

11. März 1943 G8/Py

FT
12

T-433

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Synthese in flüssiger Phase.

Das grundlegende Patent (DRP 650 829) für die Synthese in flüssiger Phase stammt von Herrn Dr. Pier aus dem Jahre 1928.

In Oppau wurde eine spezielle Ausführungsform dieses Verfahrens von Herrn Dr. Duftschmid ausgearbeitet, wonach als flüssiges Medium ein Syntheseprodukt verwendet wird, das vorwiegend aus unter den Reaktionsbedingungen verdampfenden Produkten besteht. Diese Anmeldung ist auf einen Einspruch der Ruhrchemie in der ersten Instanz versagt, da es bekannt ist, die Methanolsynthese in Gegenwart eines flüssigen, unter den Reaktionsbedingungen verdampfenden Mediums auszuführen, und es ferner Stand der Technik ist, bei der Kohlenwasserstoffsynthese die Syntheseprodukte zurückzuführen. Es ist jetzt von der I.G. Beschwerde erhoben worden.

Bei diesem Verfahren wird im allgemeinen als Katalysator ein durch Reduktion von geschmolzenem Eisenoxyduloxyd mit einem Gehalt an Ti und/oder Si neben anderen Aktivatoren, wie Alkali, Uran, Wolfram, Barium, Magnesium etc. hergestelltes Eisen verwendet. Es wurden in Oppau noch andere Eisenkatalysatoren entwickelt, die sich durch die Behandlung des Eisens oder Eisenoxyds mit Wasserstoff und Wasserdampf über 600° und anschließende Reduktion oder durch Zusätze von As, Sb oder Cu auszeichnen.

Im Gegensatz zu der Oppauer Arbeitsweise mit fest angeordnete Katalysatoren hat Herr Dr. Michael vorwiegend mit feinverteilten Katalysatoren gearbeitet. Es wurde die Synthese in flüssigem Medium mit darin suspendiertem Katalysator bei sehr schnellem Rühren zum Patent angemeldet.

Für die flüssige Phase hat Herr Dr. Michael vier Gruppen von Eisenkatalysatoren als Katalysatoren ausgearbeitet und angemeldet:

- 1) gesintertes Eisen
- 2) kompaktes Eisen oxydieren und reduzieren
- 3) Eisen aus Eisen-carbonyl über das Oxyd

Zur Zeit wird der neue, von Herrn Dr. Michael entwickelte Eisenkatalysator mit Barium- oder Wolframsulfat angemeldet. Hierbei wird Eisen oder Eisenoxyd in nicht reduzierend wirkender Atmosphäre bei hohen Temperaturen behandelt, während nach den Oppauer Anmeldungen O. Z. 11 125 und 12 169, in denen ähnliche Kontaktzusammensetzungen

beschrieben sind, die Erhitzung des Eisens oder Eisenoxys in Gegenwart von wasserstoffhaltigen Wasserdampf durchgeführt wird.

Synthese in flüssiger Phase.

<u>Arbeitsweise</u>	<u>Oppau (Duftschmid, Linckh)</u>	<u>Hochdruck (Michael)</u>
	<u>festangeordneter Kontakt</u>	<u>allgemein gesintertes Eisen</u>
	Unter den Reaktionsbedingungen verdampfender Syntheseprodukte	<u>feinverteilter Kontakt</u>
		Synthese in flüssigem Medium mit feinverteilter Kontakt und sehr schneller Rührung.
		Eisencarbonyl verbrennen, Oxyd reduzieren und mahlen
<u>Kontakt generell:</u>		
	1) Eisen aus Eisenoxyduloxyd mit Ti und/oder Si + Aktivator	1) gesintertes Eisen
	2) Geformtes Eisenoxyd oder Eisen+Aktivator mit Wasserstoff + Wasserdampf über 600°C behandeln, dann reduzieren	2) kompaktes Eisen oxydieren, reduzieren
	3) Eisen mit Zusätzen von As, Sb, Cu	3) Eisen aus Eisencarbonyl über das Oxyd
		4) Eisen mit Barium- oder Wolfram-Zusatz.

Synthese in flüssiger Phase mit Eisenkatalysator.

