

11. März 1943 68./Py.

FT  
12

T-433  
Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Synthese in flüssiger Phase.

Das grundlegende Patent (DRP 630 829) für die <sup>CO/H<sub>2</sub></sup> Synthese in flüssiger Phase stammt von Herrn Dr. Pier aus dem Jahre 1928.

In Oppau wurde eine spezielle Ausführungsform dieses Verfahrens von Herrn Dr. Duftschaid 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 Zusatz von As, Sb oder Cu auszeichnen.

Im Gegensatz zu der Oppauer Arbeitsweise mit fest angeordnet 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 Eisencarbonyl über das Oxyd
- 4) Zur Zeit wird der neue, von Herrn Dr. Michael entwickelte Eisenkatalysator mit Barium- oder Wolframsatz angemeldet. Hierbei wird Eisen oder Eisenoxyd an nicht reduzierend wirkender Atmosphäre bei hohen Temperaturen behandelt, während nach den Oppauer Anmeldungen O.Z. 11 123 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, Linekh)</u> <u>festangeordneter Kontakt</u> Unter den Reaktionsbedingungen verdampfender Syntheseprodukte	<u>Hochdruck (Michael)</u> <u>allgemein gesintertes Eisen</u> <u>feinverteilter Kontakt</u> Synthese in flüssigem Medium mit feinverteilten Kontakt und sehr schneller Rührung. Eisencarbonyl verbrennen, Oxyd reduzieren und mahlen
---------------------	---	--

Kontakt generell:

- |   |  |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Eisen aus Eisenoxyduloxyd mit Ti und/oder Si + Aktivator</li> <li>2) Geformtes Eisenoxyd oder Eisen+Aktivator mit Wasserstoff + Wasserdampf über 600° behandeln, dann reduzieren</li> <li>3) Eisen mit Zusätzen von As, Sb, Cu</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) gesintertes Eisen</li> <li>2) <del>Werkstoff</del> kompaktes Eisen oxydieren, reduzieren</li> <li>3) Eisen aus Eisencarbonyl über das Oxyd</li> <li>4) Eisen mit Barium- oder Wolfram-Zusatz.</li> </ol> |
|---|--|

T-433

Synthese in flüssiger Phase mit Eisenkatalysator.

1) Oppau (Dr. Duftschmid, Dr. Linekh)

a) Arbeitsweisen:

O.Z. 9104 18.11.35 (Duftschmid, Linekh, 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

DMP 484 166) = Methanolsynthese in Gegenwart eines flüssigen unter Reaktionsbedingungen verdampfenden Mediums)

O.Z. 9635 4.11.36 (Prüfungsverfahren ausgesetzt)

Zusatz zu O.Z. 9104  
Verwendung eines CO-H<sub>2</sub>-Gemisches mit mehr als 50 Vol.% und vorteilhaft 55-70 Vol.% CO.

O.Z. 11661 21.3.39 (Duftschmid, Linekh, Winkler)

Synthese bei bevorzugter Paraffinbildung und im Kreislauf geführten flüssigen Medium, das durch Verdampfung des Mediums gekennzeichnet, dass man aus dem dem Kontaktraum verlassenden Gemisch aus Kreislauföl Syntheseprodukt und Restgas bei der Abzugstemperatur der Produkte aus dem Kontaktraum fortlaufend hochsiedende Anteile (Paraffin) abscheidet und die Restprodukte durch fraktionierende Kondensation unter Rückgewinnung des Kreislauföls aufarbeitet.

Standard Oil Co.

O.Z. 10479 21.1.37

(von uns angemeldet)  
(Prüfungsverfahren steht aus)

Synthese in beständig erhaltener flüssiger Phase, wobei man als flüssiges Medium im wesentlichen der gasförmigen unter den Umsetzungsbedingungen freigesetzten sauerstoffhaltigen Abkühlungsgase von Kohlenwasserstoffen bestehende Stoffe verwendet (Paraffinoxidationprodukte).

b) Katalysatoren:

- O.Z. 9999 15.11.35 (Linckh)  
(DHP 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)  
Bekannte Eisenoxyde, die mit aktivierenden Zusätzen vermischt sind, mit wasserstoffhaltigem 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. 11123.
- 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 dieser Metalle 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. 3.43 (Duftschmid)  
Eisenerze vorwiegend oxydischer Beschaffenheit oder durch Abrösten oder Erhitzen in Oxyde übergeführte Eisenerze mit reduzierenden Gasen behandeln.
- O.Z. 11450 25. 3.39 Bekanntgemacht, s.Zt. ausgesetzt wegen älterer Anmeldung.  
(Scheuermann, Marecek)  
Eisen oder Nickel hergestellt durch Eintropfen von Lösungen von Eisen oder Nickelsalzen in ein alkalisches Fällungsmittel unter Einhalten einer Fällungszeit von mehr als 3 Stunden mit Ausnahme von gleichzeitig Co enthaltenden Kontakten unter Drucken von mehr als 2 at.

O. 2. 12937 9. 8. 41

(ausgesetzt)  
(Scheuermann)

Reduktion einer gefällten Eisenverbindung mit Wasserstoff bei einem Umsatz von ständig mindestens 500 ltr/ltr/Std.

O. 2. 12534

(Scheuermann)

Eisen mit Kupfer, Alkaliverbindungen, Kieselsäure und Magnesiumoxyd in Mengen von 10% oder mehr als Katalysator für die Paraffinherstellung über etwa 5 at.

2) Wohlwollverfahren

a) Arbeitsweise:

DRP 630 825 18 9. 28

(Pier)

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

O. 2. 10189 26. 8. 37

(Michael)  
(wird bekanntgemacht)

Synthese in flüssiger Phase mit gesättigtem Eisen.

O. 3. 13042 14. 10. 41

Synthese in flüssiger Phase mit einem feingewirkten Kontakt, der durch Verpressen von Eisencarbonyl, Reduktion des Oxyds und nachher hergestellt ist.

O. 3. 12591 22. 2. 41

(wird bekanntgemacht)

Synthese in flüssigem Medium mit einem darin suspendierten Katalysator unter Rührung mit zentral eingebautem Rührer mit senkrechter Achse, der eine oder mehrere grössere Flächen quer zur Drehbewegung hat, wobei die Drehung so schnell ausgeführt wird, dass sich der Flüssigkeitsspiegel an der Achse des Rührers oder ihrer Verlängerung bis zur Höhe des unteren oder mittleren Teils der Flüssigkeitsschicht in ruhendem Zustand senkt und dabei die Flächen des Rührers schneidet.

110

b) Katalysatoren:

O.Z. 12169	30.11.38	Sinterkontakt (Eisen) (wird bekanntgemacht)
O.Z. 9261 DRP 789 290	25. 2. 36	Verzicht von schwer reduzierenden Oxyden vor dem Sintern.
O.Z. 9919	14. 4. 37	Sinterkontakt in Temperaturstufen
O.Z. 9960	5. 5. 37	Sinterkontakt aus Carbonyleisen.
O.Z. 11217	22.12.38	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, ebenso wie O.Z. 13105

Zusammenfassung:

Dr. Michael führt die Synthese in der Sumpphase mit fein-  
verteiltem 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 Schwebelage zu halten. Um eine  
gute Verteilung von CO und H<sub>2</sub> und des Katalysators in der Flüssigkeit  
zu bewirken, 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 für festangewandene  
Katalysator hat Dr. Michael nicht angemeldet.

Die Katalysatoranmeldungen von Dr. Michael sind ebenfalls von  
den Oppauer Schutzrechten unabhängig.