

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2010 (18.03.2010)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/028995 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/20 (2006.01) **C10J 3/00** (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/061343
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. September 2009 (02.09.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08164085.6 10. September 2008 (10.09.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEINER, Jochen** [DE/DE]; Märkerwaldstraße 28, 64625 Bensheim (DE). **SCHWAB, Ekkehard** [DE/DE]; Berwartsteinstr.4, 67434 Neustadt (DE). **KELLER, Andreas** [DE/DE]; Hasenstrasse 18, 67346 Speyer (DE). **WATZENBERGER, Otto** [DE/DE]; Sedanstr. 15, 68199 Mannheim (DE). **GRÄBLE, Ulrich** [DE/DE]; Nelkenstr.8, 67459 Böhl-Ig-

gelheim (DE). **JULIUS, Manfred** [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 13A, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

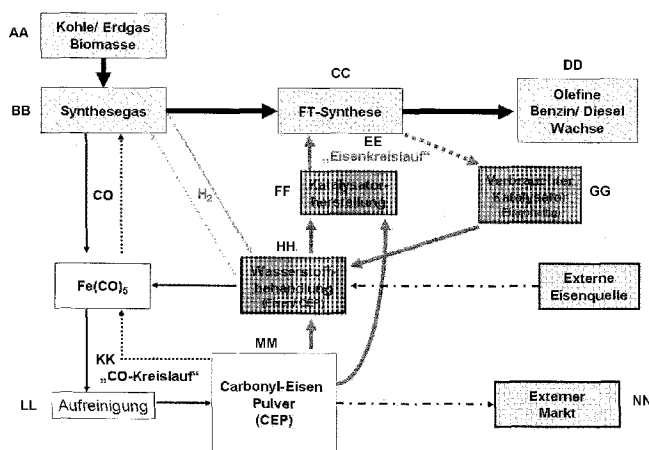
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INTEGRATED METHOD FOR PRODUCING CARBONYL IRON POWDER AND HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung : INTEGRIERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONYLEISENPULVER UND VON KOHLENWASSERSTOFFEN



AA... Coal, natural gas, biomass
BB... Syngas
CC... FT synthesis
DD... Olefins, petrol/diesel, waxes
EE... "Iron cycle"
FF... Catalyst production
GG... Waste catalyst (containing iron)
HH... Hydrogen treatment (iron/carb. iron powder)
JJ... External iron source
KK... "CO cycle"
LL... Purification
MM... Carbonyl iron powder
NN... External market

(57) Abstract: The invention relates to an integrated method, in which pure carbonyl iron powder is produced in an installation A by the decomposition of pure iron pentacarbonyl, carbon monoxide (CO), which is released during the decomposition of the iron pentacarbonyl is fed to installation A to produce further carbonyl iron powder from iron, or is fed to a connected installation B to produce syngas, or is fed to a connected installation C to produce hydrocarbons from syngas. The carbonyl iron powder produced in installation A is fed to a connected installation C and used as a catalyst or catalyst component to produce hydrocarbons from the syngas produced by installation B.

(57) Zusammenfassung: Integriertes Verfahren, in dem in einer Anlage A reines Carbonyleisenpulver (CEP) durch Zersetzung von reinem Eisenpentacarbonyl (EPC) hergestellt wird, bei der Zersetzung des EPC freiwerdendes Kohlenmonoxid (CO) zur Herstellung von weiterem CEP aus Eisen in Anlage A eingesetzt wird oder einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas zugeführt wird oder einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas zugeführt wird, und man das in Anlage A hergestellte CEP als Katalysator oder Katalysatorkomponente in einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas aus Anlage B einsetzt.

WO 2010/028995 A1



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, —
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderun-
gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Integriertes Verfahren zur Herstellung von Carbonyleisenpulver und von Kohlenwasserstoffen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von reinem Carbonyleisenpulver (CEP) durch Zersetzung von reinem Eisenpentacarbonyl (EPC) und von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas.

10 Die Herstellung von reinem Carbonyleisenpulver (CEP) durch Zersetzung von reinem Eisenpentacarbonyl (EPC) ist z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Iron Compounds, E. Wildermuth, H. Stark et al., published online: 15 June 2000, (Wiley-VCH-Verlag), bekannt.

15 Hierzu werden Eisenpartikel unter hohem Druck und hohen Temperaturen zu Eisenpentacarbonyl (EPC, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) umgesetzt. Die im Eisen enthaltenen Verunreinigungen werden bevorzugt auf der Stufe der Carbonyle z. T. destillativ entfernt und man erhält hochreines EPC. Diese Verbindung stellt den Prekursor für die im nachfolgenden Schritt ablaufende Zersetzung des EPC zu CEP dar. In diesem Schritt wird das EPC,
20 z. B. in einen Fallzer-setzer, unter hohen Temperaturen zu CEP zersetzt.