1) Oppan (Dr. Duftschmid, Dr. Linckh)

a) Arbeitsweisen:

O.Z. 9104 18.11.35

(Duftschmid, Linckh, Winkler)

Synthese in flüssiger Phase, wobei als flüssiges Medium Syntheseprodukte verwendet werden, die wesentliche Mengen der unter den Reaktionsbedingungen verdampfen, den durch Kondensation aus den abziehenden Gasen und Dämpfen gewonnenen Syntheseprodukte erhält.

Einspruch Ruhrchemie.

In 1. Instanz versagt.

(F.P. 788 266 = Rückführung der Syntheseprodukte)

DRP 484 166 = Methanolsynthese in gegen-
F.P. 639 058) wart eines flüssigen unter
Reaktionsbedingungen verdampfenden Mediums)

O.Z. 9635

4.11.35

(Prüfungsverfahren ausgesetzt)

Zusatz zu O.Z. 9104

Verwendung eines CO-H₂-Gemisches mit nicht
als 50 Vol.% und vorteilhaft 55-70 Vol.%
CO.

O.Z. 11661

M. 3. 39

(Duftschmid, Linckh, Winkler)

Synthese bei bevorzugter Paraffinbildung und im Kreislauf geführten flüssigen, teilweise verdampfenden Mediums dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem dem Katalysator verbleibendem Gemisch aus Kristallöl Syntheseprodukt und Restgas bei etwa der Abzugstemperatur der Produkte aus dem Kontakttraum fortlaufend hochsiedende Anteile (Paraffin) abscheidet und dass die Restprodukte durch fraktionierende Kondensation unter Nutzung der Schwerkraft aufbereitet.

Standard Oil Co.

(von uns angemeldet)

O.Z. 10479 21.11.37

(Prüfungsverfahren steht pat.)

Synthese in kontinuierlich kreislaufender flüssiger Phase, wobei man als flüssiges Medium im wesentlichen oder gänzlich unter den Umsetzungsbedingungen flüssigen saurekatalytischen Abfallprodukten von Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde verwendet (Paraffinhydrat von propanol).

b) Katalysatoren:

- O.Z. 9099 15.11.35 (Linckh)
 (DRP 708 512) Geschmolzenes Eisenoxyduloxyd mit Ti und/oder Si oder ihren Verbindungen und anderen aktivierenden Zusätzen (wie U, Mn, Cr, W, K, Ca, Mg, Ba) versetzen und oberhalb 300° mit Wasserstoff behandeln.
- O.Z. 11123 12.11.38 (wird 27.3.40 bekannt gemacht)
 (Klemm, Linckh) Reformate Eisenoxyde, die mit aktivierenden Zusätzen vermischt sind, mit wasserstoffhaltigen Wasserdampf bei hohen Temperaturen von zweckmässig über 600° behandeln und anschliessend reduzieren (Spinellstruktur).
- O.Z. 11964 19. 1.40 (wird bekannt gemacht)
 Zusatz zu O.Z. 11123
Eisen statt Eisenoxyd, sonst wie O.Z. 11 123.
- O.Z. 11 841 23.10.39 Bekanntmachung beschlossen
 (Klemm)
 Eisen, Kobalt oder Nickel durch Einwirkung verdünnter Lösungen von Salzen des Kupfers, Silbers oder Goldes mit einem dünnen fest haftenden Überzug dieses Metalles versehen.
- O.Z. 12415 23.10.40 Bekanntmachung beschlossen
 (Linckh, Weiler)
 Schmelzen von Eisen + Alkali im Sauerstoffstrom, Reduzieren des Eisenoxyduloxys mit Zusatz von Arsen oder Antimon oder ihren Verbindungen.
- O.Z. 14034 2. 3.45 (Duftschmid)
 Eisenerne vorwiegend oxydischer Beschaffenheit oder durch Abrösten oder Erhitzen in Oxyde übergeführte Eisenerne mit reduzierenden Gasen behandeln.
- O.Z. 11450 25. 3.39 Bekanntgemacht, z.Zt. ausgesetzt wegen älterer Anmeldung.
 (Scheuermann, Kerecek)
 Eisen oder Nickel hergestellt durch Eintropfen von Lösungen von Eisen oder Nickelsalzen in ein alkalisches Fällungsmittel unter Einhalten einer Fällungszeit von mehr als 5 Stunden mit Ausnahme von gleichzeitig Co enthaltenden Kontakten unter Drucken von mehr als 2 at.

