

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
17. DEZEMBER 1959

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 973 187

KLASSE 120 GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07c ———

St 1688 IVb/120

---

Dipl.-Chem. Dr. Herbert Kölbel und Dipl.-Chem. Dr. Robert Langheim,  
Homberg (Ndrh.)  
sind als Erfinder genannt worden

---

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,  
Homberg (Ndrh.)

## Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung mittels Eisenkatalysatoren unter Vorbehandlung der Katalysatoren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. April 1943 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 1951)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 23. Oktober 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Dezember 1959

Die Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung gewinnen wegen ihrer einfachen und billigen Beschaffung immer mehr an Bedeutung. Leider sind ihre betrieblichen Eigenschaften noch nicht so, daß  
5 man sie in den bestehenden Anlagen für Kobaltkontakte einsetzen kann. Der hauptsächlichste Hinderungsgrund liegt in der hohen Betriebstemperatur von 230 bis 250° C.

Man hat versucht, durch Zugabe von größeren  
10 Mengen an Aktivatoren, unter anderem Kupfer, die Betriebstemperatur zu senken, doch war der Erfolg gering.

Die Behandlung der Eisenkontakte mit Wasserstoff vor Inbetriebnahme mit Synthesegas führte auch zu

keiner wesentlichen Verbesserung. In verschiedenen  
15 Veröffentlichungen wird sogar eine schädigende Wirkung des Wasserstoffs festgestellt.

Es ist ferner bekannt, Eisenkontakte bei normalem Druck und Temperaturen von 240 bis 250° C mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen zu be-  
20 handeln. Auf diese Weise werden Katalysatoren von geringer Aktivität erzielt. Sie erfordern Betriebstemperaturen von 220 bis 320° C und höher, vorzugsweise 240 bis 260° C, und Drücke von 2 bis 100 Atmosphären, vorzugsweise 5 bis 10 Atmosphären.  
25

Weiterhin ist es bekannt, Eisenkontakte durch Behandlung mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Drücken von unterhalb 1 kg/qcm und bei

Temperaturen von 230 bis 350° C in den aktiven Zustand überzuführen. Durch diese Behandlung werden Kontakte erhalten, bei denen für die CO-Hydrierung Drücke von etwa 10 bis 30 kg/qcm und

5 Temperaturen von 200 bis 300° C, vorzugsweise von 235° C, erforderlich sind.

Demgegenüber wurde gefunden, daß Eisenkatalysatoren bei Inbetriebnahme unter normalem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen von 150 bis

10 350° C, vorzugsweise 190 bis 230° C, innerhalb der ersten Betriebsstunde ihre volle Aktivität erreichen, wenn man sie vorher zunächst mit Kohlenoxyd bei 200 bis 500° C, vorzugsweise 250 bis 350° C, bis der Carbidgehalt der Eisenkatalysatoren, bezogen auf

15 Eisen, 15 bis 50% oder mehr beträgt, und anschließend mit Wasserstoff bei 250 bis 600° C, vorzugsweise 250 bis 400° C, bis wenigstens 70% des entstandenen Carbid durch Hydrierung zersetzt sind, behandelt hat.

Diese der Erfindung zugrunde liegende Tatsache ist um so überraschender, als aus dem bisher Bekannten nicht auf eine derartige Wirkung der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Behandlung geschlossen werden konnte, denn in den nach der Erfindung behandelten Kontakten liegt das Eisen zum größten Teil in metallischer

25 Form vor, während man bisher einen größeren Gehalt an metallischem Eisen im Kontakt vermieden hat.

Es ist zwar bekannt, Eisenkatalysatoren zuerst mit Kohlenoxyd und anschließend mit Wasserstoff zu behandeln, jedoch dienten diese Untersuchungen der

30 Bestimmung des Carbidkohlensstoffes, und irgendwelche Schlüsse über die Aktivierung des Eisenkontaktes sind daraus nicht zu ziehen. Die erfindungsgemäße Inbetriebnahme kann mit Eisenkontakten jeder Herstellungsart vorgenommen werden. Dabei ist

35 es gleichgültig, ob der Kontakt Träger enthält oder nicht. Der technische Fortschritt der Erfindung besteht demnach in folgendem:

1. Der Kontakt erreicht bei Inbetriebnahme mit

40 Synthesegas innerhalb kürzester Zeit seine volle Aktivität.

2. Die Synthesetemperatur kann bis zu 30° C gegenüber den bisher üblichen gesenkt werden.
3. Auf Grund der Temperatursenkung ergibt sich eine

45 Vereinfachung der Syntheseöfen und damit eine Materialeinsparung.

#### Beispiel 1

50 14,3 g Eisenoxyd, entsprechend 10 g Eisen, die 0,2% Kupfer und 0,25% Kaliumcarbonat enthielten, wurden zunächst 24 Stunden mit Kohlenoxyd (95,5% Kohlenoxyd, 3% Wasserstoff, Rest Stickstoff) bei 260° C und anschließend 14 Stunden mit

55 Elektrolytwasserstoff bei gleicher Temperatur behandelt. Der Kontakt erreichte bei Inbetriebnahme mit wasserstoffreichem Synthesegas bei einer Temperatur von 217° C innerhalb der ersten Stunde seine

60 volle Aktivität. Der Kohlenoxydumsatz betrug 95%. Der Kontakt erreichte ohne die erfindungsgemäße Kohlenoxyd-Wasserstoff-Behandlung erst bei 235° C seine volle Aktivität.

