

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3230042 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
B 01 J 23/89

②① Aktenzeichen: P 32 30 042.5
②② Anmeldetag: 12. 8. 82
②③ Offenlegungstag: 3. 3. 83

DE 3230042 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
14.08.81 US 293043

⑦① Anmelder:
United States Department of Energy, 20586 Washington,
D.C., US

⑦④ Vertreter:
Wagner, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Sansone, John, 11786 Shoreham, N.Y., US; Siegel,
William Anthony Richard, 11946 Hampton Bays, N.Y., US

Behördeneigentum

②④ **Kohlenwasserstoffsynthese-Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendung**

Ein Katalysator für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird vorgesehen, der aus Palladium oder Platin und Kobalt getragen von einer festen Phase besteht. Der Katalysator wird durch Erhitzen einer heterogenen Komponente des Palladiums oder Platins abgeschieden auf dem festen Träger in einer Lösung aus Kobaltcarbonyl oder dessen Ausgangsstoffen hergestellt. Der Katalysator zeigt eine ausgezeichnete Aktivität, Stabilität in der Luft und erzeugt erwünschte Produktfraktionen selbst mit verdünnten Gasreaktionsteilnehmern. Der Katalysator wird vorzugsweise in verdünnter Aufschlämmungsform verwendet, was hinsichtlich eines Standpunktes der Wärmeübertragung zweckmäßig ist.

(32 30 042)

DE 3230042 A 1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß folgender Schritte:

Erhitzung einer heterogenen Komponente bestehend aus Palladium oder Platin oder Mischungen daraus abgeschieden auf einer festen Phase, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:

Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur und Zinkoxid,

Eintauchen der heterogenen Komponente in eine Lösung aus Kobaltcarbonyl oder Kobaltcarbonylvorstufen, wobei das Lösungsmittel aus der Cyclohexan, Xylol, Decalin und Tetrahydrofuran enthaltenden Gruppe ausgewählt ist, die beim Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 100 bis 350°C das Kobaltcarbonyl bilden, und zwar erfolgt das Eintauchen in einem Strom oder unter Druck von gasförmigem Wasserstoff und Kohlenmonoxid oder von Wasserstoff alleine für eine zur Bildung des Katalysators ausreichenden Zeitperiode.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die Erhitzung unter Verwendung eines Partialdrucks des gasförmigen Wasserstoffs und Kohlenmonoxids oder Wasserstoffs allein im Bereich von ungefähr 3 bis 3000 psi ausgeführt wird.

3. Verfahren zur Synthetisierung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung der folgenden Schritte:

Kontaktierung einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit einer Aufschlämmung eines Katalysators bestehend aus Kobalt und Palladium oder Platin oder Mischungen daraus, und zwar getragen auf einer festen Phase unter Bedingungen, die zur Um-

Kohlenwasserstoffsynthese-Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendung.

Die Erfindung bezieht sich auf die Synthese von Kohlenwasserstoffen durch die Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators (Fischer-Tropsch-Synthese). Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf neue Katalysatoren zum Gebrauch in einem solchen Verfahren, auf Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren und auf Verfahren zur Verwendung solcher Katalysatoren.

Durch die sogenannte Fischer-Tropsch-Synthese werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und kleinere Mengen an Aldehyden, Fettsäuren und Ketonen durch die Hydrogenierung von Kohlenmonoxid hergestellt, was bereits seit mehr als 60 Jahren bekannt ist. Anfangs wurden alkalisierte Eisenspäne als katalytisches Material verwendet. Übliche effektive Katalysatoren sind Kobalt-Thoriumoxid- oder Eisen-Trägerkatalysatoren. Die Reaktionstemperatur beträgt ungefähr 250 bis 300°C und die Drücke liegen im Bereich von einer Atmosphäre bis ungefähr 20 Atmosphären. Eine große Anlage dieser Art unter Verwendung von Eisenkatalysatoren ist in Südafrika in Betrieb. Zu dem werden verschiedene Verfahren angewandt, um die spezielle Kontaktierung der Reaktionsteilnehmer miteinander und dem katalytischen Material vorzusehen, beispielsweise wird ein Festbett, Fließbett, usw. verwendet. Eine gründliche Diskussion der Chemie dieser außerordentlich wichtigen Reaktion kann der folgenden Literaturstelle entnommen werden: "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses" von Henry H. Storch, Norma Golumbic und Robert B. Anderson, Verlag John Wiley & Sons, New York, 1951.

Es wurden bereits viele Versuche unternommen, um diese Synthese zu verfeinern, und zwar hinsichtlich einer verbesserten Effektivität des Katalysators, der Produktausbeute, einer verbesserten Produktion von brauchbareren Produktanteilen, und hinsichtlich der Steuerung der Produktverteilung usw. Zudem wurde versucht stabilere Katalysatoren zu erhalten. Ganz allgemein gilt die Regel, daß die als Fischer-Tropsch-Katalysatoren effektiven Materialien außerordentlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind und daher entweder kurz nach ihrer Herstellung benutzt oder aber in situ hergestellt werden müssen.

Seit kurzem bestehen für diese Reaktionen verwendete Katalysatoren aus Kobalt und zwar manchmal in Verbindung mit Nickel auf einem Träger wie beispielsweise Ton. Diese Katalysatoren sind allgemein durch Instabilität und geringe Aktivität gekennzeichnet. Zudem machen solche Katalysatoren entweder ein Festbett- oder ein Fließbettsystem erforderlich. Derartige Kontaktierungsverfahren rufen oftmals ernste Wärmeübertragungsprobleme hervor, die das Verfahren zusätzlich erschweren und auch die Gleichförmigkeit der erhaltenen Produkte beeinträchtigen.

Es wurde nunmehr ein neues katalytisches Material aufgefunden, welches für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff verwendet werden kann. Dieses katalytische Material ist sowohl hinsichtlich seiner physikalisch-chemischen Konstitution als auch hinsichtlich seiner Eigenschaften einzigartig. Die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung zeigt somit verglichen mit üblichen Fischer-Tropsch-Katalysatoren eine überlegene Aktivität. Zudem kann diese Aktivität in verdünnter Aufschlämmungsform erhalten werden, was die bei der Fischer-Tropsch-Synthese auftretenden Wärmeübertragungsfaktoren wesentlich verbessert. Ferner zeigt die katalytische Zusammensetzung der Erfindung eine überlegene Stabilität und kann über lange Zeitperioden hinweg entweder

in trockener oder in Aufschlämmungsform aufbewahrt werden. Schließlich erzeugt die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung ein außerordentlich zweckmäßiges brauchbares Produkt, welches aus einer Fraktion linearer Kohlenwasserstoffe besteht, und zwar im Bereich von C_1 bis C_{40} mit einem niedrigen Verzweigungsmaß.

Die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung kann durch ein neues erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt werden. Dieses Verfahren gestattet die Herstellung der Zusammensetzung und die Trennung für den Gebrauch zu einem späteren Zeitpunkt.

Das Verfahren sowie die Verwendung gemäß der Erfindung sind ferner einzigartig verglichen mit den üblichen Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Von großer Wichtigkeit ist aber die Tatsache, daß dieser Katalysator in der Form einer verdünnten Aufschlämmung (Suspension) und mit verdünnten Konzentrationen gasförmiger Reaktionsteilnehmer (Reaktanten) verwendet werden kann, um hohe Ausbeuten der gewünschten Produktfraktionen zu erhalten. Dies vermeidet Wärmeübertragungsprobleme, wie sie üblicherweise bei alternativen Kontaktsystemen auftreten.