In nachgeschalteten Prozessschritten kann dieses primäre CEP zu einem Katalysator für die Fischer-Tropsch – Synthese verarbeitet werden. Die Weiterverarbeitung und die Eignung des Katalysators zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere niederen Olefinen, aus Synthesegas (Fischer-Tropsch – Synthese) ist in den Patentanmeldungen EP 07112853.2 vom 20.07.2007 und EP 08156965.9 vom 27.05.2008 (beide BASF AG bzw. SE) beschrieben.
25

Es ist bekannt, dass Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) an Metallkatalysatoren, z. B. Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren, hergestellt werden können.
30

Weitere Eisenkatalysatoren für die Fischer-Tropsch – Synthese sind beschrieben in WO 2006/127261 A1, Seite 2, Abschnitt [005] (Fällkatalysatoren) und loc. cit. Abschnitt [006] (Schmelzkatalysatoren).
35

Die Hauptnachteile bei der Herstellung von Eisen – Fischer-Tropsch – Katalysatoren, bzw. von Fällkatalysatoren im Allgemeinen, liegt in der energie- und arbeitsintensiven Herstellung und den anfallenden Abfallstoffen, die meist als umweltschädliche Stoffe eingestuft werden müssen.
40

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Umgehung von Nachteilen des Stands der Technik, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstel-

lung von reinem Carbonyleisenpulver (CEP) und von Kohlenwasserstoffen aufzufinden. Das erstgenannte Verfahren sollte insbesondere die bei konventioneller Katalysatorherstellung anfallenden großen Stoffmengen an Abfallprodukten vermeiden. Insbesondere Salzfrachten und Waschwasser stellen Produktionsfaktoren dar, die eine aufwen-

5 dige Nachbehandlung erfordern und unter Umständen kostenintensiv entsorgt werden müssen.

Das zweitgenannte Verfahren sollte einen Zugang zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas ermöglichen. In einer besonderen Ausführung sollte das Verfahren bevorzugt C2-C8 – Olefine (C2- bis C8 – Olefine), insbesondere C2-C4 – Olefine

10 (C2- bis C4 – Olefine), besonders Ethen, Propen und 1-Buten, liefern, bei gleichzeitig möglichst geringem Anfall von Methan, Kohlenstoffdioxid, Alkanen (z. B. C2-C4 – Alkanen) und höheren Kohlenwasserstoffen, also Kohlenwasserstoffen mit fünf oder mehr C-Atomen, (C5+ Fraktion).

15 Erfindungsgemäß wurde u.a. erkannt:

Betrachtet man den Stoffkreislauf des Kohlenmonoxids (CO), kann die Herstellung des EPC und die anschließende Zersetzung zum CEP als Kreisprozess betrachtet werden, in dem ein Recycling des CO stattfindet. Im Vergleich zu alternativen Herstellmethoden, z. B. die Fällung von Eisenverbindungen, Kalzination und anschließende Reduk-

20 tion zum metallischen Eisen, ist die Route über die Carbonylverbindung vor allem dadurch vorteilhaft, dass keine Abfallstoffe (wie Salze) und Abwässer anfallen. Vorteilhaft ist ein integriertes Verfahren, in dem Energie- und Stoffkreisläufe im Verbund so gekoppelt werden, dass ausgehend von Eisen bzw. Eisenoxid als Rohstoff über die Zwischenstufe des Carbonyleisenpulvers (CEP) ein eisen-basierter Katalysa-

25 tor für chemische Umsetzungen, insbesondere für die Fischer-Tropsch – Synthese, hergestellt wird.

Demgemäß wurde ein integriertes Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in einer Anlage A reines Carbonyleisenpulver (CEP) durch Zerset-

30 zung von reinem Eisenpentacarbonyl (EPC) hergestellt wird, bei der Zersetzung des EPC freiwerdendes Kohlenmonoxid (CO) zur Herstellung von weiterem CEP aus Eisen in Anlage A eingesetzt wird oder einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas zugeführt wird oder einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas zugeführt wird,

35 und man das in Anlage A hergestellte CEP als Katalysator oder Katalysatorkomponente in einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas aus Anlage B einsetzt.

Zum Verfahren zur Herstellung von reinem CEP in Anlage A:

40

Bei der Zersetzung von EPC handelt es sich bevorzugt um eine thermische Zersetzung von gasförmigem EPC.

Bevorzugt wird das nach der Zersetzung von EPC erhaltene CEP vor seiner Weiterverwendung mit Wasserstoff behandelt.

Diese Behandlung des CEP mit Wasserstoff erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 600 °C.

- 5 Durch diese Behandlung wird der Restgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und auch Sauerstoff im CEP erniedrigt. (DE 528 463 C1, 1927).

Der verwendete Wasserstoff stammt bevorzugt aus einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas.

- 10 Das zur Herstellung von CEP eingesetzte Eisen wird bevorzugt zuvor mit Wasserstoff behandelt.

Diese Behandlung des Eisens mit Wasserstoff erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1000 °C.

Durch diese Behandlung wird insbesondere der Sauerstoffgehalt des Eisens gesenkt.

- 15 Der verwendete Wasserstoff stammt bevorzugt aus einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas.

Das zur Herstellung von reinem CEP verwendete EPC wird bevorzugt zuvor durch Destillation aufgereinigt.

- 20 Durch diese Destillation werden Verunreinigungen, wie Übergangsmetalle, insbesondere Ni und Cr, in Form ihrer Carbonylverbindungen entfernt.

Zur Herstellung von weiterem EPC zusätzlich benötigtes CO stammt bevorzugt aus einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas.

25

Das verfahrensgemäß in Anlage A hergestellte reine Carbonyleisenpulver (CEP), weist bevorzugt folgende Charakteristika auf:

Das CEP besteht aus sphärischen Primärpartikeln, deren Durchmesser bevorzugt im Bereich von ≥ 1 bis 50 μm liegt. Die Primärpartikel können agglomeriert sein.

30

Zu den Verfahren in den Anlagen B und C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff (also von Synthesegas):

- 35 Das benötigte Synthesegas wird bevorzugt in Anlage B nach allgemein bekannten Verfahren (wie z. B. beschrieben in Weissermel et al., Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Seiten 15 bis 24), wie beispielsweise durch Umsetzung von Kohle oder Methan mit Wasserdampf, oder durch partielle Oxidation von Methan hergestellt. Als Primärenergieträger zur Herstellung von Synthesegas eignet sich neben Kohle und Erdgas auch Biomasse.

