

Vertreter: Selbst.

No. 53 778. IVd / 12o (1/03).

Angemeldet am: 11. 2. 39.
Ausgelegt am: 13. 8. 42.
Einspruch bis: 13. 11. 42.

Prot. Böhmen und Mähren.

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

" Verfahren zur Herstellung von insbes. leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff. "

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Herstellung von insbesondere leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck in Gegenwart von Kobalt enthaltenden Katalysatoren, die durch allmähliches Fällen leicht reduzierbarer Kobaltverbindungen aus Lösungen von Kobaltsalzen hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart solcher Kobaltkatalysatoren arbeitet, die unter Einhalten einer Fällungszeit von mehr als drei Stunden hergestellt wurden.

Es ist bekannt, dass man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül bei gewöhnlichem, bei wenig vermindertem oder auch bei erhöhtem Druck ausführen kann.

Als Katalysatoren für diese Umsetzung hat man schon verschiedene Stoffe, insbesondere Metalle der Eisengruppe oder deren Verbindungen vorgeschlagen. Als Kobalt enthaltende Katalysatoren sind vor allem solche entwickelt und technisch angewandt worden, die neben dem Kobalt Zusätze anderer, aktivierend wirkender Stoffe enthalten. Diese Katalysatorzusammensetzungen wurden dann entweder für sich oder auf Trägern, wie Kieselgut verwendet. Zur Herstellung der Katalysatoren wurde das Kobalt in der Regel aus der Lösung eines seiner Salze gefällt und der erhaltene Niederschlag der Reduktion unterworfen.

Es wurde nun gefunden, dass man bei der genannten Umsetzung sehr hohe Ausbeuten insbesondere an leichtsiedenden flüssigen Produkten erhält, wenn man unter gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck (bis zu etwa 2 at) in Gegenwart von Kobalt enthaltenden Katalysatoren arbeitet, die hergestellt wurden durch allmähliches Fällen leicht reduzierbarer Kobaltverbindungen aus Lösungen von Kobaltsalzen unter Einhalten einer Fällungszeit von mehr als 3 Stunden, z.B. 12 oder mehr Stunden. Man gibt das Fällungsmittel

am

J. 63 778. IVa / 120 (1/03).

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, in einem Kohlensäurestrom oder einen Strom anderer inerte Gase getrocknet.

Die beschriebene Herstellung kann in entsprechender Weise für Katalysatoren angewandt werden, die neben Kobalt Zusätze wie Thoriumoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd oder andere unter den Umsetzungsbedingungen nicht reduzierbare Metalloxyde enthalten; jedoch ist die durch langsames Fällen erzielte günstige Wirkung bei den zusatzfreien Katalysatoren besonders deutlich. Träger, wie Kieselgur, werden in diesem Zusammenhang nicht als Zusätze verstanden.

Mit den so hergestellten Katalysatoren erreicht man Gesamtausbeuten an flüssigen und festen Stoffen, die etwa den mit anderen Katalysatoren erzielten besten Ausbeuten entsprechen. Die neuen Katalysatoren haben darüber hinaus den Vorteil, dass die erhaltenen Produkte einen höheren Anteil an unter 200° siedenden Kohlenwasserstoffen (etwa 75%) enthalten als die Produkte, die mit in bekannter Weise hergestellten Katalysatoren gewonnen wurden (etwa nur 50%). Nennenswerte Mengen von Paraffin ($Kp 320^{\circ}$) werden nicht gebildet. Ausserdem ist die Lebensdauer der nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Katalysatoren wesentlich länger als die der bekannten Kobaltkatalysatoren. Eine Regeneration ist auch nach wochenlanger Betriebszeit nicht notwendig. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die neuen Katalysatoren im Gegensatz zu den bekannten nach einer Betriebszeit von mehreren Wochen nur etwa 10 bis 30 % ihres Gewichts an Paraffin enthalten, während die bekannten Katalysatoren in der gleichen Zeit oder schon früher etwa 100 % ihres Gewichts oder mehr an Paraffin aufnehmen. Man kann aber auch beim vorliegenden Verfahren die nach längerer Betriebszeit etwas weniger wirksamen gewordenen Katalysatoren durch an sich bekannte Verfahren, wie Behandlung mit Wasserstoff oder Extraktion mit Lösungsmitteln wieder aktiver machen.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff wird in der Regel bei Temperaturen zwischen 150 und 250° , vorzugsweise bei 180 bis 210° durchgeführt.

