



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
**PATENTSCHRIFT**

Veröffentlicht am 31. Juli 1956

Klasse 360

Prof. Dr. Herbert Kölbel, Moers, und Dipl.-Chem. Dr. Friedrich Engelhardt,  
Homburg/Niederrhein (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

**HAUPTPATENT**

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,  
Homburg/Niederrhein (Deutschland)

Gesuch eingereicht: 14. Juli 1952, 18 Uhr — Patent eingetragen: 15. Juni 1956  
(Priorität: Deutschland, 21. Juli 1951)

**Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen  
aus Kohlenoxyd und Wasserdampf**

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserstoff an hierfür geeigneten Hydrierungskatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen umzusetzen. Als Katalysatoren sind Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, wie Kobalt, Eisen, Nickel, Ruthenium vorgeschlagen worden, die auf Trägerstoffen aufgebracht sein können. Ferner ist bekannt, daß den genannten Hydrierungskatalysatoren Aktivatoren zugesetzt werden können.

Ferner wurde auch schon vorgeschlagen, Kohlenoxyd mit Wasserdampf umzusetzen an oxydischen Katalysatoren mit einem Gehalt an Metallen der Gruppe 8, wobei Temperaturen von etwa 400° C und Drücke von einigen hundert Atmosphären angewandt werden. Als wesentlich wird erachtet, bei der Durchführung der Reaktion Wasserdampf in ausreichender Menge zu verwenden, damit eine Reduktion der als Katalysator angewandten Metalloxyde durch die Gaskomponenten verhindert wird. Praktisch befriedigende Ergebnisse konnten unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden, weil das zugeführte CO zum größten Teil in Ruß unter gleichzeitiger Bildung von Methan umgewandelt wurde. Außerdem verliert der oxydische Katalysator sehr rasch die ursprüngliche Ak-

tivität. Durch die französische Patentschrift Nr. 651167 ist ferner bekannt, Kohlenoxyd mit Wasserdampf an oxydischen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zu Kohlenwasserstoffen bzw. sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Ester, Äther, Aldehyden, Ketonen, umzusetzen. Bei diesem Verfahren werden die Katalysatoren einer Oxydation bzw. Hydratation unterworfen, um Metalloxyde bzw. Oxyhydrate zu erhalten, die unter den Arbeitsbedingungen der anschließenden Synthese stabil sind.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen ein Kohlenoxydwasserdampfgemisch, das auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü über einen mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator zu leiten, der zuvor bei Temperaturen von 150 bis 350° durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff aktiviert wurde.

Gegenstand des vorliegenden Patentbesitzes ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen

durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator bei Temperaturen zwischen 150 und 350° und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Katalysatoren verwendet, deren Grundmetalle zu wenigstens 50 % in Form der Nitride vorliegen.

Die Überführung der Metalle in Nitride kann durch an sich bekannte Maßnahmen, beispielsweise durch Umsetzung mit Ammoniak erfolgen. Diese Katalysatoren haben gegenüber den bisher gebräuchlichen Kontakten den großen Vorteil, daß sie die unerwünschte Abscheidung von elementarem Kohlenstoff in starkem Maße herabsetzen, die häufig zu einer frühzeitigen Erlahmung der Katalysatoraktivität führt. Das besonders günstige Verhalten der Nitride bei dem erfindungsgemäßen Verfahren war in keiner Weise zu erwarten. Vielmehr war anzunehmen, daß beispielsweise das Nitrid des Eisens unter den angewandten Reaktionsbedingungen mit Wasserdampf weitgehend hydrolysieren würde.

Das vorliegende Verfahren sei an Hand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert:

#### *Beispiel*

Über einen alkalisierten Fe-Cu-Katalysator wird zunächst 3 Stunden bei 400° Elektrolitwasserstoff mit einer Raugeschwindigkeit (gemessen in Volumeneinheiten Gas/h pro Volumeneinheit Katalysator) von 1000 geleitet. Anschließend wird der Katalysator 3 Stunden

bei 300° und einer Raugeschwindigkeit von 1000 mit Ammoniak behandelt. Auf diese Weise wird ein Kontakt erhalten, der zu 50 % aus Nitrid der statistischen Formel  $Fe_{1,8}N$  besteht. Behandelt man diesen Kontakt bei 10 atü mit einem CO/H<sub>2</sub>O-Dampfgemisch im Verhältnis 3:1,25, so zeigt er über eine Laufzeit von 300 Stunden bei 230° einen konstanten CO-Umsatz von 95 % und nach dieser Zeit einen C-Gehalt von 6,5 %. Die erhaltenen Reaktionsprodukte bestehen zu 90,8 Gewichtsprozenten aus Kohlenwasserstoffen und 9,2 Gewichtsprozenten aus Alkoholen.

Wird zu Vergleichszwecken unter sonst gleichen Bedingungen der Kontakt nicht in Nitrid überführt, sondern mit CO und anschließend mit H<sub>2</sub> vorbehandelt, so muß zur Konstanthaltung eines CO-Umsatzes von 95 % über 300 Stunden die Temperatur von 230 auf 240° gesteigert werden. Außerdem hat der Katalysator nach dieser Zeit einen C-Gehalt von 15,2 %.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf an einem mindestens ein Metall der Gruppe 8 des periodischen Systems enthaltenden Katalysator bei Temperaturen zwischen 150 und 350° und einem Arbeitsdruck von höchstens 100 atü unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, deren Grundmetalle zu wenigstens 50 % in Form der Nitride vorliegen.

Rheinpreussen Aktiengesellschaft  
für Bergbau und Chemie

Vertreter: Dr. H. Scheidegger, Zürich