

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
23. JULI 1941

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 708512

KLASSE 120 GRUPPE 103

I 53650 IVd/120

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und deren sauerstoffhaltigen Derivaten
aus Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. November 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. Juni 1941

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Eisen oder Eisen enthaltenden Stoffen als Katalysatoren umzusetzen, wobei hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe entstehen. Nach einem anderen Verfahren, bei dem die genannten, Ausgangsstoffe unter erhöhtem Druck umgesetzt werden, werden hauptsächlich sauerstoffhaltige Produkte erhalten. Man hat schon vorgeschlagen, die Umsetzung der genannten Gase in Gegenwart von Katalysatoren durchzuführen, die man durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom und Reduzieren des gebildeten Eisenoxyduloxyds mit Wasserstoff erhält, wobei dem Eisen vor dem Schmelzen Uranyl nitrat zugesetzt werden kann. Die so hergestellten Katalysatoren haben eine gute mechanische Festigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erheblich höhere Ausbeuten an den gewünschten Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten als mit den genannten, aus Eisenoxyduloxyd ohne Zusatz oder unter Zusatz von Uranyl nitrat allein gewonnenen Katalysatoren erhält, wenn man Katalysatoren verwendet, die aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd unter

Zusatz von Titan und bzw. oder Silicium oder deren Verbindungen, wie z. B. Titan-dioxyd oder Siliciumdioxyd, neben einem oder mehreren anderen aktivierenden Zusätzen hergestellt und mit reduzierenden Gasen, vorteilhaft mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen, bei Temperaturen über 300° behandelt werden.

Gute Aktivatoren, die neben den genannten, sehr stark aktivierenden titan- und bzw. oder siliciumhaltigen Zusätzen vorteilhaft verwendet werden können, sind Uran, Mangan, Wolfram, Chrom und Molybdän und ihre Verbindungen sowie Kupfer und Silber und ihre Verbindungen oder Kalium, Calcium, Magnesium und Barium und ihre Verbindungen. Diese Zusätze können alle in einer Menge bis zu insgesamt etwa 20% (bezogen auf das Eisen) verwendet werden. Vorteilhaft sind auch kleine Mengen (bis zu etwa 6%) Nickel und Kobalt und der Verbindungen dieser Metalle.

Am besten enthält der Katalysator außer Eisen eine geeignete Menge (bis zu 20%) Silicium oder Titan oder beider Elemente, gegebenenfalls in Form ihrer Verbindungen, ferner ein von Eisen verschiedenes Schwermetall und ein Alkalimetall, insbesondere Kalium; vorteilhaft außerdem noch ein Erd-

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Eduard Linckh in Ludwigshafen, Rhein.



alkalimetall und gegebenenfalls als weiteren Zusatz eine geringe Menge Kobalt oder Nickel. Ein kleiner Zusatz von Zinn oder Blei wirkt sehr gut einer Abscheidung von Kohle im Katalysator entgegen. Die genannten zuzusetzenden Elemente können natürlich alle in Form ihrer Verbindungen verwendet werden. Ein Anfeuchten der Masse vor dem Schmelzen bewirkt in vielen Fällen eine Steigerung der Wirksamkeit.