Unter den zahlreichen Vorschlägen für die Herstellung von geeigneten Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese durch Fällung von Salzen des Kobalts oder anderer katalytisch wirksamer Metalle und anschliessende Reduktion finden sich auch vereinzelt solche, nach denen das Fällungsmittel tropfenweise zugegeben wurde. Soweit sich in diesen Fällen etwas Näheres über die angewandte

Fällungs-

J. 63 778. IVd / 120 (1/03).

Fällungszeit entnehmen lässt, ist es aber offenbar, dass trotz der tropfenweisen Zugabe eine Fällungszeit von mehr, als 3 Stunden auch nicht annähernd erreicht wurde. Die tropfenweise Zugabe erfolgte wahrscheinlich nur zu dem Zweck, die Fällung vorsichtig durchzuführen und Einschlüsse des Fällungsmittels im Niederschlag zu vermeiden. Sie konnte jedenfalls nicht zu der Vermutung führen, dass mit noch wesentlich längeren Fällungszeiten erheblich bessere Katalysatoren hergestellt werden können.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 60 g wasserhaltigem 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 unter Rühren versetzt. Der dabei gebildete Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Von der so erhaltenen Masse wird dann eine Menge, die 4 g metallischem Kobalt entspricht, in ein Rohr von etwa 14 mm lichter Weite eingebaut. Nach Reduktion mit Wasserstoff bei 350° und unter gewöhnlichem Druck wird die Temperatur auf etwa 180° gesenkt und stündlich etwa 4 Liter eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) über den Katalysator geleitet. Im Verlaufe von einigen Wochen erhöht man die Temperatur bis auf etwa 210° . Man erhält dabei die in der folgenden Tabelle angegebenen Ausbeuten an flüssigen und festen Produkten, die in ccm je cbm Ausgangs-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch (gemessen bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck) ausgedrückt sind. Sie sind im Vergleich gesetzt zu den unter gleichen Bedingungen mit einem Katalysator erhaltenen Ausbeuten, der Thoriumoxyd neben Kobalt enthält und durch schnelles Füllen (einfaches Eingiessen der Carbonatlösung innerhalb etwa einer Minute, wie es bei der technischen Herstellung üblich ist) bei Siedetemperaturen erhalten wurde.

	Höchstaussteute bei Durchsatz von stündlich 1 Liter Gas je g Kobalt	Ausbeute		Ausbeuteabfall (nach 108 bzw. 54 Tagen) in %
		nach Tagen	in ccm	
Kobalt auf Kieselgur	145	108	118	18,6
Kobalt und Thoriumoxyd auf Kieselgur	145	54	110	24,2

Durch Destillation der Produkte erhält man folgende

J. 63 778. IVa / 12o (1/03).

folgende Vergleichswerte: Von dem mit dem langsam gefällten und Thoriumoxyd-freien Kobaltkatalysator erhaltenen Produkt sieden 79% bis 200°, während von dem mit dem schnellgefällten und Thoriumoxydhaltigen Kobaltkatalysator erhaltenen Produkt nur 61 % bis 200° sieden. Der Paraffin-gehalt im herausgenommenen Katalysator beträgt im ersten Fall 1,7 g bei einem Katalysatorgewicht von 10 g und im zweiten Fall 12,8 g bei einem Katalysatorgewicht von 11 g.

Beispiel 2.

Zusatzfreie Kobaltkatalysatoren werden in der in Beispiel 1 angegebenen Weise unter Verwendung von 3, 6, 12 und 24 Stunden Fällungszeit hergestellt. Ein weiterer Katalysator wird durch schnelles Fällten (0 Stunden Fällungszeit) hergestellt. Die mit diesen Katalysatoren bei etwa 180 bis 210° und einem Durchsatz von stündlich 1 Liter Gas/g Kobalt im Katalysator innerhalb von 14 Tagen erhaltene Durchschnittsausbeute an festen und flüssigen Produkten ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Fällungsdauer in Stunden	Ausbeute in ccm/cbm Gas
0	99
3	104
6	111
12	128
24	132

Mit dem nach Beispiel 1 durch Fällten während 50 Stunden erhaltenen Katalysator wurde unter gleichen Bedingungen innerhalb 14 Tagen eine durchschnittliche Ausbeute von 138 ccm je cbm Gas erhalten. Die gezeigte Wirksamkeitssteigerung der Katalysatoren durch die Verlängerung der Fällungszeit ist ebenfalls vorhanden, wenn die Katalysatoren in Ansätzen von mehreren Kilogramm hergestellt werden.

D.