

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 07 C 1/04**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 9/00

C 07 C 11/00

C 07 C 27/20

C 07 C 47/02

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 25 07 647 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 07 647**

②1

Aktenzeichen:

P 25 07 647.5-42

②2

Anmeldetag:

19. 2. 75

④3

Offenlegungstag:

9. 9. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von **Kohlenwasserstoffen** und sauerstoffhaltigen Verbindungen

⑦1

Anmelder:

Kölbel, Herbert, Prof. Dr.phil.; Tillmetz, Klaus Dieter, Dipl.-Ing.;  
1000 Berlin

⑦2

Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Professor Dr.phil. Herbert KÖLBEL  
1 Berlin 45, Limonenstraße 14

Dipl.-Ing. Klaus Dieter TILLMETZ  
1 Berlin 26, Senftenbergerring 32

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und  
sauerstoffhaltigen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltiger Verbindungen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxid bei Temperaturen von 220 bis 340 °C und Drucken von 1 bis 60 bar, gekennzeichnet durch die Verwendung neuartiger Katalysatoren, deren katalytisch wirkendes Element aus Mangan besteht oder aus Element-Kombinationen in denen Mangan mit mindestens 50 % und Eisen mit weniger als 50 % vertreten ist, wobei die Katalysatoren zur Überführung in den syntheseaktiven Zustand (Formierung) mit Kohlenoxid und anschließend mit Wasserstoff oder mit Gemischen dieser Gase vorbehandelt werden bei Temperaturen, die 10 bis 50 °C höher sind als die zur Erreichung der optimalen Aktivität notwendige Anfangs-Betriebstemperatur.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, aus Kohle über die Vergasung zu Kohlenoxid und Wasserstoff solche Vorprodukte für die Petrochemie herzustellen, wie sie heute fast ausschließlich aus Erdöl oder Erdölfraktionen gewonnen werden. Zu diesen Vorprodukten gehören in erster Linie ungesättigte Kohlenwasserstoffe und unter ihnen vor allen Dingen solche mit einer Kettenlänge von  $C_2$  bis  $C_4$ , welche den Hauptteil der für die Petrochemie unentbehrlichen Ausgangsprodukte bilden. Die Lösung einer solchen Aufgabe ist von volkswirtschaftlicher Bedeutung, da sie die Abhängigkeit der Petrochemischen Industrie von der Erdözulieferung mildern oder gar beseitigen könnte.

Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenoxid und Wasserstoff nach F. Fischer und H. Tropsch ist weltweit bekannt, sie ist mehrfach zusammenfassend dargestellt worden (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., 9. Band, Seite 685-748, Urban u. Schwarzenberg, München u. Berlin 1957; H. Kölbl in "Chemische Technologie" von K. Winnacker u. L. Küchler, Bd. 3, Seite 439-520, 2. Aufl. Carl Hanser Verlag München 1959). Das Hauptproduktionsziel aller in Deutschland

und im Ausland betriebenen Fischer-Tropsch-Anlagen war und ist die Herstellung von Kraftstoffen mit Kettenlängen von  $C_6$  bis etwa  $C_{17}$ . Die für dieses Produktionsziel entwickelten Katalysatoren, die als katalytisch wirksame Elemente Kobalt oder Eisen enthalten, sind deshalb wenig für die Lösung der Aufgabe gemäß dieser Anmeldung geeignet, da an ihnen, dem Produktionsziel entsprechend, vorwiegend flüssige und teilweise feste Kohlenwasserstoffe entstehen mit Kettenlängen von  $C_1$  bis etwa  $C_{50}$  neben maximal nur 30-35 Gew. % an niedermolekularen für die Petrochemie erstrebenswerten Kohlenwasserstoffen der Kettenlänge  $C_2$  bis  $C_4$ .

Alle Versuche, das Produktverteilungsspektrum in Richtung auf  $C_2$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe so zu verschieben, daß diese Fraktion bei ausreichendem Gas-Umsatz als Hauptanteil an den gesamten Syntheseprodukten entsteht, sind bisher gescheitert. Zum Beispiel kann man aus thermodynamischen Gründen durch hohe Betriebstemperaturen zwischen 290 und 320 °C den Anteil der höhermolekularen Produkte erniedrigen und den Anteil der niedermolekularen Produkte erhöhen, muß aber dann in Kauf nehmen, daß besonders bei hohem Wasserstoff-Partialdruck ein großer Teil des Synthesegases (bis zu 70 %) zu Methan umgesetzt und bei kohlenoxidreichen Gasen die Katalysatoren durch Kohlenstoffbildung geschädigt werden.