Die Herstellungsweise der Katalysatoren ist einfach. Das geschmolzene Eisenoxyduloxyd wird zweckmäßig durch Schmelzen von metallischem Eisen (das vorteilhaft im zerkleinerten Zustand, z. B. als Pulver oder in Form von Spänen, verwendet wird) im Sauerstoffstrom gewonnen; es kann aber auch aus jeder beliebigen Eisenverbindung hergestellt werden, die durch Schmelzen oder darauffolgendes Erkalten zu einer aus Eisenoxyduloxyd bestehenden oder dieses enthaltenden Schmelze führt, also insbesondere aus Eisenoxyduloxyd selbst oder aus gewöhnlichem Eisenoxyd, das bei den Schmelztemperaturen Sauerstoff abgibt, oder aus der oft als Eisenoxydul oder Eisen-2-oxyd bezeichneten Substanz, die als einheitliche Verbindung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht beständig ist, sondern ein Gemisch von Eisenoxyduloxyd und metallischem Eisen ist (s. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Teil B, S. 26). Am besten verfährt man in der Weise, daß man Eisenpulver oder -späne mit den aktivierenden Zusätzen mischt, das Gemisch in einen geeigneten Tiegel, zweckmäßig in einen doppelwandigen wassergekühlten Eisentiegel, überführt, ein Stückchen Papier oder Holz darin entzündet und sofort einen starken Sauerstoffstrom daraufbläst. Durch die bei der Verbrennung von Eisen mit Sauerstoff entwickelte Wärme kommt die Masse in Weißglut, bis fast alles Eisen in das Oxyduloxyd übergeführt ist.

Das geschmolzene und die genannten aktivierenden Zusätze enthaltende Eisenoxyduloxyd wird vor dem Gebrauch entweder in dem Ofen, in dem die Umsetzung der kohlenoxydhaltigen Gase stattfindet, oder in besonderen Gefäßen mit einem reduzierenden Gas behandelt, das vorteilhaft einen Zusatz von Ammoniak enthält. Die Behandlung mit diesem Gas kann bei gewöhnlichem oder auch bei erhöhtem Druck stattfinden; im ersten Fall arbeitet man bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, meist zwischen 450 und 850°; bei erhöhtem Druck verwendet man in der Regel Temperaturen oberhalb 400° C.

Die nach dem vorliegenden Verfahren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Produkte bestehen neben Kohlendioxyd und

etwas Wasser in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen, die zum größten Teil ungesättigt und nur zum kleineren Teil gesättigt sind, und enthalten nur geringe Mengen sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffderivate.

Zweckmäßig sorgt man für eine schnelle Abführung der bei der Umsetzung des Kohlenoxyds mit dem Wasserstoff gebildeten überschüssigen Wärme, weil andernfalls eine Überhitzung der Katalysatoren bis zum Zusammensintern und weitere Nachteile, wie starke Bildung von Methan und Ruß, eintreten können. Die Umsetzungstemperatur liegt vorteilhaft bei etwa 300 bis 420°, der Druck zweckmäßig oberhalb 50 at, am besten zwischen 100 und 250 at. Man kann jedoch auch bei gewöhnlichem Druck arbeiten.

Beispiel 1

1000 g durch Zersetzen von Eisencarbonyl erhaltenes Eisenpulver werden zusammen mit 50 g Uranyl nitrat und 50 g Titandioxyd in einem wassergekühlten Eisentiegel im Sauerstoffstrom geschmolzen. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer festen und harten Masse, die anschließend auf eine Korngröße von 5 bis 10 mm gebrochen und bei 460° mit Wasserstoff behandelt wird.

Man bereitet 330 ccm des so erhaltenen Katalysators zwischen zwei flachen Heizspiralen aus Kupferrohr in einer Höhe von etwa 1 bis 2 cm in einem Hochdruckofen aus und leitet dann bei 370 bis 410° unter einem Druck von 75 bis 80 at und mit einer Geschwindigkeit von stündlich 300 l (bezogen auf das Endgas) ein Gasgemisch mit etwa 50% Kohlenoxyd und 50% Wasserstoff von oben nach unten durch den Katalysator, während man gleichzeitig zur Heizung und zur Aufnahme der Umsetzungswärme durch die Heizspiralen überhitzten Wasserdampf führt. Das Endgas enthält durchschnittlich je Kubikmeter 75 ccm flüssiges Öl und 157 ccm bei gewöhnlichem Druck und bei -80° kondensierbare Kohlenwasserstoffe, die ebenso wie das Öl hauptsächlich olefinischer Natur sind. Das erhaltene Öl enthält noch 2,3% Sauerstoff und hat die Jodzahl 110. Die Analyse des Endgases nach Kondensation der bei gewöhnlicher Temperatur kondensierbaren Anteile ergibt:

38,3	Volumprozent	CO ₂	
5,1	-	C _n H _{2n} (n > 2)	
18,4	-	CO	115
24,0	-	H ₂	
10,2	-	C _n H _{2n+2} (n = 1,3)	
3,7	-	N ₂	

Im wäßrigen Anteil der erhaltenen flüssigen Produkte, der je Kubikmeter Endgas 71 ccm ausmacht, sind etwa 5% Alkohole enthalten.

