



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

## PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 15. Oktober 1956

Klasse 36o

Prof. Dipl. Chem. Dr. Herbert Köbel, Mocrs/Niederrhein,  
und Dipl. Chem. Dr. Friedrich Engelhardt, Homberg/Niederrhein (Deutschland),  
sind als Erfinder genannt worden

### HAUPTPATENT

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

Gesuch eingereicht: 10. Juli 1952, 18 Uhr — Patent eingetragen: 31. August 1956  
(Priorität: Deutschland, 1. August 1951)

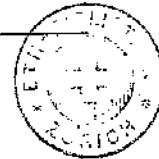
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen,  
insbesondere von Iso-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, aus Kohlenoxyd und Wasserdampf

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das es ermöglicht, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserdampf direkt Kohlenwasserstoffe, insbesondere Iso-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, in einfacher Weise herzustellen. Die Synthese von Iso-Kohlenwasserstoffen ist bekannt. Diese Synthese besteht in der Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff, wobei als Beschleuniger u. a. Thoriumkatalysatoren, vornehmlich Thoriumoxyd, und hohe Reaktionstemperaturen und -drücke erforderlich sind. Bei diesem Verfahren ist es notwendig, mit Hilfe wirksamer Katalysatoren neben einer Aktivierung des Kohlenoxyds gleichzeitig auch eine genügend starke Aktivierung des Wasserstoffes durchzuführen, wobei es wichtig ist, die Aktivierung dieser beiden Ausgangsstoffe so aufeinander abzustimmen, daß nicht ausschließlich Methan entsteht, wie z. B. bei zu starker Aktivierung des Wasserstoffes, und keine zu starke Abscheidung von Kohlenstoff erfolgt, wie bei zu starker Aktivierung des Kohlenoxyds.

Es wurde nun gefunden, daß der für die Hydrierung des Kohlenoxyds nach dem bekannten Verfahren erforderliche Wasserstoff durch Wasserdampf ersetzt werden kann. Dies ist deswegen außerordentlich über-

raschend, weil in keiner Weise vorauszusehen war, daß Wasserdampf an den bei diesem Verfahren verwendeten Thoriumkatalysatoren Kohlenoxyd gegenüber ein Reduktionsmittel darstellt. Die Erfindung bedeutet eine Bereicherung der Technik insofern, als es nicht mehr notwendig ist, in umständlicher Weise Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische zu erzeugen bzw. den Wasserstoff durch Konvertierung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf herzustellen, sondern daß es nunmehr genügt, Kohlenoxyd bzw. kohlenoxydhaltige Gase mit Wasserdampf umzusetzen. Der wirtschaftliche Vorteil, der hierdurch erzielt wird, liegt auf der Hand, denn es ist bekannt, daß Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Gase, wie z. B. Generatorgas und Gichtgas, wesentlich einfacher und billiger herzustellen sind als Gemische aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Gegenstand des vorliegenden Patentes ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Iso-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Kohlenoxyd und Wasserdampf in Gegenwart von Thorium-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 300 und 600° und einem Druck von 30—600 atm aufeinander einwirken läßt. Zweckmäßig ver-



wendet man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf, welches auf 1 Volumteil Wasserdampf mindestens 2 Volumteile Kohlenoxyd enthält. Vorzugsweise arbeitet man oberhalb 400° und unterhalb 600°. Als Katalysator ist besonders Thoriumoxyd, gegebenenfalls auf Trägern aufgebracht, geeignet.

Die Thoriumkatalysatoren werden vorteilhaft durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen hergestellt.

Es wurde weiterhin gefunden, daß gefällte sowohl trägerfreie als auch trägerhaltige Thoriumkatalysatoren besonders hohe Raumzeitausbeuten geben und eine gute Lebensdauer aufweisen, wenn sie nach ihrer Trocknung einer Nachbehandlung im Luftstrom bei Temperaturen von 250—400° unterworfen werden. Zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators oder auch zur Einsparung von Thorium können Trägerstoffe, wie beispielsweise Kieselsäure, zugesetzt werden.

#### *Beispiel*

Ein Thorium-Katalysator wird aus einer Nitratlösung mit Soda gefällt, der Niederschlag alkalifrei gewaschen und bei 110° getrocknet. Durch Nachbehandlung im Luftstrom bei 300° wird ein harter, körniger Kontakt mit einem Schüttgewicht von 2,0 erhalten.

Leitet man über diesen so vorbehandelten Katalysator bei einer Temperatur von 450° und einem Druck von 300 atm ein Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch im Verhältnis 2:1, so werden bei einer Gasraumgeschwindigkeit von 150 Liter Ausgangsgemisch/h

je Liter Kontakt pro Nm<sup>3</sup> angewandtes Kohlenoxyd 112 g flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten. Hiervon bestehen 20 % aus Iso-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenoxyd und Wasserdampf in Gegenwart von Thorium-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 300 und 600° und einem Druck von 30—600 atm aufeinander einwirken läßt.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampfpartialdruck des verwendeten CO-Wasserdampf-Gemisches den halben Gesamtgasdruck nicht überschreitet.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Thoriumoxyd verwendet wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Thoriumkatalysator verwendet wird, der durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen hergestellt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf Trägermaterialien aufgebracht wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgefällte Katalysator nach seiner Trocknung einer Nachbehandlung im Luftstrom bei Temperaturen von 250—400° unterworfen wird.

Rheinpreussen Aktiengesellschaft  
für Bergbau und Chemie

Vertreter: Dr. H. Scheidegger, Zürich