

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Görlitzer Straße 97-103
Telefon Nr. 17 48 21

12. März 1941

Patenzzeichen: St 60 409 IVd/12 o

Name/der: Adr.

in

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.

Bestehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Beilagen erforderlich.

in Mülheim-Ruhr

Reichspatent-Girokonto, 1/159
Postfachkonto: Nr. 2 Berlin
Bankkonto: 200 73 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Kaiser-Wilhelm-Platz Nr. 2

Ihr Zeichen: L/Kz.-Stud.

Zu der am 22. Januar 1941 eingegangenen Patentanmeldung,
betreffend " Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff "

ist, soweit bisher ermittelt, die gleichzeitig mit der Anmeldung für
die Kosten des Verfahrens zu entrichtende Gebühr von 25 RM noch nicht
gezahlt worden.

Diese Gebühr ist nunmehr innerhalb eines ~~Monats~~ Monats unter Angabe
des obigen Patenzzeichens und der Bezeichnung als „Anmeldegebühr“ an
das Reichspatentamt, Amtskasse möglichst bargeldlos zu entrichten, oder
es ist anzugeben, an welchem Tage und auf welche Weise die Zahlung
bereits bewirkt ist.

Ist die Gebühr noch nicht bezahlt und geht sie auch innerhalb dieser
Frist nicht ein, so wird die Anmeldung unverzüglich zurückgewiesen werden.
Die Anmeldegebühr kann weder gestundet noch erlassen werden.
Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

J. A.

G. D. G.

Einschreiben

Regierungsinspektor

pat. 5
1.1941.20000

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Es ist bekannt, aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff katalytisch an Katalysatoren, die als wirksames Metall Eisen enthalten, höhere Kohlenwasserstoffe, vorwiegend der aliphatischen Reihe herzustellen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffbildung an Eisenkatalysator im Gegensatz zu der am Kobaltkatalysator vorzugsweise nach der Gleichung $2 \text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$, also unter gleichzeitiger Kohlenstoffbildung vor sich geht. Die Erfinder haben - worüber aber noch keine Veröffentlichung vorliegt - gefunden, dass vor allem beim Arbeiten unter Druck ausreichende Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erzeugt werden können, wenn von Gasen ausgegangen wird, die sehr Kohlenoxyd als Wasserstoff enthalten. Durch geeignete Vorbehandlung des Katalysators ist es dabei gelungen, ihn so aktiv zu machen, dass bei Temperaturen von 250° und darunter gearbeitet werden kann. Diese Verfahren sind Gegenstand der Patentanmeldungen St 56 470, St 56 856 und St 56 896. Das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur ist technisch ausserordentlich wichtig, da es dann in relativ einfachen Apparaten möglich ist, die Abführung der Reaktionswärme mit überhitztem Wasser vorzunehmen.

Überraschenderweise wurde nun ein Weg gefunden, hohe Ausbeuten und niedrige Reaktionstemperaturen dadurch zu erreichen, dass mit besonders wasserstoffreichen Gasen gearbeitet wird. Es hat sich gezeigt, dass wenn z.B. auf ein Teil Kohlenoxyd drei oder vier Teile Wasserstoff Verwendung finden, dann die Reaktion z.B. bei einem Druck von 15 at bereits in einem Temperaturgebiet von $150^\circ - 200^\circ$ durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft ist es

hierbei für die Aktivität der Eisenkatalysatoren, auch sie vor ihrer Verwendung für die Synthese, bei niedrigeren Drücken als dem Synthesedruck mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd enthaltenden Gasen ausserhalb oder innerhalb des Kontaktes vorbehandelt werden. Diese Vorbehandlung wird zweckmässig bei höheren Temperaturen, etwa bei 250° - 350° , ausgeführt. Sie ist beispielsweise bei Atmosphärendruck und 250° in zwei bis drei Tagen und bei einer zehntel Atmosphäre und 300° - 350° in einigen Stunden beendet.

Naturngas bleibt bei der Synthese mit wasserstoffreichen Synthesegasen nach Verbrauch des Kohlenoxyds ein sehr wasserstoffreiches Gas übrig. Durch Zusatz von Kohlenoxyd oder von Wassergas oder anderen Kohlenoxydreichen Gas wird nun ein Verhältnis von beispielsweise einem Teil Kohlenoxyd zu drei oder vier Teilen Wasserstoff wieder hergestellt, dieses Gas dann erneut über den Kontakt geleitet. In dieser Weise wird weiter verfahren, bis der Wasserstoff in wirtschaftlicher Weise zur Bildung von Kohlenwasserstoffen verbraucht worden ist.

Als ein aus verfahrenstechnischen Gründen besonderer Vorteil erscheint es, dass es nunmehr auch bei Verwendung von Eisenkatalysatoren möglich ist, den Druck im Katalysatorraum und im Wasserraum etwa auf gleicher Höhe, also beispielsweise bei 200° auf 15 und bei 214° auf 20 at zu halten.

Ausführungsbeispiel.

Über einen durch Fällung aus Eisennitrat hergestellten Eisenkatalysator, der bei einer zehntel Atmosphäre und 325° mit Kohlenoxyd formiert wurde, wird bei einem Druck von 15 at ein Gas mit 20% Kohlenoxyd, 75% Wasserstoff und 5% Stickstoff bei einer Temperatur von 190° geleitet. Es tritt eine Kontraktion von 30% ein. An flüssigen Produkten werden je cbm 60 - 70 g gebildet. Korrigiert man das mit Wasserstoff angereicherte Endgas der ersten Stufe durch Hinzufügen eines kohlenoxydhaltigen Gases derart, dass wieder das ursprüngliche Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis erreicht wird, dann bekommt man in der zweiten Stufe eine weitere Umsetzung

des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Insgesamt wurden beim Arbeiten in zwei Stufen bezogen auf 1 cbm angewandtes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch 100-110 g erhalten. Korrigiert man das Gas auch nach der zweiten Stufe, arbeitet man somit in drei Stufen, dann kann man je cbm angewandtes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch 140 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhalten. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds wird unter den geschilderten Arbeitsbedingungen teils zu Kohlenstoffsäure teils zu Wasser umgewandelt. An Kohlenwasserstoffen wurden solche vom Charakter des Gasols, des Benzins, des Diesels und des festen Paraffins erhalten, die hinter den einzelnen Stufen aus dem Reaktionsgas herausgenommen werden können.

