

865000011

Gottfried  
SchiffNeuanmeldung.

BAG Farget

2463 - 0/4. C3

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, daß man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere solchen, die innerhalb des Benzinsiedebereiches sieden, sowohl mit Kobalt- oder Nickelkatalysatoren als auch mit Eisenkatalysatoren durchführen kann. Für die Umsetzung der genannten Gase zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen; insbesondere zu (festen) Paraffinen, haben sich jedoch im allgemeinen nur Kobaltkatalysatoren als verwendbar erwiesen. Nur wenige Eisenkatalysatoren ganz besonderer Zusammensetzung, wie z.B. die in dem Patent ... (Anmeldung I.68 608 IVd/120 vom 8. Januar 1941) vorgeschlagenen, die neben Eisen, Kupfer, Alkaliverbindungen und Kieselgur Magnesiumoxyd in Mengen von etwa 10% oder mehr enthalten, sind für den gleichen Zweck geeignet. Im übrigen liefern aber die bisher entwickelten Eisenkatalysatoren im Gebiet der Mitteldrucke (bei 25 Atm.) hauptsächlich aus niedrigsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen bestehende Produkte, die nur untergeordnete Mengen höhersiedender Kohlenwasserstoffe, insbesondere feste Paraffine, enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Erzeugnisse mit erheblichen Anteilen dieser höhersiedenden Kohlenwasserstoffe erhält, wenn man Eisenkatalysatoren verwendet, die erhalten werden durch thermische Behandlung von pulverförmigen

S.2, Zeile 3.

..... in Gegenwart eines Metalles der 1. Gruppe, welches mit Kupfer oder Silber die Reduktion erleichtert, sowie außerdem ein oder mehrere Metalle der 2., 3., 6. und oder 7. Gruppe des periodischen Systems.

S.2, Zeile 6.

..... übergehen und unter den üblichen Reduktions- und Synthesebedingungen nicht reduzierbar sind.

S.2, Zeile 11.

... eintritt. Die anschließende Reduktion kann infolge der durch den Kupfer- oder Silberzusatz bedingten Reduktionserleichterung bei Temperaturen unter  $400^{\circ}$  z.B.  $300-350^{\circ}$  durchgeführt werden. Man erzielt hierdurch den Vorteil, daß die so gewonnenen aktiven Katalysatoren bei Kontakt-Belastungen, die höher liegen als die üblich technisch angewandten, schon bei Temperaturen unterhalb .....

bei Temperaturen unterhalb  $220^{\circ}$  wirksam sind und bevorzugt hochsiedende Paraffine liefern. Außerdem haben sie eine hohe mechanische Festigkeit.

Als Ausgangsstoff für die Herstellung der Katalysatoren wählt man ein praktisch reines, möglichst feines Eisenpulver, insbesondere ein durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl erhaltenes Eisenpulver.

Man kann aber auch von Eisenverbindungen ausgehen, wie z.B. Oxyden oder solchen Verbindungen, die, wie die Nitrate, Hydroxyde oder Carbonate, durch bloßes Erhitzen auf hohe Temperaturen, gegebenenfalls bis zu  $1000^{\circ}$  oder darüber, in die Oxyde umgewandelt werden. Man kann z.B. die gefällten Hydroxyde verwenden oder Oxyde, die durch Zersetzen der Nitrate erhalten wurden. Diese Eisenverbindungen werden ebenfalls zweckmäßig in feinverteilter Form angewandt.

