



**DEUTSCHES REICH**  
**REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH**  
**PATENTSCHRIFT NR. 160262**

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-G. M. B. H. IN MÜLHEIM-RUHR.

Verfahren zur Herstellung von Paraffin.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 15. Februar 1941.

Patentiert vom 13. Juli 1937 ab. Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 1. August 1936 zuerkannt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung bildet ein Verfahren zur Gewinnung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, das darin besteht, daß man das Gasgemisch bei Temperaturen von unterhalb 250°, zweckmäßig zwischen 5 190—250°, unter einem, ein Vielfaches des Atmosphärendruckes betragenden Drucke von vorzugsweise 5 bis 20 Atm. über feste Kobaltkatalysatoren leitet, welche mit Paraffin getränkt und derart angeordnet sind, daß das gebildete Paraffin aus dem Katalysator dauernd abtropfen kann.

Es ist bekannt, daß bei der unter Atmosphärendruck nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift Nr. 484337 durchgeführten Benzinsynthese bei Verwendung von hochwirksamen Katalysatoren, die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems enthalten, aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen aliphatische Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Siedepunkte, darunter auch festes Paraffin, gebildet werden. Die Menge des Paraffins schwankt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 4 und 10%, tritt also mengenmäßig hinter den andern Reaktionsprodukten weit zurück. Der weitaus größte Teil der Reaktionsprodukte verläßt somit in Dampf- oder Gasform den Reaktionsraum. Die verhältnismäßig kleinen Paraffinmengen, die am Katalysator verbleiben, werden nach 15 Beendigung einer Versuchsperiode, d. h. nach mehreren Wochen oder Monaten, aus dem Katalysator durch Extraktion oder andere bekannte Maßnahmen entfernt.

Ferner ist es bekannt, Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck, in Gegenwart von Eisenkatalysatoren umzusetzen (Brennstoffchemie, Bd. 8 [1927], S. 165). Derartige Umsetzungen wurden sowohl in senkrecht als auch in waagrecht angeordneten Reaktionsrohren durchgeführt. Eine vorzugsweise Erzeugung von Paraffin wurde dabei nicht beobachtet, da die dabei verwendeten Eisenkatalysatoren zur kontinuierlichen Erzeugung technischer Paraffinmengen ungeeignet sind.

Es ist weiterhin bekannt, Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren unter erhöhtem Druck, z. B. bei 5 oder 80 Atm. zur Reaktion zu bringen, wobei zwar 25 an die Möglichkeit der Paraffinbildung gedacht wurde, ohne daß aber bei den angewandten Reaktionsbedingungen vorzugsweise Paraffin angefallen wäre, vielmehr wurden als Reaktionsprodukte flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten (Brennstoffchemie, Bd. 12 [1931] S. 368).

Wie nun gefunden wurde, ist es zur Einleitung der Paraffinbildung erforderlich, daß der Katalysator mit Paraffin getränkt und derart angeordnet wird, daß das Paraffin dauernd aus dem Katalysator 30 abtropfen kann, u. zw. kann man entweder von vornherein von einem durchtränkten Katalysator ausgehen oder aber die Durchtränkung des Katalysators im Verlaufe der Synthese sich selbst vollziehen lassen. In letzteren Falle beträgt die Anlaufperiode mehrere Tage, u. zw. wird während der Anlaufzeit der Katalysator dabei in eine Zustandsform übergeführt, in der er besonders die Bildung von festem Paraffin begünstigt. Bei der schon früher vorgeschlagenen Umsetzung von kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasgemischen in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren unter Druck wurden die Versuche 35 jedoch immer nach wenigen Stunden, höchstens nach einer Nacht, unterbrochen und sodann die Katalysatoren einer Oxydation mit Luft unterworfen. Dieses abwechselnde Arbeiten mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch einerseits und Luft andererseits machte eine Durchtränkung des Katalysators mit Paraffin und damit die Gewinnung von Paraffin unmöglich. Außerdem ist auch die dabei ver- 40 wendete Vorrichtung zur Herstellung von Paraffin ungeeignet, da bei dieser die Umsetzungsprodukte

nur seitlich aus dem horizontal angeordneten Reaktionsrohr abfließen können und somit das bei der Reaktion entstandene Paraffin vom Katalysator nicht ablaufen kann, wodurch der Katalysator in einem im Verfahrensverlauf sich bildenden Paraffinumpf den reagierenden Gasen entzogen wird.

Bei andern Versuchen über die katalytische Behandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen unter erhöhtem Druck an Kobaltkatalysatoren wird der Katalysator in Öl suspendiert. Dabei befindet sich der Katalysator in einer Zustandsform, bei welcher eine vorzugsweise Bildung von Paraffin nicht beobachtet werden kann (Brennstoffchemie, Bd. 14 [1933] S. 3).

Im übrigen verlieren die Kobaltkatalysatoren in der Ölsuspension auch für die Bildung anderer Kohlenwasserstoffe in kurzer Zeit ihre Wirksamkeit. Dieses Verfahren eignet sich somit nicht für eine technische Synthese von Paraffin.

Das Verfahren der vorliegenden Anmeldung kann derart ausgeführt werden, daß ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Volumverhältnis 1:2 bei Temperaturen unterhalb 250° und bei Drucken von mehr als 2 Atm. vorzugsweise 5–20 Atm. über Kobaltkatalysatoren geleitet wird. Dabei ist für gute Ableitung der Reaktionswärme und Temperaturkonstanz durch an sich bekannte Maßnahmen zu sorgen. Bei Drucken über 100 Atm. tritt eine schwache Verflüchtigung des Kobalts in Form von Carbonyl ein. Eine Paraffinbildung ist jedoch auch noch bei diesen Drucken möglich.

