

Abschrift/R

I.G. Ludwigshafen
Ammoniaklaboratorium Oppau

Kelly

Amulsted

Unsere Zeichen

Tag

Dr. Ko/Gg.

28.7.1941

(7)

T-437

Aktennotiz.

Betreff: Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisenkontakten.

Wir haben mit aktivierten Eisenkontakten der verschiedensten Zusammensetzung gearbeitet. Unser Ziel war in erster Linie die Gewinnung eines geradkettigen Paraffins als Ausgangsmaterial für die Paraffinoxydation. Es ist uns heute möglich, bei Verwendung eines Synthesegases $\text{CO:H}_2 = 1:2$ bei Temperaturen von $215 - 225^\circ$ ein Produkt zu erhalten, das zu 70 % oberhalb 320° siedet, während der Rest sich zu etwa gleichen Teilen auf die Fraktionen bis 200° und $200 - 320^\circ$ verteilt. Der oberhalb 320° siedende Anteil des Primärproduktes besteht etwa 90 % aus geradkettigem Paraffin. Von den angeführten 70 % liegt ein Drittel in einem Siedebereich von $320 - 450^\circ$, der Rest darüber. Dieser hochsiedende Anteil kann jedoch mit einer Ausbeute von 70 % zu Paraffin mit einem Siedepunkt von $320 - 450^\circ$ gekrackt werden, sodass insgesamt ca. 50 % des Gesamtprimärproduktes für die Oxydation zur Verfügung stehen.

Die Durchführung im grosseren Massstab müsste im Kreislauf oder mehreren Stufen erfolgen mit Auswaschung der Kohlensäure und Abscheidung der Produkte. Die errechnete Ausbeute auf umgesetztes Gas beträgt 180 g/N cbm , so dass, wenn man mit 80 % dieses Betrages als tatsächlich erreichbar rechnet, 145 g/N cbm erhalten werden.

Unter Verwendung eines Synthesegasgemisches $\text{CO:H}_2 = 1:1$ kann man die bevorzugte Bildung von Olefinen erreichen. Bei einem CO-Verbrauch von ca. 30 % bei einmaligem Durchgang und Temperaturen von $210 - 230^\circ$ wird ein Produkt erhalten, das in den höheren Fraktionen (oberhalb 200°) zu etwa 50 % aus Olefinen besteht, ohne dass sich die Verteilung des Produktes auf die einzelnen Siedebereiche wesentlich ändert. Hier ist das Produkt zu mindestens 80 % geradkettig. xx) Diese Arbeitsweise eröffnet die Möglichkeit, die mitt-

xx) Die Umsetzung von CO:H_2 erfolgt in dem Verhältnis 1:1, also in demselben wie es im Ausgangsgas vorliegt.

leren Fraktionen für die Oxoreaktion nutzbar zu machen, während die höhersiedenden Anteile nach vorangegangener Hydrierung für die Paraffinoxydation zu verwenden wären.

Die Verwendung von Eisen-Schmelzkontakten zur Gewinnung von Olefinen macht höhere Arbeitstemperaturen erforderlich, bei gleichzeitiger höherer (doppelter) Belastung /litr. Kontakt/Std. Der Olefinanteil in den mittleren und höhersiedenden Fraktionen beträgt etwa 75 bzw. 60 %. Der Kontakt zeigt den Nachteil, bei Verwendung eines Synthesegasgemisches von 1:2 das Gasgemisch im Verhältnis 1:1 umzusetzen; bietet man dem Kontakt von vornherein ein solches Gas an ($\text{CO:H}_2 = 1:1$), so wird dieses im Verhältnis von $\text{CO:H}_2 = 1,6$ verbraucht, wie es auch häufig bei Fällungskontakten anderer Zusammensetzung beobachtet wurde. Die Geradkettigkeit der erhaltenen Olefinen liegt für den Siedebereich von $200 - 320^\circ$ bei ca. 65, in den höheren Fraktionen bei etwa 75 %.

Die erforderliche höhere Synthesetemperatur, so wie die Verarbeitung des Synthesegases in einem anderen als dem angebotenen Verhältnis lässt für die Zukunft die Heranziehung der Fällungskontakte für die Olefinsynthese in stärkerem Maße ratsam erscheinen:

Alkohole.

Die Gewinnung von Alkoholen aus CO und H_2 ist bei mittleren und höheren Drucken versucht worden und zwar sowohl mit Eisen-Schmelz-, Eisen-Röst- und Eisen-Fällungskontakten, ohnedass es bis jetzt möglich ist, ein abschliessendes Ergebnis mitzuteilen.

