



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM
PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. Juni 1951

Klasse 360

371

Gesuch eingereicht: 18. Mai 1949, 19 Uhr. — Patent eingetragen: 15. März 1951.

HAUPTPATENT

CIBA Aktiengesellschaft, Basel (Schweiz).

Verfahren zur Gewinnung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd.

Die Herstellung von aliphatischen mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd, z. B. nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch, ist bekanntlich ein stark exothermer Prozeß, und ihre praktische Durchführung erfordert dementsprechend die Entfernung großer Wärmemengen aus dem Reaktionsraum. Andererseits kommen dabei Katalysatoren zur Anwendung, deren Aktivität auch durch geringe Temperaturschwankungen geschädigt werden kann. Für eine erfolgreiche technische Durchführung dieser Synthese muß daher peinlich dafür gesorgt werden, daß an jeder Stelle des Kontaktraumes Wärmestauungen vermieden werden.

Nach der bisher üblichen Praxis wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß Apparaturen zur Anwendung gelangen, die durch unter Druck stehendes Wasser gekühlt werden und in denen das Synthesegas durch einen fest angeordneten Kobaltkontakt in Körnerform bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck geleitet wird. Um die pro Volumeinheit des Kontaktraumes auftretende Wärmemenge zu reduzieren, wird das Grundmetall des Katalyten dabei durch einen starken Überschuß an Kieselgur aufgeteilt. Bei dem geringen Raumgewicht dieses Trägermaterials entsteht damit aber ein großvolumiger Kontakt, und es werden dementsprechend für eine gegebene Produktionsleistung großdimensionierte Kontakttöfen erforderlich. Zudem müssen bei der

schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kieselgur sehr große Kühlflächen vorgesehen werden. Es ergeben sich daraus unverhältnismäßig hohe Anlagespesen.

Ein weiterer Nachteil der bisher technisch verwendeten Kobaltkontakte liegt in der Umständlichkeit der Wiederaufarbeitung der ausgebrauchten Kontaktmassen. Um die in denselben enthaltenen Stoffe (Kobalt, Thoriumoxyd, Magnesia und Kieselgur) für die Neuherstellung der Katalysatoren zurückzugewinnen, bedarf es eines langwierigen Trennungsprozesses, welcher durch die Entfernung der bei der Säurebehandlung aus der Kieselgur in Lösung gehenden Calcium- und Eisenverunreinigungen noch erschwert wird. Ferner besteht bei diesen Kontakten die weitere Schwierigkeit der Beschaffung von Kieselgur von gleichbleibendem Schüttgewicht, was einen für einen gleichmäßigen Betrieb maßgeblichen Faktor bedeutet.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Kobaltkontakte in der Weise herzustellen, daß man bei 0 bis 15° C eine Kobaltsalzlösung mit einer technischen Wasserglaslösung und einer Alkalilösung zusammenbringt und die entstandene Fällung abfiltriert, durch sorgfältiges Auswaschen von Anionen befreit, trocknet und durch Behandlung mit Wasserstoff reduziert. In derartigen Fällungskatalysatoren ist somit die bisher übliche Kieselgur durch ausgefällte Kieselsäure ersetzt. Diese Kontakte weisen gegen-

über den mit Kieselgur hergestellten Katalysatoren den Vorteil einer bedeutend erhöhten mechanischen Festigkeit auf. Im weiteren besitzen sie eine wesentlich höhere Kobaltkonzentration, wodurch die Leistung der Synthesöfen beträchtlich erhöht werden kann. Beispielsweise kann die Kobaltdichte auf 800 bis 1000 g Kobalt pro Liter Kontaktmasse gesteigert werden. Hingegen weisen diese Katalysatoren den bedeutenden Nachteil auf, die unerwünschte Methanbildung auf Kosten der Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe zu fördern.