Den genannten Stoffen werden 0,2-25%, zweckmäßig 0,5-20%, am besten 1-10% je eines Metalles der 1. und 3. Gruppe des period. Systems oder

gem oder porösem Eisen oder von Eisenoxyd oder von anderen bei erhöhter Temperatur in Eisenoxyd überführbaren Eisenverbindungen oder solche enthaltenden Stoffen in Gegenwart von je einem Metall der 1. und 3. Gruppe des period. Systems oder deren Oxyden oder anderen, bei erhöhter Temperatur in die Oxyde überführbaren Verbindungen, die hierbei in die Oxyde übergehen, und zweckmäßig von Alkalimetallverbindungen, in nicht reduzierend wirkender, zweckmäßig oxydierend wirkender Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb etwa  $600^{\circ}$ , insbesondere oberhalb  $700^{\circ}$ , jedoch unterhalb der Schmelzpunkte der jeweilig vorliegenden Eisenverbindungen bzw. Eisens während einer so langen Dauer, daß eine Sinterung eintritt, und anschließende Reduktion bei Temperaturen oberhalb  $200^{\circ}$ , insbesondere unter  $400^{\circ}$  z.B.  $300-350^{\circ}$ . Diese Katalysatoren haben den Vorteil, daß sie bei den technisch angewandten Kontaktbelastungen bei Temperaturen unterhalb  $220^{\circ}$  wirksam sind und bevorzugt hochsiedende Paraffine liefern. Außerdem haben sie eine hohe mechanische Festigkeit.

Als Ausgangsstoff für die Herstellung der Katalysatoren wählt man ein praktisch reines, möglichst feines Eisenpulver, insbesondere ein durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl erhaltenes Eisenpulver. Man kann aber auch von Eisenverbindungen ausgehen, wie z.B. Oxyden oder solchen Verbindungen, die, wie die Nitrats, Hydroxyde oder Carbonate, durch bloßes Erhitzen auf hohe Temperaturen, gegebenenfalls bis zu  $1000^{\circ}$  oder darüber, in die Oxyde umgewandelt werden. Man kann z.B. die gefällten Hydroxyde verwenden oder Oxyde, die durch Zersetzen der Nitrats erhalten wurden. Diese Eisenverbindungen werden ebenfalls zweckmäßig in feinverteilter Form angewandt.

Den genannten Stoffen werden 0,2-25%, zweckmäßig 0,5-20%, am besten 1-10% je eines Metalles der 1. und 3. Gruppe des period. Systems oder



einer oder mehrerer oxydischer oder durch Erhitzen in die Oxyde überführbarer Verbindungen dieser Metalle zugegeben. Von der 1. Gruppe kommt besonders Kupfer in Betracht, von der 3. Gruppe Aluminium. Man setzt vorteilhaft noch eine kleine Menge, z.B. 0,5-15%, insbesondere 1-10% einer oder mehrerer Alkalimetallverbindungen, z.B. deren Carbonate, Oxyde, Hydroxyde oder Salze organischer Säuren, z.B. Oxalate, Formiate, Acetate etc., zu. Die so hergestellte Mischung kann man mit einer geeigneten Flüssigkeit, z.B. Wasser oder auch Alkoholen, anrühren oder mit wenig Flüssigkeit anpasten und zu Formlingen pressen. Die Mischung bzw. die Formlinge werden dann Temperaturen von 600° und darüber, zweckmäßig oberhalb 700 oder 750°, am besten zwischen 800 und 1100°, gegebenenfalls auch einer höheren Temperatur unterworfen, wobei man jedoch stets unterhalb der Schmelzpunkte des Eisens bzw. der vorhandenen Eisenverbindung bleibt. Die Behandlungsdauer richtet sich nach der angewandten Glühtemperatur: bei 800-1000° genügen einige Stunden, z.B. 3-6 oder mehr Stunden, bei höheren Temperaturen ist sie noch kürzer. Man kann die Behandlung in mehreren Stufen bei verschiedenen Temperaturen und bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck ausführen.

Die thermische Behandlung soll in einer nicht reduzierend wirkenden Atmosphäre erfolgen. Man verwendet zweckmäßig Luft oder auch andere nicht reduzierend wirkende Gase, wie Wasserdampf, Stickstoff, Kohlensäure und dergl. Wenn das Eisen oder die Aktivatoren der 3. Gruppe im metallischen Zustand vorliegen, ist die Atmosphäre sauerstoffhaltig zu wählen. Nach der Erhitzung liegt vorteilhaft eine oxydische Masse vor. Die Masse wird dann reduziert. Zu diesem Zweck wird sie zweckmäßig in zerkleinertem oder geformtem Zustand, mit Wasserstoff oder

einem wasserstoffhaltigen Gas- oder Dampfgemisch bei erhöhter Temperatur, z.B. 200-400°, insbesondere 300-350° so lange behandelt, bis praktisch kein Reduktionswasser mehr entsteht. Es ist besonders vorteilhaft, den Wasserstoff in großen Mengen über den Katalysator zu leiten, z.B. stündlich 700-2000 Liter Wasserstoff je Liter Katalysator.

