANSPRUCH

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 von 150

bis 350° C durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde, bei Temperaturen zwischen 150 bis 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, dadurch gekennzeichnet, daß Drucke von mehr als 20 atm und ein CO-Wasserdampf-Gemisch angewandt wird, das auf 1 Volumteil Wasserdampf weniger als 3 Volumteile Kohlenoxyd enthält.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser in flüssiger Form in den Reaktionsraum einbringt.

2. Verfahren nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wassermenge dem Reaktionsraum an verschiedenen Stellen zuführt.

Rheinpreussen Aktiengesellschaft
für Bergbau und Chemie

Vertreter: Dr. H. Scheidegger, Zürich