

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 - RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM  
23. AUGUST 1951

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

1025

№ 763 233

KLASSE 120 GRUPPE 108

M 143284 IV d/120

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 Herbert u. Dr. Hans-Werner Groß, Frankfurt/M.  
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/M.

Verfahren zur Hydrierung von Kohlenoxyd zu mehrgliedrigen  
Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 9. November 1938 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 28. Dezember 1944

Es ist bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Gasgemische bei Temperaturen zwischen 150 und 400° und bei normalem oder erhöhtem Druck in höhere Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzin, höher-siedende Öle und Paraffin, gegebenenfalls zusammen mit sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen umzusetzen. Hierzu werden u. a. Eisen enthaltende Katalysatoren in körniger Form in Kontaktöfen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen (Abstand z. B. 7 bis 15 mm) verwendet, welche mit Druckwasser gekühlt sind. Es ist ferner bekannt, die Synthese ein- und mehrstufig auszuführen. Man kann auch die Reaktionsgase

im Kreislauf über den Kontakt führen, wobei auch die Kreislaufgase in bekannter Weise zur Wärmeabführung herangezogen werden können, etwa in der Weise, daß ein System von zwei konzentrisch ineinander geschachtelten Röhren verwendet wird, bei denen die Kontaktmassen in das innere Rohr gefüllt und die Gase durch den Raum zwischen den beiden Röhren und dann durch die Kontaktmasse geführt werden. Das Verhältnis CO:H<sub>2</sub> im Reaktionsgas kann z. B. 1:2 bis 2:1 betragen, wobei verschiedene Produkte, je nach der Gaszusammensetzung, entstehen.

Als bekannte Katalysatoren werden Eisenoxyde bzw. Hydroxyde verwendet, die aus

Eisenverbindungen, wie Eisennitrat, Eisenoxalat oder Ferrochlorid, durch Fällung mit Alkalien oder durch Glühzersetzung gewonnen werden. Meist wird während oder nach der Fällung oder Zersetzung dafür Sorge getragen, daß neben geringen Mengen Alkalien, insbesondere Kaliumcarbonat, schwer reduzierbare, meist oxydische Metallverbindungen, z. B. Aluminiumoxyd, seltene Erden oder Chromoxyd, dem Katalysator einverleibt werden. Häufig wird auch ein Kupfersalz beigelegt, welches z. B. bei der Fällung in Oxyd bzw. Hydroxyd verwandelt wird. Man hat auch schon Kieselgur, Aktivkohle oder andere Trägersubstanzen zugesetzt. Der so ~~vorbereitete~~ Katalysator wird nach dem Trocknen und Körnen in den Kontaktofen gefüllt. Vorteilhaft erfolgt vorher noch eine Reduktion mit Wasserstoff bei 250 bis 350°. Schließlich hat man auch solche Eisenkatalysatoren hergestellt, bei denen von Eisenospänen oder von geschmolzenem Eisenoxyd oder Hammerschlag ausgegangen wurde. Diese Katalysatoren haben jedoch nur geringe Wirksamkeit. Sie benötigen hohe Reaktionstemperaturen und insbesondere hohe Drücke, wenn Ausbeuten über 100 g flüssige Produkte (Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin) je Normalkubikmeter inertfreies Synthesegas erzielt werden sollen. Sie haben sich daher in der Technik bisher nicht einführen können. Andererseits stellen sich die bekannten Fällungs- bzw. Zersetzungskatalysatoren praktisch gleich teuer oder noch teurer als die bisher großtechnisch allein für die Benzinsynthese aus CO und H<sub>2</sub> enthaltenden Gasen verwendeten Kobalt-Thorium-Katalysatoren, da im Dauerbetrieb nicht die erstmalige Anschaffung der Metalle, sondern die Regenerationskosten der erschöpften Kontakte (Wiederauflösung, erneute Fällung usw.) die Hauptkosten darstellen.

Nach der Erfindung wurde nun erkannt, daß man zur Herstellung von Eisenkatalysatoren mit sehr gutem Erfolg von Eisenhydroxydmassen ausgehen kann, wie sie beim Bauxitaufschluß in der Aluminiumindustrie als nahezu wertlose Nebenprodukte anfallen. Mit diesen Massen kann man hochaktive Katalysatoren herstellen, die so billig sind, daß sie nach ihrer Erschöpfung nicht regeneriert zu werden brauchen, sondern zur Metallverwertung verkauft werden können. Die Verwendbarkeit dieser unreinen Nebenprodukte ist überraschend im Hinblick auf die Erfahrungstatsache, daß bei Katalysatoren allgemein auf äußerste Reinheit der verwendeten Ausgangsstoffe geachtet werden muß, da selbst kleine Beimengungen von Fremdstoffen, z. B. Schwefel, die Aktivität stark beeinträchtigen und die Reaktionsprodukte in