F.O.S. 12937 9. 3.41 (ausgesetzt)
(Scheuermann)

Reduktion einer geehl. von Eisen erhaltene
dung mit Wasserstoff bei einem D. von
als von ständig mitbestand 300 ltr/
ltr/Std.

O.Z. 12554

(Scheuermann)

Eisen mit Kupfer, Alkalivorbindingen,
Kieselgur und Magnesiumoxyd in Mengen
von 10% oder mehr als Katalysator für
die Paraffinherstellung über etwa 5 st.

2) Mechanische Verfahren

a) Arbeitsweise:

DRP 630 826 18 9.28 (Pier)

Synthese in Gegenwart so grosser Mengen
unter den Reaktionsbedingungen flüssiger
und beständiger Kohlenwasserstoffe, dass
sich die Reaktion innerhalb der gemachten
flüssigen Stoffe vollzieht.

O.Z. 10169 26. 3.37 (Michael)

(wird bekanntgemacht)

Synthese in flüssiger Phase mit ge-
eintertem Eisen.

O.Z. 13042 14.10.41

Synthese in flüssiger Phase mit einem
feinverteilten Kontakt, der durch Ver-
brennen von Eisencarbonyl, Reduktion des
Oxyds und nachher hergestellt ist.

O.Z. 13391 28. 2.41

(wird bekanntgemacht)

Synthese in flüssigen Medium mit einem
 darin suspendierten Katalysator unter
Rührung mit central eingebauten Rührer
 mit senkrechten Schaufeln, der eine oder
 mehrere grössere Flächen ganz mit Be-
 rührung hat wobei die Drehung so-
 schnell ausgeführt wird, dass sich der
 Rührerkegel bildet, an dem die Masse des
 flüssigen oder ihrer Verdünnung bis zur
 Höhe des unteren oder mittleren Schaufel
 der flüssigen Schicht in ruhender
 Zustand punktet und dabei die Flächen des
 Rührers schneidet.

100

b) Katalysatoren:

O.Z.	12169	30.11.38	Sinterkontakt (Eisen) (wird bekanntgemacht)
O.Z.	9261	25. 8.36	Kontakt von schwer reduzierenden Oxyden mit dem Sinterzinn.
O.Z.	9919	14. 4.37	Sinterkontakt in Temperaturstufen
O.Z.	9960	5. 5.37	Sinterkontakt aus Carbonsäureeisenerz.
O.Z.	11217	23.12.38	Kompaktes Eisen oxydieren, dann redu- zieren.
O.Z.	13105	2.10.40	Kompaktes Eisen oxydieren, Eisenoxyd mahlen, pillen, reduzieren.
O.Z.	13106	3.10.40	Eisen oxydieren in Gegenwart von Wasserdampf, sonst wie O.Z. 13105

Zusammenfassung:

Dr. Michael führt die Synthese in der Sumpfphase mit feinverteiltem Katalysator durch. Diese Arbeitsweise ist von Dr. Duftschmid nicht abhängig, da Dr. Michael einen hochsiedenden, praktisch nicht verdampfenden Sumpf benötigt, um den feinverteilten Katalysator während der Reaktion mit Hilfe der Flüssigkeit in Schwabe zu halten. Um eine gute Verteilung von CO und H₂ und des Katalysators in der Flüssigkeit zu bewerkstelligen, werden die Gase entweder durch eine Schaumplatte oder durch schnelles Rühren in die Flüssigkeit eingebracht. Während die erste Arbeitsweise nicht patentfähig war, wurde die schnelle Rührung zum Patent angemeldet. Eine spezielle Arbeitsweise zur festangordneten Katalysator hat Dr. Michael nicht angemeldet.

Die Katalysatoranordnungen von Dr. Michael sind ebenfalls von den Oppauer Schiffsrechten unabhängig.

UNITED STATES
DEPARTMENT OF THE INTERIOR
BUREAU OF MINES
OFFICE OF SYNTHETIC LIQUID FUEL
LOUISIANA, MISSOURI

From Dr. Pier's File

T-433

High Pressure Experiments
Ludwigshafen, 558

W. A. Sternberg
January 3, 1943

SYNTHESIS IN THE LIQUID PHASE

by Miss Goring (?)

