

Mülheim-Ruhr, den 14. Februar 42

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/12e.

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren.

- - - - -

Bei der katalytischen Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren, die aus geeigneten Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bekannt. Hierbei fanden bereits Reaktionstemperaturen von etwa 230 - 320° und Reaktionsdrücke von 2 - 100 at Verwendung. Die auf diese Weise erzielbaren Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen sind jedoch nur gering. Außerdem besitzen derartige Eisenkatalysatoren keine ausreichende Lebensdauer.

Es wurde gefunden, dass man auch mit durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellten Eisenkontakten über lange Betriebszeiten hinweg gute Ausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn die Katalysatoren vor der Synthese und zwar innerhalb oder außerhalb des Kontaktapparates eingesetzt bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen Druck, der nicht so ist, als der nachfolgende Synthesedruck, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 220° vorbeschichtet werden. Soll das als Synthesegas verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch weitgehend, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muss mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in den durch den Umsatz geforderten Verhältnis enthalten, am besten 1 CO : 1 H₂ bis 2 CO : 1 H₂ (technisches Wassergas oder kohlenoxydreiche Gase). Während eine auch nur annähernd vollständige Umsetzung eines derartigen Gasgemisches an Eisenkatalysatoren bisher nicht möglich war, ist sie nach dem vorliegenden Verfahren durch besonders lange Betriebszeiten möglich. Die technische Verwendung von Eisenkatalysatoren anstelle der teuren Kobalt- und Nickelkatalysatoren steht nun nichts mehr im Wege.

Nähere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel.

Als Katalysator fand ein bei Temperaturen bis etwa 300° durch thermische Zersetzung aus Eisennitrat hergestellter Eisenkontakt Verwendung. Bezogen auf seinen Eisengehalt wurde er mit 0,25% Kaliumcarbonat alkalisiert. Dieser Kontakt füllte man in gekörneter oder gepresster Form oder auch in Verbindung mit inertem Trägern in einen Kontaktapparat ein, der unter Konstanthaltung der Reaktionstemperatur eine vollständige Ablösung der entstehenden Reaktionswärme ermöglichte.

Nach der Füllung des Kontaktes wurde zunächst mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemisch vorbehandelt, welches wurde mit dem nachfolgend benutzten Synthesegas, das auf 3 Molanteile Kohlenoxyd 2 Molanteile Wasserstoff enthält. Diese Vorbehandlung fand unter Atmosphärendruck bei 240 - 250° statt und wurde 5 - 10 Stunden lang fortgesetzt. Danach trat infolge der zu kleinen Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Konzentration Sauerstoffzufuhr von oben hin ein. Bei einer gleichen Temperatur wurde der Kontakt nach dieser Zeit auf 15 m³ erhöht, sobald dass je kg Kontakt-Körpern mit ständiger etwa 100 l eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches ausreichend Umlösung brachte, das auf 3 Molanteile Kohlenoxyd 5 Molanteile Wasserstoff enthält. Unmittelbar nach der Druckerhöhung stieg die Konzentration auf etwa 55%. Das neu entstehende hierauf folgenden Kohlenwasserstoffe verfügbare Rohrgas enthielt etwa 50 - 70% Kohlensäure und nur wenig Wasserstoff.

Wurde die Temperatur langsam, d.h. vorsichtig um etwa 2 - 3° gesteigert wurde, konnte der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsatz während eines halben Jahres in gleichbleibender Höhe gehalten werden. Es entstanden hierbei je 1000 Synthesegas etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Hiervon ziedeten etwa 750 im Bereich von 30 - 180°. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stieg während der erwähnten Betriebsperiode von etwa 40 auf 70%. Das auf diese Weise erhaltenes Benzin stellte einen wertvollen und ausreichend klopffesten Motortreibstoff dar. Der vorhandene Olefingehalt begünstigte aber auch seine sonstige chemische Weiterverarbeitung, z.B. die Verarbeitung zur Herstellung synthetischer Schmieröle.

Neben den leichtabedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden noch beträchtliche Mengen von leichtverflüssigbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffen gewonnen, und zwar bis zu 30 g je dm³ Synthesegas. Infolge ihres hohen Olefingehaltes eigneten sich diese Kohlenwasserstoffe ebenfalls gut für eine chemische Weiterverarbeitung, z.B. auf Polymerbenzin, Schmieröle oder Alkohol.