- 40 Vorzugsweise weist das Synthesegas ein Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 auf. Besonders bevorzugt wird in Anlage C ein

Synthesegas eingesetzt, das ein Mischungs-Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 aufweist.

5 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen integrierten Verfahrens enthält das Synthesegas Kohlendioxid (CO₂). Der Gehalt an CO₂ liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%.

10 In einer besonderen Ausgestaltung wird in Anlage B das Synthesegas durch Kohlevergasung hergestellt. Solche Verfahren sind z. B. auch in Nexant Inc. / Chem Systems PERP 03/04-S4 - Developments in Syngas Technology, 2005, Seiten 10/11 bzw. 58 - 63 beschrieben.

Die durch die Kohlevergasung herstellbaren Synthesegase besitzen ein Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Bereich von 2,36 bis 0,4, besonders im Bereich von 2 bis 0,6, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 0,8.

15 Im Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen in Anlage C anfallender, verbrauchter Katalysator wird, bevorzugt nach einer Behandlung mit Wasserstoff wie oben beschrieben, bevorzugt als zusätzliche Eisenquelle zur Herstellung von Carbonyleisenpulver (CEP) in Anlage A eingesetzt.

20 Besonders vorteilhaft ist erfindungsgemäß die Herstellung von CEP in Anlage A, eingesetzt als Katalysator oder Katalysatorkomponente in einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, verbunden mit einem CO-Recycling Prozess unter Einbindung einer Anlage B zur Herstellung von Synthesegas, und Kopplung an
25 einen Eisenkreislauf durch Rückführung des verbrauchten Katalysators aus Anlage C in Anlage A.

Schematisch sind bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen integrierten Verfahrens (Verbund) in Abbildung 1 dargestellt.

30 Einzelne Schritte in Abbildung 1 können wie folgt – ausgehend von „verbrauchter Katalysator (eisenhaltig)“ – als eine bevorzugte Ausführungsform dargestellt werden:

35 1) Eisenoxid wird mit Eisen (Fe) oder Eisenoxid (letztere jeweils stammend aus verbrauchtem Katalysator aus Anlage C) gemischt und reduziert. Der Reduktionswasserstoff stammt aus der Synthesegasanlage B. Nicht verbrauchter Wasserstoff kann in die Synthesegasanlage B zurückgespeist werden oder direkt der Fischer-Tropsch – Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen zugeführt werden.

40 2) Das anfallende metallische Eisen wird mit CO aus der Synthesegasanlage B in Anlage A zu EPC umgesetzt.

- 3) Das EPC wird in Anlage A zu CEP zersetzt und das freiwerdende CO wird der Synthesegasanlage B, der Fischer-Tropsch - Anlage C oder wieder der EPC-Synthese in Anlage A zugeführt. Die letzte genannte Alternative entspricht einem direkten CO-Recycling.

5

- 4) Das CEP aus Anlage A wird in Folgeschritten zu dem Eisen – Fischer-Tropsch – Katalysator verarbeitet und in der Fischer-Tropsch - Anlage C zur Synthese von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Zusätzlich kann das CEP nach Extern vermarktet werden.

10

- 5) Der Ausbaukatalysator aus Anlage C wird durch den „Katalysatorkreislauf“ der Synthese von metallischem Eisen (Schritt 1) zur EPC-Herstellung wieder zugeführt.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Verknüpfung der einzelnen Prozessschritte ergeben sich bevorzugt sowohl für das eingesetzte Kohlenmonoxid als auch für das Eisen nahezu geschlossene Stoffkreisläufe. Der so entstehende Verbund ermöglicht somit eine umwelt- und ressourcen-schonende Produktion von Eisen-basierten Katalysatoren.

Weiteres zum Verfahren in der Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Synthesegas:

Im Verfahren in Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Olefinen, durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Gegenwart eines CEP-haltigen Heterogenkatalysators wird bevorzugt ein Carbonyleisenpulver (CEP) mit sphärischen Primärpartikeln eingesetzt.

Der Anteil an sphärischen Primärpartikeln im Carbonyleisenpulver beträgt bevorzugt > 90 Gew.-%, besonders > 95 Gew.-%, ganz besonders > 98 Gew.-%.

Die sphärischen Primärpartikel weisen bevorzugt einen Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 250 µm, besonders im Bereich von 0,1 bis 200 µm, ganz besonders im Bereich von 0,5 bis 150 µm, weiter besonders im Bereich von 0,7 bis 100 µm, weiter besonders im Bereich von 1 bis 70 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 50 µm, auf.

35

Der Eisengehalt der sphärischen Primärpartikel beträgt bevorzugt > 97 Gew.-%, besonders ≥ 99 Gew.-%, insbesondere ≥ 99,5 Gew.-%, jeweils berechnet ohne ggf. vorhandene Promotoren.

Bevorzugt sind die sphärischen Primärpartikel frei von Poren.

40

Das bevorzugte Carbonyleisenpulver zeichnet sich im Besonderen dadurch aus, dass es neben den sphärischen Primärpartikeln keine fadenförmigen Primärpartikel, insbesondere nicht die in DE 29 19 921 A1 und „Fachberichte für Oberflächentechnik, Juli/August 1970, Seiten 145 bis 150, offenbarten Eisenwhisker, enthält.

5

Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen SEM-Aufnahmen von bevorzugt eingesetztem Carbonyleisenpulver mit sphärischen Primärpartikeln.

Im Verfahren einsetzbares Carbonyleisenpulver mit sphärischen Primärpartikeln ist z. B. unter der Bezeichnung „Carbonyleisenpulver CN“ von BASF AG bzw. jetzt BASF SE, D-67056 Ludwigshafen, erhältlich.