March 11, 1943.
Go/PY

The basic patents for CO/H₂ synthesis in the liquid phase were issued to Dr. Pier in 1926 (D.P. 650,329)

Dr. Duftschmid in Germany developed a special form of operations by this method, where a synthesis product was used as a liquid medium. It was obtained primarily from the evaporated products obtained under the conditions of the reaction. The application was first scaled at the objections of the Submarine, because in the methanol synthesis the reaction takes place in a liquid medium with evaporation under the existing reaction synthesis, and it is moreover customary in the hydrogenation synthesis to circulate the synthesis products. The U. G. at present argues this interference.

The catalyst used in the process consists of metallic iron obtained by reduction of a fused ferro-ferric oxide, containing Ti and/or Si, as well as other activators, such as alkalis, uranium, tungsten, barium, magnesium etc. Other iron catalysts as well have been developed in Oppau, which are characterized by treating iron or iron oxide with hydrogen and steam at above 600°C, followed by reduction, or by the addition of As, Sb or Cu.

While the Oppau method of operations requires a fixed bed catalyst, Dr. Michael prefers working with a finely divided catalyst. A patent has been applied for a method of synthesis in a liquid medium with a catalyst suspended in it, and with very rapid stirring.

Dr. Michael has developed four groups of catalysts for catalysis in the liquid phase, and applied for patents on the use of:

- 1). sintered iron
- 2). oxidized and reduced compact iron
- 3). iron from iron carbonyl, by way of the oxide
- 4). a new catalyst is at present being claimed

by Dr. Michael with additions of barium or tungsten.

Iron or iron oxide is here treated in a not reducing atmosphere at high temperatures, while in the Oppau

applications I.G. #, 11,123 and 12,169, which describes

similar catalysts, iron or iron oxide heated in presence of steam, containing hydrogen.

Synthesis in the Liquid Phase

Oppau (Duftschmidt, Linckh)

High pressure (Michael)

Method of Operations:

Fixed bed catalyst
Products of the reaction
evaporating under the
operating conditions

Principally sintered iron,
finely subdivided
catalyst. Synthesis
in a liquid medium
with a finely subdivided
catalyst and with very
violent stirring.
Burning of iron carbonyl,
reduction and grinding
of iron oxide.

Principles of the catalysts:

- | | |
|---|--|
| 1). Iron from ferro-ferric oxide with Ti and/or Si + activator | 1). Sintered iron |
| 2). Preformed iron oxide or iron + activator, treated with steam at 600°C, then reduced | 2). Oxidation, followed by reduction of compact iron |
| 3). Iron with additions of As, Sb, Cu | 3). Iron from iron carbonyl by way of the oxide. |
| | 4). Iron with additions of barium and tungsten |

Synthesis in the Liquid Phase with an Iron Catalyst.

- 1). Oppau (Dr. Duftschmidt, Dr. Linckh)
a). Method of Operations

I. G. No. 9104, 11/18/55 (Duftschmidt, Linckh, Winkler) Synthesis in the liquid phase, with the products of the synthesis used as the liquid medium, appreciable amounts of which evaporate under the conditions of the synthesis and the

products of the synthesis recovered by condensation of the gases and vapors. Interferences cited by Ruhrchemie 1st claim disallowed (R.P. 788,266, recirculation of the synthesis products. DRP. 484,166, F.P. 539,058; Methanol synthesis in the presence of a medium evaporating under the conditions of the synthesis)

I. G. No. 9,635, 11/4/36 (Being examined)

Supplement to No. 9104

Use of a mixture of CO and H₂ containing over 50%, and preferably 55-70% vol. % of CO.

I.G. No. 11,661, 3/31/39 (Duftschmidt, Linckh, Winkler)

Synthesis for the preferential production of paraffin, conducted in refluxing circuit of a liquid partially evaporating medium, characterized by having the mixture of circulating oil synthesis products and the residual gases, leaving the catalyst space, continuously deposit high boiling constituents by condensation at the withdrawal temperature (paraffin), and then recovering the residual products by fractional condensation with a recovery of the circulating oil.

I.G. No. 10,479, Standard Oil Co., 1/21/37. (Application made out by us) (Examination satisfactory)

Synthesis in a steadily maintained liquid phase, with the medium principally or entirely consisting of oxygenated derivatives of hydrocarbons obtained in the liquid state under the conversion conditions (products of oxidation of paraffins).

b). Catalysts:

I.G. No. 9099 (DRP 708,312), 11/15/39 (Linckh)

Fused ferro-ferric oxide with Ti and/or Si or their compounds and other activating substances (such as V, Mn, Cr, W, K, Ca, Mg, Ba), treated with hydrogen above 200°C.

