



AUSGEGEBEN AM
26. MAI 1953

REICHSPATENTAMT

PATENTCHRIFT

№ 756 609

KLASSE 120 · GRUPPE 103

I 63254 IV d/120

1580

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Wilhelm Michael und Adam Büttner, Ludwigshafen/Rhein
sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt/Main

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 23. Dezember 1938 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1949 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 5. Februar 1953

Es ist bekannt, bei der Herstellung von flüssigen, festen und bzw. oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit mehr als 1 Kohlenstoffatom im Molekül aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Katalysatoren zu verwenden, die aus Eisen bestehen oder es enthalten. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wurden schon verschiedene Wege besprochen. So z. B. hat man schon das Eisen aus Lösungen seiner Salze als Hydroxyd gefällt und dieses bei so hohen Temperaturen über 500° mit reduzierenden Gasen, insbesondere Wasserstoff, behandelt, daß ein Sintern des gebildeten Metalls stattfand. Ferner hat man den

Katalysator aus Eisenpulver, das durch Zersetzen von Eisencarbonyl erhalten wurde, durch Sintern dieses Pulvers zu festen Stücken hergestellt. Eine weitere Herstellung von Eisenkatalysatoren besteht im Verbrennen von Eisen im Sauerstoffstrom und Reduzieren der gebildeten Oxydschmelze.

Es wurde nun gefunden, daß man einen sehr wirksamen Eisenkatalysator für die genannte Umsetzung billig herstellen kann, wenn man Eisenstücke oder -bleche bei erhöhter Temperatur mit oxydierend wirkenden Gasen oxydiert, ohne daß Schmelzen des Eisens oder des gebildeten Oxyds eintritt,

15

20

25

und dann das erhaltene Oxyd reduziert. Als Bleche kann man z. B. Raschigringe oder andere Hohlkörper oder Blechstücke verwenden. Die Behandlung mit oxydierend wirkenden Gasen, wie Luft, erfolgt zweckmäßig bei 700 bis 800°, und zwar so lange, bis das Eisen, ohne seine Form zu verlieren, praktisch vollständig oxydiert ist. Das so hergestellte Oxyd wird dann mit Wasserstoff bei einer geeigneten Temperatur, z. B. bei etwa 500°, reduziert. Wenn die Festigkeit des Katalysators erhöht werden soll, so behandelt man ihn während oder nach der Reduktion zweckmäßig bei einer höheren Temperatur, die aber unterhalb des Schmelzpunktes des Eisens liegt, z. B. bei 600 bis 1000°. Als oxydierend wirkende Gase kommen außer Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft sowie andere Sauerstoff enthaltende Gasgemische, auch Sauerstoff selbst und Oxyde des Stickstoffs, d. h. also sauerstoffhaltige und unter den angewandten Bedingungen Sauerstoff abgebende Gase, in Betracht.

Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man von billigen geformten Eisenstücken oder -blechen ausgehen und diese in einfacher Weise in einen wirksamen Katalysator für die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung überführen kann. Besonders vorteilhaft sind die so hergestellten Katalysatoren, wenn die umzusetzenden Gase mit großer Strömungsgeschwindigkeit durch das Umsetzungsgefäß geleitet werden. Die z. B. als Raschigringe oder andere Hohlkörper vorliegenden Katalysatoren setzen den durchströmenden Gasen nur wenig Widerstand entgegen. Die in der angegebenen Weise hergestellten Katalysatoren sind daher für diejenige Durchführung der Umsetzung sehr geeignet, bei der die Gase mit einer solchen Geschwindigkeit durch den Katalysatorraum geleitet werden, daß die Umsetzung in einem Durchgang nur in einem so beschränkten Maße stattfindet, daß die entstandene Umsetzungswärme ohne unzulässige Erhöhung der Temperatur von den Gasen oder gebildeten Dämpfen aufgenommen werden kann, und bei der dann von den aus dem Katalysatorraum austretenden Gasen ein Teil nach Kühlung bis auf die am Eintritt in den Katalysatorraum herrschende Temperatur wieder in diesen zurückgeführt und ein anderer Teil zur Abscheidung der gebildeten Erzeugnisse aus dem Kreislauf abgezweigt wird (sog. Umwälzverfahren; s. Näheres hierüber in der französischen Patentschrift 855 136).

Man kann bei der vorliegenden Arbeitsweise wegen des geringen, durch den Katalysator gebotenen Widerstandes, namentlich, wenn er in einer der Strömungsrichtung des Gases angepaßten Stellung eingebaut wird,

mit wesentlich höheren Katalysatorschichten arbeiten, ohne daß der durch den Widerstand hervorgerufene Druckunterschied zwischen der Eintrittsstelle und der Austrittsstelle des Gases in unerwünschtem Maße erhöht wird.