10

Das Carbonyleisenpulver, insbesondere mit sphärischen Primärpartikeln, wird durch thermische Zersetzung von gasförmigem Eisenpentacarbonyl (EPC , $\text{Fe}[\text{CO}]_5$), welches besonders durch Destillation zuvor aufgereinigt wurde, erhalten.

15

Die sphärischen Primärpartikel können teilweise, z. B. zu 25 bis 95 Gew.-%, agglomeriert sein.

Bevorzugt wird das so erhaltene Produkt nachbehandelt durch Reduktion mit Wasserstoff.

20

Bereits ohne jegliche Zusätze zeigt das Carbonyleisenpulver eine vorteilhafte katalytische Wirkung.

25

Das Carbonyleisenpulver kann zur Steigerung der katalytischen Wirkung mit einem Promotor oder mehreren Promotoren dotiert sein.

Promotoren in Eisenkatalysatoren für Fischer-Tropsch – Synthesen sind z. B. beschrieben in M. Janardanarao, Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, Seiten 1735 bis 1753, oder C.D. Frohning et al. in „Chemierohstoffe aus Kohle“, 1977, Seiten 219 bis 299. Als geeignete Promotoren können die Katalysatoren z. B. eines oder mehrere der Elemente Vanadium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Zink, Silber, Gold, Kalium, Calcium, Natrium, Lithium, Caesium, Platin, Palladium, Ruthenium, Schwefel, Chlor, jeweils in elementarer Form oder in ionischer Form, enthalten.

30

35

Die Dotierung des Carbonyleisenpulvers beträgt insgesamt (d.h. in Summe, wenn mehrere Promotoren) bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, z. B. 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders 0,3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf Eisen.

40

In einer besonderen Ausgestaltung des Verfahrens ist das Carbonyleisenpulver mit Kaliumionen und/oder Natriumionen als Promotor dotiert.

Besonders bevorzugt ist das Carbonyleisenpulver in einer Ausgestaltung mit insgesamt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, an Kaliumionen und/oder Natriumionen (jeweils bezogen auf Eisen) dotiert.

5

Das Aufbringen der genannten Promotoren kann z. B. durch Imprägnierung des Carbonyleisenpulvers mit wässrigen Salzlösungen der genannten Metalle, vorzugsweise Carbonaten, Chloriden, Nitraten oder Oxiden, erfolgen.

- 10 Weiterhin können die als Promotor wirkenden Elemente durch thermische Zersetzung der entsprechenden gasförmigen Carbonylverbindungen, z. B. Kupfer-, Cobalt- oder Nickelcarbonyle, während der Carbonyleisenpulver-Herstellung aufgebracht werden.

- 15 Das Carbonyleisenpulver kann in einer weiteren Ausgestaltung des Katalysators auf Trägermaterialien aufgebracht sein. Bevorzugte Trägermaterialien sind TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Zeolite, Kohlenstoff (C).

- 20 Im Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Olefinen, kann das, ggf. dotierte und ggf. geträgerte, Carbonyleisenpulver in Form von Pellets eingesetzt werden.

Die Pellets werden durch dem Fachmann bekannte Methoden erhalten. Bevorzugte Formen der Pellets sind Tabletten und Ringe.

- 25 Die Pellets können vor ihrem Einsatz im Verfahren auch wieder zerkleinert werden, z. B. durch Mahlung.

- 30 Die Katalysatoren können vor ihrem Einsatz im Verfahren durch Behandlung mit Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 300°C , in einen syntheseaktiveren Zustand überführt werden. Diese zusätzliche Aktivierung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

- 35 Das Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Olefinen, wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C , besonders 300 bis 400°C , durchgeführt.

Der Absolutdruck liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 bar, besonders 5 bis 50 bar.

- 40 Die GHSV (Gas Hourly Space Velocity) liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 10000, besonders bevorzugt 300 bis 5000, Volumenteile Feed-Strom pro Volumenteil Katalysator und Stunde ($\text{l/l}\cdot\text{h}$).

Bevorzugte Reaktoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind: Wirbelschichtreaktor, Festbettreaktor, Suspensionsreaktor.

- 5 Im Wirbelschicht- und Suspensionsreaktor wird der Katalysator bevorzugt in Pulverform eingesetzt. Das Pulver können die Primärpartikel des Carbonyleisenpulvers sein, aber auch Agglomerationen davon.

Das Pulver kann auch erhalten werden durch Mahlung von zuvor hergestellten Pellets.

- 10 Im Festbettreaktor wird der Katalysator als Formkörper, bevorzugt in Form von Pellets, eingesetzt.

- Der Einsatz solcher Reaktoren für die Fischer-Tropsch – Synthese ist z. B. beschrieben in C.D. Frohning et al. in „Chemierohstoffe aus Kohle“, 1977, Seiten 219 bis 299, oder
15 B.H. Davis, Topics in Catalysis, 2005, 32 (3-4), Seiten 143 bis 168.

Bevorzugt werden in Anlage C als Kohlenwasserstoffe C2-C8 – Olefine, insbesondere C2-C4 – Olefine, darunter besonders Ethen, Propen und 1-Buten, hergestellt.

- 20 Das Verfahren zur Herstellung von insbesondere Olefinen liefert ein Produktgemisch enthaltend Olefine mit einer Olefin-Kohlenstoff-Selektivität, insbesondere einer α -Olefin-Kohlenstoff-Selektivität, für den C2-C4 – Bereich von bevorzugt mindestens 30 %, z. B. im Bereich von 30 bis 45 %. Bei der Selektivitätsangabe wird gebildetes Kohlendioxid nicht berücksichtigt (d.h. exklusive CO₂).