Schließlich ist auch schon die Verwendung von Magnesiumoxyd als Trägermaterial an Stelle von Kieselgur in für die Kohlenwasserstoffsynthese zu verwendenden Kobaltkatalysatoren beschrieben worden; diese Kontakte, die also keine Kieselsäure enthalten, haben sich aber gegenüber den kieselgurhaltigen Kontakten in der Praxis nicht durchzusetzen vermocht; im Gegenteil hat sich allgemein die Verwendung von Kieselgur als Verdünnungsmittel behauptet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Gewinnung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung von Kohlenoxyd bei normalem oder erhöhtem Druck unter Verwendung von Kobaltkatalysatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Katalysatoren verwendet, die außer metallischem Kobalt, Kobaltoxyd und ausgefällter Kieselsäure Magnesiumoxyd enthalten.

Es wurde nämlich gefunden, daß der Zusatz von Magnesiumoxyd zu den metallischen Kobalt, Kobaltoxyd und ausgefällte Kieselsäure enthaltenden Katalysatoren überraschenderweise zu Kontakten führt, die bedeutend höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als die technischen Kieselgurkontakte ergeben, wodurch die Ausnutzung der kostspieligen Synthesöfen verbessert wird. Dabei hat sich gezeigt, daß bei den erfindungsgemäß vorgesehenen Kontakten eine relativ geringe Verdünnung mit Magnesiumoxyd genügt, um die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe wesentlich zu begünstigen und die Methanbildung

zurückzudrängen. Diese Kontakte können daher eine bedeutend höhere Kobaltdichte besitzen als die bisher in der Technik üblicherweise verwendeten, mit Kieselgur stark verdünnten Kontakte und gestatten wesentlich größere Gasdurchsätze durch den Kontakt- raum und demgemäß eine erhöhte Produktionsleistung der Synthesöfen. Sie können also die Vorteile der bekannten, ausgefällte Kieselsäure enthaltenden Kontakte aufweisen, ohne die erwähnten Nachteile, wie geringere Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen und verstärkte Methanbildung, zu ergeben. Bemerkenswert ist ferner, daß sie eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen können, so daß trotz der großen Wärmemengen, die pro Volumeneinheit des Katalysators abzuführen sind, im Kontaktraum Überhitzungen leicht vermieden werden können.

Die in den erfindungsgemäß vorgesehenen Katalysatoren enthaltene Menge an Magnesiumoxyd kann in weiten Grenzen variieren; vorzugsweise wird sie derart bemessen, daß auf 100 Teile Gesamtkobalt 15 bis 30 Teile Magnesiumoxyd fallen.

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt zweckmäßig in zwei Phasen; in der ersten Phase werden die Katalysatoren gefällt und in der zweiten Phase werden die erhaltenen Fällungen einer Reduktion unterworfen. Die Fällung selbst kann z. B. in einem ein- oder vorzugsweise zweistufigen Verfahren vorgenommen werden. Im ersteren Fall wird zweckmäßig wie folgt verfahren: Eine Kobaltsalzlösung wird bei niedriger Temperatur, z. B. 0 bis 15° C, gleichzeitig mit einer technischen Wasserglaslösung und einer Alkalilösung zusammengebracht, die erhaltene Fällung sodann filtriert, sorgfältig ausgewaschen, in Wasser verrührt und mit einer Aufschlammung von Magnesiumoxyd versetzt, worauf das erhaltene Gemisch filtriert und getrocknet wird. Beim zweistufigen Verfahren wird dagegen vorteilhaft zunächst einer Kobaltsalzlösung, vorzugsweise bei Siedehitze, eine Alkalilösung zugegeben, die erhaltene Fällung abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, in Wasser verrührt und erst dann mit einer technischen

Wasserglaslösung versetzt, wobei die Kieselsäure auf der aufgeschlämmten Kobaltfällung quantitativ niedergeschlagen wird. Nach dem Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen der erhaltenen Paste kann diese wie beim einstufigen Verfahren in Wasser verrührt und mit einer Aufschlämmung von Magnesiumoxyd versetzt und das Gemisch hierauf filtriert werden. Das zweistufige Verfahren kann aber auch in folgender Weise vorgenommen werden: Einer Kobaltsalzlösung, in welcher Magnesiumoxyd suspendiert worden ist, wird bei gewöhnlicher Temperatur eine Alkalilösung zugegeben; diese Aufschlämmung wird dann, ohne die Fällung zu isolieren, mit einer technischen Wasserglaslösung versetzt, worauf das Gemisch abfiltriert und gründlich ausgewaschen wird.