Die Möglichkeit, bei so niedrigen Temperaturen wie 190° die Synthese zu betreiben, bietet den Vorteil, dass erst im Laufe vieler Monate, trotz der mit dem allmählichen Absinken der Aktivität des Katalysators notwendigen Temperatursteigerung, eine Temperatur von etwa 230° erreicht wird.

Patentanspruch:

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff bei höherem als Atmosphärendruck, vorzugsweise bei 10 - 30 at an Katalysatoren, deren wirksames Metall Eisen ist, dadurch gekennzeichnet, dass unterhalb von etwa 230° liegenden Temperaturen mit Gasgemischen gearbeitet wird, in welchen 2 Teile, vorzugsweise mehr als 2 Teile Wasserstoff auf 1 Teil Kohlenoxyd enthalten sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass Eisenkatalysatoren verwendet werden, die einer Vorbehandlung durch Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Gase bei einem niedrigeren Druck als dem Synthesedruck, beispielsweise bei Atmosphärendruck oder vermindertem Druck unterworfen worden sind.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 2.) dadurch gekennzeichnet, dass das beim einmaligen Überleiten über den Kontakt hinterbliebene an Wasserstoff zu reiche Gas

durch Hinzufügen von Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen wieder annähernd auf das ursprüngliche Wasserstoff-Kohlenoxyd-Verhältnis gebracht wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.) dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch im Kreislauf über einen Kontakt geführt wird, wobei jeweils nach Verlassen oder innerhalb der Kontaktzone das Gas wieder auf das ursprüngliche Wasserstoff-Kohlenoxyd-Verhältnis gebracht wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 4.) dadurch gekennzeichnet, dass der Synthesedruck so gewählt wird, dass er dem Wasserdruck bei der Synthese gleich ist.



AUSGEGEBEN AM
2. AUGUST 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 738091

KLASSE 120 GRUPPE 103

St 58896 IVd/120

✱

Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,

✱

sind als Erfinder genannt worden

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr

**Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck**

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Juli 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungskontakte sind billig und in jeder Menge leicht
5 zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie mußten bei verhältnismäßig hohen Temperaturen verwendet werden und lieferten bei
10 nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei
15 zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke von Vorteil ist. Auch durch geeignete Zusätze, z. B. von Kupfer, oder durch vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu ver-
20 bessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so

geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
25 enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 200 bis
30 300°, besonders wirksam und unter besonders großer Lebensdauer der Kontakte durchführen kann, wenn man Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren verwendet, die vorher mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei
35 Drucken von unterhalb 1 kg qcm zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg qcm betragen, bei Temperaturen von etwa 250 bis 350 vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser besonders niedrigen Formierungsdrücke bei gleichzeitiger Anwendung von höheren Tempera-
40

turen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

5 Man kann annehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als Formierung bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbid entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

10 Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens, ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, daß Kohlensäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorzunehmen wird. Im Gegensatz zur katalytischen Formierung ist bei der unter Druck stehenden Kohlenoxydhydrierung Kohlenoxyd ein wichtiger Bestandteil im Umsetzungsgas. Die Kohlenoxydmenge ist demnach schädlich. Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die Temperatur der Reaktionstemperatur. Man kann sich an dem Beispiele Wasserstoffbesten bei 200°C vorstellen, während die beste Synthesetemperatur bei 120°C liegt. Aus demselben Grunde wird die Formierung zweckmäßig in einem besonderen Apparat vorzunehmen, der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Synthesenoten eingeführt wird.

Ausführungsbeispiel

15 Aus einer Eisenmitrallösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthält. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325°C während der Dauer von 24 Stunden je Kilogramm Eisen mit stündlich 400 n-l Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand er zur Kohlenoxydhydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8 : 1 enthält. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235°C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so daß praktisch ein voll-

kommener Kohlenoxydumsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO-H₂-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20 bis 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoffausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255°C 24 Stunden lang mit stündlich 41 eines CO-H₂-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mußten unmittelbar auf 260 bis 280°C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur mußte jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxydumsatzes wöchentlich um 2 bis 3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 bis 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse mußte während der ersten 2 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28°C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zugrunde liegen (0,1 kg/qcm, 325°C, stündlich 400 l CO/Kilogramm Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden), dann konnte während der Synthese bereits bei 235°C ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte

unterhalb einer Betriebsart von nicht als 3 Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als Formierung bezeichnete Kohlenoxydvorbereitung des Eisenkatalysators und die Kohlenwasserstoffsynthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysatorformierung

a) Gaszusammensetzung

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern weniger gute Ergebnisse, und zwar um so schlechtere, je weniger CO und je mehr H₂ im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drucke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen (z. B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis 350° C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoffsynthese

a) Gaszusammensetzung

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H₂ im Verhältnis von 1,5:1 bis 2,0:1 enthalten.

b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird oberhalb des Atmosphärendruckes gearbeitet. Die

besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa 10 bis 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 300 C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbereitung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehenden eingehend beschriebenen Formierung bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die großen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte unter vermindertem Druck und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350 vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drücken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drücken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.