



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT NR. 171701

Kl. 12 c₁, 1/05

Ausgegeben am 25. Juni 1952

DIPL. ING. KARL ASBOTH IN GRUNDLSEE (STEIFERMARK)
Verfahren zur Herstellung von reinem bzw. hochprozentigem Äthylen

Angemeldet am 21. Juli 1950. — Beginn der Patentdauer: 15. Dezember 1951.

Es ist bekannt, daß die Fischer-Tropsch-Synthese durch geeignete Wahl der Katalysatoren und der Synthesebedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen in Richtung auf die schweren oder leichteren Produkte gelenkt werden kann. Man kann dadurch besonders hochmolekulare Produkte, darunter Paraffine mit Schmelzpunkten bis zu 132° C erhalten. Auch durch geeignete Wahl des Synthesedruckes kann der Anfall an hochmolekularen Produkten erhöht werden, wovon in der Mitteldrucksynthese Gebrauch gemacht wird.

Da man sich bei der Synthese bis jetzt immer nur auf die Erzeugung hochmolekularer Produkte verlegt hatte, hat man bisher zu wenig die Bedingungen untersucht, unter welchen auch leichtere Kohlenwasserstoffe, besonders leichtere Olefine, synthetisch hergestellt werden könnten.

Reines bzw. sehr hochprozentiges Äthylen wurde bis jetzt hauptsächlich aus Acetylen und aus Äthanol hergestellt, und es besteht dafür eine ganze Reihe von technischen Verwendungsmöglichkeiten, wofür beispielsweise die Herstellung von Vinylchlorid, Epichlorhydrin, Glykol und Äthanol erwähnt sei. Eine Synthese von reinem oder fast reinem Äthylen wäre also von großem technischem und wirtschaftlichem Interesse.

Wohl sind die Bedingungen ziemlich genau bekannt, die zur Bildung höhermolekularer Produkte führen. Man kann z. B. durch Verwendung von Ru-Katalysatoren Paraffine bis zu einem Molekulargewicht von 20.000 herstellen. Auch die Erhöhung des Synthesedruckes (Mitteldrucksynthese) ergibt eine gewisse Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes der erhaltenen Produkte. Z. B. arbeiten die deutschen Patentschriften Nr. 763855 und 734993 bei 12 *ata*. In den deutschen Patentschriften Nr. 734993 und Nr. 736701 wird auch die Verdünnung des Katalysators durch inerte Trägersubstanzen oder unreduziertes Metall als vorteilhaft angegeben, um das Arbeiten bei erhöhtem Druck zu ermöglichen, weil dadurch eine Verstopfung der Kontaktporen durch hochmolekulare Produkte hintangehalten wird. Es ist auch bekannt, daß für Fe-Katalysatoren ein höheres CO : H₂-Verhältnis im Synthesegas als für CO- und Ni-Katalysatoren vorteilhaft ist. Das günstigste Verhältnis

CO : H₂ liegt im allgemeinen zwischen 1 : 2—2 : 1 (deutsche Patentschrift Nr. 759843).

Alle bisherigen Verfahren liefern, wie gesagt, nur Gemische von Kohlenwasserstoffen verschiedener C-Zahl, die bis zu mindestens C₁₂ meist viel höher reicht, und außerdem enthalten diese Gemische in jeder C-Fraktion einen von Fall zu Fall wechselnden, aber immer sehr erheblichen paraffinischen Anteil.

Um reines oder hochprozentiges Äthylen zu erhalten, ist demnach eine doppelte scharfe Auslöse notwendig. Erstens sollen fast keine Kohlenwasserstoffe ober- und unterhalb C₂ gebildet werden, und zweitens muß in dieser C₂-Fraktion der paraffinische Anteil weitgehend fehlen.

Die Erfindung bezieht sich auf eine derartige Synthese von Äthylen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Es wurde gefunden, daß sich eine solche Synthese bei Verwendung von unvollständig reduzierten Metalkatalysatoren mit einem spezifischen Gewicht unter 1,3, bei einer Temperatur von mindestens 180° C und bei einem Druck von 0,05 bis höchstens 1,0 *ata* durchführen läßt. Man kann damit ein Synthesegas, das bis zu 95% aus Äthylen (auf inertfreies Gas gerechnet) besteht, erhalten. Die Erfindung liegt hauptsächlich in der Erkenntnis, daß der Katalysator ein besonders geringes spezifisches Gewicht haben muß und daß er nicht vollständig zu Metall reduziert werden darf.

