

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
4. FEBRUAR 1960

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 973 384

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

INTERNAT. KLASSE C 07 c ———

St 94 IV b / 12 0

Dr. Herbert Kölbel, Homberg (Ndrh.) und Dr. Paul Ackermann, Moers
sind als Erfinder genannt worden

Dr. phil. Herbert Kölbel, Berlin-Dahlem

Verfahren zur Herstellung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 29. Oktober 1949 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 3. Januar 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 21. Januar 1960

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Kohlenoxydhydrierung, bei dem besonders niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe erhalten werden und gleichzeitig eine Molekülverkleinerung bereits vorgebildeter höhermolekularer Kohlenwasserstoffe erreicht wird.

Zum Zwecke der vorwiegenden Erzeugung niedrigmolekularer Syntheseprodukte bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist bereits vorgeschlagen worden, möglichst nur schwach alkalisierte Katalysatoren oder auch ohne Reaktionstemperaturen anzuwenden. Beide Maßnahmen bewirken zwar eine Erniedrigung der Siedelage der Syntheseprodukte, haben aber ohne Ausnahme eine stark

vermehrte Methanbildung und Kohlenstoffabscheidung und damit eine Verminderung der Ausbeute an verwertbaren Syntheseprodukten zur Folge. Dieselben ausbeutevermindernden Nebenreaktionen treten auch dann besonders in Erscheinung, wenn unter Verwendung von trockenem, beispielsweise pulferförmigem Eisenkatalysator eine außerordentlich hohe Gasgeschwindigkeit in Verbindung mit einer überhöhten, d. h. oberhalb 300° C liegenden Synthesetemperatur angewendet wird.

Es wurde nun gefunden, daß bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung an von einem flüssigen Mittel umgebenen Katalysatoren ohne zusätzliche Methanbildung oder Kohlenstoffabscheidung vorwiegend niedrigsiedende, fast ausschließlich aus

Olefinen bestehende Kohlenwasserstoffe dadurch erhalten werden, daß Eisenkatalysatoren mit 0,4 bis 0,03% Alkaligehalt (berechnet als K_2O und bezogen auf Fe) bei Synthesetemperaturen von 5 270 bis 350°C und bei Synthesedrücken von 9 bis 25 at angewandt werden und über diese Eisenkatalysatoren unter Kreislaufführung eines Teils des Restgases im Volumverhältnis von 1 bis 10 10 Teilen Kreislaufgas zu 1 Teil Synthesegas solche Synthesegase geleitet werden, die 0,5 bis 2, vorzugsweise 1,5 Volumteile Kohlenoxyd auf 1 Volumteil Wasserstoff enthalten und das flüssige Medium aus den in den Reaktionsraum zurückgeleiteten oberhalb 250°C siedenden Syntheseprodukten gebildet wird. Durch diese Maßnahmen werden neben 15 den bei der Kohlenoxydhydrierung unmittelbar entstehenden niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen ohne zusätzliche Methan-Äthanbildung niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe durch Molekülverkleinerung der dem Reaktionsraum zugeführten oder 20 bei der Synthese entstehenden höhermolekularen Kohlenwasserstoffe zusätzlich gebildet.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich alle Kohlenoxydhydrierungsverfahren und Katalysatoren, die eine Benetzung 25 mit größeren Mengen in den Kontaktraum einzuführender, unter den Synthesebedingungen flüssiger Kohlenwasserstoffe ohne Schädigung der Kohlenoxydhydrierungsreaktion gestatten. So ist nach 30 der Erfindung beispielsweise Berieselung des gekörnten oder sonstwie stückig geformten Katalysators von oben während der Synthese möglich oder aber vollständige Bedeckung solchen Katalysators mit den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, wobei das Synthesegas von unten nach 35 oben durch die Reaktionszone geführt wird.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch Wiedereinführen eines Teils des Restgases zusammen mit Frischgas in den Reaktionsraum 40 sowie durch Wiedereinführen der vom Restgas aus dem Reaktionsraum herausgetragenen oberhalb 250°C siedenden Anteile der Synthese- und Abbauprodukte in den Reaktionsraum erreicht. Die oberhalb 250°C siedenden flüssigen oder auch 45 bei Normaltemperatur festen Kohlenwasserstoffe, wie sie bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung normalerweise in größerem Ausmaß anfallen, unterliegen unter den erfindungsgemäßen Bedingungen einem raschen Abbau.