Klar erkennbar sind nur die qualitativ verschiedenen Ergebnisse je nach Verwendung der genannten Katalysatoren. Es sind jedoch begründete Aussichten vorhanden, mit den Fällungskontakten bei höheren Drucken (über 50 Atü) und ohne merkbare Carbonylbildung mit sehr guter Ausbeute höhere Alkohole zu erhalten, die für die Verarbeitung zu Fettsäuren geeignet sind. So werden bis jet z.B. erhalten:

Siedepunkt	%	% Alkohole
- 200°	60	35
200- 320°	20	40
320- 450°	13	43
über 450°	7	55

Gesamtausbeute 70 g bei einmaligem Durchgang bzw. 160 g /N cbm umgesetztes Gas Arbeitsbedingungen 200 Atü, Kontaktbelastung 500 : 1.

Bei den Röstkontakten werden unter etwa gleichen Arbeitsbedingungen hingegen vorzugsweise niedrigere Alkohole erhalten, z.B. Alkohole C₁ - C₅ zu etwa gleichen Teilen.

Die entsprechenden Arbeiten mit Eisen-Schmelzkontakten wurden wegen der mit diesen Katalysatoren unter unseren Arbeitsbedingungen erhaltenen schlechten Ausbeuten zunächst zurückgestellt.

gez. Unterschrift

gez. Wietzel

13
10
C₁

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

From Dr. M. Pier's file

T-437

W. M. Sternberg
January 14, 1948

I. G. Ludwigshafen
Ammonia Laboratory Oppau

July 28, 1941

HYDROCARBON SYNTHESIS WITH IRON CATALYSTS

We have operated with activated iron catalysts of the most diversified composition. Our principal aim was the production of straight chain paraffins as a starting material for the oxidation of paraffins. At present, using a synthesis gas $CO : H_2 = 1 : 2$, a product can be obtained at 215 - 225°C, 70 percent of which boils above 320°C, while the balance is distributed about equally among the fractions boiling below 290° and 200 - 320°C. The fraction of the primary product boiling above 320°C consists of about 90 percent straight chain paraffins. 1/3 of these 70 percent have a boiling point range between 320 and 450°C, the balance boils at higher temperatures. This high boiling fraction can, however, be cracked to paraffins with a boiling point range of 320 - 450°C with a 70 percent yield, so that 50 percent of the total primary product is available for oxidation. Operations

198a

on the large scale must be done with a circulation of the products or in several stages, with washing out the carbon dioxide and deposition of the products. The calculated yield amounts to 180 g/nbcm of converted gas, and were we to consider 80 percent of this amount as being actually realizable, we will obtain 145 g/nbcm.

A preferential formation of olefins can be obtained with the synthesis gas mixture $CO : H_2 = 1 : 1$. With a CO consumption of about 30 percent with a single pass and temperatures of 210 - 230°C, a product could be obtained which consists of about 50 percent olefins in the higher fractions (above 200°C) without any important changes in the distribution of the product among the different boiling point ranges. About 80 percent of the product is composed of straight chain hydrocarbons (the conversion of $CO : H_2$ takes place in a proportion of 1 : 1, or in the same proportion as they are present in the starting gas). This method of operation furnishes the possibility of using the middle fractions for the oxo reactions, while the higher boiling fractions can be regenerated and used for paraffin oxidation.

When fused iron catalysts are used for the manufacture of olefins, higher operating temperatures are required, with a simultaneous higher (double)

load per li catalysts per hour. The proportion of olefins in the middle and higher boiling fractions amounts to about 70 and 60 percent. The catalyst has the disadvantage that, when changing the synthesis gas composition from 1 : 2 to 1 : 1, and such a gas is led over the catalyst from the start ($CO : H_2 = 1 : 1$), it is consumed in the proportion of $CO : H_2 = 1.6$, as has been frequently observed with precipitated catalyst of other compositions. The olefins in the boiling range of 200 - 320°C are about 65 percent straight chain, and about 75 percent in the higher fractions.

The required higher synthesis temperature, as well as the consumption of a synthesis gas in a different proportion than supplied permits to consider the greater use of precipitated catalyst in the olefin synthesis in the future.

Alcohols

Attempts have been made to produce alcohols from CO and H_2 at middle and higher pressures, using fused iron catalysts, calcined iron and precipitated iron catalysts, without as yet being able to give any conclusive results.

Only a qualitative difference in results was clearly recognizable when the different above named

catalysts were used. There are, however, well grounded opinions that at higher pressures (in excess of 50 atm) very good yields of higher alcohols can be obtained with the precipitated catalysts and without any noticeable carbonyl formation; these alcohols were suitable for conversion to the fatty acids. We have thus e.g. obtained:

<u>Boiling Point</u>	<u>Percent</u>	<u>Percent Alcohol</u>
-200°C	60	35
200-320°C	20	40
320-450°C	13	43
over 450°C	7	55

The total yield: 70 g. with a single pass or 160 g./ncbm of the converted gas: operating conditions 200 atm, catalyst load 500 : 1 using calcined catalysts under similar operating conditions lower alcohols are obtained preferentially e.g. alcohols C₁-C₅ in about equal proportions.

The corresponding work with fused iron catalysts has been discontinued for the time being because of the poor yields obtained with these catalysts under our operating conditions.

underwriters

/s/ Wietzel