vorbereitete

unerwünschter Weise verändern können. Es war für den Fachmann nach dem bisherigen Stande der Erkenntnisse nicht vorauszusehen, daß alle diese, in schwankender Menge vorhandenen Verunreinigungen ohne nachteiligen, in manchen Fällen sogar von vorteilhaftem Einfluß auf die Aktivität und Lebensdauer des damit hergestellten Katalysators bei der Kohlenoxydhydrierung sind.

Zur Herstellung des Katalysators nach der Erfindung kann man in verschiedener Weise vorgehen. Man kann bereits die Rohmasse verwenden. Besser imprägniert man jedoch die Eisenhydroxydmassen (Gasreinigungsmassen) mit größeren Mengen Soda, Pottasche oder beiden Stoffen oder anderen Alkalien, z. B. Rubidiumcarbonat, zweckmäßig in einem Ausmaß von mehr als 5%. Die Herstellung dieser nach der Erfindung einfachsten Ausführungsform des Katalysators kann in derselben Weise erfolgen wie bei der bekannten Feinreinigungsmasse für die Entfernung organischen Schwefels aus Syntheserohgasen durch Behandlung dieser Gase mit stark alkalischer Gasreinigungsmasse zwischen 150 und 400°. Diese heute großtechnisch zu niedrigen Preisen hergestellte Feinreinigungsmasse kann unmittelbar verwendet werden, wenn man sie in geeigneter Körnung bringt, zweckmäßig 2 bis 4 mm, und in Syntheseöfen bekannter Bauart einsetzt.

Es muß als eine der größten Überraschungen für den Synthesefachmann bezeichnet werden, daß dieselbe Masse, welche für die Heißfeinreinigung aller in der Benzinsynthese verwendeten Ausgangsgase dient, selbst zu einem Synthesekontakt wird, der sogar besser ist als die bisher bekannten Kobaltkontakte der Fischer-Tropsch-Synthese, wenn die Massen nicht in großen Behältern ohne Wärmeableitelemente, sondern in Kontaktofen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen, z. B. 7 bis 15 mm, untergebracht und bei geeigneten Temperatur-, Gas-, Druck- und Durchsatzbedingungen betrieben werden. Die Reaktionstemperaturen können dabei durchaus in gleicher Größenordnung bleiben.

Vom Bauxitaufschluß herrührende alkalische Eisenhydroxydmassen werden vielfach zur Feinreinigung, insbesondere zur Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus Synthesegasen, verwendet. Hierbei arbeitet man vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 230 bis 250°, jedoch mit wesentlich höheren Gasdurchsätzen als bei der Benzinsynthese. Auch hat man die gleichen Massen schon bei Temperaturen von 280 bis 450° dazu benutzt, um Kohlenmonoxyd und Wasserstoff, die in brennbaren Gasen ent-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120



halten sind, zu Methan oder Alkoholen umzuwandeln. Unter den Arbeitsbedingungen, bei denen diese Verfahren durchgeführt wurden, ließen sich jedoch mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe nicht gewinnen. Bei der Methanherstellung würde sogar vielfach eine Zersetzung von Äthylen und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen beobachtet. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen war also der durch die Erfindung erzielte Erfolg nicht zu erwarten.

#### Beispiel 1

a) Ein lediglich mit einem Siebboden versehener Behälter von 1 cbm Inhalt wird mit 1 cbm Feinreinigungsmasse gefüllt, wie sie für die Heißeinreinigung (Entfernung organischen Schwefels) von vorgereinigten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen für die Benzinsynthese verwendet wird. Diese Masse besteht aus Gasreinigungsmasse mit 30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Eine frische Reinigungsmasse benötigt eine Reaktionstemperatur von etwa 230 bis 250°, um das Gas von organischen Schwefelverbindungen zu befreien. Der Gasdurchsatz an zweckmäßig bereits von Schwefelwasserstoff und Harzbildnern befreitem Synthesegas wird bei 360 Normalkubikmeter stündlich gehalten. Das Gas wird vor Eintritt in die Kontaktmasse auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Das Ausgangsgas hinter dem Reinigungsbehälter ist in seiner Zusammensetzung praktisch gleich dem Eintrittsgas. Auch höhere Kohlenwasserstoffe werden dabei bekanntlich nicht gebildet.

