Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.

Mülheim-Ruhr, den

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° und darüber sauerstoffhaltige Verbindungen wie Methanol und Synthol erzeugen kann. Bekannt sind ferner Versuche, bei welchen an Eisenkontakten, die durch Zersetzung von Eisennitrat hergestellt wurden, bei 10 bis 15 Atmosphären Produkte erhalten wurden, die z.T. aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, z.T. aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Schließlich ist bekannt, daß man auch an Eisenkontakten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck Kohlenwasserstoffe erhält. Nach den bisherigen Angaben der Literatur können mit Eisenkontakten bei Atmosphärendruck Gesamtausbeuten an aliphatischen Kohlenwasserstoffen von etwa 30 - 35 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch erhalten werden, und zwar während eines Zeitraumes von etwa 8 Tagen, während nach dieser Zeit die Katalysatoren noch weniger liefern. Die Ausbeuten, welche an Fällungskontakten und an Zersetzungskontakten erhalten wurden, waren ungefähr gleich (Brennstoff-Chemie, Band 16, Seite 2 (1935)). Über bessere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen beim Arbeiten unter höherem als Atmosphärendruck finden sich keine Angaben in der Literatur (Brennstoff-Chemie, Band 8, Seite 167 (1927)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten an vorwiegend leichtsiedenden und klopffesten Kohlenwasserstoffen während langer Betriebsperioden mit Eisenkontakten

307

erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320°, Drucke von 2 - 100, vorzugsweise von 2 - 50 Atmosphären und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden, ferner durch Fällung bzw. Zersetzung hergestellte Kontakte, die zur Erzielung optimaler Ausbeuten vor ihrer Inbetriebnahme beim einem niedrigen als dem Synthesedruck, ~~bei niedrigeren Drucken,~~ vorzugsweise bei Atmosphärendruck mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen, beispielsweise dem Synthesegas, formiert werden.

Soll das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch unter Verwendung von Eisenkontakt weitgehendst, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten, zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muss mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in dem durch die Gleichung

$$2\ CO + H_2 = CO_2 + CH_2$$

geforderten Verhältnis enthalten, also am besten 2 CO : 1 H_2 bis 1 CO : 1 H_2. Während die vollständige Umsetzung eines derartigen Gasgemisches bei gewöhnlichem Druck nicht möglich war und auch bei der direkten Inbetriebnahme unter Synthesedruck nicht gelingt, hat sich gezeigt, daß diese Umsetzung bei erhöhtem Druck nach vorheriger Formierung des Kontaktes, z.B. bei Atmosphärendruck, praktisch quantitativ durchgeführt werden kann.

Zweckmäßig stimmt man bei der Synthese Druck und Temperatur aufeinander ab. Dies geht aus beiliegender Abbildung hervor. In der Richtung der Abszisse sind die Arbeitstemperaturen angegeben, in der Richtung der Ordinate die Drucke. Die Gerade a gibt für verschiedene Arbeitsdrucke die untere Temperaturgrenze an, bei welcher mit befriedigendem Umsatz die Kohlenwasserstoffsynthese durchgeführt werden kann. Die Gerade a

308

zeigt, daß die bei Beginn des Prozesses anzuwendende Arbeitstemperatur umso höher gewählt werden muss, je höher der gewählte Druck ist. Die Gerade b zeigt die obere Temperaturgrenze an, bei welcher noch unter vornehmlicher Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden kann. Sie liegt bei Drucken von 10 bis 90 at bei etwa 310°C. Bei höheren Temperaturen beginnen andere Reaktionen, wie die Bildung gasförmiger und sauerstoffhaltiger Produkte, allmählich in den Vordergrund zu treten. Das innere schraffierte Feld der Abbildung zeigt die physikalischen Bedingungen, unter welchen bei Verwendung aktiver Eisenkatalysatoren und von kohlenoxydreichem Synthesegas optimale Ergebnisse erzielt werden. Arbeitet man beispielsweise bei 10 at, dann wird bei Punkt 1 (230 bis 235°) bereits ein teilweiser Umsatz im gewünschten Sinn erreicht. Erhöht man die Temperatur bis Punkt 2 (in diesem Fall annähernd 240°), dann werden maximale Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten, und zwar je nach der durchgesetzten Gasmenge 100 bis 150 g je cbm Synthesegas. Das Endgas besteht dann zum größten Teil aus Kohlensäure, evtl. vorhandenen inerten Bestandteilen und nebenher gebildetem Gasol und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ferner entsteht auch festes Paraffin und je cbm Gas einige Gramm Wasser. Will man nun den Prozeß während langer Betriebsperioden in Gang halten, dann muß zur Konstanthaltung des Umsatzes die Arbeitstemperatur allmählich erhöht werden, etwa um 2 - 3° je Woche. Von Punkt 2 bis Punkt 3 stehen nun fast 60° zur Verfügung. Fordert man nicht optimalen, d.h. nicht fast vollständigen Umsatz des Kohlenoxyds, dann kann man die Temperatur noch einige Zeit bis etwa 305 bis 310° steigern. Bei 30 at liegt

die untere optimale Temperaturgrenze bei Verwendung des oben beschriebenen Kontaktes und Gasgemisches bei 250 bis 255° (Punkt 6 der Abbildung). Man hat bis Punkt 7 etwa 47° oder ungefähr 5 Monate Betriebsdauer zur Verfügung.