Die Katalysatorzusammensetzung der Erfindung besteht aus Palladium oder Platin und Kobalt getragen auf einer festen Phase. Das Festphasenmaterial, welches üblicherweise als ein Träger bezeichnet wird, kann aus irgendwelchen geeigneten Materialien ausgewählt sein, wie beispielsweise den folgenden: Talk, Dolomit, Kalkstein, Ton, aktivierter Kohlenstoff, Zeolith, Bimsstein, Oxide, Hydroxide oder Karbonate von Aluminium, Silizium, Zink, Chrom, Magnesium, Kalzium, Titan oder Zirkonium, Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur, Bariumsulfat oder irgendeinem inerten Material. Dieser Katalysator liefert verbesserte Ausbeuten die beträchtlich höher liegen als bei konventionellen Systemen. Zudem ist der Katalysator in der Lage in größeren Druck- und Temperaturbereichen zu arbeiten, als dies für bekannte Katalysatoren

der Fall ist; der erfindungsgemäße Katalysator arbeitet auch unter Bedingungen eines verdünnten Speisegases in effektiver Weise, d.h. in der Anwesenheit von Synthesegasverdünnungen oder Verunreinigungen wie beispielsweise Stickstoff, solange nur die Bereiche von Kohlenmonoxid und Wasserstoff innerhalb der oben erwähnten Bereiche liegen.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird dadurch hergestellt, daß man als erstes eine heterogene Komponente erhitzt. Der hier verwendete Ausdruck heterogene Komponente bedeutet eine aus zwei unterschiedlichen Materialien beispielsweise einem Metall und einem Träger gebildete Komponente. Typischerweise wäre die heterogene Komponente Palladium oder Platin auf einem Festphasenträger (Träger in fester Phase). Diese heterogene Komponente wird in einer homogenen Phase erhitzt, die aus einem Metallkarbonyl- oder einer Metallvorstufen-Verbindung aufgebaut ist. Der hier verwendete Ausdruck Metallvorstufen-Verbindung bedeutet eine Verbindung, die beim Erhitzen das Metallkarbonyl in situ bildet. Dieses Metallkarbonyl oder die Vorstufe befinden sich in einem geeigneten Lösungsmittel und die Erwärmung erfolgt in einem gasförmigen Strom aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Erhitzungszeit und die Temperatur wie auch der Druck des Wasserstoffs und Kohlenmonoxids können verändert werden, müssen aber in jedem Fall zur Bildung des Katalysators hinreichend sein. Die Vollendung der Katalysatorherstellung wird dadurch angezeigt, daß die Farbe des Metallkarbonyls verschwindet. Alternativ oder gleichzeitig kann der Prozess durch eine Infrarotanalyse überwacht werden, um die Metallkarbonylabsorption festzustellen. Wenn diese Absorption nicht mehr existiert, so ist die Katalysatorherstellung vollständig.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann zur Synthetisierung von Kohlenwasserstoffen aus einer Mischung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch Kontaktierung der gasförmigen Mischung mit einem Lösungsmittel und einer effektiven Menge des

Katalysators in Aufschlämmungsform verwendet werden.

In der Zeichnung wird folgendes gezeigt:

- Fig. 1 ein Röntgenstrahlenbeugungsmuster eines erfindungsgemäßen Katalysators;
- Fig. 2 ein Röntgenstrahlenbeugungsmuster eines nicht gemäß der Erfindung ausgebildeten Katalysators;
- Fig. 3 ein Beugungsstrahlungsmuster eines erfindungsgemäßen Katalysators;
- Fig. 4 einen Querschnitt eines nicht erfindungsgemäßen Festlösungskatalysators;
- Fig. 5 ein "idialisiertes" Querschnittsdiagramm eines Katalysatorteilchens der Erfindung;
- Fig. 6 eine gaschromatographische Analyse des durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Produkts;
- Fig. 7 eine gaschromatographische Analyse von Dieseldieselkraftstoff,
- Fig. 8 ein nmr Spektrum für das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Produkt;
- Fig. 9 ein nmr Spektrum für Cetan.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird aus Palladium oder Platin auf einer festen Phase mit darauf getragenen Kobalt gebildet, wobei die Menge an Palladium oder Platin im Bereich von ungefähr 0,1 bis 10 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators liegt. Kobalt kann im Bereich von ungefähr 10 bis 70 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators vorhanden sein.

Unterschiedliche ansich bekannte Träger können verwendet werden. Typischerweise gehören zu diesen Trägern die folgenden: Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur und Zinkoxid.

Die katalytische Zusammensetzung der Erfindung besitzt eine einzigartige Struktur, die durch die Röntgenstrahlenbeugungs-

muster der katalytischen Zusammensetzung gekennzeichnet werden kann. Insbesondere sei auf die Figuren 1 und 2 Bezug genommen. Fig. 1 ist ein Röntgenstrahlenbeugungsmuster eines erfindungsgemäßen Katalysators bestehend aus Kobalt und Palladium auf einem Aluminiumoxidträger. Im Gegensatz dazu zeigt die Fig. 2 ein Röntgenstrahlenbeugungsmuster eines durch übliche Ausscheidungsverfahren hergestellten Kobalt/Aluminiumoxidkatalysators. Es ist klar, daß infolge der einzigartigen Struktur des erfindungsgemäßen Katalysators die Aluminiumoxidspitze zwischen 65 und 70 nicht auftritt (in Röntgenstrahlenbeugungsmustern dieser Art ist 2θ gleich ungefähr 65-70, wobei θ gleich dem Beugungswinkel ist.) Wegen der tatsächlichen physikalischen Struktur des erfindungsgemäßen Katalysators ist somit das Aluminiumoxidmuster vollständig maskiert. Es ist jedoch in jedem Falle klar, daß die Kobaltspitzen bei ungefähr 45 durchkommen.

Ein Vergleich der Röntgenstrahlenbeugungsmuster des Katalysators der Fig. 1 und eines ähnlichen Katalysators mit einer niedrigeren Kobaltbeladung (der Katalysator der Figur 1 hat 55 Gew.-% Kobalt, während der Katalysator gemäß Fig. 3 28 Gew.-% Kobalt besitzt) ist in Fig. 3 gezeigt. Dieser Vergleich zeigt, daß während die Kobaltspitzen noch immer bei ungefähr 45 erscheinen, die im Standardkatalysator zwischen 65 und 70 vorhandene Aluminiumoxidspitze noch immer nicht zu sehen ist.

Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin besteht, daß die Struktur des vorliegenden Katalysators eine solche ist, wo das Kobalt und das Palladium oder Platin den Träger in einer Weise überzieht, die den Träger vollständig gegenüber der Röntgenstrahlenanalyse abschirmt, und zwar verglichen mit den bekannten Materialien, wo das abgeschiedene Metall hinreichend diffundiert war, um dem Röntgenstrahl das Erreichen des Trägers zu gestatten. Von besonderem Interesse ist jedoch die Tatsache, daß selbst bei relativ niedrigen Kobaltbe-

ladungen der Träger in dem Röntgenstrahlbeugungsmuster noch immer nicht zu sehen ist. Der bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Katalysatoren auf dem Träger erfolgende Überzug könnte theoretisch in einer solchen Weise geschehen, daß Strukturen der in den Fig. 4 und 5 gezeigten Art erzeugt werden.

Insbesondere kann der erfindungsgemäße Katalysator, wie in Fig. 4 gezeigt, Teilchen eines katalytischen Trägers aufweisen, die von einer durch Röntgenstrahlen nicht durchdringbaren Schicht aus einer festen Lösung von Platin oder Palladium mit Kobalt umgeben sind. Der gleiche Effekt kann durch die Struktur gemäß Fig. 5 erreicht werden, wo eine erste innere Schicht des Platins oder Palladiums den Träger in einer Weise umgibt, daß er für Röntgenstrahlen nicht permeabel ist, und eine zweite Schicht aus Kobalt wird darauf liegend vorgesehen. Da jedoch die Palladiumspitzen oder Peaks deutlich in Fig. 3 aber nicht in Fig. 1 sichtbar sind, was den Abschirmeffekt des Kobalts reflektiert, so würde Fig. 5 als die Darstellung erscheinen, welche die idealisierte Struktur dieses Katalysators am besten repräsentiert.

Die einzigartige katalytische Zusammensetzung der Erfindung wird durch ein neues Verfahren erhalten. Der erste Schritt des Verfahrens sieht die übliche Abscheidung von Palladium oder Platin oder Mischungen daraus auf einer festen Phase vor.