Es ist allgemein bekannt, daß bei den bisher bekannten Verfahren der Anteil der  $C_2$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe am Gesamtprodukt in der Reihenfolge  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_2$  abfällt. Dieses ist insofern nachteilig als der Bedarf der petrochemischen Industrie an ungesättigten, niedermolekularen Kohlenwasserstoffen in der Reihenfolge  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  abfällt. (Der Bedarf in der Bundesrepublik Deutschland betrug im Jahre 1973:  $C_2H_4$  2,7 Mio t,  $C_3H_6$  1,7 Mio t,  $C_4H_8$  : 0,6 Mio t).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es in bezug auf die der Anmeldung zugrunde liegenden Aufgabe bisher nicht gelungen ist, die Selektivität der Katalysatoren in Richtung auf die vorzugsweise Erzeugung von ungesättigten, niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zu verändern und dem Industriebedarf anzupassen.

Die vorliegende Erfindung ist geeignet, die oben angeführten Nachteile zu beseitigen und das bisher offene Problem der Selektivität, sowie die eingangs

geschilderte Aufgabe zu lösen, durch Verwendung von Katalysatoren, deren überwiegender Anteil an katalytisch wirksamen Elementen aus Mangan besteht.

Als Promotoren für Katalysatoren zur Kohlenoxidhydrierung sind Manganverbindungen schon seit Jahrzehnten bekannt. (H.H. Storch, N.G. Golumbic, R.B. Anderson "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", S.224, 242, 273, 277 John Wiley and Sons, New York, 1951).

Manganverbindungen als Promotoren werden zumeist nur in geringen Mengen bezogen auf das katalytisch wirksame Element (Kobalt, Nickel, Eisen) verwendet, sie bewirken eine Steigerung der Aktivität und verschieben unter Umständen das Produkt-Verteilungsspektrum in Richtung auf langkettige Kohlenwasserstoffe. Als selbst katalytisch wirkendes Element ist Mangan bisher nicht verwendet worden. Nach der herrschenden Lehrmeinung müßte Mangan als katalytisch wirksames Element für Fischer-Tropsch-Katalysatoren sogar "ausgeschlossen werden" (R.B. Anderson, J.E. Hofer, H.H. Storch, Chemie-Ing.-Techn. 30, Seite 560, 1958).

Demgegenüber ist es überraschend, daß nach dem Verfahren dieser Anmeldung Mangan nach Vorbehandlung mit Kohlenoxid und Wasserstoff ohne jede Zusätze bereits katalytische Wirksamkeit zeigt und daß bei einer Elementkombination von z.B. 90 % Mn und 10 % Fe Umsätze von über 75 % des eingesetzten  $\text{CO} + \text{H}_2$  zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Produkten erreicht werden, deren Kettenlänge im wesentlichen nicht über  $\text{C}_6$  hinausgeht, wobei Methan nur in Spuren entsteht.

Der Erfindung liegt, wie bereits oben ausgeführt, die Aufgabe zugrunde aus Kohlenoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorzugsweise niedermolekulare und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen herzustellen und hierfür Katalysatoren zu finden, welche eine den bisher bekannten Katalysatoren überlegene Selektivität besitzen.

Nach dem anmeldungsgemäßen Verfahren werden Gemische von Kohlenoxid und Wasserstoff bei Temperaturen von 220–340 °C und Drucken von 1–60 bar über Katalysatoren geleitet, welche als katalytisch wirksame Elemente Mangan oder Elementkombinationen von mehr als 50 % Mangan und weniger als 50 % Eisen enthalten. In der Regel werden Oxide oder Oxidhydrate dieser