Mit dem so hergestellten Katalysator kann man die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 180-260° oder darüber, zweckmäßig zwischen 180 und 225°, ausführen, so daß man die überschüssige Wärme durch Kühlen in den üblichen Röhrenöfen abführen kann. Die Umsetzung kann bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck ausgeführt werden. Zweckmäßig wendet man jedoch die sogenannten "Mitteldrucke" von 5-25 Atm. an, so daß man auch hinsichtlich des Druckes die seither üblichen Röhrenöfen benutzen kann. Man wählt vorteilhaft ein Gasgemisch, das zumindest soviel Kohlenoxyd als Wasserstoff enthält, z.B. ein Gas mit etwa 1 bis 1,5 Teilen Kohlenoxyd auf etwa 1 Teil Wasserstoff.

Beispiel:

1000 g Eisenoxyd (z.B. in Form von Eisenoxydrot) werden mit 50 g Aluminiumoxyd und 50 g Kupferbronze gemischt, mit einer Lösung von 50 g Kaliumcarbonat in etwas Wasser angeteigt, zu Pillen gepreßt und 5 Stunden bei 900° im Luftstrom geglüht. Die gesinterten Pillen werden bei 350° in einem Wasserstoffstrom von stündlich 1000 Ltr. je Ltr. Katalysator reduziert, bis kein Reduktionswasser mehr auftritt. Über den so hergestellten Katalysator werden in einem der technisch üblichen Röhrenöfen ein aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 bestehendes Gasgemisch geleitet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind:

## BAG Target

Beispiel: 2.463 - 6/4 - 63

Kontaktbe- lastung	Druck Atm.	Tempera- tur	CO-Umsatz	Ausbeute an Prim. Prod. g/Nm <sup>3</sup>	% Paraffin Sp. > 320° bz. auf feste + flüss. Prod.
150:1	12	215	74	115	56
150:1	12	220	87	134	54
250:1	12	220	63	95	50
250:1	20	210	90	136	48

Ein gemäß DRP ..... (O.Z. 9261 und O.Z. 14131) ohne Kupferzusatz aber sonst auf die völlig gleiche Art hergestellter Kontakt bedarf bei der oben angeführten Kontaktbelastung von 250:1 und einem Druck von 20 Atm. einer Synthesetemperatur von 250°, die also etwa 30° höher liegt.

Patentanspruch:

~~Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, ins-~~  
besondere Paraffine durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff  
in Gegenwart eisenhaltiger Katalysatoren, die so hergestellt sind,  
daß man Eisen, Eisenoxyd oder bei erhöhter Temperatur in Eisenoxyd  
überführbare Eisenverbindungen oder diese enthaltende Stoffe in  
Gegenwart von Metallen der 2., 3., 6. und oder 7. Gruppe des periodi-  
schen Systems oder deren Oxyde oder anderen bei erhöhter Temperatur  
in die Oxyde überführbare Verbindungen und zweckmäßig von Alkali-  
Metallverbindungen in nicht reduzierend wirkender, <sup>bevorzugt</sup> oxydierend wirken-  
der Atmosphäre oberhalb 600°, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes der  
jeweils vorhandenen Metallverbindung bzw. Metalle solange erhitzt,  
daß eine Sinterung eintritt und anschließend die Stoffe reduziert,

165000011

- 6 -

110000602

REGISTRIERT

dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorgrundmasse ein der Reduktion erleichterndes Metall wie Silber oder Kupfer beigefügt wird.

g. H. K. K. K.

K. K. K. K.