Typischerweise wird dies durch Imprägnieren des Trägers mit einer wässrigen Lösung aus einem Salz des speziellen Metalls erreicht. Solche Verfahren sind beispielsweise in US-PS 3 988 334 beschrieben. Beim üblichen Verfahren wird der Träger wie beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Kieselgur und dergleichen in Teilchenform in eine wässrige Lösung aus einem Salz des speziellen Metalls eingetaucht. Nach einer für die Imprägnierung des Trägers ausreichenden Zeitspanne wird die Mischung

bei Temperaturen zwischen 80-200°C normalerweise in Luft getrocknet und schließlich in Luft kalziniert, und zwar für eine Zeitspanne von einer halben Stunde bis 1 1/2 Stunden bei Temperaturen zwischen 300 - 600°C. Der Fachmann erkennt, daß auch andere Verfahren verfügbar sind, wie beispielsweise die Sprühverfahren oder andere Verfahren zur Ausscheidung, zur Dampfausscheidung der elektrischen Abscheidung und zur elektrochemischen Abscheidung.

Gemäß einem neuen Aspekt der Erfindung wird das auf diese Weise hergestellte Platin oder Palladium auf dem Träger in eine Lösung aus Kobaltkarbonyl oder Hydrid-Kobaltkarbonyl-Vorstufen in einem geeigneten Lösungsmittel eingetaucht. Die Formen des Kobalt können aus den folgenden ausgewählt werden: der Metallform, der Komplexform oder der Salzform. Bei der letztgenannten Form kann das Salz irgendein anorganisches Salz oder ein organisches Salz sein, welches bei den Reaktionsbedingungen in eine in einem organischen Lösungsmittel lösliche Form umgewandelt werden kann. Natürlich muß jede Kobaltverbindung vermieden werden, die die schließliche Wirkung des Katalysators verhindern könnte.

Eine der interessierenden Eigenschaften von Kobaltkarbonyl besteht darin, daß Kobaltkarbonyl enthaltene Lösungen im allgemeinen eine dunkle üblicherweise braune Farbe besitzen. Dies ist wichtig zur Feststellung wann die Reaktion des Kobaltkarbonyls mit den anderen Komponenten des Katalysators vollständig ist.

Kobaltkarbonyl oder seine Vorstufen und der das Platin oder Palladium tragende Träger werden in einem geeigneten organischen Lösungsmittel angeordnet, welches aus einer großen Vielzahl bekannter Materialien ausgewählt sein kann. Zu den geeigneten Lösungsmitteln gehören beispielsweise die folgenden:

gesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Hexan und Cetan Paraffingatsch (slack wax), aliphatische Alkohole wie beispielsweise Butanol und Isooctanol, Aldehyde und dergleichen oder die Alkohol- oder Äther-Nebenprodukte des Oxoverfahrens, wie beispielsweise Isooctanol, Isobutanol und Äther, entweder alleine oder in Mischung. Der Fachmann erkennt ohne weiteres, daß die Verwendung von weniger inerten Lösungsmitteln wie beispielsweise Olefinen möglich ist, was deren Einführung in das Produkt zur Folge hat. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind: Cyclohexan, Xylol, Decalin und Tetrahydrofuran.

Die Mischung des das Platin oder Palladium tragenden Trägers mit dem Kobaltkarbonyl oder seiner Vorstufe wird in einer inerten Atmosphäre angeordnet und sodann unter Verwendung von "Syngas", d.h. Kohlenmonoxid und Wasserstoff dem Druck ausgesetzt. Das Verfahren kann entweder unter einem statischen Druck oder auf kontinuierliche Weise ausgeführt werden. Typischerweise liegt der verwendete Partialdruck des Syngases zwischen ungefähr 3 bis 3 000 psi und die Mischung wird bei einer Temperatur von ungefähr 100 bis 350°C zwangsbewegt. Wenn der Kohlenmonoxiddruck zu hoch liegt, so hat das Kobalt die Tendenz zurück in die Lösung zu gehen.

Im Falle der statischen Möglichkeit wird die gesamte Mischung in einer Druckbombe angeordnet, die beispielsweise durch Schütteln in Bewegung gehalten ist. Alternativ kann eine interne Misch- oder Rührvorrichtung Verwendung finden.

In jedem Falle wird die Reaktion solange fortgesetzt, bis die Farbe von Kobaltkarbonyl aus der Lösung verschwindet, was entweder visuell oder durch Infrarotspektroskopie festgestellt werden kann, d.h. durch Messung des Verschwindens der charakteristischen Metallkarbonylabsorptionen im Bereich von $2100 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Was die beim Herstellungsverfahren

verwendete Gaszusammensetzung anlangt, so kann man ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Bereich von ungefähr 11:1 bis 1:4 verwenden, und zwar vorzugsweise im Bereich von 2:1 bis 1:1. Wasserstoffgas alleine kann anstelle von Syngas für die Herstellung des Katalysators Verwendung finden.

Nachdem die Reaktion vollendet ist, kann der noch immer in Teilchenform vorhandene Katalysator vom Lösungsmittel durch übliche Trennverfahren getrennt werden, beispielsweise durch magnetische Verfahren, durch Ausfällen, durch Filtrieren, durch Zentrifugieren und dergleichen. Der Katalysator kann sodann entweder in der feuchten Form oder nach dem Trocknen bei relativ niedrigen Temperaturen d.h. unter 300°C und vorzugsweise unter 120°C über ausgedehnte Zeitperioden hinweg aufbewahrt werden, ohne daß zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden müssen. Der erfindungsgemäße Katalysator verliert somit infolge Kontaktierung mit Luft eine Aktivität nicht, und zwar selbst nicht nach langen Lagerperioden.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator zeigt die Röntgenstrahlenbeugungseigenschaften gemäß Fig. 1. Von besonderem Interesse ist jedoch ein Vergleich der Röntgenstrahlenbeugungsmuster des gemäß der Erfindung in Fig. 1 gezeigten Katalysators und eines Katalysators, wo Kobaltkarbonyl allein auf einem Aluminiumoxidträger abgeschieden ist, ohne daß irgendwelches Palladium oder Platin darauf abgeschieden ist. Die Röntgenstrahlenbeugung dieses letztgenannten Katalysators ist in Fig. 2 gezeigt. Wie man erkennt zeigt die bei ungefähr 45 in Fig. 1 zusehende einzelne scharfe Spitze, daß das Kobalt im erfindungsgemäßen Katalysator eine stark strukturierte kristalline Form besitzt, die als ein Stirnflächen zentrierter Würfel angesehen wird, und zwar im Gegensatz zu den mehrfachen diffusen Spitzen der Fig. 2, die eine Mischung aus kristallinen Kobaltformen zeigt.

Die gemäß der Erfindung vorgesehene Verwendung des Katalysators ist ebenfalls neu und vorteilhaft. Der erfindungsgemäße

Katalysator kann nicht nur in den üblichen sogenannten Festbett- oder Fließbett-Reaktionen verwendet werden, er kann auch in einem Reaktor der Aufschlammungsbauart benutzt werden. Die üblichen Kontaktierungsverfahren, d.h. die unter Verwendung eines Fest- oder Fluidisier-Bettes haben den Nachteil, daß sich örtlich heiße Flecken oder Zonen entwickeln können, und zwar infolge schlechter Wärmeübertragung und infolge der relativ hohen Konzentrationen des Katalysators. Dies kann sowohl den Wirkungsgrad oder das Verfahren als auch die Produktverteilung und Gleichförmigkeit beeinflussen. Wenn der erfindungsgemäße Katalysator in dem Reaktor der Aufschlammungsbauart verwendet wird, so kann der Katalysator in einer relativ verdünnten Form Anwendung finden und kann auch in effizienter Weise mit verdünnten Gasmischungen benutzt werden.

Bei einer relativ verdünnten Aufschlammung des Katalysators in einem Lösungsmittel ist demgegenüber die Wärmeübertragung innerhalb des Systems effizienter als bei anderen Verfahren und die dort auftretenden Probleme können vermieden werden. Zudem kann mit dem vorliegenden Katalysator die Synthesereaktion bei stark unterschiedlichen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden.