Zum Erhöhen der Wirksamkeit des Katalysators kann man diesem auch Alkaliverbindungen, z. B. Halogenide, Phosphate oder Borate des Kaliums, Natriums, Lithiums oder Calciums, z. B. in einer Menge von etwa 0,1 bis 10% oder auch mehr, in trockener Form oder in Form einer wäßrigen Lösung vor oder nach der Reduktion zugeben.

Außer diesen Alkaliverbindungen kann man zum weiteren Erhöhen der Wirksamkeit auch noch andere Stoffe, z. B. Aluminiumoxyd oder -hydroxyd, Siliciumdioxid, Kieselgur, ferner Verbindungen des Kupfers, Titans, Mangans, Wolframs, Molybdäns, Chroms, Thoriums, Cers, Zirkons oder anderer seltener Erden zusetzen.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff kann in der Gasphase oder in der flüssigen Phase durchgeführt werden. Arbeitet man in der Gasphase, so wendet man vorteilhaft das oben erwähnte Umwälzverfahren an. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase kann man als flüssiges Medium zweckmäßig flüssige oder schmelzbare Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Erdöle oder deren Fraktionen, Teeröle, Druckhydrierungsprodukte oder Paraffin verwenden; besonders vorteilhaft sind für diesen Zweck Öle und Paraffine, die bei der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff, zweckmäßig unter gleichen Bedingungen, gewonnen wurden.

Die Ausgangsgase können neben Kohlenoxyd und Wasserstoff auch Begleitstoffe, wie Stickstoff, Kohlensäure oder Methan, enthalten. Man kann ferner im Verlaufe der Umsetzung zusätzliche Mengen Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder beide Gase zusetzen.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa 180 und 450° und vorteilhaft bei erhöhten Drucken von z. B. bei 5, 10, 20, 50, 100 at oder darüber ausgeführt. Man kann aber auch bei gewöhnlichem Druck arbeiten.

Man hat zwar schon vorgeschlagen, bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff als Katalysatoren die Oberflächen von Apparate teilen, die vorher geätzt wurden, zu verwenden, wobei als Ätzmittel auch korrodierende Gase, u. a. auch Stickoxyde, in Betracht kommen. Die bei dieser Katalysatorherstellung stattfindende Oxydation ist aber nur oberflächlich; die Apparateile werden nicht, wie bei dem vorliegenden Verfahren die Eisenstücke oder -bleche, vollständig oxydiert. Die bekannte Arbeitsweise ist zwar

insofern sehr geeignet für das Durchführen der Umsetzung, als sie gestattet, die Umsetzungswärme sehr einfach und wirksam durch die geätzten Apparateile abzuleiten; sie erfordert aber bei größeren Umsetzungsgefäßen den Einbau von das Gefäß ausfüllenden, geätzten Kühlschlangen, die bei dem vorliegenden Verfahren nicht erforderlich sind.

Gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung stückiger Katalysatoren, z. B. durch Sintern von pulverigem Eisen, das durch Reduzieren von gefällttem Eisenoxyd oder durch Zersetzen von Eisencarbonyl hergestellt wurde, hat das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß man unmittelbar von Eisen ausgehen kann und dieses nicht erst in seine Salze oder in Carbonyl überzuführen braucht. Geeignet ist also auch das bei Hüttenmännischen Prozessen erhaltene Eisen, z. B. schwedisches Eisen. Man braucht das Eisen nur in der erläuterten Weise zu oxydieren und anschließend zu reduzieren. Durch die Oxydation wird die Struktur des Eisens in genügendem Maße aufgelockert, so daß der Katalysator nach der Reduktion den umzusetzenden Gasen eine ausreichende Oberfläche darbietet.

Beispiel

Raschigringe aus 1½ mm starkem Eisenblech mit 1 cm Durchmesser werden bei 700° mit Luft so lange behandelt, bis das Eisenblech vollständig oxydiert ist. Die Ringe werden dann bei 600° mit Wasserstoff redu-

ziert und hierauf mit einer Boraxlösung getränkt, so daß der Katalysator 1 Gewichtsprozent Borax aufnimmt. Wird Wassergas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 4:5 enthält, bei 320° und 20 at über diese Ringe nach dem oben erwähnten Umwälzverfahren geleitet, so werden 80% des Gases zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, die hauptsächlich im Benzinsiedebereich sieden.

PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül in Gegenwart von Eisenkatalysatoren, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators, der hergestellt wurde durch Behandeln von Eisenstücken oder -blechen mit oxydierend wirkenden Gasen, bis das Eisen praktisch vollständig oxydiert ist, wobei die Form der Eisenbleche oder -stücke erhalten bleiben muß, und durch anschließende Reduktion des gebildeten Eisenoxyds.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines während oder nach der Reduktion gesinterten Katalysators.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:

Französische Patentschrift Nr. 805 696.