- 25 In einer besonderen Ausführungsform erhält man ein Produktgemisch enthaltend Olefine mit einer Olefin-Kohlenstoff-Selektivität für den C2-C4 – Bereich von mindestens 30 %, wobei von diesen mindestens 30 % wiederum mindestens 90 % auf Ethen, Propen, 1-Buten entfallen. Bei der Selektivitätsangabe wird gebildetes Kohlendioxid nicht
30 berücksichtigt (d.h. exklusive CO₂).

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erhält man ein Produktgemisch enthaltend Olefine mit einer Olefin-Kohlenstoff-Selektivität für den C2-C4 – Bereich von mindestens 40 %, z. B. im Bereich von 40 bis 45 %, wobei von diesen mindestens
35 40 % wiederum mindestens 90 % auf Ethen, Propen, 1-Buten entfallen. Bei der Selektivitätsangabe wird gebildetes Kohlendioxid nicht berücksichtigt (d.h. exklusive CO₂).

- Die erhaltenen Olefine werden z. B. in Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, Epoxiden, Oxoprodukten, Acrylnitrilen, Acrolein, Styrol eingesetzt. Siehe auch: Weis-
40 sermel et al., Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Seiten 145 bis 192 und 267 bis 312.

Abbildung 1:

Schematische Darstellung von bevorzugten Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen integrierten Verfahrens [Verbund von Synthesegas – Anlage (B), Fischer-Tropsch – Anlage (C), CEP – Anlage (A)].

5

Abbildungen 2 bis 4:

Im Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Olefinen, in Anlage C bevorzugt eingesetztes Carbonyleisenpulver (CEP) mit sphärischen Primärpartikeln.

Patentansprüche

1. Integriertes Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Anlage A reines Carbonyleisenpulver (CEP) durch Zersetzung von reinem Eisenpentacarbonyl (EPC) hergestellt wird, bei der Zersetzung des EPC freiwerdendes Kohlenmonoxid (CO) zur Herstellung von weiterem CEP aus Eisen in Anlage A eingesetzt wird oder einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas zugeführt wird oder einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas zugeführt wird,
5 und man das in Anlage A hergestellte CEP als Katalysator oder Katalysatorkomponente in einer verbundenen Anlage C zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas aus Anlage B einsetzt.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
15 in Anlage C anfallender, verbrauchter Katalysator als zusätzliche Eisenquelle zur Herstellung von CEP in Anlage A eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
20 dass das in Anlage A nach der Zersetzung von EPC erhaltene CEP vor seiner Weiterverwendung mit Wasserstoff behandelt wird.
4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Behandlung des CEP mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 600 °C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass das in Anlage A zur Herstellung von CEP eingesetzte Eisen zuvor mit Wasserstoff behandelt wird.
- 30 6. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Eisens mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1000 °C erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 4 und/oder 5 bis 6,
35 dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Wasserstoff aus einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas stammt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
40 dass in Anlage A zur Herstellung von weiterem EPC zusätzlich benötigtes CO aus einer verbundenen Anlage B zur Herstellung von Synthesegas stammt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass in Anlage C als Kohlenwasserstoffe C2-C4 – Olefine hergestellt werden.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Anlage B das Synthesegas durch Kohlevergasung hergestellt wird.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das in Anlage A zur Herstellung von reinem CEP verwendete EPC zuvor durch Destillation aufgereinigt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich in Anlage A bei der Zersetzung von EPC um eine thermische Zersetzung von gasförmigem EPC handelt.