Insbesondere kann der erfindungsgemäße Katalysator in Aufschlammungsform in den für solche Reaktionen üblichen Lösungsmitteln Verwendung finden. Die Aufschlammungskonzentration kann allgemein im Bereich von ungefähr 0,3 bis 50 Volumen-% liegen. Abhängig von den gewünschten Resultaten kann man dies natürlich variieren. Aufschlammungskonzentrationen von ungefähr 1 bis 300g/l werden bevorzugt.

Geeignete Temperaturen zur Durchführung einer Synthesereaktion mit der Erfindung liegen im Bereich von ungefähr 30 bis 400°C und vorzugsweise im Bereich von ungefähr 130° bis 250°C.

Wie bereits erwähnt können relativ verdünnte Konzentrationen

gasförmige Reaktionsteilnehmer d.h. Wasserstoff und Kohlenmonoxid verwendet werden. Die Gebrauchsbedingungen sind im wesentlichen die gleichen wie die Herstellungsbedingungen; wenn jedoch der Syngasdruck ansteigt, so fängt die Produktverteilung an oxidierte Produkte wie beispielsweise Alkohole, Ketone und dergleichen zu begünstigen. Es können Gesamtpartialdrücke von Wasserstoff in der Gesamtmischung von ungefähr 2 bis 2500 psi verwendet werden, wobei Drücke von ungefähr 100 bis 1000 psi bevorzugt werden; Kohlenmonoxid drücke von ungefähr 1 bis 2000 psi und vorzugsweise von ungefähr 60 bis 600 psi können verwendet werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß trotz des großen Bereichs verwendbare Drücke und Temperaturen und auch trotz der Verdünnung der gasförmigen Speiseströme das erhaltene Produkt aus außerordentlich erwünschten Fraktionen von Kohlenwasserstoffen besteht. Typischerweise würde das erfindungsgemäß erhaltene Produkt beispielsweise die in Fig. 6 gezeigten durch Gasphasenchromatographie ermittelten Analysewerte besitzen. Die Verteilung für Dieselkraftstoff ist in Fig. 7 gezeigt. Die analysetypische Reaktionsprodukte zeigt insbesondere eine breite Verteilung von C_1 bis C_{40} Paraffinen. Nur kleine Mengen an C_1 - C_5 Alkoholen wurden bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators festgestellt. Beispielsweise ergab eine Reaktion unter Verwendung von 3g des erfindungsgemäßen Katalysators in 100ml Xylol ausgeführt bei drei getrennten Synthesegasbeladungen eine leicht gelbe Lösung und Wasser. Das Xylol wurde unter Vakuum destilliert und es ergab sich ein gelbes Öl. Die Infrarotanalyse der Reaktionslösung und des Öls zeigt nur eine kleine Menge an oxidierten Produkten und Olefinen und kein Metallkarbonyl. Die in Fig. 8 gezeigten integrierten Kernmagnetresonanzspektren zeigten stark lineare Paraffinprodukte mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 18 mit wenig oder keinen aromatischen nicht gesättigten oxidierte Produkte enthaltenden oder verzweigten Produkten. Die Gasphasenanalyse der gasförmigen Komponenten vom gekühlten Reaktor, bestimmt durch die Gas-Feststoffchromatographie unter Verwendung eines

thermischen Leitfähigkeitsdetektors, ergab Methan (im allgemeinen weniger als 10 Gew.-% des in Produkt vorhandenen Kohlenwasserstoffs), Äthan, Propan, Butan und nur kleine Mengen an nichtgesättigten Kohlenwasserstoffen.

Ein zusätzliches Experiment wurde zur Bestimmung der Wirkungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Katalysators bei verdünnten Synthesegassepeisebedingungen ausgeführt. Insbesondere wurde ein Katalysator aus 3,4g Dicobaltoctacarbonyl und 1.0g 5% Palladium auf Aluminiumoxid in Cyclohexan unter 400 psi Stickstoff und 1200 psi Wasserstoff hergestellt. Der Reaktor wurde auf ungefähr 180°C erhitzt. Es wurde jedoch kein Druckabfall festgestellt. Beim Kühlen des Reaktors konnte Ammoniak weder im Gas noch in den flüssigen Phasen festgestellt werden. Nach dem Ablassen der Gase und der Wiederbeladung mit 500 psi Stickstoff und 500 psi Synthesegas ($2H_2:1 CO$) und der darauffolgenden Erhitzung zeigte der Katalysator normale Aktivität für die Kohlenstoffsynthese. Dies steht im Gegensatz zu den üblichen Fischer-Tropsch-Katalysatoren, die einen deutlichen Aktivitätsabfall bei Anwesenheit eines Verdünnungsmittels zeigten.

Daß der erfindungsgemäße Katalysator wesentlich reaktiver ist als übliche Fischer-Tropsch-Katalysatoren ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1

Repräsentative Wasserstoffherstellungsraten von Fischer-Tropsch-Katalysatoren

Katalysator	Temperatur °C	Aktivität g Prod.pro kg Metall pro Stunde
Katalysator des Beispiels 4	225°	3000
"	9	225°
Katalysator der Erfindung ^a	125°	40
Lurgi Katalysator (10Fe:10Cu:2K ₂ CO ₃ :9Al ₂ O ₃ :30SiO ₂) ^b	225°	24
Brabag Katalysator (100Fe:20Cu:20Zn:1K ₂ CO ₃) ^b	225	10
Bureau of Mines 2A Katalysator (100Co:18ThO ₂ :100 Kieselgur) ^c	195°	50
Pichler säure-geförderter Ru/ Al ₂ O ₃ Katalysator für Polymethylen ^d	120°	120
Kobel's Aufschlammungs- katalysator (100Fe:0.1Cu:0.05K ₂ O) ^e	268°	450
Vannice (5% Fe auf glasigem Kohlenstoff) ^f	235°	4

^a 2.2 g Katalysator, der 1.2g Metall auf einer geringen Oberfläche besitzenden (80-100 Maschen) Al_2O_3 enthält, 100ml Cyclohexan, 1200 psi Beladung 2.1 Syngas, 300ml AE Reaktor, Katalysator hergestellt in situ.

^b H.H.Storch, N.Columbic und R.B.Anderson
The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Seite 308 (Tabelle 86), Wiley, New York, 1951.

^c Ibid., Seite 132 (Tabelle 5).

^d H. Pichler und F.Bellstedt, Erdöl und Kohle 26, 560 (1973).

^e H. Kolbel, P.Ackermann und F.Engelhardt, Erdöl und Kohle 9, 153, 225, 303 (1956).

^f M.A.Vannice, in einem Vortrag bei der 181sten Am.Chem.Soc. Treffen, Atlanta, GA, USA v. 29.3.-3.4.1981.

Tabelle 1 zeigt Ratenvergleiche einer Anzahl von konventionellen Fischer-Tropsch Katalysatoren mit erfindungsgemäßen Katalysatoren bei isothermischen Bedingungen. Die Aktivität der vorliegenden Katalysatoren ausgedrückt in Umwandlungen pro katalytisches Volumen pro Einheitszeit oder Umwandlungen pro Mol von Metallatomen pro Einheitszeit sind mit ungefähr zwei großen Ordnungen besser verglichen mit den vom Bureau of Mines studierten Katalysatoren.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die konventionellen Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese bei ungefähr atmosphärischem Druck im allgemeinen verwendet werden. Im Gegensatz dazu haben die erfindungsgemäßen Katalysatoren ihre beste Aktivität bei Drücken zwischen ungefähr 300 bis 500 psi (engl. Pfund pro Quadrat Zoll). Ein Experiment unter Verwendung eines konventionellen Fischer-Tropsch-Katalysators

wie beispielsweise 100 Co : 18 ThO₂ : 100 Kieselgur bei vergleichbaren Bedingungen zu denjenigen, die beim vorliegenden Katalysator (Cyclohexanaufschlammung, 225°C, 1200 psi Kallsynthesegasdruck) verwendet wurden, zeigen daß die Gasverbrauchsrate mehr als 10 Mal schneller mit dem vorliegenden Katalysator war, wohingegen das durch den vorliegenden Katalysator erhaltene Produkt weniger von den unerwünschten oxidierten Produkten enthielt.