Das erstere Merkmal kann durch Verwendung von viel leichtem Trägermaterial bei der Herstellung des Katalysators und bzw. oder geringe Preßdrücke beim nachfolgenden Pressen bzw. völliges Unterlassen des Pressens erzielt werden. Auch die Wahl der Katalysatorenzusammensetzung ist von nicht zu vernachlässigender Bedeutung. Obwohl es auch gelingt, mit Kobaltkatalysatoren fast reines Äthylen herzustellen, so sind doch Eisenkatalysatoren am geeignetsten.

Als Reduktionsgrad hat sich bei Eisenkontakten ein solcher von etwa 0,6 bis 0,55 am günstigsten erwiesen. Noch geringere Reduktionsgrade geben zwar einen noch höheren Anteil an Äthylen im Endprodukt, doch sinkt der Gesamtumsatz von einem Reduktionsgrad von etwa 0,35 bis 0,4 an ziemlich stark ab.

Neben einem geringen spezifischen Gewicht und einem geringen Reduktionsgrad sind auch die 100

genaue Einhaltung der optimalen Synthesetemperatur, des Verhältnisses von Kohlenmonoxyd zu Wasserstoff und ein möglichst geringer Druck erforderlich. Diese Faktoren hängen ihrerseits wieder weitgehend von dem verwendeten Katalysator bzw. der Zusammensetzung des Synthesegases ab. Das Verhältnis von Kohlenmonoxyd zu Wasserstoff soll über 1:1 betragen und vorzugsweise bei 1,5:1 liegen. Es ist nicht zu empfehlen, auch bei sonst günstigen Bedingungen über den Atmosphärendruck hinauszugehen, hingegen kann der Einfluß von schwereren Katalysatoren oder ungünstigen Synthesegaszusammensetzungen innerhalb gewisser Grenzen durch Druckerniedrigung bis auf 0,05 *ata* ausgeglichen werden. Am vorteilhaftesten ist die gleichzeitige Anwendung aller dieser Maßnahmen.

Ausführungsbeispiel: Je Stunde wurden 200 l Synthesegas, bestehend aus 1,5 Raumteilen Kohlenmonoxyd und einem Raumteil Wasserstoff bei einer Temperatur von 265° C und einem Druck von 450 mm Q. S. absorbiert über 1 l locker geschütteten Eisenkatalysator, bestehend aus 15 Teilen Eisen, 1 Teil Kalzium und 30 Teilen Kieselgur mit einem Schüttgewicht von ungefähr 1,15 geleitet. Das Kalzium lag dabei zur Gänze als Kalziumoxyd vor, und das Eisen hatte einen Reduktionsgrad von 0,55. Der Katalysator wurde durch gemeinsames Fällen der Salze auf Kieselgur und anschließende Reduktion bei 350—400° C erhalten. Das erhaltene Endgas enthielt 85% Äthylen und etwa 6% andere Kohlenwasserstoffe, während der Rest aus Methan, Kohlendioxyd und Wasserstoff bestand.

Die Durchführung des Verfahrens ist selbstverständlich nicht an dieses Ausführungsbeispiel gebunden, beispielsweise kann die Reduktionstemperatur höher sein, wobei dann der Synthesedruck niedriger zu halten ist, es kann aber auch der Gehalt an Kohlenmonoxyd des Synthesegases höher gewählt werden, wobei dann die Gesamtausbeute etwas sinkt und der relative Gehalt an Kohlenmonoxyd des Synthesegases höher gewählt werden, wobei dann die Gesamtausbeute etwas sinkt und der relative Gehalt an Äthylen steigt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von reinem bzw. hochprozentigem Äthylen durch Kohlenoxydhydrierung mittels Eisen- oder Kobaltkatalysatoren, im üblichen Temperaturbereich von 180 bis 265° C, dadurch gekennzeichnet, daß im Synthesegas das Verhältnis der Raumteile CO:H₂ größer als 1:1, vorzugsweise 1,5:1 ist und die Hydrierung mit unvollständig reduzierten Katalysatoren eines spezifischen Gewichtes unter 1,3, vorzugsweise 1,1—1,2 bei unteratmosphärischem Druck, insbesondere bei 0,05 bis höchstens 1,0 *ata* erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators mit einem Gehalt an inerte Trägersubstanz von etwa 50—90%.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators mit einem Reduktionsgrad von höchstens 0,6, vorzugsweise von 0,4 bis 0,6.