#### Beispiel 2

65 Ein mit Soda gefällter Eisenkontakt, der 2,5% Nickel und 0,5% Kaliumcarbonat enthielt, wurde 18 Stunden mit Kohlenoxyd (89,5% Kohlenoxyd, 8,2% Wasserstoff, Rest Stickstoff) bei 295° C und anschließend bei gleicher Temperatur 10 Stunden mit

70 Wasserstoff behandelt. Der Kontakt erreichte unter Normaldruck mit wasserstoffreichem Synthesegas bei 205° C einen Kohlenoxydumsatz von 90 bis 95%, während er ohne die erfindungsgemäße Kohlenoxyd-Wasserstoff-Behandlung erst bei 235° C volle Aktivität

75 zeigte. Mit kohlenoxydreichem Gas und einem Druck von 12 atü betrug der Kohlenoxydumsatz bei 220° C 90% und mit Wassergas 205° C 95%.

#### Beispiel 3

80 Ein mit Soda gefällter Eisenkontakt, der 10% Kupfer, 1% Kaliumcarbonat und 75% Kieselgur enthielt, wurde 24 Stunden bei 320° C mit Kohlenoxyd (65% Kohlenoxyd, 5% Wasserstoff, Rest Stickstoff) und anschließend 14 Stunden mit Elektrolyt-

85 wasserstoff bei gleicher Temperatur behandelt. Der Kontakt erreichte unter Normaldruck nach 20 Minuten bei 212° C einen 95%igen Kohlenoxydumsatz, während ohne die erfindungsgemäße Kohlenoxyd-Wasserstoff-Behandlung der Kohlenoxydumsatz bei 250° C

90 erst 80% betrug. Mit Wassergas und einem Druck von 12 atü betrug der Kohlenoxydumsatz bei 210° C 90%.

#### Beispiel 4

95 Ein mit Soda gefällter Eisenkatalysator, der 100% Dolomit, 5% Kupfer und 1% Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) enthält, wird 24 Stunden bei Normaldruck und 280° C mit Kohlenoxyd (8 l/h je 10 g

100 Eisen) und anschließend 10 Stunden mit Wasserstoff (24 l/h je 10 g Eisen) bei 10 atü und 250° C behandelt. Nach dieser Behandlung ergibt der Katalysator mit Wassergas bei 210° C und 10 atü einen 95- bis 97%igen

105 Kohlenoxydumsatz. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom im Molekül beträgt 148 bis 154 g je Ncbm CO + H<sub>2</sub>.

#### Beispiel 5

110 Der gleiche Katalysator wie im Beispiel 4 wird 24 Stunden bei 0,1 ata und 300° C mit Kohlenoxyd (4 l/h je 10 g Eisen) und anschließend 15 Stunden mit Wasserstoff bei 265° C und Normaldruck be-

115 handelt. Nach dieser Behandlung ergibt der Katalysator mit Wassergas bei 208° C und 10 atü einen 95%igen Kohlenoxydumsatz. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom im Molekül beträgt 150 g je Ncbm CO + H<sub>2</sub>.

120

#### Beispiel 6

Ein mit Soda gefällter Eisenkatalysator, der 0,2% Kupfer und 0,25% Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) enthält, wird 24 Stunden mit Kohlenoxyd

125 (4 l/h je 10 g Eisen) bei 0,1 ata und 325° C und

anschließend 15 Stunden mit Wasserstoff bei 270° C und 0,1 ata behandelt. Der Katalysator ergibt mit Wassergas bei 200° C und 10 atü einen 95%igen Kohlenoxydumsatz. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom im Molekül beträgt 145 bis 155 g pro Ncbm CO + H<sub>2</sub>.

## PATENTANSPRUCH:

10 Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung mittels Eisenkatalysatoren unter Vorbehandlung der Katalysatoren durch Überleiten kohlenoxydhaltiger

Gase bei 200 bis 500° C, vorzugsweise bei 250 bis 350° C, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Vorbehandlung durchführt, bis 15 bis 50% oder 15 mehr des Eisens in Carbid übergeführt sind, und anschließend den Katalysator mit Wasserstoff bei 250 bis 600° C, vorzugsweise 250 bis 400° C, behandelt, bis wenigstens 70% des entstandenen Carbids durch Hydrierung zersetzt sind. 20

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 738 091;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 257 457.