An Stelle eines Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumverhältnis 1:2 enthaltenden Gasgemisches können anders zusammengesetzte Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische sowie durch andere Bestandteile verdünnte Gasgemische verwendet werden.

Als Katalysatoren können u. a. alle zur Benzinsynthese brauchbaren Kobalt- bzw. Kobaltmischkatalysatoren Verwendung finden. Zur Erleichterung des Ablaufens des Paraffins wird man den Katalysator zweckmäßig in senkrechten Reaktionsräumen anordnen und die Reaktionsprodukte aus dem Boden des Gefäßes abziehen. Die Anwendung senkrechter Reaktionsräume ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Man kann auch die Umsetzung beispielsweise in schräg gestellten Räumen vornehmen oder den Katalysator auf horizontalen gelochten Blechen, Sieben od. dgl. anordnen. Eine zweckmäßige Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt die angeschlossene Zeichnung in schematischer Darstellung. Auf der beiliegenden Zeichnung ist 1 ein vertikal angeordnetes Reaktionsrohr, welches einen Siebhoden 2 trägt. Darauf liegt der körnige Katalysator 3, dem die Synthesegase durch das Rohr 4 oben zugeleitet werden. Das Reaktionsrohr 1 mündet in einen Sammelbehälter 5 für die flüssigen Syntheseprodukte, der an seinem unteren Ende angebracht ist und durch einen elektrischen Heizkörper 12 erwärmt werden kann. Durch das Ventil 6 kann das flüssige Paraffin abgezogen werden, während mit Hilfe der Rohrleitung 7 und des Entspannungsventils 8 die nicht umgesetzten Gase entweichen. Mit 9 ist ein elektrischer Heizofen bezeichnet, der durch die Heizdrähte 10 auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Der Übergang von der Reaktionszone zum Sammelbehälter 5 wird durch einen elektrischen Heizkörper 11 erwärmt.

Arbeitet man bei einem Druck von etwa 5 bis 20 Atm., so behält der Katalysator zum Unterschied zu allen bisherigen Synthesen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff fast unbegrenzte Wirksamkeit.

Beispiel: Über einen 4 g Kobalt enthaltenden, durch Füllen hergestellten gekörnten und reduzierten Kobalt-Thorium-Kieselgurkatalysator, der sich auf einem Drahtnetz ruhend, in einem unten offenen senkrechten Druckrohr befindet, werden bei einer Temperatur von 190° und einem Druck von 4 Atm. je Stunde 4 l (bezogen auf Atmosphärendruck) eines aus 80 Vol.-% Kohlenoxyd und 60 Vol.-% Wasserstoff bestehenden Gasgemisches geleitet. Die infolge der Umsetzung eintretende Kontraktion der Gase beträgt 75 Vol.-%. Der Rest besteht größtenteils aus nicht umgesetztem Kohlenoxyd und Wasserstoff sowie Stickstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeute an bei Zimmertemperatur festem, den Katalysator verlassendem Paraffin beträgt vom zweiten Tag ab 90–100 g je Kubikmeter des eingesetzten Gasgemisches. Etwa 1% dieses Paraffins ist in kochendem Äther unlöslich und hat einen Schmelzpunkt von 110 bis 114°. Im Abgas der Reaktion sind noch etwa 20 g Benzin enthalten. Der aus der Reaktionszone herausragende Teil des Rohres der Vorrichtung muß, um eine Anstauung des Paraffins im Kontakt zu vermeiden, bis zu einem Vorratsgefäß auf einer oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins liegenden Temperatur gehalten werden. Die Wirksamkeit des Katalysators bleibt während vieler Monate die gleiche.

Wird bei sonst gleichen Bedingungen aber bei einem Druck von 10 Atm. gearbeitet, so erhält man bei einer Kontraktion von ungefähr 76 Vol.-% je Kubikmeter Gas vom dritten Tag ab 100 bis 110 g bei Zimmertemperatur festes Paraffin, 13% dieses Produktes sind in kochendem Äther unlöslich und haben einen Schmelzpunkt von 110 bis 114°. Im Abgas der Reaktion sind noch etwa 20 g Benzin enthalten. Die Wirksamkeit des Katalysators bleibt monatelang unverändert.

Bei Steigerung des Druckes auf 20 Atm. erhält man bei sonst gleichen Bedingungen bei einer Kontraktion von 75 bis 80 Vol.-% je Kubikmeter Gas rund 120 g bei Zimmertemperatur festes Paraffin. Die Gesamtmenge des vom vierten Tage ab erhaltenen Rohparaffins, ungefähr 120 g je Kubikmeter Gasgemisch, schmilzt erst vollkommen oberhalb 100° C, ist von rein weißer Farbe und fast geruchlos. 22% des Paraffins sind in kochendem Äther unlöslich und haben einen Schmelzpunkt von 110 bis 114°. Im Abgas der Reaktion sind noch etwa 20 g Benzin enthalten. Die Wirksamkeit des Katalysators bleibt monatelang erhalten. Extrahiert man nach längerer Betriebsdauer den Katalysator, dann

findet man, daß er Paraffine von noch höherem Schmelzpunkt als eben beschrieben (und bisher überhaupt bekannt), nämlich von 130° und darüber, enthält.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von bei Zimmertemperatur festem Paraffin durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch bei Temperaturen von unterhalb 250°, zweckmäßig zwischen 190—250° unter einem, ein Vielfaches des Atmosphärendruckes betragenden Drucke von vorzugsweise 5 bis 20 Atm. über feste Kobaltkatalysatoren leitet, welche mit Paraffin getränkt und derart angeordnet sind, daß das gebildete Paraffin aus dem Katalysator dauernd abtropfen kann.