Die Reduktion der in geeigneter Weise zerkleinerten und eventuell getrockneten Kobaltfällung wird zweckmäßig durch Behandlung mit einem getrockneten Wasserstoffstrom bei einer Temperatur über 300° C, z. B. bei 400° C, vorgenommen, wobei die Dauer der Behandlung vom gewünschten Reduktionsgrad, das heißt vom Verhältnis zwischen dem Gehalt des Kontaktes an metallischem Kobalt und dem Gesamtkobaltgehalt abhängt. Besonders aktive Kontakte werden erhalten, wenn der Anteil an reduziertem Metall niedrig, beispielsweise bei 25 bis 50 % des Gesamtkobaltgehaltes gehalten wird.

Die Zusammensetzung der Kontakte kann in gewissen Grenzen variiert werden, ohne daß in der Wirkung der Kontakte eine wesentliche Änderung eintritt. Immerhin ist es vorteilhaft, den prozentualen Anteil der Kieselsäure in Grenzen von z. B. 8 bis 15 % zu halten und gegebenenfalls lediglich den Magnesiumoxydgehalt zu ändern. So enthält beispielsweise ein guter Kontakt mit einer Kobaltdichte von 200 bis 300 g Kobalt pro Liter etwa 8 bis 15 Teile SiO_2 und 15 bis 25 Teile MgO auf 100 Teile Gesamt-Co. Es hat sich gezeigt, daß derartige Kontakte sowohl bei unter gewöhnlichem als auch unter erhöhtem

Druck, z. B. von 5 bis 20 Atm, durchgeführter Synthese gute Umsätze zu höheren Kohlenwasserstoffen ergeben und in besonderen, dank ihrer höheren Kobaltdichte, die mit technischen Kieselgurkontakten erhaltenen Raum-Zeit-Ansätzen auf den doppelten Wert oder noch höher zu steigern vermögen.

Ein besonderer Vorteil der gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Kontakte besteht in der Möglichkeit, die Dichte der Kontakte bei gegebener Zusammensetzung durch die Wahl der Herstellungsbedingungen zu beeinflussen; dabei hat sich ergeben, daß die Dichte vor allem von der bei der Kobaltfällung eingehaltenen Temperatur abhängig ist. So werden beispielsweise mit einem Kontakt von 100 Co, 9 SiO_2 und 17 MgO (in Gewichtsteilen) Schüttgewichte von 750 bzw. 500 g pro Liter erhalten, je nachdem, ob die Kobaltfällung bei Normaltemperatur oder in der Siedehitze vorgenommen wird. Entsprechend beträgt der Kobaltgehalt pro Volumeneinheit 530 bzw. 380 g pro Liter.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Kontakte können verschiedene technische Kobaltsalze, wie Nitrate, Chloride, Acetate oder Sulfate verwendet werden, die gegebenenfalls noch kleinere Mengen Nickel enthalten können. Hingegen hat sich gezeigt, daß der Eisengehalt tunlichst 0,1 %, bezogen auf Kobalt, nicht überschreiten sollte, ansonst schwer reduzierbare und weniger aktive Kontakte erhalten werden. Als Fällungsmittel können Lösungen von Alkalihydroxyden, wie Natronlauge oder Kalilauge, vorzugsweise aber Lösungen von Alkalikarbonaten, wie Potasche oder Sodalösungen, verwendet werden, die mit Vorteil in einem Überschuß von 10 bis 15 % zur Anwendung gelangen. Als Silikatlösung kann gewöhnliche technische Wasserglaslösung, enthaltend beispielsweise etwa 25 % SiO_2 und etwa 9 % Na_2O , verwendet werden. Für den Magnesiumoxydzusatz hat sich die Verwendung eines calcinierten Produktes von geringer Dichte (Schüttgewicht etwa 0,1 g/cm³) als am vorteilhaftesten erwiesen. Es hat sich ferner gezeigt, daß sich die Magnesia teilweise auch durch andere

Oxyde, wie ThO_2 , Cr_2O_3 oder Mn_2O_3 , ersetzen läßt.