Die Geschwindigkeit der Molekülverkleinerung richtet sich sehr stark nach den Betriebsbedingungen und den Katalysatoreigenschaften in dem Sinne, daß der Abbau um so rascher vonstatten geht, je geringer die Molekülgröße der bei der 55 Kohlenoxydhydrierung entstehenden Syntheseprodukte ausfällt. Es wurde beispielsweise gefunden, daß der Abbau von oberhalb 280°C siedenden Syntheseparaffinkohlenwasserstoffen bis zu 60 g und darüber, bezogen auf den Normalkubikmeter durchgesetzten Synthesegases, beträgt. Arbeitet man dagegen beispielsweise mit stark polymerisierend wirkenden Katalysatoren, verhältnismäßig H_2 -reichen Gasen und bei niederen Temperaturen

und ohne Gaskreislauf, so tritt bei den eingesetzten Kohlenwasserstoffen an Stelle eines Molekülabbau 65 eine Molekülvergrößerung ein.

Es ist zwar bekannt, die katalytische Kohlenoxydhydrierung zu gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von 70 höhersiedenden Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Dabei wurde aber immer angestrebt oder betont, daß diese Kohlenwasserstoffe ein inertes, d. h. an der Synthesereaktion sich in keiner Weise beteiligendes flüssiges Mittel darstellten, wobei nach gewissen Vorschlägen lediglich eine teilweise Verdampfung der Kohlenwasserstoffe zwecks verbesserter Abführung der Reaktionswärme beabsichtigt worden ist. Obwohl diese Kohlenwasserstoffe nach ihrer Kondensation durch Abkühlen außerhalb 80 des Synthesegasraumes diesem erneut immer wieder zugeführt wurden, ist eine Veränderung der Molekülgröße nicht beobachtet worden, was darauf zurückzuführen ist, daß Reaktionsbedingungen und Katalysatoren verwendet wurden, welche die Molekülverkleinerung ausschließen, d. h. stark alkalisierte Katalysatoren, niedere Synthesetemperaturen 85 und geringe Gasraumgeschwindigkeit. Es ist zwar auch der sogenannte hydrierende Abbau höhermolekularer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Kohlenoxydhydrierungskatalysatoren und Wasserstoff bekanntgeworden. Derartige Verfahren unterscheiden sich aber von dem Verfahren der Erfindung grundsätzlich dadurch, daß sie ohne gleichzeitige Kohlenoxydhydrierung d. h. in Abwesenheit 90 von Kohlenoxyd arbeiten und außerdem die Abbauprodukte zu einem hohen, bis zu 50% und darüber gehenden Prozentsatz aus Methan bestehen.

Es ist ferner auch schon ein Verfahren bekanntgeworden, bei dem an einem 1% K_2CO_3 bzw. 100 0,68% K_2O enthaltendem Eisenkatalysator, der in einem flüssigen Medium, z. B. in der Dieselölfraktion der eigenen Synthese, fein verteilt sein kann, bei etwa 230°C und 8 bis 10 at ein Synthesegas, das auf 1 Volumteil Wasserstoff 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, umgesetzt wird. Die Rückführung 105 des Restgases ist möglich. Es wird auch angegeben, daß das flüssige Medium an der Reaktion teilnehmen kann. Hieraus ließ sich aber nicht ableiten, daß eine Rückführung der hochsiedenden Produkte, die bei dem bekannten Verfahren nicht 110 erwähnt wird, die Konzentration der hochsiedenden Stoffe ohne Erhöhung des Methangehalts im Endprodukt erniedrigt.

Es ist ferner bekannt, bei der Kohlenoxydhydrierung in der Flüssigphase sowohl niedermolekulare 115 als auch höhermolekulare Syntheseprodukte dem Reaktionsraum wieder zuzuführen. Bei diesem bekannten Verfahren tritt keine Molekülverkleinerung ein. Die völlig anderen Ergebnisse des bekannten Verfahrens sind darauf zurückzuführen, daß kein 120 genau festgelegter maximaler Alkaligehalt eingehalten wird.

Die mit dem Verfahren der Erfindung erzielte Wirkung ist in keiner Weise vor auszusehen. Sie beruht verfahrensgemäß zweifellos in der Anwendung 125 von Betriebsbedingungen und Katalysatoren-

präparierungen, die eine bevorzugte Bildung niedrigsiedender Syntheseprodukte begünstigen, sowie in einer genügend langen Verweilzeit der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe in der Kontaktzone.

