

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 — RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM  
26. OKTOBER 1953

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

3576

№ 749 972

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 60730 IV d / 120

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften  
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Herbert Kölbel, Moers und  
Dr. Paul Ackermann, Moers  
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen« Homberg/Niederrh.

Verwendung von in der Gasphase formierten Eisenkatalysatoren  
für die Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. Mai 1941 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Mai 1944

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung  
von in der Gasphase mit Kohlenoxyd und  
Wasserstoff enthaltenden Gasmischungen formierten  
oxydischen Eisenkatalysatoren für die  
5 Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium.

Es sind bereits Vorschläge zur Vorbereitung  
von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxyd-  
hydrierung im flüssigen Medium bekannt. Die  
Vorbereitung besteht im wesentlichen in der  
10 Überführung des Katalysatorgrundmetalls aus  
der oxydischen oder salzförmigen Verbindungs-  
form oder aus Carbonylen in den metallischen  
Zustand durch Wasserstoffbehandlung oder

thermische Zersetzung oder durch Anwendung  
beider Behandlungsarten. Auf solche Weise 15  
vorbereitete Metallkatalysatoren besitzen im  
allgemeinen nur geringe katalytische Wirk-  
samkeit und bewirken daher selbst bei An-  
wendung hoher Reaktionstemperaturen und  
-drücke keinen befriedigenden Gasumsatz. 20

Die Notwendigkeit der Anwendung hoher  
Temperaturen und Drücke wirkt sich bei der  
technischen Durchführung der Kohlenoxyd-  
hydrierung besonders dadurch nachteilig aus,  
daß das Verfahren durch die erforderliche Ver- 25  
stärkung der gesamten Ofenkonstruktion ein-

schließlich des Kühlsystems sowie durch erhöhte Kompressionskosten des Synthesegases wesentlich verteuert wird. Als weiterer Nachteil der bekannten, in der Reduktion zum elementaren Eisen bestehenden Vorbereitung der Eisenkatalysatoren ergibt sich die Notwendigkeit der Beschaffung der reinen, bei der Synthesegaserzeugung nicht von selbst anfallenden Gase Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Die Erfindung vermeidet diese Nachteile durch Verwendung von in der Gasphase mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen formierten oxydischen Eisenkatalysatoren zur Kohlenoxydhydrierung in Gegenwart eines aus syntheseeigenen Ölen bestehenden flüssigen Mediums. So wurde gefunden, daß bei Verwendung von in der Gasphase mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1:3 bis 3:2 formierten oxydischen Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung in Gegenwart eines aus syntheseeigenen Ölen bestehenden flüssigen Mediums besonders hochwirksame Katalysatoren erhalten werden, an welchen bereits bei Temperaturen unterhalb von 240° und einer stündlichen Gasbelastung von 1 Ncbm/kg Katalysatorgrundmetall bei einmaligem Gasdurchgang ein Gasumsatz von 98% erzielt wird, wobei unter stark verringerter Methanbildung 165 g/Ncbm Reingas an festen, flüssigen und leicht kondensierbaren, im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Reaktionsprodukten gebildet werden. Der Katalysator kann entweder in stückiger Form fest angeordnet oder als Suspension mit geringer Teilchengröße angewandt werden.

Es wurde zwar schon vorgeschlagen, Eisenoxyd enthaltende Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung in einem aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden flüssigen Medium zur ausschließlichen Synthese von oberhalb der Siedelage des Benzins siedenden Kohlenwasserstoffen und Schmierölen zu verwenden. Abgesehen davon, daß eine Formierung des Katalysators in der Gasphase für diesen Zweck nicht vorgenommen wurde, erfordert dieses Verfahren Drücke von mindestens 20 atü und höhere Temperaturen. Im Gegensatz hierzu ermöglicht die Erfindung bereits bei wesentlich niedrigeren Drücken und Temperaturen zu arbeiten, wobei als flüssiges Medium ausschließlich aus der Synthese selbst stammende Öle Anwendung finden. Hierbei entstehen außerdem vor allem wesentliche Anteile an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen.

Die erfindungsgemäße Verwendbarkeit von in der Gasphase, d. h. in Abwesenheit eines flüssigen Mediums formierten oxydischen Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung in der Flüssigphase war deshalb unerwartet, weil der Katalysator bei der Kohlenoxydhydrierung in der flüssigen Phase sich in einem anderen

Gleichgewichtszustand befindet als beim Arbeiten in der Gasphase. So erfährt, wie gefunden wurde, der Eisenkarbidgehalt des in der Gasphase formierten Katalysators unmittelbar nach der Inbetriebnahme im flüssigen Medium eine Steigerung um das Mehrfache, während sich gleichzeitig das  $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Verhältnis nach der FeO-Seite stark verschiebt. Es tritt also bei der Inbetriebnahme im flüssigen Medium gewissermaßen eine Nachformierung ein, die sich in einer Steigerung der Katalysatorwirksamkeit äußert. So konnte gegenüber dem über die Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase Bekannten die mittlere Reaktionstemperatur um 30° gesenkt und die stündliche Synthesegasbelastung je Kilogramm Katalysatorgrundmetall von 0,4 Ncbm auf 0,8 bis 1,0 Ncbm erhöht werden. Hierbei stieg die Ausbeute an wertvollen Syntheseprodukten bei einmaligem Gasdurchgang auf 165 g/Ncbm angewandtes Reingas, wovon allein 90 g auf die Benzinfraction von guter Klopfestigkeit entfallen.