Das Zusammenrücken der Geraden a und b bzw. a' und b' bei höheren Arbeitsdrucken zeigt, daß mit steigendem Druck die möglichen Betriebsperioden immer kürzer werden, da der notwendige Anstieg der Temperatur mit der Zeit bei den verschiedenen Drucken der gleiche bleibt.

Die Abbildung zeigt, daß Drucke oberhalb 100 at für das Verfahren nicht mehr in Frage kommen und daß die Wirtschaftlichkeit bei Drucken oberhalb 50 at schnell absinkt. Aus der Abbildung ist schließlich auch zu ersehen, daß bei Atmosphärendruck oder schwach erhöhtem Druck keine wirtschaftlichen Ausbeuten erzielt werden können. Die optimalen Bedingungen liegen bei 5 bis 50 at.

Von besonderer Wichtigkeit für das vorliegende Verfahren ist wie erwähnt folgendes: Um hohe Ausbeuten unter den angegebenen Arbeitsbedingungen schon nach kurzer Anlaufzeit zu erhalten, ist es notwendig, den durch Fällung oder Zersetzung hergestellten Katalysator bei einem niedrigeren als dem späteren Arbeitsdruck mit kohlenoxydhaltigem Gas vorzubehandeln. Führt man die Vorbehandlung bei 1 at durch, beispielsweise bei 250°, dann dauert diese Vorbehandlung etwa 5 Stunden. Schaltet man nach dieser Vorbehandlung auf Druck, beispielsweise auf 15 at, um, dann erhält man direkt maximalen Umsatz an den gewünschten Kohlenwasserstoffen. Beginnt man jedoch ohne Vorbehandlung sofort bei 15 at zu arbeiten, dann ist sogar nach mehreren Wochen der maximale Umsatz nicht zu erreichen.

Schließlich sei erwähnt, daß es für gute Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen von Vorteil ist, die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional dem Arbeitsdruck zu erhöhen, also bei 20 Atmosphären eine doppelt so große Aufenthaltsdauer dem Gas am Kontakt zur Verfügung zu stellen wie bei 10 Atmosphären.

Will man die bei den Umsetzungen auftretende Reaktionswärme durch Wasserkühlung abführen, dann ist es u.U. vorteilhaft, bei einem Druck zu arbeiten, der gleich ist dem Druck des Wasserraumes, also z.B. bei 260° bei 50 Atmosphären usw., weil dann die Kontaktkammern weder von außen noch von innen druckbeansprucht sind.

Ausführungsbeispiele.

1.) Eisen-2-chlorid und Kupfer-2-chlorid (Eisen : Kupfer = 4 : 1) werden in Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge an Natriumcarbonat heiß gefällt (anstelle von Natriumcarbonat kann man z.B. auch Kaliumcarbonat verwenden). Der Kontakt wird abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 1/8 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet und gekörnt oder gepreßt oder auf Trägern in den Reaktionsraum, z.B. ein Druckrohr, gefüllt. Zunächst wird zur Formierung des Kontaktes bei 240° beispielsweise ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 1 : 2 bei Atmosphärendruck über den Kontakt geleitet. Die infolge der Umsetzungen eintretende Kontraktion steigt während drei Tagen langsam auf 30 %. Nun wird auf Druck umgestellt und beispielsweise bei 15 Atmosphären und 260° mit einem Gasgemisch gearbeitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, und zwar werden über je 10 g Eisen 4 Liter Gas (bezogen auf Atmosphärendruck) je Stunde geleitet. Die

311

Kontraktion steigt auf 50 %. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen betragen 130 bis 150 g je cbm Gas. 80 - 90 g bestehen aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein druckfestes erwärmtes Sammelgefäß ablaufen, etwa 50 g je cbm bestehen aus leicht flüchtigem Benzin, das in Dampfform mit dem Abgas weggetragen wird und mit Hilfe von aktiver Kohle oder auf andere Weise gewonnen werden kann, während der Rest der gebildeten Kohlenwasserstoffe Gasol ist. Die Aktivität des Kontaktes bleibt bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur, z.B. in 4 Wochen um 5°, monatelang in der gleichen Höhe erhalten.