b) Betreibt man die bei 230 bis 250° optimal arbeitende Reinigungsmasse bei überhöhter Temperatur, z. B. bei 320°, so beobachtet man Kohlenstoffabscheidungen und Auftreten von geringen Spuren von Harzbildnern. Dieser äußerst unerwünschte Zustand, der zu einem baldigen Versagen der Gasreinigung führt, wird deshalb im praktischen Betrieb streng vermieden.

c) Bringt man die gleiche Menge Reinigungsmasse, zweckmäßig nach 1/2stündiger Reduktion bei 350° mit 20 000 Normalkubikmetern Wasserstoff in einen Kontaktofen, wie er z. B. bei der Synthese nach Fischer-Tropsch bei Atmosphärendruck verwendet wird, hält man die Reaktionstemperatur auf 300°, bei einem Gasdurchsatz von 360 Normalkubikmeter je Stunde (Verhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2$  im Eintrittsgas = 1 : 2, Inertgehalt 10%), so findet nach 1 bis 2 Tagen eine teilweise Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, und man erhält bereits eine gewisse Ausbeute an Benzin, höhersiedendem Öl und Paraffin je Normalkubikmeter inertfreies Gas. Das Endgas ist hierbei im Wasserstoffgehalt angereichert.

Schickt man bei 310° durch den gleichen Kontaktofen 360 Normalkubikmeter je Stunde eines Gases, welches 2 Volumenteile CO auf 1 Volumenteil Wasserstoff enthält, so erhält man 18 g Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin je Normalkubikmeter inertfreies Gas.

Setzt man den Gasdurchsatz bei der gleichen Temperatur auf 50 Normalkubikmeter je Stunde herab, so steigt die Ausbeute auf 105 g je Normalkubikmeter inertfreies Gas. Die eingangs erwähnte Reduktion mit Wasserstoff ist nach der Erfindung nicht unbedingt erforderlich, sie erleichtert nur das Anspringen des Kontaktes und verbessert die Ausbeute.

#### Beispiel 2

Wird wiederum die gleiche Feinreinigungsmasse nach Reduktion wie im Beispiel 1 in einen Kontaktofen von 1 cbm Füllraum mit eng nebeneinanderliegenden Wärmeableitblechen zur Abführung der Reaktionswärme gepackt und bei einem Druck von 20 at, einem Gasdurchsatz von 100 Normalkubikmeter (Gaszusammensetzung 60% Kohlenoxyd, 30% Wasserstoff, 10% Inerte) und einer Temperatur von 275° betrieben, so erhält man jetzt eine Ausbeute von 125 g, bestehend aus 43% Paraffinen, 26% höhersiedenden Ölen und 31% Benzinen je Normalkubikmeter inertfreies Ausgangsgas. Die Lebensdauer der Kontaktmasse beträgt hierbei mehrere Monate. In dieser Zeit muß die Reaktionstemperatur langsam auf 310° gesteigert werden. Nach Erschöpfung wird die Masse nicht mehr aufgearbeitet, sondern direkt zur Verhüttung verkauft. Allenfalls kann ein Auslaugen des Alkalis und ein Abbrennen oder Ausdämpfen der in dem erschöpften Katalysator enthaltenen organischen Substanzen vorausgehen.

Die Kontaktmassen gemäß der Erfindung können noch weiterhin dadurch abgeändert werden, daß auf der Eisenhydroxydmasse Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen wird.

Die in den Kontaktofen eintretenden Synthesegase können wie bisher vorgereinigt, d. h. von Schwefelwasserstoff, Harzbildnern und organischem Schwefel befreit werden. Es kann aber auch die Reinigung von organischem Schwefel und gegebenenfalls von Resten Schwefelwasserstoff in die Kontaktmasse verlegt werden.

#### Beispiel 3

Beim pyrogenen Bauxitaufschluß arbeitet man zweckmäßig in der Weise, daß das mit Soda geglühte, Natriumferrit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) enthaltende Material in so viel Wasser gelöst bzw. so lange damit stehengelassen wird, daß nicht nur Eisenhydroxyd abgeschieden, sondern auch Aluminiumhydroxyd ausgeflockt



wird. Das Gemisch wird abfiltriert, mit so viel Pottaschelösung versetzt, daß die fertige Rohmasse etwa 70% Eisenhydroxyd, 24% Aluminiumhydroxyd, 6% Kaliumcarbonat enthält. Die getrocknete und gekörnte Masse wird mit Wasserstoff, wie im Beispiel 1 angegeben, reduziert, bis der Gehalt an freiem Metall etwa 12% der reduzierbaren Menge beträgt. Füllt man diese Masse in den im Beispiel 2 angegebenen Kontaktofen, so kann man mit einem Gas, bestehend aus 60% Kohlenoxyd, 30% Wasserstoff, 10% Inerten, bei 20 at und 275° 150 Normalkubikmeter Gas stündlich umsetzen mit einer Ausbeute von 130 g je Normalkubikmeter inertfreies Gas, davon sind 47% Paraffin, 24% höher-siedende Öle und 29% Benzin.

