

# Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten  
Schlüssel: Rudolf-Masse-Code

Bankkonto:  
Reichsbank-Bank für Oberh. Steinkohle

Postcheckkonto:  
F. W. H. 2022

Stammort: AOK Oberhausen-Holten  
Ort: S. Brunnstraße 11/12  
Telefon: 80244

F

Bank für Sozialwesen

Postfach 10000, 4630 Oberhausen-Holten

Das Zeichen: 1111 Schöpfungsgeschichte

1. Auflage 1936

Dr. Wilhelm Wollenweber

### Anleger:

Patentamtliche Unterlagen  
1 Beschreibung über Trize-Akten

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Dr. h. c. Gustav Knipper, Essen  
Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Haackel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmidt, Essen;  
Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;  
stellvertretend: Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr; Heinrich Waibel, Oberhausen-Holten.

I/L 15000. IV/36.

531

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch  
 Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-kontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt weisen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren erhebliche Nachteile auf. Sie müssen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen verwendet werden und liefern bei nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoff-Ausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebemässig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei 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 oder Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu verbessern. 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 den Eisenkatalysatoren durch eine spezielle Vorbehandlung mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen in überraschender Weise die Wirksamkeit und Lebensdauer der Kobaltkontakte erteilen kann. Zu diesem Zweck werden die Eisenkatalysatoren mit reinem CO oder CO-haltigen Gasen bei Drucken behandelt, die unterhalb des Atmosphärendruckes, zweckmässigerweise *(bei einem Klimmbruchteil von 1 at)* ~~liegen~~ *liegen*. Nach einer derartigen Vorbehandlung wird die

Kohlenoxydhydrierung bei Arbeitsdrücken vorgenommen, die wesentlich höher sind, insbesondere ein Vielfaches des Atmosphärendruckes betragen.

Man kann annehmen, dass bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als "Formierung" bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisen-carbide 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.

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 vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxyd-Hydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Syntheseanfangstemperatur. Man führt die Formierung

533

beispielsweise am besten bei  $320 - 340^{\circ} \text{C}$  durch, während die beste Synthese-Anfangstemperatur bei  $220 - 230^{\circ}$  liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmässigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

### Ausführungsbeispiel

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent <sup>Alkali</sup>keine weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes <sup>von</sup>  $0,1 \text{ kg/qcm}$  bei  $325^{\circ} \text{C}$  während der Dauer von 24 Stunden pro kg Eisen mit stündlich 400 n-ltr. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser "Formierung" fand zur Kohlenoxyd-Hydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8:1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug  $15 \text{ kg/qcm}$  und die Umsetzungstemperatur  $275^{\circ} \text{C}$ . Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, sodass praktisch ein vollkommener Kohlenoxyd-Umsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO/H-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  $180^{\circ}$  siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20-30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol ( $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hoch-

kloppfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluss, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoff-Ausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255° C (je 10g Fe), 24 Stunden lang mit stündlich 4 Ltr. eines CO/H-Gemisches 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 260-280° 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 Kohlenoxyd-Umsatzes wöchentlich um 2-3° C gesteigert werden.

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

535

war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zu Grunde liegen, (0,1 kg/qcm, 325° C, stündlich 400 Ltr. CO pro kg Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden) dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte innerhalb einer Betriebszeit von mehr als drei Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als "Formierung" bezeichnete Kohlenoxyd-Vorbehandlung des Eisen-Katalysators und die Kohlenwasserstoff-Synthese 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. Katalysator-Formierung

##### a) Gaszusammensetzung:

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern ~~weniger~~ <sup>weniger</sup> gute Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger CO und je mehr H im Formierungsgas enthalten ist.

##### b) Formierungsdruck:

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drücke 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  $230^{\circ}$  C. Die besten Ergebnisse werden bei  $300 - 350^{\circ}$  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. Kohlenwasserstoff-Synthese.

a) Gaszusammensetzung:

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

b) Synthesedruck:

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung wird oberhalb des Atmosphärendrucks gearbeitet. Die besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa  $10 - 30$  kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur:

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen  $200$  und  $320^{\circ}$  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 Kohlenwasserstoff-Synthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben, als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung 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 Mischung mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehend 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 <sup>(und vermehrt durch)</sup> ~~und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.~~

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Katalysator zunächst mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm <sup>bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen</sup> zweckmässig ~~vorbehandelt~~ / vorbehandelt wird, worauf die Kohlenwasserstoff-Synthese mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei er-

höhten Drucken, beispielsweise bei 2 - 100 kg/qcm durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzielung optimaler Kohlenwasserstoff-Ausbeuten bei der Vorbehandlung des Katalysators mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen eine oberhalb 300° C liegende Temperatur verwendet wird, während bei der nachfolgenden Kohlenwasserstoff-Synthese Arbeitstemperaturen von 200 - 300° C Verwendung finden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die unter Benutzung von mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen vorbehandelten Eisenkatalysatoren vorgenommene Kohlenwasserstoff-Synthese bei zwischen 10 - 30 kg/qcm liegenden Arbeitsdrücken durchgeführt wird.

Studien- und Verwertungsgesellschaft  
m.b.H.