2.) Aus einer siedend heißen Lösung von Eisennitrat (mit z.B. 50 g Eisen im Liter) wird durch Einleiten eines kräftigen Ammoniakstromes das Eisen zweckmäßig unter Rühren ausgefällt. Der Eisenniederschlag wird abfiltriert und die Hauptmenge des Ammonnitrats durch Waschen entfernt (die letzten Anteile entweichen von selbst beim nachfolgenden Erhitzen). Hierauf wird der gewaschene Kontakt mit 1/4 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet, gekörnt oder gepreßt und in den Kontaktapparat gefüllt. Zunächst wird bei etwa 250° bei Atmosphärendruck mit einem Gasstrom von beispielsweise 400 Ltr. je Stunde und kg Eisen eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (z.B. im Verhältnis 1 : 2 bis 3 : 2) vorbehandelt, bis infolge eintretender Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion von etwa 30 % eintritt. Nun wird unter Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, auf Druck umgestellt, beispielsweise auf 15 at. Die Kontraktion steigt auf 50 - 56 %. Bei einem Durchsatz von 400 Ltr. Gas je kg Eisen und Stunde werden je cbm 120 - 130 g feste, flüssige und leicht

312

verflüssigbare Kohlenwasserstoffe erhalten. Zur Konstanthaltung der Kontraktion und damit der Höhe des Umsatzes wird die Temperatur allmählich erhöht. Die Höhe der Ausbeuten bleibt dann durch viele Monate erhalten.

3.) Als Kontakt wird ein durch thermische Zersetzung (bei Temperaturen bis etwa 300°) aus Eisennitrat hergestellter Kontakt, der mit 1/4 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) alkalisiert wurde, verwendet. Dieser Kontakt wird in gekörnter oder gepreßter Form oder auch auf inerten Trägern in einen geeigneten Kontaktapparat gefüllt. Dieser muss vollständige Ableitung der Reaktionswärme und Konstanthaltung der Temperatur gewährleisten. Zunächst wird mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas, beispielsweise dem Synthesegas (3 CO : 2 H_2) selbst, bei Atmosphärendruck und 240 - 250° durch 5 - 10 Stunden vorbehandelt. Nach dieser Zeit tritt infolge von Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion der Gase von etwa 30 % ein. Nun wird, beispielsweise bei etwa gleicher Temperatur, auf 15 at Druck umgestellt und je kg im Kontakt vorhandenes Eisen etwa 400 Liter je Stunde Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 3 : 2 zur Umsetzung gebracht. Die Kontraktion steigt sofort nach der Umstellung auf etwa 55 %. Das Endgas enthält etwa 50 bis 70 % Kohlensäure, während Wasser kaum gebildet wird. Wird nun die Temperatur wöchentlich um 2 - 3° gesteigert, dann kann der Umsatz während eines halben Jahres konstant gehalten werden. Es entstehen etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas. Rund 75 % hiervon sieden im Bereich von 30 bis 180°. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigert sich während der Betriebsperiode von etwa 40 auf 70 %. Das so erhaltene Benzin stellt einen klopffesten Motortreibstoff dar.

312

Außer den in den Beispielen genannten Eisenkontakten können auch solche mit Zusätzen, wie z.B. Manganverbindungen, oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Kieselgur oder Silicagel, Verwendung finden.

Die Verwendung von Eisenkontakten anstelle der teuren Nickel- und Kobaltkontakte stellt an sich nur einen wirtschaftlichen Vorteil dar, ein neuer technischer Effekt wurde aber dadurch erreicht, daß es gelungen ist, durch die die vorliegende Erfindung kennzeichnenden Verfahrensmerkmale anstelle der bisher mit Eisenkontakten erreichten geringen Ausbeuten, die hinter denen der Kobaltkontakte weit zurück blieben, nunmehr ungefähr dieselben Ausbeuten, und zwar für besonders lange Betriebszeiten von mindestens einem halben Jahr zu erreichen.

Die entstehenden flüssigen Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß etwa 80 % schon unter 200° sieden und daß sie Olefingehalte haben, von durchschnittlich 50 bis 60 %, wordurch die Klopffestigkeit des Treibstoffes, aber auch ihre sonstige chemische Weiterverarbeitung (z.B. zu Schmierölen) begünstigt wird.

Neben den leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen werden auch noch beträchtliche Mengen Gasol (bis zu 30 g je cbm) gebildet, die infolge ihres noch höheren Olefingehaltes sich ebenfalls für eine chemische Weiterverarbeitung (Polymerbenzin, Schmieröl, Alkohole usw.) eignen.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an Eisen oder Eisen-Mischkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser-

gas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über Eisen- oder Eisen-Mischkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen bzw. durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorbehandelt wird, und zwar bei gewöhnlichem Druck oder aber einem anderen, der jedoch niedriger als der spätere Arbeitsdruck ist.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2.), dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

314

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MÜLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

1. Juli 1938.

An die
Ruhrchemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Holten.

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 56 470 IVc/12o
"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe."

In der Anlage übersenden wir Abschrift einer von uns am 31. Juli 1937 eingereichten Patentanmeldung mit der Bitte um Kenntnisnahme und Prüfung, ob diese Anmeldung auch in Auslandsstaaten eingereicht werden soll. Die Prioritätsfrist läuft am 30. Juli d.J. ab. Wir bitten um baldige Stellungnahme.