Für die technische Durchführung der Paraffinsynthese ist eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur besonders wichtig. Je niedriger die Synthesetemperatur liegt, umso größer sind die Ausbeuten an wertvollen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und die Lebensdauer des Eisenkatalysators und desto kleiner ist die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung am Katalysator. Die Reaktion selbst verläuft stark exotherm; muss aber, wenn ein schnelles Erleihen des Katalysators vermieden werden soll, bei möglichst gleichbleibender Temperatur durchgeführt werden. Die Durchführung der positiven Reaktionsschritte erfolgt technisch mit Hilfe von Druckwandlern, die in allgemeinen rechteckig ausgebildeten Reaktionsräumen sind, wo sieben Zylinder im Druckausdehnungsräum eingebaut sind. In der Reaktionsdruck bei 100° 10 atm und bei 250° 100 atm und darüber kann man leicht kontrollieren, wie zu den Kontaktten am 100°C-Kontakt, d.h. mit dem 100%igen Wirkungsgrad gearbeitet werden, höher die Druckanstiegswerte liegen. Eine wichtige Voraussetzung der Durchführung der synthetischen Arbeiten ist also für die Wirtschaftlichkeit der Synthese von unentbehrlicher Bedeutung.

Um bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Drücken, ohne zum einen besonders aufwendige Reaktionszylinder vorzusehen, Sphären oder Granulat vom Eisenoxid, wie wir von anderen Seiten beschrieben haben, sind von uns erarbeitet. Die beiden Arten von Katalysatoren werden durch Verarbeitung von Eisenoxydkontakten hergestellt und zweckmäßigweise getrennt abgesiebt. Es können also Kontaktte verwendet werden, die z.B. durch eine bei möglicher niedriger Temperatur durchgeführte Zersetzung von Eisenverbindungen nach an sich bekannten Methoden in hochaktiver Form erhältlich sind. Die Kontaktte sollen als wirklichen Katalysatoren enthalten, jedoch können auch Eisengeschmelzkatalysatoren, wie z.B. Kupfer, Eisen-Mangan oder dergl. Verwendung finden, auch Auflockergesamten oder Träger können benutzt werden. Für die Aktivierung des Katalysators ist die Art seiner Vorbehandlung entscheidend. Während Kobalt- oder Nickalkatalysatoren vor der Synthese mit

Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen reduziert und damit auf eine für die Synthese geeignete Aktivität gebracht werden können, ist eine derartige Wasserstoffbehandlung für Eisenkatalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten sollen, nicht geeignet. Für die Herstellung aktiver Eisenkatalysatoren genügt eine einfache Reduktion nicht, sondern es muss Kohlenstoff in bestimmter Weise eingelegt werden. Dies gelingt durch eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen. Dieser Vorgang wurde als "Formierung" bezeichnet. Auf Grund der vorliegenden Erfindung führt die "Formierung" mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen nur dann zum Ziel, wenn sie bei Drücken durchgeführt wird, die wesentlich unter dem Synthesedruck liegen.

Aus den nachfolgenden Vergleichsangaben ist dies klar ersichtlich.

Es wurde ein aus Eisenhydroxyd hergestellter Katalysator verwendet, der außer 0,25% Kaliumcarbonat keine Zusätze enthielt. Gleiche Proben dieses Katalysators wurden nach verschiedenen Vorbehandlungen bei 15 at und 250° mit einem Synthesegas in Betrieb genommen, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 3 : 2 enthielt (4 Liter je 10 g Eisen und Stunde). Als Maß des Umsatzes wurde die auftretende Gas-Kontraktion gewählt. Da bei der Reaktion neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch Kohlensäure entsteht und das Synthesegas etwas Stickstoff enthält, beträgt die Kontraktion im günstigsten Fall etwa 55 bis 58 %.

1.) Der Katalysator wurde vor der Synthese mit Wasserstoff (4 Liter/10 g Fe/Std.) 24 Stunden lang bei 1 at und 170° vorbehandelt.

Die Kontraktion betrug nach dem Umschalten auf die Synthese 0 %. Sie stieg innerhalb von drei Tagen langsam auf einen Maximalwert von 30%, um nach einiger Zeit wieder abzufallen.