Es wurde ferner gefunden, daß sich mit den erfindungsgemäß vorgesehenen Katalysatoren die Bildung der für die Herstellung der verschiedensten chemischen Produkte als Ausgangsmaterial dienenden Olefine von kürzeren und mittleren Kettenlängen (C_2 bis C_{12}) begünstigen läßt, wenn das CO/H_2 -Verhältnis über das übliche (1:2) hinaus erhöht wird und die Gase im Kreislauf über den Kontakt geführt werden. Und zwar hat sich gezeigt, daß mit kohlenoxydreichen Gasen auch ohne Anwendung von Überdruck gearbeitet werden kann, ohne daß man Kontaktschädigungen durch Kohlenstoffabscheidung befürchten muß, und unter gleichzeitiger Bildung von nur geringen Kohlensäuremengen.

Für die Wiederverwertung des in den gebrauchten Kontaktmassen enthaltenen Kobaltes können diese, vorteilhaft nach einer Abrostung, in Salpeter- oder Schwefelsäure gegeben werden. Nach Abtrennen der Kieselsäure und der ungelösten Magnesia kann allfälliges aus der Kontaktapparatur stammendes Eisen durch einen beschränkten Zusatz von Soda eliminiert werden, worauf die Kobaltsalzlösung sich wieder für die Neuherstellung von Kontakten verwenden läßt.

Die erfindungsgemäß vorgesehenen Kontakte können große mechanische Festigkeit aufweisen, wodurch Störungen im Betrieb, wie Verstopfungen der Gaswege im Kontaktraum, sowie Schwierigkeiten beim Einfüllen und Entleeren der Kontaktmasse in der Synthesapparatur vermieden werden können. Ferner kann man sie leicht in solcher Beschaffenheit herstellen, daß sie dem Durchgang von Gasen oder Flüssigkeiten einen geringen Widerstand entgegensetzen, wobei sie sich dann auch besonders für Gas- oder Öl-Kreislaufverfahren eignen.

Beispiel 1:

In 1,5 Liter Kobaltsulfatlösung mit einem Gehalt von 42,4 g/Liter Kobalt werden 1,5 Liter Sodatlösung, enthaltend 140 g

Na_2CO_3 , in der Siedehitze rasch eingegossen, die entstandene Fällung abfiltriert und nach dem Trockensaugen mit 15 Liter heißem Wasser ausgewaschen. Hierauf werden 20 cm³ einer technischen Wasserglaslösung, enthaltend 6,7 g SiO_2 und 200 cm³ Wasser, kalt mit der Paste verrührt, das Gemisch filtriert und der Rückstand mit 7 Litern heißem Wasser nachgewaschen. Nach Zugabe einer Aufschlammung von 14,0 g kalzinierter Magnesia wird die Fällung abfiltriert, trocken gesaugt, der erhaltene Filterkuchen in Stücke geschnitten, bei 100° C getrocknet und in einem getrockneten Wasserstoffstrom während 2 Stunden bei 400° C reduziert. Es werden 74 g harte Kontaktkörner mit einem Reduktionsgrad von 98 % erhalten, die einen Gesamtkobaltgehalt von 233 g/Liter aufweisen.

Von dem reduzierten Kontakt, der eine Zusammensetzung von 100 Co, 14,5 SiO_2 , 20,8 MgO (in Gewichtsteilen) aufweist, werden 20 cm³, entsprechend 7,56 g, in ein Eisenrohr von 13 mm Durchmesser eingefüllt und Synthesegas mit dem CO/H_2 -Verhältnis von 1:2 mit einer Geschwindigkeit von 2,3 Litern pro Stunde unter Atmosphärendruck bei 189° C eingeleitet. Der Umsatz zu höheren Kohlenwasserstoffen beträgt 140 g pro Nm³ inertgasfreies Synthesegas, was einer Stundenleistung von 14,3 g Kohlenwasserstoff pro Liter Kontaktmasse entspricht; gleichzeitig wird Methan in einer Menge von 8,5 % des Gesamtumsatzes gebildet. Nach einer Versuchsdauer von 25 Tagen, während der die Temperatur sukzessive auf 195° C gesteigert wird, bleibt die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen unverändert, während die Methanbildung einen schwachen Anstieg auf 10,9 % aufweist.