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich mehrerer weiterer Katalysatorarten mit dem Katalysator der Erfindung bei Aufschlammungsbedingungen, die bevorzugter Weise zusammen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden.

Tabelle 2

Vergleich mehrerer Katalysatorsysteme in einer Cyclohexanaufschlammung^d

Katalysator	Aktivität g Prod/ (kg Metall*hr)	Syngas Ver- brauchsrate	Gasförmige Produkte in m Mol	Ver- brauchs- rate	Produkte
Katalysator des Beispiels 4	3000	55%/20 min	8.3 CH ₄ 0.09 C ₂ H ₄ , 1.4 C ₃ H ₆ 0.1 C ₄ H ₁₀ 3.1 CO ₂	2.2 2.0 ^b	hauptsächlich lineare Paraffine
Katalysator gemäß der vorliegenden Erfün- dung hergestellt aus 1g 5% Pd auf 80-100 Maschen Al ₂ O ₃ und 3.4g Co ₂ (CO) ₈ , in situ (1.4g Katalysator 1.2g Metall enthaltend)	860	50%/70 min	17 CH ₄ , 2.0 C ₂ H ₆ 1.0 CO ₂	2.0 1.9 ^b	"
Katalysator des Bei- spiels 9	1080	33%/80 min	13 CH ₄ , 1.4 C ₂ H ₆ 0.5 CO ₂	3.2	hauptsächlich Kohlenwasser- stoffe mit kleinen Mengen von Alkoholen ^f
Katalysator des Bei- spiels 5	640	44%/60 min	16 CH ₄ , 0.1 C ₂ H ₄ 0.3 C ₂ H ₆ 16 CO ₂	1.7	hauptsächlich lineare Paraffine Kohlenwasserstoffe und Alkohole
Co auf Al ₂ O ₃ , hergestellt aus 1g 80-100 Maschen Al ₂ O ₃ und 3.4g Co ₂ (CO) ₈ (2.2g Katalysator 1.2g Metall enthaltend)	270	33%/120 min	18 CH ₄ , 0.9 C ₂ H ₆ 2.3 CO ₂	3.2	"
5% Pd auf 80-100 Maschen Al ₂ O ₃ (1g Katalysator 0.05g Metall enthaltend)	0	keine	-	-	keine Kohlen- wasserstoffe oder Alkohole fest- gestellt

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Vergleich mehrerer Katalysatorsysteme in einer Cyclohexanaufschlammung^a

Katalysator	Aktivität g Prod/ (kg Metall*hr)	Syngas Ver- brauchsrate	Gasförmige Produkte in m Mol	Ver- brauchs- rate	Produkte
100Co:18PbO ₂ :100 Kieselgur (7.5g K ₂ CO ₃ ausgefallter Katalysator, reduziert bei 400°C mit H ₂ , 1.3g Co enthalten)	71	66%/350 min	3.4 CH ₄ , 0.2 C ₂ H ₆ 0.5 CO ₂	2.3	Kohlenwasserstoffe reich an niedrigerem Molekulargewicht
4 Fe:1Cu (3g ausgefallter Katalysator, reduziert bei 400°C mit H ₂ , 1.3g Fe enthalten)	180	40%/120 min	2.4 CH ₄ , 24 CO ₂ 1.2 C ₂ H ₄ , 0.8 C ₂ H ₆	1.8	Kohlenwasserstoffe reich an Olefinen
58 Ru/Al ₂ O ₃ (2.2g Katalysator 0.11g Metall enthaltend)	21000	48%/25 min	27 CH ₄ , 0.02 C ₂ H ₄ 0.13 C ₂ H ₆ 0.14 C ₃ H ₈ , 1.6 CO ₂	2.1	hauptsächlich lineare Paraffine reich an Achsen mit hohem Molekulargewicht ^c

^aAllgemeine Bedingungen: 100ml Cyclohexan, 300ml AE Reaktor beladen mit 800 psi H₂ und 400 psi CO wobei die Reaktion bei 225°C (18 Min. bis zur Temperatur) ausgeführt wurde.

^bVerbrauchsverhältnis ausschließlich der Methanbildung

^cSignifikante Mengen an löslichem Hydrocarbonsyl und Alkylcarbonsyl Rutheniumkomplexen festgestellt durch Infrarot in Lösung.

Obwohl es möglich ist den vorliegenden Katalysator in der oben erwähnten Weise herzustellen und den Katalysator zur Aufbewahrung und zum darauffolgenden Gebrauch zu isolieren, so ist es doch auch möglich den Katalysator nach der Herstellung in situ zu verwenden. In einem solchen Falle würde der Katalysator in der oben beschriebenen Weise hergestellt und man würde einfach fortfahren die Temperatur- und Druckbedingungen beizubehalten, und zwar zusammen mit der entsprechenden Bewegungs- oder Rührgröße, um die Reaktion der gasförmigen Materialien und deren Synthese in die gewünschten Kohlenwasserstoffe hervorzurufen. Die Reaktion wird normalerweise durch eine kontinuierliche Messung des Drucks verfolgt. Wenn der Druck aufhört abzunehmen, d.h. konstant bleibt oder nur langsam abnimmt, so ist offensichtlich, daß die Reaktion aufhört. Nach Abkühlen sind die erhaltenen Kohlenwasserstoffe normalerweise flüssig und lösen sich insbesondere in dem verwendeten Lösungsmittel auf. Sie können in üblicher Weise isoliert werden.

Die Katalysatoren gemäß der Erfindung, ihr Herstellungsverfahren sowie ihr Gebrauch wird anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Die bei den meisten Versuchen verwendete Reaktorkonfiguration ist die folgende. Das Reaktorsystem besteht aus einem 300ml Autoclave Engineers Magne-Drive Reactor, ausgerüstet mit Flüssigkeit- und Gas-Probenventilen. Der Heizer wird durch einen "Love Controls Proportioning Temperature Controller" gesteuert, und zwar unter Verwendung eines Eisen-Konstantan-Thermoelements. Die Feinsteuerung der Temperatur wird mittels abwechselnder Heiz- und Kühlzyklen in der Nähe des eingestellten Punktes erreicht. Die Kühlung wird durch einen Strom von komprimierter Luft durch eine solenoid-betätigte interne Spiralkühlwicklung gesteuert. Die Temperatur kann ohne weiteres auf einem Bereich innerhalb von 2°C gesteuert werden. Üblicherweise wer-

den 100ml Aufschlammungslösungsmittel verwendet, und man benutzt einen 200ml Gasraum. Das System wird normalerweise vor der endgültigen Beladung mit Synthesegas gespült.

Der obige Reaktor wurde gespült, 1g im Handel erhältliches 5% Palladium auf Aluminiumoxid wurde hinzugegeben, und zwar gefolgt von 3.4g von im Handel erhältlichem Octacarbonyldicobalt. Während der Spülvorgang fortgesetzt wird, werden 100ml Cyclohexan zugegeben. Der Reaktor wird sodann abgedichtet, mit 500 psi Synthesegas gespült und, nach Belüften mit 1200 psi Synthesegas (nominal 2 H₂:1 CO) beladen. Der Reaktor wurde auf Leckstellen überprüft. Rühren und Erhitzen werden mit der Temperatursteuervorrichtung begonnen.

Annähernd 18 Minuten sind erforderlich um den Reaktor auf die eingestellte Temperatur zu bringen. Wenn die Temperatur erhöht wird, so erhöht sich der Druck infolge der thermischen Ausdehnung der Gase. Im Bereich von 200 - 225°C verläßt der Druck sein Niveau, nimmt dann ab was anzeigt, daß die Kohlenwasserstoffsynthese aufgehört hat. Die Reaktion wurde für eine Gesamtzeit von 40 Minuten durchgeführt, während welcher Zeit der Druck von 2200 auf 1590 psi bei 225°C abnahm, was einen durchschnittlichen Druckabfall von 28 psi/Min. liefert, was wiederum einer durchschnittlichen Aktivität von 1200g Prod-(Kg Metall)⁻¹ hr⁻¹ entspricht, und zwar unter Vernachlässigung der Bildung von flüchtigen Stoffen. Der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, bei der der Druck sich mit 790 psi ergab. Wenn man somit diese flüchtigen Materialien berücksichtigt, die im wesentlichen bei Umgebungstemperatur kondensieren, so betrug die Gesamtaktivität 1300g Prod-(Kg Metall)⁻¹ hr⁻¹. Theoretisch wurden 2.2g des Katalysators gebildet.