Beispiel 2

1000 g Eisenpulver werden zusammen mit 5 g Titandioxyd, 5 g Uranylнитrat und 10 g Calciumoxyd im Sauerstoffstrom in einem wassergekühlten Eisentiegel geschmolzen. Nach Erkalten wird die erstarrte Schmelze zerkleinert, dann bei 460° mit Wasserstoff behandelt, hierauf bei der gleichen Temperatur mit Luft oxydiert und anschließend wieder bei derselben Temperatur mit Wasserstoff behandelt.

Man schichtet dann 1075 ccm des so hergestellten Katalysators in einem Hochdruckofen von 100 mm lichter Weite in 8 Schichten von je 4 cm Höhe auf eine innen mit überhitztem Wasserdampf beschickte Heizschlange und leitet bei 380 bis 410° und einem Druck von 50 bis 100 at so viel Mischgas mit einem Gehalt von 47 bis 50% Kohlenoxyd und 53 bis 50% Wasserstoff durch den Ofen, daß stündlich 500 l Endgas mit 50 bis 70 g Öl, 60 bis 90 g niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen und 100 g Wasser je Kubikmeter Endgas erhalten werden. Das Öl enthält 0,11 bis 0,5% Sauerstoff und hat eine Verseifungszahl von 1,9 bis 4,5 und eine Jodzahl von 155. Die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe bestehen in der Hauptsache aus Olefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiel 3

Man mischt 1000 g Eisenpulver mit 50 g Siliciumpulver, 50 g Wolframsäure, 1 g Nickeloxyd, 50 g Kaliumhydroxyd und 50 g Wasser, schmelzt die Mischung im Sauerstoffstrom, läßt die Schmelze erkalten, zerkleinert die erstarrte Masse und behandelt sie bei 650° mit einem Gemisch von 2 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Ammoniak.

Man füllt dann in ein Hochdruckrohr von 16 mm lichter Weite und 500 mm Länge so viel von dem erhaltenen Katalysator, daß er darin eine 250 mm lange Schicht bildet, und leitet anschließend bei einer Temperatur von 350 bis 400° und unter einem Druck von 110 bis 150 at ein 34% Kohlenoxyd und 66% Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch durch. Dabei erhält man in einer Menge von stündlich 10 l ein Endgas, das die folgende Zusammensetzung hat:

23	Volumprozent	CO ₂
4,4	-	C _n H _{2n} (n > 2)
2,6	-	CO
47	-	H ₂
19	-	CH ₄
4	-	N ₂

und je Kubikmeter 360 ccm Öl und niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe und 54 ccm Wasser enthält.

Beispiel 4

Man mischt 1000 g Eisenpulver mit 25 g Siliciumpulver, 25 g Titandioxyd, 50 g Kaliumpermanganat und 50 g Wasser, schmelzt das Gemisch im Sauerstoffstrom, läßt dann die Schmelze erkalten, zerkleinert die erstarrte Masse und behandelt sie anschließend bei 575° mit einem Gasgemisch aus 2 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Ammoniak.

Der so hergestellte Katalysator wird hierauf in ein Hochdruckrohr von der im vorhergehenden Beispiel beschriebenen Art in entsprechender Weise eingefüllt, worauf man bei etwa 300 bis 380° und unter einem Druck von 100 bis 130 at ein aus 45% Kohlenoxyd und 55% Wasserstoff bestehendes Gas mit derselben Durchsatzgeschwindigkeit, bezogen auf Endgas, wie nach dem vorhergehenden Beispiel durchleitet. Auf diese Weise erhält man je Kubikmeter Endgas eine Ausbeute von 307 bis 379 ccm Öl und Gasol.