Elemente verwendet, die Prozentangaben beziehen sich jedoch auf die Elemente Mn und Fe. Die Katalysatoren werden durch Behandlung mit Kohlenoxid und nachgeschaltete Behandlung mit Wasserstoff (Formierung) bei Raumgeschwindigkeiten (1 Gas je 1 Katalysator je h) von über 1000 bei normalem oder erhöhtem Druck in den syntheseaktiven Zustand überführt bei Temperaturen, die 10-50 °C höher sind als die zum Erreichen der optimalen Aktivität erforderliche Anfangstemperatur. Es ist vorteilhaft, zum Formieren Gase zu verwenden, die keine oxidierenden Bestandteile wie Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser enthalten. Auch empfiehlt es sich besonders bei Fällungskatalysatoren, die Katalysatoren schnell und in einem inerten Gas wie z.B. Stickstoff auf die Formierungstemperatur aufzuheizen und die Formierungsgase erst dann über den Katalysator zu leiten, wenn die Formierungstemperatur erreicht ist. Die Formierung mit Kohlenoxid oder mit Kohlenoxid-Wasserstoffgemischen ist beendet, wenn der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Restgases asymptotisch einem Grenzwert zustrebt. Dieses ist je nach Aktivität des Katalysators nach 3-24 Stunden der Fall. Wird der Katalysator nach der Behandlung mit Kohlenoxid anschließend mit Wasserstoff beaufschlagt, so beträgt die Behandlungsdauer 10-24 Stunden.

Nach Beendigung der Formierung wird die Temperatur um 10-50 °C gesenkt und der Katalysator bei dem gewünschten Druck von 1-60 bar mit Kohlenoxid-Wasserstoff-Gemischen (Synthesegas) beschickt bei Raumgeschwindigkeiten von 160 - 500. Die Temperatur wird so einreguliert, daß der gewünschte Umsatz erreicht wird.

Schon reines, elektrolytisch hergestelltes, kompaktes Mangan-Metall mit einer ganz geringen Oberfläche zeigt katalytische Wirksamkeit ohne jeden Zusatz (Beispiel 1) unter Bildung von Äthylen und Propylen. Ähnlich verhält sich ein durch Fällung von Manganoxidhydraten hergestellter und getrockneter Katalysator (Beispiel 2).

Wird ein Katalysator aus den Lösungen der Nitrate gefällt, der 10 % Eisen (als Fe berechnet) und 90 % Mangan (als Mn berechnet) enthält, so steigt die Aktivität unerwartet stark an. Durch den Zusatz von Eisen wird ein Umsatz von über 75 % (bezogen auf CO + H<sub>2</sub>) erreicht, und eine Produktausbeute von <sup>176</sup> ~~188~~ g je Nm<sup>3</sup> eingesetztes CO+H<sub>2</sub>. Dabei entstehen Methan und

nachfolglich geändert

Produkte mit einer C-Zahl größer als C<sub>4</sub> nur in Spuren. An Äthylen, Propylen, Butylen entstehen  $104,4 \frac{\text{g}}{\text{Nm}^3} \text{CO} + \text{H}_2$ ; Propanal und Butanal werden in einer Ausbeute von  $29 \frac{\text{g}}{\text{Nm}^3} \text{CO} + \text{H}_2$  gebildet (Beispiel 3, 280 °C).

Die Zusammensetzung der Produkte kann durch Variation des Mn/Fe-Verhältnisses in weiten Grenzen geändert werden. Die Kettenlänge der Produkte steigt mit dem Eisengehalt der Katalysatoren an.

Das Verhältnis von Kohlenoxid zu Wasserstoff kann in weiten Grenzen geändert werden. Höchste Ausbeuten werden erzielt, wenn das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis des Synthesegases dem Verhältnis entspricht, in welchem Kohlenoxid und Wasserstoff bei der Synthese verbraucht werden. Insbesondere lassen sich kohlenoxidreiche Gase verarbeiten, die zu besonders olefinreichen Produkten führen, da die als schädlich bekannte Kohlenstoffabscheidung bei den neuartigen Katalysatoren nur gering ist.

Als Ausgangsmaterial für Fällungskatalysatoren können auch Lösungen von technisch gebräuchlichen Mangan-Eisenlegierungen verwendet werden. Die Verwendung von natürlich vorkommenden Manganerzen als Katalysatoren für das anmeldungsgemäße Verfahren ist nicht ausgeschlossen, ebenso wie die Anwendung von Schmelzkatalysatoren, die analog den bekannten Ammoniak-Katalysatoren hergestellt werden. Ebenso wenig ausgeschlossen ist die Herstellung der Katalysatoren durch thermische Zersetzung von Mangan- und Eisensalzen oder durch Sintern der Metalle oder der Oxide.

