



AUSGEGEBEN AM
2. AUGUST 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 738 091

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

St 58896 IV d/12^o



Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,



sind als Erfinder genannt worden

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr

**Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck**

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Juli 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-
kontakte sind billig und in jeder Menge leicht
5 zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt
wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysa-
toren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie
mußten bei verhältnismäßig hohen Tempe-
raturen verwendet werden und lieferten bei
10 nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere
Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht,
die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig an-
haftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei
15 zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter
Arbeitsdrucke von Vorteil ist. Auch durch
geeignete Zusätze, z. B. von Kupfer, oder
durch vorherige Reduktion der Katalysatoren
mit Wasserstoff war man bemüht, die Wir-
20 kungsweise der Eisenkatalysatoren zu ver-
bessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so

geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb
das teure Kobalt dem Eisen immer noch vor-
gezogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Verfahr- 25
ren zur Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasser-
stoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem
Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei er-
höhten Temperaturen, insbesondere 200 bis 30
300°, besonders wirksam und unter besonders
großer Lebensdauer der Kontakte durchfüh-
ren kann, wenn man Eisen- oder Eisenmisch-
katalysatoren verwendet, die vorher mit Koh- 35
lenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei
Drucken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmäßig
bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von
1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von
etwa 230 bis 350° vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser beson- 40
ders niedrigen Formierungsdrucke bei gleich-
zeitiger Anwendung von höheren Tempera-

turen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

5 Man kann annehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als Formierung bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbid entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

15 Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens, ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, daß Kohlensäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxydhydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

20 Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Syntheseanfangstemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 320 bis 340° C durch, während die beste Syntheseanfangstemperatur bei 220 bis 230° liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

Ausführungsbeispiel

45 Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325° C während der Dauer von 24 Stunden je Kilogramm Eisen mit stündlich 400 n-l Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand er zur Kohlenoxydhydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8 : 1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235° C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so daß praktisch ein voll-

kommener Kohlenoxydumsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO—H₂-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20 bis 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoffausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255° C 24 Stunden lang mit stündlich 4 l eines CO—H₂-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230° C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mußten unmittelbar auf 260 bis 280° C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250° C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur mußte jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxydumsatzes wöchentlich um 2 bis 3° C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 bis 235° C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse mußte während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28° C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturerhöhung von 7° C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35° C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zugrunde liegen (0,1 kg/qcm, 325° C, stündlich 400 l CO je Kilogramm Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden), dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte

innerhalb einer Betriebszeit von mehr als 3 Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als Formierung bezeichnete Kohlenoxydvorbehandlung des Eisenkatalysators und die Kohlenwasserstoffsynthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysatorformierung

a) Gaszusammensetzung

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern weniger gute Ergebnisse, und zwar um so schlechtere, je weniger CO und je mehr H₂ im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drucke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen (z. B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis 350° C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoffsynthese

a) Gaszusammensetzung

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 enthalten.

b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird oberhalb des Atmosphärendruckes gearbeitet. Die

besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrucken von etwa 10 bis 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 300° C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehenden eingehend beschriebenen Formierung bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die großen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte unter vermindertem Druck und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.