I.G. No. 11,123, 11/12/38 (to be published 3/27/40)
(Klemm, Linckh)

Shaped iron oxides, mixed with activating substances, treated with hydrogen-containing steam at high temperature, preferably above 600°C, and finally reduced (spinell structure).

I.G. No. 11,964, 1/19/40 (being published) Supplement to No. 11,123

The use of iron instead of iron oxide, otherwise like No. 11,123

I.G. No. 11,841, 10/23/39, publication agreed upon.
(Klemm)

Iron, cobalt or nickel coated with a thin adhering coating of copper, silver or gold by the action of their diluted salts.

~~I.G. No. 12,415, 10/23/40, publication agreed upon
(Linckh, Weller)~~

~~Fusing iron with alkalis in a stream of oxygen, reduction of the ferro-ferric oxide with the addition of arsenic or antimony or their compounds.~~

I.G. No. 14,054, 5/2/43 (Duitschmidt)

Iron ores, principally of oxidic nature, or iron ores converted into oxides by heating or roasting, treated with reducing gases.

I.G. No. 11,450, 3/25/39. Published, at present suspended because of earlier applications (Schneerkann, Marecek)

Iron or nickel produced by dropping a solution of iron or nickel salts into an alkaline precipitating solution, in the course of over 5 hours, except of the case of simultaneously cobalt-containing catalysts which are produced under a pressure in excess of 2 atm.

I. G. No. 12,937, 8/9/41 (suspended) (Schneerkann)

Reduction of precipitated iron compounds with

a. throughput of at least 500 lb/11/hr.

I.G. No. 12,534 (Scheuermann)

A catalyst for the production of paraffin at about 5 atm, composed of iron, with alkaline compounds, kieselguhr and magnesium oxide, in amounts of 10% or over.

-2. High Pressure Experiments:

a). Methods of Operation:

DRP 630,823, 9/18/28 (Pier)

Synthesis in the presence of larger amounts of hydrocarbons stable and liquid under the operating conditions, in a way to have the reaction always take place in the above mentioned liquid materials.

I.G. No. 10,189, 8/26/37 (Michael) (being published)

Synthesis with sintered iron in the liquid phase.

I.G. No. 13,042, 10/14/41

Synthesis in the liquid phase with a finely divided catalyst, obtained by combination of iron carbonyl, reduction and grinding.

I.G. No. 12,591, 2/22/41 (in publication)

Synthesis in a liquid medium with a suspended catalyst with stirring by a vertical stirrer on a vertical shaft, with sufficiently large vane or vanes at right angle to the motion, with the stirring sufficiently rapid to have the liquid level drop on the shaft or its elongation to the lower or the middle part of the liquid layer at best, and intersecting the surfaces of the stirrer.

b). Catalysts:

179 f

I.G. No. 12,169, 11/30/39. Sintered catalyst (iron).
In publication

I.G. No. 9,261 (DRP 729,290) 2/25/36. Addition of
difficultly reducible oxides before sintering.

I.G. No. 9,919, 4/14/37. Catalyst sintered at different
temperature stages.

I.G. No. 9,960, 5/5/37. Sintered catalyst from iron
carbonyl.

I.G. No. 11,217, 12/22/38. Compact iron oxidized, then
reduced.

I.G. No. 13,105, 10/2/40. Compacted iron oxidized,
the iron oxide ground, tabletted, reduced.

I.D. No. 13,106, 10/5/40. Iron oxidized in the presence
of steam, then treated as in No. 13,105.

Summary

Dr. Michael carries out the synthesis in the slump
phase with a finely divided catalyst. This method of
operation is independent of Dr. Duftschmidt's.

Dr. Michael requires a high boiling practically non
-volatile liquid phase to keep the finely divided
catalyst in motion in the liquid during the reaction.

A good distribution of CO, H₂ and the catalyst in the
liquid is obtained by having the gases either enter
through a filter plate, or by a rapid stirring of the
liquid. The first method of operation was not patentable,

but the rapid stirring was claimed in the patent application.

Dr. Michael has not applied for a patent for a fixed
bed catalyst.

The catalyst claims of Dr. Michael are also
independent of the Oppau patent rights.

179 9