Das Verfahren der Anmeldung kann mit allen an sich bekannten technischen Verfahrensarten der Kohlenoxidhydrierung durchgeführt werden wie z.B. in Festbettreaktoren, in Flüssigphasereaktoren, in Wirbelschichtreaktoren und in Flugstaubreaktoren. Bei Anwendung von Stufenverfahren oder Kreislauf-führung der Synthesegase ist die Entfernung von Kohlendioxid und Wasser vor Wiedereinführung der Gase in den Reaktor zweckmäßig.

Die Syntheseprodukte werden in der an sich bekannten Weise aus dem Restgas bzw. dem Kreislaufgas entfernt.

Zusätze von 0,5-5,0 Gewichtsprozent von Verbindungen der Alkalimetalle, bezogen auf Mn + Fe wie z.B. Kaliumcarbonat erhöhen die Aktivität der Katalysatoren und den Anteil der ungesättigten Produkte am Gesamtprodukt. Bei

Fällungskatalysatoren werden die Zusätze in die gewaschenen Oxidhydratgele eingerührt.

Zusätze von 0,1-10 % Kupferverbindungen, bezogen auf Mn + Fe, die bei Fällungskatalysatoren den Lösungen dieser Metalle beigefügt werden, erleichtern die anmeldungsgemäße Überführung in den syntheseaktiven Zustand.

Durch Zusätze von schwer reduzierbaren Oxiden z.B. des Magnesiums, Calciums, Aluminiums, Titans und Silicums wird die Struktur der Katalysatoren stabilisiert und die Schrumpfung der Oberfläche durch Rekristallisation infolge Temperaturbeanspruchung gehemmt.

Bei Fällungskatalysatoren können auf an sich bekannte Weise Träger wie z.B. Kieselgur, Silicagel und Wasserglas eingearbeitet werden, die eine große Oberfläche der syntheseaktiven Elemente ausbilden und diese gegen Sammelkristallisation schützen.

Der mit der Erfindung erzielbare technische Fortschritt besteht in einer beträchtlichen Steigerung der Selektivität der Hydrierung des Kohlenoxids zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen in bezug auf die vorzugsweise Bildung von Produkten mit einer Kettenlänge von  $C_2-C_6$ , die als Ausgangsrohstoffe für die petrochemische Industrie von beherrschender volkswirtschaftlicher Bedeutung sind.

Das Verfahren gemäß der Anmeldung wird nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen weiter veranschaulicht. In allen Beispielen wurden die schwefel- und phosphorfreen Gase Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Argon und Helium eingesetzt.

#### Beispiel 1:

Als Katalysator wird elektrolytisch hergestelltes Manganmetall mit einer Reinheit von 99,2 % in Form von Kathodenbruchstücken mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,5 mm eingesetzt. Als Reaktor dient ein 1 m langes Kupferrohr mit einem Durchmesser von 8 mm. Nach schnellem Aufheizen des Katalysatorbetts im Stickstoffstrom wird der Katalysator bei  $380^{\circ}C$  und 1 bar mit einem Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch (49,2 %  $CO$ , 46,3 %  $H_2$  und 4,5 % He) bei einer Raumgeschwindigkeit von 1500 [Liter Gas/

1 Liter Katalysator • h] während 24 Stunden formiert. Nach dem Absenken der Temperatur auf 320 °C und einer Druckerhöhung auf 10,2 bar wird mit der Synthese begonnen. Es werden die Werte der Endgasanalyse und die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, bezogen auf das eingesetzte Synthesegas, angegeben.

## Synthesebedingungen:

Temperatur: 320 °C, 375 °C

Druck: 10,2 bar

CO-Umsatz bei 320 °C: 25 %

CO-Umsatz bei 375 °C: 31 %

Raumgeschwindigkeit: 160

Verbindung	T = 320 °		T = 375 °	
	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>
Methan	1,8	11,5	2,7	14,1
Äthen	0,6	6,7	2,6	23,8
Athan	0,3	2,9	0,4	3,9
Propen	0,3	4,0	0,6	8,2
Propan	0,1	1,7	0,2	2,9
Buten	0,6	13,4	1,0	17,7
Butan	0,2	4,5	0,2	3,6
Penten	0,3	8,0	0,3	6,4
Pentan	0,1	2,8	0,3	6,7
Kohlendioxid	5,9	101,3	4,5	76,0
Olefine		32,1		56,1
Paraffine		23,4		31,2
Olefingehalt		57 %		65 %