Eine weitere Ausbildung der Kontaktmasse erhält man, wenn man neben oder an Stelle des Aluminiumhydroxydgehaltes für einen Gehalt an anderen schwer reduzierbaren Metallverbindungen, insbesondere Chromhydroxyd, sorgt. Beispielsweise kann der auf einen Aluminiumhydroxydgehalt eingestellte Eisenhydroxydschlamm vom Bauxitaufschluß mit Alkali aufgeführt und mit Chromsalzen, z. B. einer Chromnitratlösung, gefällt werden. Schließlich können auch Kupferverbindungen zugegeben werden.

#### Beispiel 4

Der pyrogene Bauxitaufschluß wird so geleitet, daß eine 26% Aluminiumhydroxyd enthaltende Eisenhydroxydmasse resultiert. Man gibt einen Überschuß von Kaliumhydroxyd zu, wodurch eine Mischung von unverändertem Eisenhydroxyd, Kaliumaluminat, neben überschüssiger Kalilauge entsteht. Diese Mischung wird aufgeköcht und eine kochende Lösung von Kupfer- und Chromnitrat eingerührt, derart, daß der pH-Wert der Lösung am Schluß der Fällung 9,5 beträgt. Gegebenenfalls kann noch Kieselsäure eingerührt werden. Die fertige Fällung wird heiß abfiltriert und mit wenig heißem Wasser bis zu einem pH-Wert des Waschwassers von 8 gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wird zunächst an der Luft, dann bei 100° schonend getrocknet, gekörnt und vor Inbetriebnahme bei 300° mit sehr großem Wasserstoffüberschuß, wie im Beispiel 1 und 3 angegeben, reduziert, bis 8% des Eisenhydroxyds als freies Metall vorliegt. Die einzelnen Zusätze werden so gewählt, daß die Zusammensetzung des getrockneten, jedoch noch nicht reduzierten Kontaktes folgende ist: 55% Eisenhydroxyd, 20% Aluminiumhydroxyd, 3% Chromhydroxyd, 5% Kupferoxyd, 2% Kali-

hydroxyd, 15% Kieselsäure und Titan-dioxyd. 60

Füllt man den reduzierten Kontakt in den Kontaktofen vom Beispiel 2, beaufschlagt den Ofen mit dem gleichen Gas bei 10 at und 260° mit einer Gasmenge von 100 Normalkubikmeter je Stunde, so erhält man eine Ausbeute von 145 g Benzin, höhersiedendem Öl und Paraffin, bezogen auf inertfreies Ausgangsgas, und zwar in Mengen von 27 bzw. 20 bzw. 53%. 65

In allen Fällen können die Ausbeuten durch Anwendung mehrerer Stufen, Verwendung von Gaskreisläufen u. dgl. noch weiterhin gesteigert werden. 70

Die mechanische Festigkeit der Kontakte nach der Erfindung kann durch Zusatz von etwa 20% Zement vor der Körnung ganz erheblich verbessert werden. 75

#### PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur Hydrierung von Kohlenoxyd zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen mit und ohne Anwendung von erhöhtem Druck in Kontaktofen mit eng beieinanderliegenden Kühlelementen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator die beim Bauxitaufschluß anfallenden Eisenhydroxydmassen gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali-, Chrom- oder Aluminiumverbindungen oder Kupfer oder Gemischen dieser Stoffe verwendet werden. 80
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise vorreduzierte Eisenhydroxydkatalysatoren verwendet werden, in denen jedoch weniger als 20% des Eisenhydroxyds zu metallischem Eisen reduziert sind. 85

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden: 100

- Deutsche Patentschriften Nr. 484 337.  
490 636, 524 468;  
französische Patentschriften Nr. 770 223,  
814 636;  
britische Patentschriften Nr. 337 014,  
337 409, 337 410;  
»Angewandte Chemie«, Bd. 47, 1934, S. 182.  
Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis  
der Kohle, Bd. 10, 1932, S. 353;  
Journal of the Society of Chemical Industry  
Japan, Bd. 41, 1938, S. 43 B bis 51 B. 115