

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
4. SEPTEMBER 1941

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 710 128

KLASSE 120 GRUPPE 103

B 181294 IVd/120

Dr. Alexander Mann in Schwarzheide über Ruhland
und Walter Lorenz in Schwarzheide-Wandelhof über Ruhland, Oberlausitz,
sind als Erfinder genannt worden.

Braunkohle-Benzin Akt.-Ges. in Berlin
Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 29. Dezember 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Juli 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Es ist bekannt, daß sich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Kohlenwasserstoffe (gasförmige, flüssige und feste) mit Hilfe geeigneter Katalysatoren, die als wirksamen Bestandteil ein Metall der Eisengruppe, insbesondere Kobalt, auf einem Trägermaterial enthalten, herstellen lassen.

Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt meist so, daß geeignete reduzierbare Verbindungen der Metalle der Eisengruppe auf Träger aufgebracht und zu Metall reduziert werden. Die so hergestellten Katalysatoren sind sehr luftempfindlich, indem sie in Berührung mit Luft nach kurzer Zeit aufglühen und verderben.

Es wurde nun gefunden, daß die Wirksamkeit und Lebensdauer der Katalysatoren be-

trächtlich erhöht werden kann, wenn die Katalysatoren einer ganz vorsichtigen Oxydation bei Zimmertemperatur unterzogen werden, derart, daß die bei Berührung mit Luft auftretende Erwärmung nur wenige Grad beträgt. Zweckmäßig wird der Katalysator vor der Oxydation weniger luftempfindlich gemacht, damit die Oxydation besser überwacht werden kann. Diese Inertisierung des Katalysators gegenüber Sauerstoff kann ohne die geringste Schädigung seiner katalytischen Eigenschaften durch eine Behandlung des Katalysators mit Kohlendioxyd erreicht werden, z. B. indem man den frisch reduzierten Kontakt längere Zeit, etwa 18 bis 20 Tage, in Kohlendioxydatmosphäre lagert. Nach dieser Behandlung ist der Kontakt so un-

empfindlich gegenüber Luft geworden, daß er nicht mehr aufglüht, sondern sich nur um wenige Grad, etwa 3 bis 7°, erwärmt. Die Beendigung der Oxydation gibt sich durch das Aufhören der Wärmeentwicklung zu erkennen. Ein so vorbehandelter Kontakt zeigt gegenüber unbehandelten eine wesentliche Steigerung der Aktivität und Lebensdauer.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Kontakte, welche durch längeres Arbeiten unwirksam geworden und mit größeren Mengen schwer flüchtiger Syntheseprodukte getränkt sind, bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff zu behandeln, so daß die hochsiedenden Verunreinigungen abdestillieren oder verbrennen. Weiter sind bereits in bestimmter Weise hergestellte Metallpulver, die keine katalytische Wirksamkeit zeigten, bei erhöhter Temperatur (200°) mit Luft oxydiert worden. In beiden Fällen muß sich an die Oxydation eine Reduktion der Kontakte anschließen, um sie arbeitsfähig zu machen. Endlich hat man versucht, Oxydgemischen bei niedrigen Temperaturen (etwa 200°) durch aufeinanderfolgende reduzierende Behandlungen, zwischen die eine Oxydation bei der gleichen Temperatur eingeschaltet wurde, katalytische Wirksamkeit zu verleihen.

In allen Fällen handelte es sich um bei hoher Temperatur ausgeführte und dementsprechend tiefgreifende Oxydationen von Stoffgemischen, die weder vor noch nach der Oxydation erhebliche katalytische Aktivität aufweisen, während nach dem vorliegenden Verfahren an sich bereits hochaktive Katalysatoren einer äußerst vorsichtigen Oxydation unterworfen werden, durch welche die Kontakte unmittelbar, d. h. ohne nachfolgende erneute Reduktion, verbessert werden.

Beispiel

Von frisch reduziertem Kobaltthoriumoxydkieselgurkatalysator (32:5:63) wurde ein Teil unmittelbar bei 185° mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:2) behandelt, ein anderer, nachdem er 20 Tage bei

Zimmertemperatur unter CO₂ gelagert hatte und dann ebenfalls bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt worden war, wobei er eine maximale Temperaturerhöhung von 3° zeigte.

Die nachstehende Tabelle läßt den Unterschied zwischen normal reduzierten und erfindungsgemäß oxydierten Kontakten klar erkennen:

Betriebsstunden	Versuch I		Versuch II	
	unbehandelt	oxydiert	unbehandelt	oxydiert
	Ölausbeuten in g Öl m ³ Gasgemisch			
25	86	102	91	94
100	93	98	84	97
200	79	95	80	93
300	73	84	72	83
500	89	96	75	95
600	76	85	80	83

Zwischen der 300. und 500. Betriebsstunde wurden die Katalysatoren in an sich bekannter Weise zur Erhöhung der abgesunkenen Aktivität mit reinem Wasserstoff behandelt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Hilfe reduzierte Metalle der Eisengruppe, insbesondere Kobalt, enthaltender Katalysatoren, die vor ihrer Benutzung mit Luft behandelt worden sind, gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, die reduziert und zweckmäßig nach vorheriger Inertisierung, insbesondere durch längere Behandlung bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd so vorsichtig bei Zimmertemperatur mit Luft oxydiert worden sind, daß die dabei auftretende Temperaturerhöhung nur wenige Grad, insbesondere höchstens 3 bis 7°, beträgt.