## Beispiel 2:

Als Katalysator wird ein Mangan-Fällungskatalysator eingesetzt. Die Herstellung wird nach bekanntem Verfahren durchgeführt. Ausgangssubstanz für die Herstellung ist  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  pro analysi. Aus 1500 ml einer Stammlösung von 500 g/Liter  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wird in der Siedehitze mit einer äquivalenten Menge von 11 %iger Ammoniaklösung das Manganoxidhydrat gefällt, anschließend auf einer Nutsche heiß abfiltriert und portionsweise mit siedendem Wasser nitratfrei gewaschen. Der Filterkuchen wird trockengesaugt, homogenisiert und bei  $120^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Nach anschließender Zerkleinerung wird durch Sieben eine Kornfraktion von 0,8-2,0 mm abgetrennt und zur Synthese in einem Kupferreaktor von 10 mm Durchmesser mit einem Volumen von  $4 \text{ cm}^3$  eingesetzt. Der Katalysator wird unter Stickstoff in kürzester Zeit auf  $270^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend zur Formierung mit Kohlenmonoxid bei gleicher Temperatur (Druck 1 bar) 24 Stunden lang mit einer Raumgeschwindigkeit von 1200 beaufschlagt. Eine Behandlung mit Wasserstoff unter gleichen Bedingungen mit einer Raumgeschwindigkeit von 1500 während 24 Stunden schließt sich an. Danach wird nach einer Temperatursenkung um  $50^\circ\text{C}$  und einer Druckerhöhung auf 10 bar auf Synthesegas (49,2 %  $\text{CO}$ , 46,3 %  $\text{H}_2$ , 4,5 %  $\text{He}$ ) umgestellt.

## Synthesebedingungen:

Temperatur:	$270^\circ\text{C}$
Druck:	10,4 bar
CO-Umsatz:	24 %
Raumgeschwindigkeit:	460

Verbindung	Ausbeute	
	Vol %	g/Nm <sup>3</sup> CO+H <sub>2</sub>
Methan	1,8	10,7
Äthen	2,0	21,5
Äthan	0,5	5,8
Propen	0,4	5,0
Propan	0,4	4,2
Buten	0,9	18,9
Butan	0,5	11,1
Kohlendioxid	4,9	82,3
<hr/>		
Olefine		45,4
Paraffine		31,8
<hr/>		
Olefingehalt		59 %

### Beispiel 3:

Als Katalysator wird ein Mangan-Eisen-Fällungskatalysator mit einem Verhältnis von Mn:Fe=9:1 eingesetzt. Die Herstellung wird wie im Beispiel 2 beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, daß zu 9 Teilen der beschriebenen Mangan-Stammlösung 1 Teil einer Eisen-Stammlösung mit einem Gehalt von 660 g/Liter Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O hinzugefügt wird. Die Formierung erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 2. Anschließend wird die Temperatur auf 240 °C gesenkt, der Druck auf 10 bar erhöht und der Katalysator mit einem Synthesegas der Zusammensetzung 54,4 % CO, 38,6 % H<sub>2</sub> und 7 % Ar beaufschlagt.

### Synthesebedingungen:

Temperatur: 280 °C, 300 °C  
 Druck: 10,8 bar  
 CO + H<sub>2</sub>-Umsatz bei 280 °C: 76 %  
 CO + H<sub>2</sub>-Umsatz bei 300 °C: 84 %  
 Raumgeschwindigkeit: 340

Verbindung	T = 280 °C		T = 300 °C	
	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>
Methan	in Spuren	in Spuren	1,9	11,0
Äthen	3,1	31,8	2,7	25,2
Äthan	2,4	26,3	2,0	21,6
Propen	1,4	21,5	2,7	37,9
Propan	0,1	1,7	0,1	1,7
Buten	1,6	32,8	2,2	44,5
Butan	0,3	6,4	0,1	2,2
Äthanol	0,2	3,3	0,6	9,9
Propanol	0,3	6,6	0,6	13,0
Propanal	0,7	14,7	0,2	4,2
Butanal	0,2	5,2	0,2	5,2
Kohlendioxid	3,2	67,5	6,4	135,0
Olefine		86,1		107,6
Paraffine		34,4		36,5
Alkohole		9,9		22,9
Aldehyde		19,9		9,4
Olefingehalt		57 %		63 %

## Beispiel 4:

Es wird der gleiche Katalysator wie im Beispiel 3 eingesetzt. Der Katalysator wird nach dem gleichen Verfahren formiert wie dort beschrieben. Nach der Formierung wird die Temperatur auf 240 °C gesenkt und der Katalysator bei einem Druck von 1,5 bar mit einem Synthesegas gleicher Zusammensetzung wie im Beispiel 3 beaufschlagt.