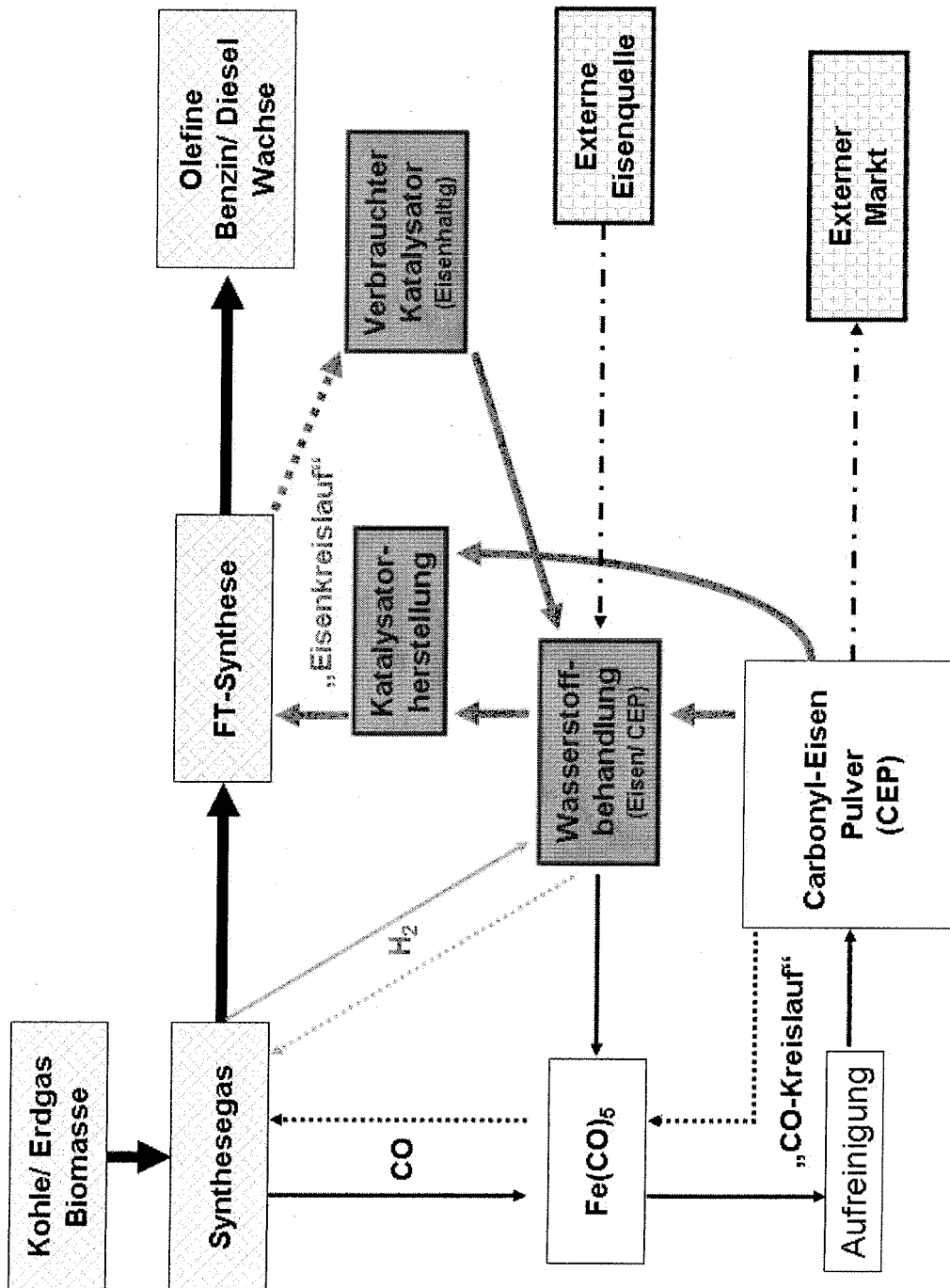


Abbildung 2

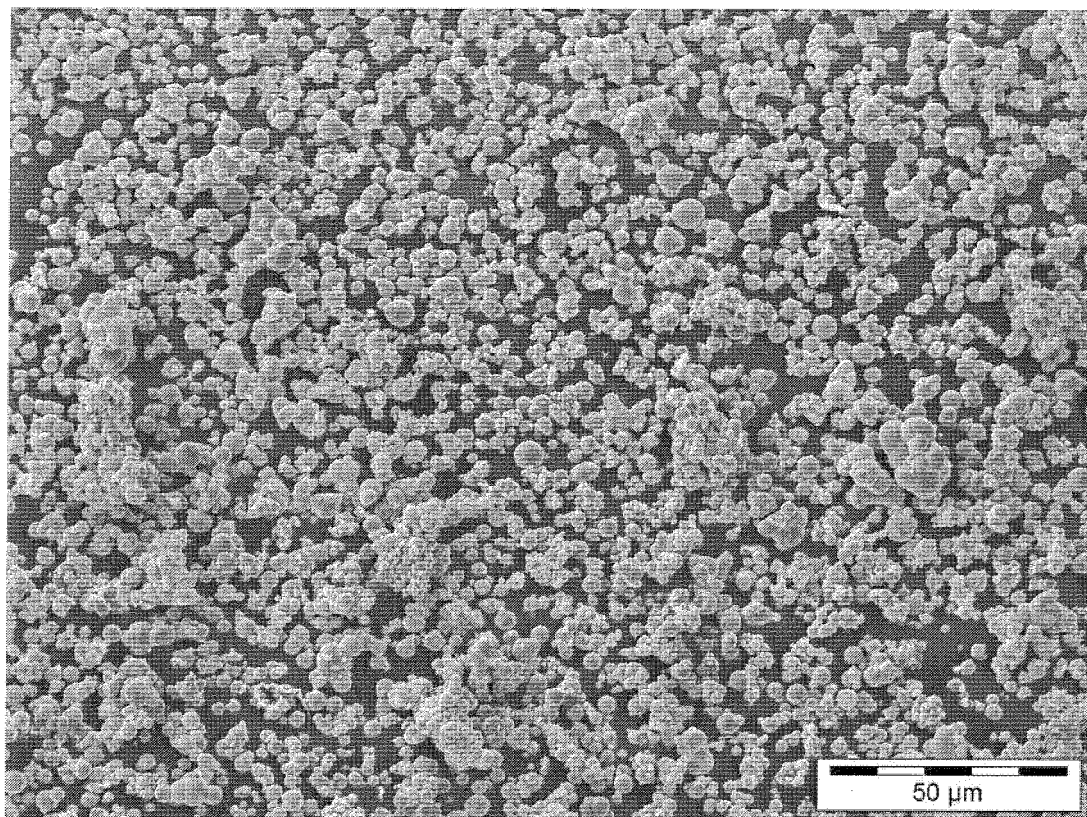


Abbildung 3

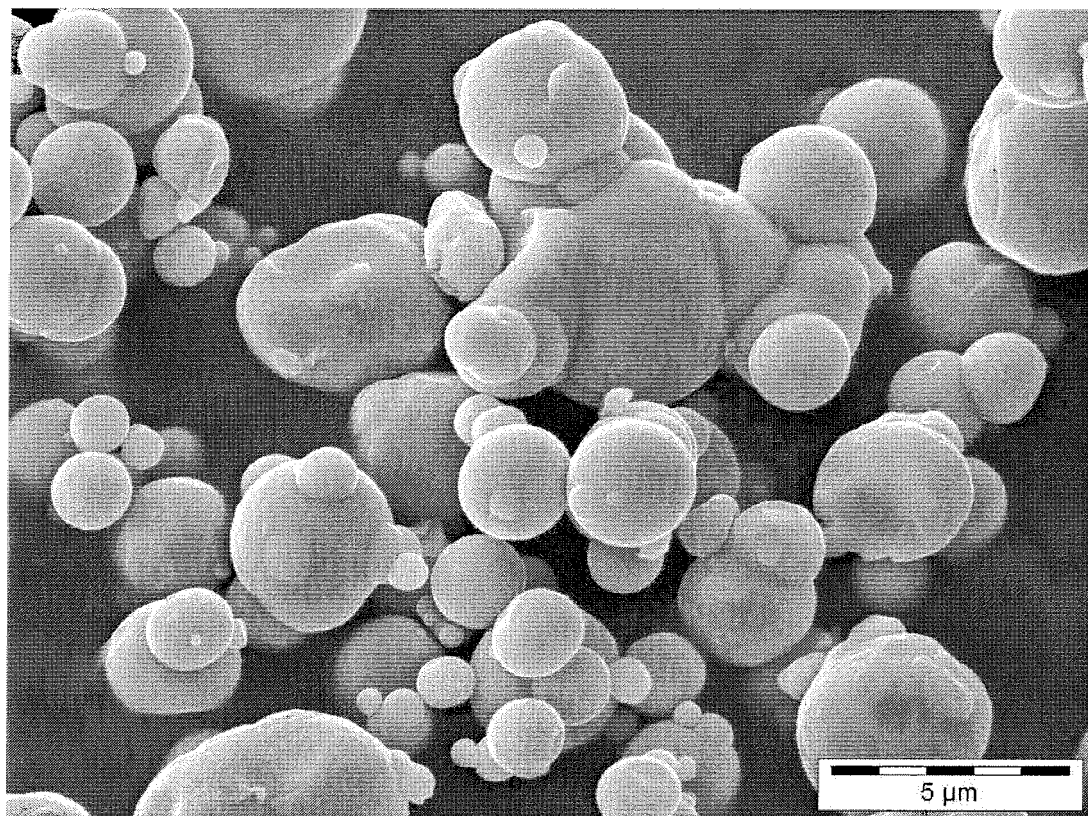
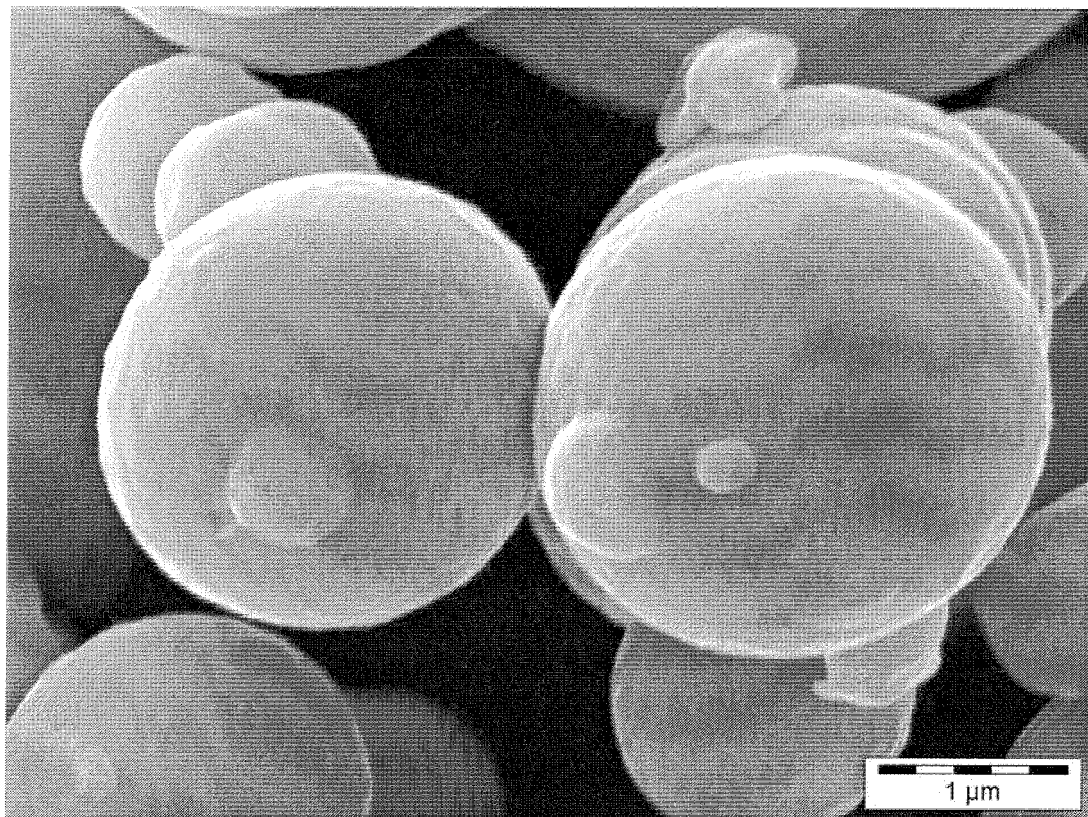


Abbildung 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/061343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/20 C07C1/04 C10J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C C10J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | GB 2 050 859 A (VIELSTICH W; KITZELMANN D) 14 January 1981 (1981-01-14) cited in the application claims 1-27; examples 1-5 & DE 29 19 921 A1 (VIELSTICH WOLF) 20 November 1980 (1980-11-20) ----- | 1-12 |
| Y | US 2008/202123 A1 (SULLIVAN TERRENCE B [US] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28) claim 1 ----- | 1-12 |
| Y | WO 2008/083600 A1 (ACCELERGY SHANGHAI R & D CT CO [CN]; ACCELERGY CORP [US]; FIATO ROCCO) 17 July 2008 (2008-07-17) abstract ----- -/-- | 1-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2010