Beispiel 2

Die Reaktionsmischung des Beispiels 1 ließ man über Nacht stehen. Die Gase wurden abgelassen, das Lösungsmittel wurde

abgezogen und der Katalysator wurde mit Cyclohexan gewaschen. Während der Spülung mit Argon wurden 100ml frisches Cyclohexan zugegeben. Während der Lösungsmittelentfernung und dem Waschen gingen annähernd 0.3g Katalysator verloren. Der Reaktor wurde wiederum mit 1200 psi Synthesegas beladen und auf 225°C gebracht. Während der 50 Minuten der Verwendung fiel der Druck von 2080 auf 1520 psi ab, was eine Aktivität von $840 \text{ g Prod.} \cdot (\text{Kg Metall})^{-1} \text{ hr}^{-1}$ bedeutet. Nach der Abkühlung hat sich der Druck mit 610 psi herausgestellt. Unter Verwendung des Druckabfalls bei Raumtemperaturen ergibt sich somit eine Aktivität von $1490 \text{ g Prod.} \cdot (\text{Kg Metall})^{-1} \text{ hr}^{-1}$.

Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde einer Gasanalyse unterworfen. Dies wird dadurch erreicht, daß man 0.500ml des Reaktionsgases in einen Gaschromatographen eingibt, der mit thermischen Dual-Leitfähigkeitsdetektoren der Thermistorbauart ausgerüstet ist. Die Gasanalyse auf Wasserstoff wird mit einer 6 Fuß x 1/4 Zoll Glassäule erreicht, die mit einem Linde 13x Molekularsieb gepackt ist, und es wird Stickstoff bei Raumtemperatur und als Trägergas verwendet. Die Gasanalyse auf Kohlenmonoxid und Methan wird mit einer 1 Meter x 1/4 Zoll Polyäthylensäule erreicht, die ebenfalls mit Linde 13x Molekularsieb gepackt ist und Helium als Trägergas bei Raumtemperatur verwendet. Die Gasanalyse auf Kohlendioxid, Äthylen und Äthan wird mit einer 4 1/2 Fuß x 1/4 Zoll Polyäthylensäule ausgeführt, die mit CHROMOSORB 102 gepackt ist und ebenfalls Helium als Trägergas bei Umgebungstemperatur benutzt. Die Gasanalyse auf höhere flüchtige Kohlenwasserstoffe wird mit einem Gaschromatograph durchgeföhrt, der mit thermischen Leitfähigkeitsdetektoren der Heißdrahtbauart ausgestattet ist, und zwar geschieht dies mittels eines Gasprobenwerts, und zwar unter Verwendung einer 12 Fuß x 1/8 Zoll PORAPAK Q aus rostfreiem Stahl bestehenden Säule bei 150°C unter Verwendung von Helium als Trägergas.

Die Zonen der entsprechenden Spitzen oder Peaks werden digital integriert und mit den Zonen der entsprechenden

Eingaben oder Injektionen von reinen Komponenten verglichen. Für das vorliegende Beispiel hat sich ergeben, daß die Gasphase aus folgendem bestand: 59% H_2 , 35% CO , 5% CH_4 , 0,5% CO_2 , 0,4% C_2H_6 und 0,03% C_2H_4 . Sodann wird das Gesetz des idealen Gases verwendet, um die Menge jedes in der Gasphase vorhandenen Gases abzuschätzen. In diesem speziellen Fall bestand die Gasphase aus folgendem: 202mmol H_2 , 119mmol CO , 18mmol CH_4 , 1,6mmol CO_2 , 1,5mmol C_2H_6 und 0,1 mmol C_2H_4 . Das Verbrauchsverhältnis ist sodann 2,3, wobei 247 mmol H_2 und 106mmol CO verbraucht wurden. Der Methananteil entspricht annähernd 4,5 Gew.-% des Kohlenwasserstoffprodukts.

Die Masse der Lösung, die aufgelöste Kohlenwasserstoffe enthält, wird mittels des Flüssigkeitprobenventils in eine Flasche gegeben. Der Rest der Lösung wird nach dem Belüften und Öffnen des Reaktors durch eine Pipette entfernt. Üblicherweise sind am Boden des Reaktors nahe dem Katalysator reichliche Mengen an Wasser vorhanden. Der Katalysator wird sodann unter Verwendung eines Magneten aus dem Reaktor entfernt und in eine Petrischale gegeben, in der die Trocknung in einem Ofen bei 100 bis 120°C erfolgt; auf diese Weise wurden 1,86g Katalysator wiedergewonnen.

Beispiel 3

1,35g des in Beispiel 2 wiedergewonnenen Katalysators wurden in ein aus rostfreiem Stahl bestehendes Rohr von 1/2 Zoll Nominaldurchmesser gepackt. Der Katalysator wurde durch Glaswollstopfen an jedem Ende des Bettes darin gehalten. Synthesegas (66% H_2 , 34% CO) wurden mit 5 psi durch das Katalysatorbett geleitet, was eine Strömungsgeschwindigkeit oder Rate von 0,16 ft^3/hr ergab. Das durch die Säule geleitete Gas wurde periodisch gaschromatographisch (Trägergas He) mittels

eines Abgasprobenventils analysiert.

Die Temperatur wurde allmählich erhöht und es wurde festgestellt, daß bei 125°C nur ein kleiner Teil (0.04%) verbraucht war. Bei 150°C war annähernd 1% des Kohlenmonoxids in die Produkte umgewandelt. Die Erhöhung der Temperatur auf 225°C führte zu sehr hohen Umwandlungen (anfangs ungefähr 80% nach 5 Minuten und 98% nach 15 Minuten). Allmählich fiel jedoch die Aktivität ab (78% nach 1 Stunde, 72% nach 2 Stunden, 49% nach 3 Stunden, 54% nach 4 Stunden und 37% CO Umwandlung nach 6 Stunden). Wasserstoffspülen über dem Katalysator bei 225°C brachte keine Wiedergewinnung der hohen Aktivität, obwohl eine bescheidene Verbesserung der Aktivität zu beobachten war. Am Ende der Reaktion hat sich herausgestellt, daß das Material in der Kältefalle 1.7g wog und nahezu vollständig aus Wasser bestand; d.h. die Produkte waren vorherrschend niedrig siedend.

Beispiel 4

Der 0.3L Autoclav wurde mit Argon gespült. Ein Gramm von im Handel verfügbarem 5% Platin auf Aluminiumoxid Hydrierkatalysator wurde zugegeben, und zwar gefolgt von 100ml Cyclohexan. Nach weiterem Spülen wurden 3.4g von im Handel erhaltenem Octacarbonyldicobalt zugegeben. Sodann wurde der Reaktor abgedichtet, zwei Mal mit 200 psi Syngas gespült und sodann mit 1200 psi Syngas beladen, und zwar bestehend aus 2 Teilen Wasserstoff zu einem Teil Kohlenmonoxid. Der Reaktor wurde auf Leckstellen überprüft. Es waren annähernd 18 Minuten erforderlich um eine Betriebstemperatur von 225°C zu erreichen. Während des Erwärmungszyklus stieg der Druck auf 2075 an, wobei nach dieser Zeit der Druck mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 39.5 psi/Min.abnahm (vergleiche die folgende Tabelle E-4).