Beispiel 2:

Es wird ein Kontakt verwendet, der nach dem selben Verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden ist. Er weist die Zusammensetzung 100 Co, 12,5 SiO_2 , 22,5 MgO auf; der Anteil an reduziertem Metall beträgt 40 % des Gesamtkobaltgehal-

tes. In einem Liter Kontaktraum sind 280 g Kobalt (total) enthalten.

Von diesem Kontakt werden 160 cm³, entsprechend 69,6 g, in eine schmale, aufrechtstehende Kontaktkammer von den Dimensionen 33,0/6,0/1,1 cm eingefüllt. Diese befindet sich zur Konstanthaltung der Temperatur in einem Ölbad, das an eine mit Zusatzheizung versehene Zirkulationsleitung angeschlossen ist, in welcher das Öl mittels einer Pumpe rasch umgewälzt wird. In diese Kontaktkammer werden pro Stunde 24 Liter eines Gasgemisches von 39 % CO, 59 % H₂ und 2 % inerten Gasen bei Atmosphärendruck eingeleitet und die höheren Kohlenwasserstoffe (C₃ + C₃) aus den Reaktionsgasen durch Wasserkühlung und Durchleiten durch einen Aktivkohleturm gewonnen. Hinter dem letzteren wird ein Teilstrom abgezweigt und mittels einer Zahnradpumpe in die Kontaktkammer zurückgeführt. In diesem Kreislauf wird eine Gasgeschwindigkeit von 300 Liter/h aufrechterhalten, so daß sich ein Mengenverhältnis von Frisch- zu Umwälzgas von 1:12,5 einstellt. Die Versuchsdauer beträgt 54 Tage, während welcher die Temperatur des Ölbad langsam von 183° auf 215° C erhöht wird. Es wird in dieser Zeitspanne eine durchschnittliche Ausbeute an verwertbaren höheren Kohlenwasserstoffen (C₃ + C₃) von 121 g pro Nm³ inertgasfreies Synthesegas erhalten, was einer Stundenleistung von 15,5 g Kohlenwasserstoff pro Liter Kontaktmasse entspricht. Eine Bestimmung der Fraktionen der vom 25. bis 43. Versuchstage erhaltenen Produkte ergibt 9,8 % festes Paraffin und schwere Öle, 45,0 % Benzinkohlenwasserstoffe (C₇-C₁₂), 25,7 % C₃- und C₄- nebst 15,2 % C₁- und C₂-

Kohlenwasserstoffen. Der Anteil an Olefinen beträgt in den Benzinkohlenwasserstoffen 55 bis 70 % für die niederen Fraktionen (C₇-C₉) und 40 bis 50 % für die höheren (C₇-C₁₂).

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung von Kohlenoxyd bei normalem oder erhöhtem Druck unter Verwendung von Kobalt-Katalysatoren, die metallisches Kobalt, Kobaltoxyd und ausgefällte Kieselsäure enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung unter Verwendung von Katalysatoren durchführt, die außerdem Magnesiumoxyd enthalten.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der 15 bis 30 % Magnesiumoxyd, bezogen auf den gesamten Kobaltgehalt, enthält.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der dadurch hergestellt wurde, daß eine Kobaltsalzlösung mit einer Alkalilösung zusammengebracht und auf der entstandenen Fällung durch Zugabe einer technischen Wasserglaslösung Kieselsäure niedergeschlagen wurde, worauf Magnesiumoxyd zugesetzt und das Gemisch reduziert wurde.

3. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, in welchem 25 bis 50 % des gesamten Kobaltgehaltes in metallischer Form vorliegen.

CIBA Aktiengesellschaft.