## Synthesebedingungen:

Temperatur: 330 °C  
 Druck: 1,5 bar  
 CO+H<sub>2</sub>-Umsatz: 33 %  
 Raumgeschwindigkeit: 310

R09837/1008

ORIGINAL INSPECTED

Verbindung	Ausbeute	
	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>
Methan	in Spuren	in Spuren
Äthen	0,9	10,7
Äthan	0,1	1,3
Propen	0,9	16,1
Propan	0,1	2,1
Buten	0,1	2,7
Kohlendioxid	1,4	25,4
<hr/>		
Olefine		29,5
Paraffine		3,4
<hr/>		
Olefingehalt		90 %

#### Beispiel 5:

Als Katalysator wird ein Mangan-Eisen-Fällungskatalysator mit dem Verhältnis Mn : Fe = 2,3 : 1 eingesetzt. Die Herstellung wird wie in den Beispielen 2 und 3 beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, daß auf 1,9 Teile der beschriebenen Mangan-Stammlösung 1 Teil der beschriebenen Eisen-Stammlösung zugeführt wird. Die Formierung wird wie in den Beispielen 2 und 3 vorgenommen. Anschließend wird die Temperatur auf 220 °C gesenkt, der Druck auf 10 bar gesteigert und auf Synthesegas der Zusammensetzung 54,4 % CO, 38,6 % H<sub>2</sub> und 7,0 % Ar umgestellt.

#### Synthesebedingungen:

Temperatur: 265 °C  
 Druck: 10,6 bar  
 CO-Umsatz: 81 %  
 Raumgeschwindigkeit: 310

12

Verbindung	Ausbeute	
	Vol %	g/Nm <sup>3</sup>
Methan	2,9	13,0
Äthen	1,0	8,0
Äthan	1,0	8,6
Propen	2,4	28,2
Propan	0,2	2,1
Buten	1,2	18,8
Butan	0,2	2,8
Kohlendioxid	15,8	198,3
Flüssige Produkte	-	59,8
<hr/>		
Olefine		55,0
Paraffine		26,5
<hr/>		
Olefingehalt		67 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen mit Hilfe von Katalysatoren, bei Temperaturen von 220-340 °C und Drucken von 1-60 bar gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, deren katalytisch wirkende Elemente aus Mangan oder Elementkombinationen mit mindestens 50 Gewichtsprozent Mangan und weniger als 50 Gewichtsprozent Eisen bestehen und die durch Behandlung mit Kohlenoxid und anschließend mit Wasserstoff oder mit Gemischen dieser Gase in den syntheseaktiven Zustand versetzt werden bei Temperaturen, die 10 bis 50 °C höher sind, als die zur Erreichung der optimalen Aktivität notwendige Anfangs-Betriebstemperatur.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erzeugung vornehmlich niedermolekularer Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltiger Produkte Elementkombinationen mit mehr als 70 % Mn und weniger als 30 % Fe - vorzugsweise 90 % Mn und 10 Fe und zur Erzeugung höhermolekularer Produkte Elementkombinationen mit weniger als 80 % Mn und mehr als 20 % Fe verwendet werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1-2 dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren — nach Anspruch 1-2 mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetalle z.B.  $K_2CO_3$  in einer Menge von 0,1-5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf Mn+Fe, versehen werden.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mit Zusätzen von 0,1-10 % Kupferverbindungen, bezogen auf Mn+Fe, versehen werden.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1-4 dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mit strukturstabilisierenden Zusätzen in Form schwer reduzierbarer Oxide z.B. des Calciums, Magnesiums, Titans und Siliciums versehen werden.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mit Trägersubstanzen wie z.B. Silicagel, Kieselgur und Wasserglas versehen werden.