Tabelle E-4

Syngasverbrauchsgeschwindigkeit oder
-rate

Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Druck (psi)
0	25	1200
15	200	1950
18	225	2075
20	225	2000
22	230	1825
25	225	1625
28	225	1500
30	225	1425
32	225	1375
35	225	1300
40	225	1210

Der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, wo sich der Druck zu 540 psi ergab. Die Gasphase wurde analysiert und enthielt folgendes: 39.9% Wasserstoff, 50.1% Kohlenmonoxid, 8.3% Methan, 0.03% Äthylen, 0.45% Äthan, 0.34% Propan und 1.0% Kohlendioxid. Das Verbrauchsverhältnis ergab sich zu 2.2; bei Korrektur hinsichtlich des erzeugten Methans wurde das Verbrauchsverhältnis mit 2.0 berechnet.

Nach Öffnen des Reaktors war die flüssige Phase klar und etwas gelblich. Am Boden des Reaktors fand man eine kleine Menge an schwarzer Flüssigkeit bestehend aus Wasser und suspendiertem Katalysator. Der Katalysator wurde magnetisch entfernt und über Nacht bei 120°C getrocknet. Die Probe aus dem wiedergewonnenen Katalysator wog 1.5g. Die Gaschromatographieanalyse der Flüssigkeitsphase ergab vornehmlich lineare aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Beispiel 5

Eine Probe von 7.2g im Handel erhältlichen Zinkoxids wurde in 15ml destilliertem Wasser suspendiert. Eine Lösung aus 0.5g Palladium (II) Chlorid, 8ml konzentrierter Salzsäure und 10ml Wasser wurde zugegeben. Die Aufschlämmung wurde bis zur Trockenheit erhitzt, und zwar unter konstantem Rühren mittels einer Glasstange, wobei sich ein rotbrauner Feststoff ergab. Dieser Feststoff wurde 20 Stunden lang bei 120°C in einem Ofen getrocknet. Die Reduktion in einem Wasserstoffstrom bei 220 bis 240°C über 3 Stunden hinweg gewährte 7.55g von 4% Palladium auf Zinkoxid.

Ein Gramm des erwähnten 4% Pd/ZnO wurde dem 0.3L Reaktor, gespült mit Argon und 100ml Cyclohexan enthaltend als Aufschlämmungslösungsmittel hinzugegeben. 3.4g Octacarbonyldicobalt, die beträchtliche Mengen der purpurfarbenen Verunreinigung, die dem Fachmann bekannt ist, enthielten, wurden zugegeben. Der Reaktor wurde zweimal mit 200 psi Syngas gespült und sodann auf 200 psi mit aus 67% H₂ und 33% CO bestehendem Syngas unter Druck gesetzt.

Der Reaktor wurde auf 225°C erwärmt, wobei zu dieser Zeit eine Flüssigkeitsprobe wenig lösliche Kobaltspezies zeigte.

Über eine einstündige Zeitperiode hinweg wurde nur eine geringe Aktivität für den Syngasverbrauch beobachtet. Der Reaktor wurde auf 80°C abgekühlt und 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Eine Flüssigkeitsprobe ergab das Vorhandensein von $\text{CO}_2(\text{CO})_8$. Der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Am folgenden Tag wurde der Reaktor wiederum auf 225°C erhitzt. Während der folgenden Stunde nahm der Druck mit einer Geschwindigkeit von 8 psi/Min. ab. Nach Abkühlung betrug der Druck 560 psi. Die Gasanalyse ergab die folgenden M Molmengen an gasförmigen Produkten:

16 CH_4 , 0.1 C_2H_4 , 0.3 C_2H_6 und 16 CO_2 . Das Verbrauchs- oder Konsumptionsverhältnis betrug 1.7.

Die aus dem Reaktor entfernte Lösung war leicht gelb. Das Waschen des Reaktors und Katalysators mit Tetrahydrofuran führte zu einer blauen Lösung. Zugabe von Wasser zu dieser blauen Lösung führte zu einer schwach rosa Farbe, was nahelegt, daß ein Teil des Kobalts nicht fest an den heterogenen Katalysator gebunden war. Der Katalysator wurde solange mit Tetrahydrofuran gewaschen, bis die Waschungen farblos waren. 1.9g Katalysator wurden magnetisch wiedergewonnen; annähernd 0.2g des Materials waren nicht magnetisch, und dies wird auf die Verunreinigungen im Octacarbonyldocobalt-Ausgangsmaterial zurückgeführt.

Beispiel 6

Eine drei Hälse aufweisende Rundbodenflasche von 250ml wurde mit Argon gespült. 1g von 5% Pd/ Al_2O_3 und eine Magnetrührstange wurden zugegeben. Bei fortgesetztem Spülen wurden 100ml Decalin zugegeben, und zwar gefolgt von 3.4g $\text{CO}_2(\text{CO})_8$. Das

Argon wurde durch einen langsamen stetigen Fluß an Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren erhitzt und wurde auf 135°C bis 140°C gehalten. Nach 3 Stunden zeigte das Infrarotspektrum der Reaktionslösung das Nichtvorhandensein jedweder Metallcarbonylspezies an. Bei Abkühlung wurde festgestellt, daß ein magnetischer Katalysator gebildet wurde, der an der magnetischen Rührstange anhaftete. Nach dem Filtern und Trocknen dieses Katalysators, zeigte dieser vergleichbare Aktivitäten für die Kohlenwasserstoffsynthese wie die gemäß dem Verfahren des Beispiels 1 hergestellten.

Beispiel 7

Der 0.3L Autoclav wurde mit Argon gespült. Zwei Gramm 5% Pd/Al₂O₃ wurden zugegeben, und zwar gefolgt von 150ml Cyclohexan, und sodann gefolgt von 6.8g Kobaltcarbonyl. Der Reaktor wurde mit 870 psi H₂ und 430 psi CO beladen. Der Reaktor wurde auf 225°C erhitzt, wonach festgestellt wurde, daß der Druck mit einer Druckschnittsgeschwindigkeit von 54 psi/Min. abnimmt. Die gaschromatographische Analyse zeigte die folgende Gaszusammensetzung: 65.6% H₂, 27.6% CO, 4.4%CH₄, 1.1% CO₂ und 0.17% C₂H₆.

Beispiel 8

Bei dieser Reaktion wurde ein 310ml gepackter Konusautoclav hergestellt von der Firma Parr Instruments verwendet. Der Reaktor wurde mit Argon gespült. 3.43 g CO₂(CO)₈, 1.06g 5% Pd/Al₂O₃ und 100ml Tetrahydrofuran wurden zugegeben. Der Reaktor wurde mit 1300 psi Synthesegas beladen, und zwar bestehend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid in gleichen Anteilen. Der Reaktor wurde auf 200°C erhitzt. Der Druck fiel von

1600 auf 1100 psi über 3.5 Stunden hinweg ab. Nach dem Abkühlen betrug der Druck 350 psi. In der Gasphase wurde sehr wenig Wasserstoff gefunden. Eine signifikante Menge an weißem wachsigem in Tetrahydrofuran unlöslichem Material wurde beobachtet.

Die Infrarotspektren und die Toluollöslichkeit zeigen an daß dies Paraffine mit höherem Molekulargewicht sind.

Beispiel 9

Chromatographisches Aluminiumoxid wurde auf 80 bis 100 Maschen (pro Zoll) gesiebt. Fünf Gramm dieses Aluminiumoxids wurden in 5g Wasser suspendiert. Eine Lösung aus 0.44g PdCl_2 , 7ml Salzsäure und 10ml H_2O wurden zugegeben. Die Aufschlammung wurde unter Rühren auf einer Heizplatte bis zur Trockenheit erhitzt, sodann bei 120°C 16 Stunden lang getrocknet.

Der sich ergebende Feststoff wurde sorgfältig gemahlen, um annähernd die gleichen Abmessungen wie beim Ausgangsträger zu erhalten. Sodann erfolgte die Reduktion für 2 Stunden bei $220^\circ\text{--}250^\circ\text{C}$ unter einem Strom aus H_2 .

Ein Gramm des erwähnten 5% Palladium dispergiert auf Aluminiumoxid wurde dem 0.3L Autoclaven zugegeben. Der Reaktor wurde mit Argon gespült und 100ml Cyclohexan wurden zugegeben. Sodann wurden 1.13g Kobaltcarbonyl zugegeben. Der Reaktor wurde mit Syngas gespült, sodann auf 1200 psi (2H_2 : 1CO) unter Druck gesetzt. Der Reaktor wurde auf 225°C erhitzt. Während der folgenden 80 Minuten fiel der Druck um 510 psi ab.