Verwendet man dagegen einen Katalysator, der durch Schmelzen von Carbonyleisenpulver ohne Zusatz im Sauerstoffstrom und Reduktion mit Wasserstoff bei 400° unter Druck hergestellt und in ein Hochdruckrohr von der gleichen Art eingefüllt wurde, und leitet man darüber bei 300 bis 375° und unter einem Druck von 118 bis 147 at mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 10 l, bezogen auf das Endgas, ein aus 40% Kohlenoxyd und 60% Wasserstoff bestehendes Gas, so erhält man je Kubikmeter Endgas 20 bis 80 ccm Öl und Gasol.

Ein aus Eisenpulver und Uranylнитrat durch Schmelzen im Sauerstoffstrom hergestellter Katalysator liefert nach Reduktion mit Wasserstoff bei 460° unter denselben Bedingungen 17 ccm Öl und Gasol je Kubikmeter Endgas.

Ein aus Eisenpulver und Titandioxyd durch Schmelzen im Sauerstoffstrom und Reduzieren mit Wasserstoff bei 460° hergestellter Katalysator liefert schon bei einer wesentlich höheren Durchsatzgeschwindigkeit (bis zu 20 l je Stunde, bezogen auf das Endgas) unter sonst gleichen Bedingungen 85 ccm Öl und Gasol je Kubikmeter Endgas.

Ein durch Schmelzen von 1000 g Eisenpulver, 50 g Siliciumpulver und 1 g Uranylнитrat im Sauerstoffstrom und Reduktion mit Wasserstoff mit 10% Ammoniakgehalt bei 750° hergestellter Katalysator liefert bei 375 bis 400°, einem Druck von 100 bis 140 at und einer stündlichen Strömungsgeschwindigkeit von 10 l (bezogen auf das Endgas) je Kubikmeter Gas 173 bis 260 ccm Öl und Gasol.

Verwendet man einen Katalysator, der durch Schmelzen eines Gemisches aus 1000 g Eisenpulver, 50 g Molybdänoxyd und 10 g Calciumnitrat im Sauerstoffstrom und Redu-

zieren der erstarrten und zerkleinerten Schmelze bei 400° mit einem aus 2 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Ammoniak bestehenden Gasgemisch erhalten und in einem gleichen Ofen eingefüllt wurde, und leitet darüber bei 300 bis 400° und 100 bis 150 at Druck ein aus 28% Kohlenoxyd und 72% Wasserstoff bestehendes Gas, so werden stündlich 10 l Endgas mit einer Ausbeute von 27 bis 40 ccm Öl und Gasol je Kubikmeter Endgas erhalten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder deren sauerstoffhaltigen Derivate enthaltenden Produkten durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, insbesondere unter erhöhtem Druck und bei einer Temperatur zwischen 200 und 420°, mittels Katalysatoren, die aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd unter Verwendung aktivierender Zusätze hergestellt und mit reduzierenden Gasen, vorteilhaft mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen

Gasen, bei Temperaturen über 300° behandelt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren anwendet, die einen Zusatz von Titan und bzw. oder Silicium oder deren Verbindungen neben einem oder mehreren anderen aktivierenden Zusätzen enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren anwendet, die als aktivierende Stoffe außer Titan und bzw. oder Silicium oder deren Verbindungen noch Schwermetalle, vorzugsweise Uran, Mangan, Wolfram, Chrom, Molybdän, Kupfer oder Silber oder deren Verbindungen oder geringe Mengen von Nickel oder Kobalt oder deren Verbindungen, enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren anwendet, die als aktivierende Stoffe außer Titan und bzw. oder Silicium oder deren Verbindungen und Schwermetallen oder deren Verbindungen noch Verbindungen der Alkalimetalle, insbesondere des Kaliums, oder der Erdalkalimetalle enthalten.