Eine Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 325° und 1 at brachte dieselben unbefriedigenden Ergebnisse, ebenso eine Wasserstoffbehandlung bei 450° und 1 at und eine solche bei 325° und 0,1 at.

2.) Ein gleicher Katalysator wurde unter den oben angegebenen Synthesebedingungen mit dem erwähnten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unmittelbar unter Druck in Betrieb genommen. Hierbei sollte der Formierungsvorgang beim Druck der Synthese vor sich gehen.

Die Kontraktion betrug zu Anfang 0 %, nach einem Tag 5 % und nach 5 Tagen 15 %. Eine Steigerung nach dem dies war nur durch eine wesentliche Temperaturerhöhung erzielbar. Erst bei 290° wurde eine Kontraktion von 46% erreicht. Da bei dieser Temperatur aber bereits eine starke Hebung der Bildung von färmiger Kohlenwasserstoffe vorhanden war, blieben die Abreutungen an höheren Kohlenwasserstoffen unverändert.

3.) Ein gleicher Katalysator wurde vor der Synthese 24 Stunden lang bei 1 at und 250° mit Synthesewasser ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 3 : 2$) vorbehandelt.

Nach dem Umschalten auf 15 at betrug die Kontraktion sofort 55 %. Der hohe Umsatz blieb durch viele Monate erhalten.

Ergebnisse:

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff hinkommen, einer Teil Kohlenstoff enthalten, nicht enthalten, Katalysatoren, die aus Eisenverbindungen darin bestehend gewählt werden, bei Temperaturen von etwa 250 - 320° unter Drücken von 2 - 100 at, d. n. durch Zersetzen eines Produktes, dass ein Katalysator verwendet wird, der zunächst bei gewöhnlichen Druck oder etwas höherem Druck, der niedriger ist als der Druck bei der Zersetzung und untergeordneten Synthesen, mit Eisenkarbidoxyd entstehen kann. Es bei Temperaturen von etwa 250° vorbereitet wird.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

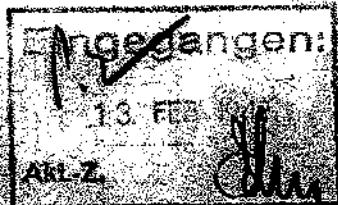
Oberhausen-Holten

Draftwert: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Radolf Meuse Code

Reichsbankgirokonto: Oberh.-Starkrade
Kontonummer: 332/62

Durchsackkonto:
Ersatz-Nr. 330/23

Wert: Amt Oberhausen-Rath.
Orts- u. Postleitzahl: 511 61
Fernsprecher: 802 44



An die
Studenten- und Verwaltungsgesellschaft
mit H.

Verwaltungsrat - Ruhrchemie

Gesamt-Wilhelm-Platz 1

Im Zeichen

Ihr Schreiben vom

Ihre Zeichen

den

Fest - 1941 - Februar - 1042

Wiederholung
Blaulicht-Aufnahmen

Die folgenden Aufnahmen wurden mit einem Blaulicht

ausgeführt. Sie sind auf der Rückseite des Schreibens vom 10. Februar 1942
als Anlagen zu dem Brief an die Gesamt-Wilhelm-Platz 1 eingefügt.

Die Aufnahmen sind auf der Rückseite des Schreibens vom 10. Februar 1942
als Anlagen zu dem Brief an die Gesamt-Wilhelm-Platz 1 eingefügt.

Beckmann & Fritsch

Anlagen: Neue Blaulichtaufnahmen
Durchsuchung im Unterkunft
Erfindungsantrag
Durchschrift

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

Mülheim-Ruhr, den 11. Februar 1942

An das
Reichspatentamt
B e r l i n S W 61
Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/12 e

Auf die mündliche Verhandlung vom 16. Dezember 1941:

In der Anlage werden neue Anmeldeunterlagen eingereicht, welche dem amtsseitig als gewährbar bezeichneten Anspruch angepasst sind. Hierbei wurde auf die mit Hilfe des beanspruchten Verfahrens erzielbaren Wirkungen aufgrund der am 16. Mai 1941 vorgelegten Vergleichsversuche hingewiesen.

Die gesetzlich vorgeschriebene Erfindernennung liegt bei.

Es wird gebeten, die Bekanntmachung der Anmeldung nunmehr beschließen zu wollen.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

Anlage: Neue Beschreibung i.D.
Erfindernennung