Nach dem Kühlen betrug der Enddruck 800 psi. Die Gasphase bestand aus folgendem: 55% H₂, 42% CO, 2.8% CH₄, 0.3% C₂H₆ und 0.1% CO₂.

Zusammenfassend sieht die Erfindung folgendes vor:
Ein Katalysator für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird vorgesehen, der aus Palladium oder Platin und Kobalt getragen von einer festen Phase besteht. Der Katalysator wird durch Erhitzen einer heterogenen Komponente des Palladiums oder Platins abgeschieden auf dem festen Träger in einer Lösung aus Kobaltcarbonyl oder dessen Ausgangsstoffen hergestellt. Der Katalysator zeigt eine ausgezeichnete Aktivität, Stabilität in der Luft und erzeugt erwünschte Produktfraktionen selbst mit verdünnten Gasreaktionsteilnehmern. Der Katalysator wird vorzugsweise in verdünnter Aufschlämmungsform verwendet, was hinsichtlich eines Standpunktes der Wärmeübertragung zweckmäßig ist.

-32-
Leerseite

3230042

-35-

Nummer: 3230042
Int. Cl.³: B01J 23/89
Anmeldetag: 12. August 1982
Offenlegungstag: 3. März 1983

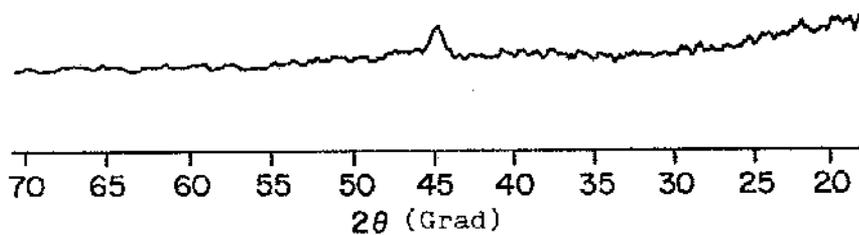


Fig. 1

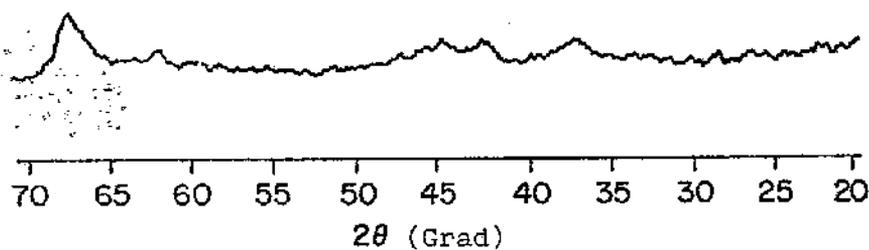


Fig. 2

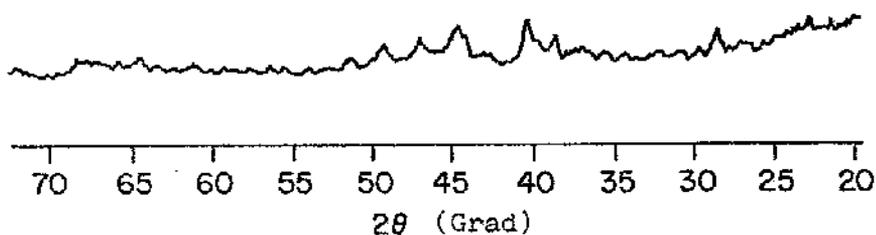


Fig. 3

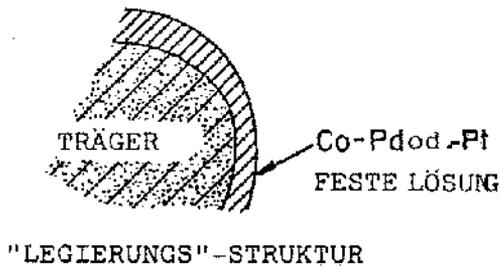


Fig. 4

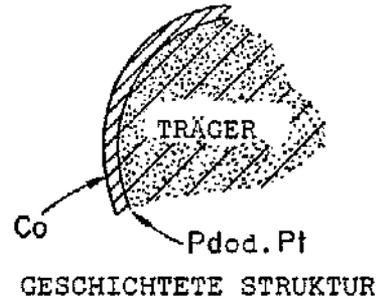


Fig. 5

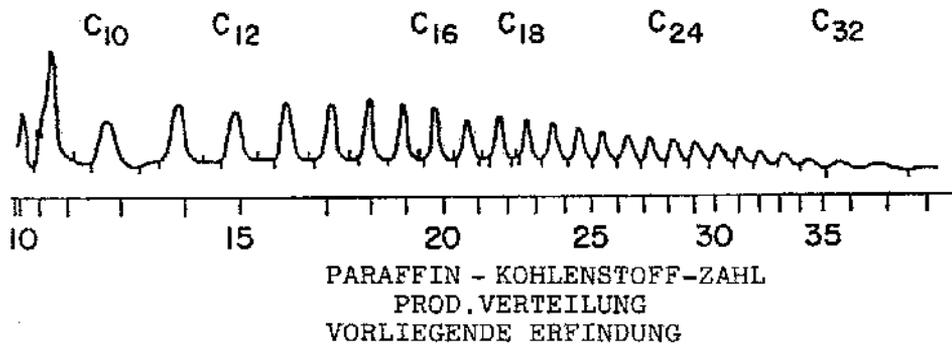


Fig. 6

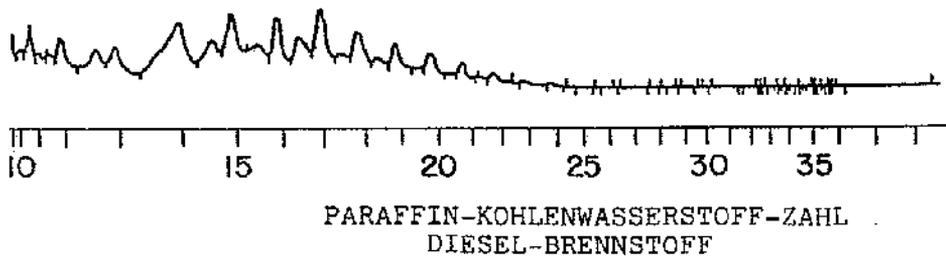
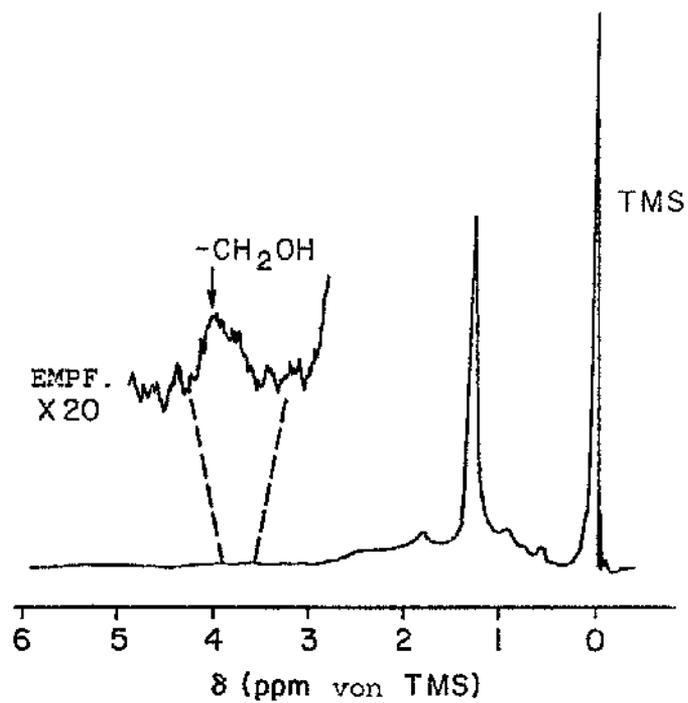


Fig. 7

*Fig. 8*