Date of mailing of the international search report

02/02/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mattheis, Chris

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/061343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 03 164435 A (JAPAN RES DEV CORP; NAHATA YOSHIYUKI) 16 July 1991 (1991-07-16) abstract ----- | 1-12 |
| A | FR 2 391 978 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR] INST FRANCAIS DU PETROLE) 22 December 1978 (1978-12-22) claims 1-3; examples 1,2,4 ----- | 1-12 |
| A | US 4 544 674 A (FIATO ROCCO A [US] ET AL) 1 October 1985 (1985-10-01) the whole document ----- | 1-12 |
| A | US 5 118 715 A (IGLESIA ENRIQUE [US] ET AL) 2 June 1992 (1992-06-02) the whole document ----- | 1-12 |
| A | EP 0 136 255 A2 (MICHEL KIM HERWIG) 3 April 1985 (1985-04-03) the whole document ----- | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/061343

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|------|----------------------------|---------------------|
| GB 2050859 | A | 14-01-1981 | DE | 2919921 A1 | 20-11-1980 |
| | | | FR | 2456718 A1 | 12-12-1980 |
| | | | JP | 56025117 A | 10-03-1981 |
| DE 2919921 | A1 | 20-11-1980 | FR | 2456718 A1 | 12-12-1980 |
| | | | GB | 2050859 A | 14-01-1981 |
| | | | JP | 56025117 A | 10-03-1981 |
| US 2008202123 | A1 | 28-08-2008 | CN | 101622425 A | 06-01-2010 |
| | | | EP | 2118451 A1 | 18-11-2009 |
| | | | WO | 2008105982 A1 | 04-09-2008 |
| WO 2008083600 | A1 | 17-07-2008 | CN | 101270294 A | 24-09-2008 |
| JP 3164435 | A | 16-07-1991 | NONE | | |
| FR 2391978 | A1 | 22-12-1978 | DE | 2822656 A1 | 07-12-1978 |
| | | | ZA | 7803017 A | 27-06-1979 |
| US 4544674 | A | 01-10-1985 | AU | 587985 B2 | 07-09-1989 |
| | | | AU | 4813585 A | 02-04-1987 |
| | | | EP | 0191205 A1 | 20-08-1986 |
| | | | EP | 0216972 A1 | 08-04-1987 |
| US 5118715 | A | 02-06-1992 | NONE | | |
| EP 0136255 | A2 | 03-04-1985 | DE | 3335544 A1 | 04-04-1985 |
| | | | JP | 1896021 C | 23-01-1995 |
| | | | JP | 6013718 B | 23-02-1994 |
| | | | JP | 60092393 A | 23-05-1985 |
| | | | US | 5026403 A | 25-06-1991 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/061343

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J31/20 C07C1/04 C10J3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J C07C C10J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | GB 2 050 859 A (VIELSTICH W; KITZELMANN D) 14. Januar 1981 (1981-01-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-27; Beispiele 1-5 & DE 29 19 921 A1 (VIELSTICH WOLF) 20. November 1980 (1980-11-20) ----- | 1-12 |
| Y | US 2008/202123 A1 (SULLIVAN TERRENCE B [US] ET AL) 28. August 2008 (2008-08-28) Anspruch 1 ----- | 1-12 |
| Y | WO 2008/083600 A1 (ACCELERGY SHANGHAI R & D CT CO [CN]; ACCELERGY CORP [US]; FIATO ROCCO) 17. Juli 2008 (2008-07-17) Zusammenfassung ----- -/-- | 1-12 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mattheis, Chris

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | JP 03 164435 A (JAPAN RES DEV CORP; NAHATA YOSHIYUKI) 16. Juli 1991 (1991-07-16) Zusammenfassung ----- | 1-12 |
| A | FR 2 391 978 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR] INST FRANCAIS DU PETROLE) 22. Dezember 1978 (1978-12-22) Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2,4 ----- | 1-12 |
| A | US 4 544 674 A (FIATO ROCCO A [US] ET AL) 1. Oktober 1985 (1985-10-01) das ganze Dokument ----- | 1-12 |
| A | US 5 118 715 A (IGLESIA ENRIQUE [US] ET AL) 2. Juni 1992 (1992-06-02) das ganze Dokument ----- | 1-12 |
| A | EP 0 136 255 A2 (MICHEL KIM HERWIG) 3. April 1985 (1985-04-03) das ganze Dokument ----- | 1-12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/061343

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| GB 2050859 A | 14-01-1981 | DE 2919921 A1 FR 2456718 A1 JP 56025117 A | 20-11-1980 12-12-1980 10-03-1981 |
| DE 2919921 A1 | 20-11-1980 | FR 2456718 A1 GB 2050859 A JP 56025117 A | 12-12-1980 14-01-1981 10-03-1981 |
| US 2008202123 A1 | 28-08-2008 | CN 101622425 A EP 2118451 A1 WO 2008105982 A1 | 06-01-2010 18-11-2009 04-09-2008 |
| WO 2008083600 A1 | 17-07-2008 | CN 101270294 A | 24-09-2008 |
| JP 3164435 A | 16-07-1991 | KEINE | |
| FR 2391978 A1 | 22-12-1978 | DE 2822656 A1 ZA 7803017 A | 07-12-1978 27-06-1979 |
| US 4544674 A | 01-10-1985 | AU 587985 B2 AU 4813585 A EP 0191205 A1 EP 0216972 A1 | 07-09-1989 02-04-1987 20-08-1986 08-04-1987 |
| US 5118715 A | 02-06-1992 | KEINE | |
| EP 0136255 A2 | 03-04-1985 | DE 3335544 A1 JP 1896021 C JP 6013718 B JP 60092393 A US 5026403 A | 04-04-1985 23-01-1995 23-02-1994 23-05-1985 25-06-1991 |