

Vertreter: Selbst.

J. 63 818. Ivd/120. (1/03). Angemeldet am : 20. 2. 1939.
 Ausgelegt am : 13. 8. 1942.
 Einspruch bis : 13. 11. 1942.

Befinder: Dr. Arnold Köttschmar, Dr. Anno Scheuermann,
 Ludwigshafen a./Rh., u. Dr. Klaus Meisenheimer,
 Marl, Kr. Recklinghausen.

Anmelder: I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt a./M.

"Verfahren zur Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur
 festen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd
 mit Wasserstoff; Zus. z. Ann. J. 63 778."

K a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Kobalt enthaltenden Katalysatoren nach Patent (Anmeldung I. 63 778 Ivd/120,) dadurch gekennzeichnet, dass man bei wesentlich über 2 at erhöhtem Druck in Gegenwart solcher Kobalt und gegebenenfalls Eisen und bzw. oder Nickel enthaltender Katalysatoren arbeitet, die durch sehr allmähliches Fällen leicht reduzierbarer Kobaltverbindungen aus Lösungen von Kobaltsalzen unter Einhalten einer Fällungszeit von mehr als drei Stunden hergestellt wurden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren in gepresster Form verwendet werden.

Im Patent (Anmeldung I. 63 778 Ivd/120 (O.Z. 11 353 vom 10. Februar 1939)) ist gezeigt, dass man leichtsiedende flüssige Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei gewöhnlichem oder wenig bis zu etwa 2 at erhöhtem Druck in besonders vorteilhafter Weise dann erhält, wenn man in Gegenwart von Kobalt enthaltenden Katalysatoren arbeitet, die hergestellt wurden durch allmähliches Fällen leichtreduzierbarer Kobaltverbindungen aus Lösungen von Kobaltsalzen. Die genannten Katalysatoren werden in der Weise hergestellt, dass die Fällung mehr als drei Stunden, z.B. 12 oder mehr Stunden, benötigt. Man gibt das Fällungsmittel am besten bei gewöhnlicher Temperatur möglichst kontinuierlich, aber in nur geringen Mengen je Zeiteinheit, z.B. tropfenweise, der Kobaltsalzlösung zu und hält die Lösung während der Zugabe z.B. durch Röhren in Bewegung. Man kann auch umgekehrt die Kobaltsalzlösung tropfenweise dem Fällungsmittel zusetzen. Die gefällte Kobaltverbindung wird am besten mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann, z.B. bei 110°, an der Luft

J. 63 879. IVa/120.(1/03).

Luft in einem Kohlendioxidstrom oder einem Strom anderer inerte Gase getrocknet.

Es wurde nun gefunden, dass Kobalt oder seine Gemische mit Eisen und bzw. oder mit Nickel enthaltende Katalysatoren der genannten Art auch zur Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur festen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Paraffin, durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff dienen können, wenn man sie bei wesentlich erhöhten Drucken anwendet. Die Drucke müssen wesentlich höher sein als bei dem Verfahren des Hauptpatents, im allgemeinen kommen Drucke zwischen 5 und 50 at in Betracht, vorteilhaft solche zwischen 10 und 25 at.

Bei der Herstellung der Katalysatoren kann man die bekannten aktivierenden Zusätze, wie z.B. Thoriumoxyd, mitverwenden, die unter gewöhnlichem Druck die Paraffinausbeute erhöhen. Bei dem vorliegenden Verfahren wirken sie dagegen nicht besonders günstig und sollen daher, wenn überhaupt, nur in einer Gesamtmenge von zweckmässig nicht mehr als 8 Gewichtsprozent, vorteilhaft nicht mehr als 3 Gewichtsprozent des Kobalts oder seiner Gemische mit Eisen und bzw. oder mit Nickel verwendet werden.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten katalytischen Massen sind im Vergleich zu den entsprechenden schnell gefällten Verbindungen ziemlich weich und werden deshalb zweckmässig in gepresster Form in das Umsetzungsgefäss eingebaut und dann reduziert. Durch das Pressen wird das Schüttgewicht des Katalysators erhöht, sodass man wesentlich grössere Katalysatormengen in dem Umsetzungsgefäss unterbringen und, da das Pressen keinen nachteiligen Einfluss auf die Wirksamkeit des Katalysators hat, im Vergleich mit den nichtgepressten Katalysatoren die Raum-Zeit-Ausbeute erheblich verbessern kann.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff wird in der Regel bei Temperaturen zwischen 160 und 250°, vorzugsweise bei 180 bis 210° durchgeführt.

Bei der Herstellung der bei gewöhnlicher Temperatur festen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der genannten Katalysatoren zeigt sich, ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatents, dass die Katalysatoren eine sehr hohe Lebensdauer besitzen.

Beispiel :

Eine Lösung von 60 g wassernhaltigem Kobaltnitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 800 ccm Wasser, in der 15 g Kieselgur aufgeschlämmt sind, wird im Verlaufe von 50 Stunden mit einer Lösung von 45 g Kaliumcarbonat in 800 ccm Wasser unter Rühren versetzt. Der dabei gebildete Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Die so erhaltene Masse wird dann ohne Wasserzusatz zu Körnern von 1 bis 2 mm Durchmesser gepresst und in ein Druckrohr von 10 mm lichter Weite eingebaut. Nach Reduktion mit Wasserstoff bei 350° unter gewöhnlichem Druck wird die Temperatur erniedrigt und das Rohr mit einem

J. 63 879. IVd/120. (1/5).

einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1 : 2$) unter einem Druck von 12 at gesetzt. Die für die Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen günstigsten Temperaturen liegen zwischen 100 und 200°.

Man erhält folgende Ausbeuten an flüssigen und festen Produkten, die in g je cbm Ausgangs-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unter Normalbedingungen ausgedrückt sind: während 6 Wochen Laufzeit bei einem Durchsatz von stündlich 1 Liter Gas/g Kobalt 140 g flüssige und feste Produkte, von denen 103 g = 73,5% bei gewöhnlicher Temperatur fest sind (Kp. $> 300^\circ$), bei einem Durchsatz von stündlich 2 Liter Gas/g Kobalt 113 g flüssige und feste Produkte mit 65 g = 57,5% bei gewöhnlicher Temperatur festen Kohlenwasserstoffen.

Ohne dazwischengeschaltete Regeneration gibt der gleiche Katalysator nach einer Laufzeit von 5 Monaten bei einer Belastung mit stündlich 1 Liter Gas/g Kobalt noch 130 g flüssige und feste Produkte, von denen 85 g = 65,5% bei gewöhnlicher Temperatur fest sind (Kp. $> 300^\circ$). Bei doppeltem Gasdurchsatz erhält man nach dem gleichen Zeitraum noch 116,6 g flüssige und feste Produkte mit 44,3 g = 38% bei gewöhnlicher Temperatur festen Kohlenwasserstoffen.

Arbeitet man dagegen mit einem Katalysator gleicher Zusammensetzung, der durch schnelle Fällung, (Einlaufenlassen der Carbonatlösung in die Kieselgur enthaltende Kobaltnitratlösung in dünnem Stahl innerhalb von drei Minuten und unter Rühren) erhalten wurde, so erhält man im Verlauf von 5 Wochen durchschnittlich bei einer Belastung von 1 Liter Gas je g Kobalt: 111 g flüssige und feste Produkte mit 58,5 g = 52,7% festen Kohlenwasserstoffen (Kp. $> 300^\circ$).