

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

8. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 744 078

KLASSE 12^o GRUPPE 1^o3

M 139309 IVd/12^o

1019



Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. September 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. November 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe, wie Benzine, durch katalytische Umwandlung von Oxyden des Kohlenstoffes mit Wasserstoff unter normalem Druck in Kontaktöfen, in denen 5 der Katalysator, zwischen Kühlelementen ruhend, auf gleichmäßiger Temperatur gehalten wird, hat man bisher mit Kontaktmassen gearbeitet, welche aus einem hydrierend wirkenden Metall und aus einem nicht oder schwer reduzierbaren Oxyd bzw. Carbonat o. dgl. (Aktivator) 10 bestanden. Meist wurden diese aktiven Teile der Kontaktmasse auf Trägerstoffen, wie Kieselgur, niedergeschlagen. Beispielsweise besteht ein gebräuchlicher Kontakt für die Ausführung 15 der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aus 100 Teilen Kieselgur, 33 Teilen metallischem Kobalt und 18% Thoriumoxyd, bezogen auf die Kobaltmenge. Es ist bekannt, daß der Prozentsatz an Aktivatoren, also an Thoriumoxyd im vorstehenden Falle, zwecks Erzielung hoher Ausbeuten in bestimmten, ziemlich engen 20 Grenzen gehalten werden muß. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Gehalten an Aktivatoren erhält man, wie aus Brennstoff-Chemie, Bd. 12 (1931), S. 225, hervorgeht, 25 erheblich niedrigere Ausbeuten.

Während für die Methanolsynthese auch schon Kontakte vorgeschlagen worden sind, die Eisen nur in gebundener Form, z. B. als Ferroxyd derart, z. B. mit Chromoxyd zu Chromspinel vereinigt, enthalten, daß es bei der 30 Synthese nicht zu freiem Metall reduziert wird, wurden für die Synthese von Kohlenwasserstoffen Eisenkatalysatoren verwendet, die vor-

wiegend aus metallischem Eisen bestanden und mehr oder weniger erhebliche Mengen von Metallen, wie Kupfer, und gegebenenfalls von Aktivatoren, wie Aluminiumoxyden, und vielfach noch Trägerstoffe aufwiesen. Diese Eisenkatalysatoren wurden auch schon unter einem Druck von mehreren, z. B. 2 bis 100 Atmosphären angewendet. Man konnte indessen mit diesen bei weitem nicht so gute Ergebnisse erzielen wie mit Kobaltkatalysatoren, insbesondere waren die Ausbeuten und die Lebensdauer unzureichend.

Es wurde nun gefunden, daß man auch Eisenkatalysatoren mit bestem Erfolg für die Synthese von Kohlenwasserstoffen und vorwiegend höhersiedenden Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung benutzen kann. Dies gelingt dadurch, daß beim Arbeiten unter Drücken von über 2 Atmosphären in den bekannten Kontaktöfen der Kohlenwasserstoffsynthese fest angeordnete Katalysatoren verwendet werden, in denen der Gehalt an schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Carbonaten, bezogen auf im Katalysator vorhandenes metallisches Eisen, über 20%, zweckmäßig zwischen 50 und 200% beträgt, wobei die Metalloxyde oder Carbonate auch an die Stelle der üblichen Trägerstoffe treten können.

So beobachtete man besonders hohe Dauer- ausbeuten. Damit den bisherigen Katalysatoren auftretende rasche Absinken der Ausbeute an Flüssigprodukten, verbunden mit ansteigender Bildung von bei Raumtemperatur gasförmig verbleibenden Stoffen, tritt nicht ein, so daß die Ausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen monatelang sehr hoch bleiben. Auch zeichnen sich die erzeugten Benzinkohlenwasserstoffe durch besonders hohe Oktanzahlen aus, die Beträge von 65 bis zu 70 annehmen können. Gleichzeitig erhält man ein Öl mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welches daher eine ausgezeichnete Schmierölausbeute bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid o. dgl. ergibt. Die Wirkung der Kontakte gemäß der Erfindung ist, besonders wenn man sie zusammen mit den anderen in unseren früheren Erfindungen genannten Mitteln zur Erhöhung der Klopfestigkeit, wie Verwendung eines Gases mit einem Überschub an Kohlenoxyd über das Verhältnis $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$, Gaskreisläufe, Katalysatoren mit weniger als 30% hydrierend wirkendem Metall, Gasdurchsätze über 1 Normalliter in der Stunde je Gramm hydrierend wirkendes Metall der Kontaktmasse u. dgl., anwendet, derartig günstig, daß die sonst erforderlichen Spaltanlagen zur Verbesserung der Klopfestigkeit der gewonnenen Erzeugnisse ganz erspart oder doch ganz erheblich verkleinert werden können.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist nicht auf die Verwendung von reinen Eisenkataly-

satoren beschränkt. Es kann das Eisen auch als Metallgemisch bzw. Legierung mit anderen Metallen, wie Kupfer und Nickel, und mit Oxyden oder Carbonaten von Uran, Aluminium, Magnesium, Mangan, Zirkonium, Beryllium, Cer oder anderen seltenen Erdmetallen, Titan, Chrom oder Zink verwendet werden. Man kann auch an Stelle von Kieselgur andere Trägerstoffe, wie Bimsstein, Aktivkohle oder Bleicherde, verwenden. Es können ferner die Oxyde oder Carbonate der schwer reduzierbaren Metalle an die Stelle der Trägerstoffe treten. Die Temperatur soll unterhalb der Temperatur liegen, bei der vorwiegend Methan entsteht. Man bleibt also zweckmäßig im bekannten Temperaturbereich der Eisenkatalysatoren.

Werden, wie oben angegeben, die Gasdurchsätze auf mehr als 1 ml je Gramm hydrierend wirkendes Metall der Kontaktmasse je Stunde erhöht, so empfiehlt es sich oft, mit höheren Temperaturen zu arbeiten, als sie bei Anwendung von kleineren Gasdurchsätzen zweckmäßig sind. Beispielsweise hat sich für jede Verdoppelung des Gasdurchsatzes eine Erhöhung der Arbeitstemperatur um etwa 10° als zweckmäßig herausgestellt.

Zweckmäßig werden nach dem Verfahren der Erfindung solche Katalysatoren verwendet, die weniger als 30% metallisches Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthalten, weil sich gezeigt hat, daß bei derart niedrigen Eisengehalten besonders hoch olefinhaltige Erzeugnisse gewonnen werden. Diese Wirkung des Verfahrens wird durch die Reaktionsgase im Kreislauf weiterhin erhöht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von fest angeordneten Eisenkatalysatoren, die schwer reduzierbare Metalloxyde oder Carbonate und gegebenenfalls Kupfer enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß beim Arbeiten unter Drücken von über 2 Atmosphären Katalysatoren verwendet werden, in denen der Gehalt an schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Carbonaten, bezogen auf im Katalysator vorhandenes metallisches Eisen, über 20%, zweckmäßig zwischen 50 und 200%, beträgt, wobei die Metalloxyde oder Carbonate an die Stelle üblicher Trägerstoffe treten können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, die weniger als 30% metallisches Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase nach völliger oder teilweiser Heraus-

nahme der Reaktionsprodukte im Kreislauf geführt werden.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Gasdurchsätze von mehr als 1 Normaliter je Gramm metallisches Eisen im Katalysator und je Stunde verwendet werden.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften Nr. 293 787,
565 880, 510 302, 608 361;
Brennstoff-Chemie, Bd. 12 (1931), S. 227/228, 15
Bd. 14 (1933), S. 5.