Der nach dem vorliegenden Verfahren durchführbare Abbau zu vorzugsweise niedermolekularen Olefinen kann auch nicht allein mit der neuerdings bekanntgewordenen Auffassung erklärt werden, wonach die Molekülgrößen-Verteilungskurve der Kohlenwasserstoff-Abbauprodukte einen ähnlichen Verlauf zeigt wie diejenige für ein Syntheseprodukt (vgl. H. Koch und W. Gilfert, Brennstoffchemie, 30, S. 213 [1949], weitere Literatur daselbst); denn das Abbauprodukt nach der Erfindung hat zwar denselben hohen Olefingehalt wie das Syntheseprodukt, aber durch den Abbau tritt keine zusätzliche Methanbildung ein. Hierdurch insbesondere unterscheidet sich die Molekülverkleinerung nach der Erfindung grundsätzlich auch von allen bekannten Spaltverfahren.

Beispiel

In einem druckfesten, 3 m hohen Reaktionsraum wird eine Suspension eines 450 g Eisen, 5 g Cu und 1,1 g Kalium enthaltenden oxydischen Eisenkatalysators in 4000 g flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen der Siedelage 300 bis 330°C bei 270°C und 11 atü Gasdruck mit CO und H₂ im Verhältnis 3:2 sowie 4 bis 5% CO₂ enthaltendem Synthesegas mit einer stündlichen Raumgeschwindigkeit von 180 (d. h. 180 Ncbm/cbm Suspensionsvolumen) durch ein feingelochtes Metallblech von unten beschickt.

In den bei 91% CO-Umsatz je Ncbm angewandtes CO+H₂ sich bildenden Gesamtprodukten von 179 g sind neben höhersiedenden Kohlenwasserstoffen und geringen Mengen Alkoholen 20 g Methan und Äthan und 96 g Kohlenwasserstoffe von C₃ an aufwärts bis zur Siedegrenze 200°C/760 mm Hg mit einem Olefingehalt von 84% enthalten.

Nun wird nach Maßgabe der laufenden Volumabnahme der Suspension eine entsprechende Menge Synthesekohlenwasserstoffe von der Siedelage 290 bis 330°C mit einem Olefingehalt von 7% konti-

nierlich in den Syntheseraum während der Synthese eingepumpt und ein Teil des Restgases nach der Abkühlung auf 15°C, ohne Entspannung im Volumverhältnis 1:1 mit frischem Synthesegas gemischt, in den Reaktionsraum zurückgepumpt.

Es fallen jetzt 218 bis 220 g/Nm³ angewandtes Synthesegas an Gesamtkohlenwasserstoffen an, die 16 g Methan-Äthan und 152 g Kohlenwasserstoffe von C₃ an aufwärts bis zur Siedegrenze 200°C enthalten, die zu 86% aus Olefinen bestehen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender, vorzugsweise ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung eines Synthesegases, das 0,5 bis 2, bevorzugt 1,5 Volumteile Kohlenoxyd auf 1 Volumteil Wasserstoff enthält, bei 270 bis 350°C und 9 bis 25 at an von einem flüssigen Medium umgebenen Eisenkatalysatoren, die mit 0,4 bis 0,03% Alkali (berechnet als K₂O und bezogen auf Fe) alkalisiert worden sind, unter Kreislaufführung von 1 bis 10 Volumteilen Restgas auf 1 Volumteil frischen Synthesegases, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Medium aus den in den Reaktionsraum zurückgeleiteten, oberhalb 250°C siedenden Syntheseprodukten gebildet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein feinverteilter, in dem flüssigen Medium im Reaktionsraum in Schwebelagehaltener Katalysator angewandt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 630 824, 716 853, 738 368, 744 185, 747 398; 80
französische Patentschriften Nr. 799 058, 812 598, 855 515, 860 360;
italienische Patentschrift Nr. 390 152;
USA.-Patentschriften Nr. 2 161 974, 2 207 581; 85
Angewandte Chemie, 61 (1949), S. 38;
Brennstoffchemie, 12 (1931), S. 292, 293, und 14 (1933), S. 3 bis 8;
B. I. O. S. Final Report Nr. 1712, Item Nr. 30, S. 5 bis 7. 90