Die erfindungsgemäße Verwendung der in der Gasphase formierten Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium bringt eine starke Vereinfachung der Synthesefenkonstruktion mit sich, da im Gegensatz zum Gasphasenofen die Wärmeabführung mühelos erreicht wird und das beispielsweise mit Wasser beschickte Kühlsystem infolge der niedrigeren Reaktionstemperatur für geringeren Dampfdruck ausgelegt werden kann. Außerdem ist im Gegensatz zur Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase eine Verstopfung des Synthesefens vollkommen ausgeschlossen. Beim Arbeiten mit suspendiertem Katalysator läßt sich der gesamte Synthesevorgang einschließlich Beschickung, Regeneration und Entleerung vollautomatisch gestalten.

Gegenüber den bekannten Verfahren der Kohlenoxydhydrierung mit Eisenkatalysatoren, die das Eisen in elementarem Zustand enthalten, bringt die Erfindung neben den mit der niedrigeren Reaktionstemperatur und der erhöhten Ausbeute an Reaktionsprodukten verbundenen Vorteilen als weiteren Fortschritt die Verwendbarkeit von syntheseeigenem Gas für die Formierung, wodurch gegenüber dem Bekannten auch eine bedeutende Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Kohlenoxydhydrierung an Eisenkatalysatoren erzielt wird.

#### Beispiel 1

Ein 12 kg Eisen, 20 g Kupfer und 40 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthaltender oxydischer Fällungskatalysator, der bei 240 bis 250° mit einem etwa 53% CO und 36%  $\text{H}_2$  enthaltenden Synthesegas bei Normaldruck innerhalb von 10 bis 20 Stunden auf Höchstaktivität angefahren wurde, wird nach dem Abkühlen mit 20 l eines aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Syntheseproduktes vom

Siedebereich 250 bis 300° getränkt und anschließend in der Kugelmühle fein gemahlen. Die nach dem Vermahlen erhaltene feine Katalysator-Öl-Suspension wird im lebhaften 5 Synthesegasstrom zu weiteren 100 l desselben Anreiböles in den Synthesofen eingebracht und nach Erreichen der Synthesetemperatur von 220° bei 10 bis 15 atü mit stündlich 0,8 bis 10 1,0 Ncbm/kg Eisen eines Synthesegases von derselben Zusammensetzung wie bei der Formierung betrieben.

Bereits bei einmaligem Gasdurchgang wird das Kohlenoxyd zu 91 bis 94 % aufgearbeitet. Je Normalkubikmeter eingesetztes Reingas werden neben 10 bis 13 g Methan und Äthan etwa 15 165 g im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehende Produkte gebildet. Davon siedet 90 g zwischen 20 und 170°. Der Olefingehalt dieser Fraktion liegt bei 60 %, die Klopf- 20 festigkeit beträgt 73 Oktanzahlen.

#### Beispiel 2

Ein aus einem Ferro- und Ferrinitratgemisch mit Ammoniak gefällter, bezogen auf den Eisen- 25 gehalt 0,5 % Kupfer, 0,5 % Kaliumcarbonat und etwa 50 % Kieselsäure enthaltender Katalysator wird in Form von gepreßten Ringen von 30 mm äußerem Durchmesser, 20 mm Höhe und 20 mm lichter Weite in den Syntheseraum 30 eingebaut und zunächst in Abwesenheit der

Mediumflüssigkeit bei 245° mit einem etwa 54 % CO und 35 % H<sub>2</sub> enthaltenden Synthesegas unter Normaldruck formiert. Die Formierungsdauer beträgt etwa 6 Stunden. Anschließend wird der Syntheseraum mit einem 35 Syntheseprodukt der Siedelage 250 bis 300° gefüllt und der Katalysator bei 10 bis 15 atü mit 0,8 cbm/kg Fe mit demselben Synthesegas wie bei der Formierung bei 235° betrieben. Der Kohlenoxydumsatz liegt so hoch wie im 40 Beispiel 1.

#### PATENTANSPRUCH:

Verwendung von in der Gasphase mit 45 Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen formierten oxydischen Eisenkatalysatoren zur Kohlenoxydhydrierung in Gegenwart eines aus syntheseeigenen Ölen bestehenden flüssigen Mediums. 50

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht 55 gezogen worden:

Französische Patentschriften Nr. 841 030,  
841 043;

britische Patentschrift Nr. 449 274;

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der 60 Kohle, Bd. 10 (1932), S. 433 und 434.