

1690

~~222~~

Verfahren zur Überwiegenden Gewinnung von Paraffin
bei der Kohlenoxyd-Hydrierung.

Es ist bekannt, die Kohlenoxyd-Hydrierung mit Hilfe von gefällten Kobalt-Katalysatoren bei Syntheso-Drücken von 5-20 atü auszuführen, um auf diese Weise eine erhöhte Ausbeute an hochsiedenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen zu erhalten. In günstigsten Fall ergaben sich hierbei 40-50% Paraffin.

Es wurde gefunden, dass eine weit darüber hinausgehende Ausbeute an besonders hochwertigem Paraffin in Ausmass von etwa 70-80% der Umsetzungsprodukte erzielbar ist, wenn man abweichend von der bisherigen Arbeitsweise einerseits eine wesentlich höhere Kobaltdichte und andererseits Mangan als Aktivator verwendet.

Die Kobaltdichte der bisher zur Paraffinsynthese benutzten Katalysatoren belief sich auf etwa 60-100 g Co pro Ltr. Katalysatormasse. Der erfindungsgemäss zu verwendende Umsetzungs-kontakt muss mindestens 200 g Co, zweckmässig 300 g Co oder noch mehr pro Ltr. Kontaktmasse enthalten. Diese hohe Kobaltdichte wird durch entsprechende Verminderung der Trägermasse erzielt. Die bisherigen Kobalt-Katalysatoren enthielten auf 100 Teile Kobalt etwa 100-250 Teile Kieselgur. Im Gegensatz hierzu enthalten die neuen Umsetzungskontakte nur 10-20 Teile Kieselgur auf 100 Teile Kobalt.

Unter den vielen neben Thorium und Magnesium als Aktivator bereits vorgeschlagenen Metallverbindungen befinden sich auch solche des Mangans. Es ist bisher jedoch nicht bekannt geworden, dass man bei Katalysatoren mit extrem hoher Kobaltdichte grade durch aktivierende Zusätze von Mangan eine überwiegende Bildung von hochsiedendem Paraffin erhält. Man hat bisher in keiner Weise erkannt, dass die Paraffinbildung wesentlich von der Art des Aktivators abhängig ist und dass hierbei Mangan überraschend günstige Eigenschaften besitzt.

201024

reinigter und gerösteter Kieselgur enthielt, wurde in folgender Weise hergestellt:

25 g Co und 3,75 g Mn wurden als Nitrate in 500 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde unter sehr starkem Rühren in eine ebenfalls zum Kochen erhitze Sodaböschung mit 61 g Soda in 750 cm³ H₂O eingetragen. Sofort nach der Fällung wurden 3,5 g einer mit Säure gereinigten und gerösteten Kieselgur in die Fällung eingerührt. Die Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 3 Liter heissem Wasser ausgewaschen.

Darauf trocknete man den Kontaktkuchen bei 75° vorsichtig an der Luft. Nach einstündiger Reduktion bei 400° mit H₂N₂ wurde der Kontakt bei 160° mit Synthesogas bei 10 atü Druck in Betrieb genommen. Die Betriebstemperatur wurde auf 175° gesteigert. Die Gasbeaufschlagung war normal. Sie betrug 10 Liter Synthesogas pro 100 cm³ Kontaktvolumen und Stunde. Bei einer durchschnittlichen CO-Umsetzung von 75% wurde eine Ausbeute von 120 g/m³ Nutzgas erzielt.

Die Laufzeit des Versuches betrug 5 Monate.

Die Zusammensetzung der erhaltenen flüssigen Produkte ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Betriebsstunden	1 - 552	612-1099	1099-1720	1720-224
Benzin bis 200°	21,0%	13,9 %	6,1 %	5,0 %
Dieselloil 200-320°	20,5%	16,0 %	14,7 %	16,7 %
Weichparaffin 320-460°	25,8%	22,9 %	23,8 %	21,5 %
Hartparaffin 460°	32,7%	47,2 %	55,4 %	56,8 %
Gesamtparaffin	58,5%	70,1 %	79,2 %	78,3 %

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Katalysator, der aus 100 Teilen Co, 15 Teilen Mn, und 12,5 Teilen ungereinigter, jedoch bei 1000° geglühter Kieselgur bestand, wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Nach einstündiger Reduktion mit H₂H₂ bei 400° wurden 76 cm³ Kca-

reinigter und gerösteter Kieselgur enthält, wurde in folgender Weise hergestellt:

25 g Co und 3,75 g Mn wurden als Nitrate in 500 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde unter sehr starkem Rühren in eine ebenfalls zum Kochen erhitzte Sodalösung mit 6l g Soda in 750 cm³ H₂O eingetragen. Sofort nach der Fällung wurden 3,5 g einer mit Säure gereinigten und gerösteten Kieselgur in die Fällung eingeührt. Die Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 3 Liter heissem Wasser ausgewaschen.

Darauf trocknete man den Kontaktkuchen bei 75° vorsichtig an der Luft. Nach einstündiger Reduktion bei 400° mit H₂N₂ wurde der Kontakt bei 160° mit Synthesegas bei 10 atü Druck in Betrieb genommen. Die Betriebstemperatur wurde auf 175° gesteigert. Die Gasbeaufschlagung war normal. Sie betrug 10 Liter Synthesegas pro 100 cm³ Kontaktvolumen und Stunde. Bei einer durchschnittlichen CO-Umsetzung von 75% wurde eine Ausbeute von 120 g/m³ Nutzgas erzielt.

Die Laufzeit des Versuches betrug 5 Monate.

Die Zusammensetzung der erhaltenen flüssigen Produkte ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Betriebsstunden	1 - 552	612-1099	1099-1720	1720-2242
Benzin bis 200°	21,0%	13,9 %	6,1 %	5,0 %
Dieselöl 200-320°	20,5%	16,0 %	14,7 %	16,7 %
Weichparaffin 320-460°	25,8%	22,9 %	23,8 %	21,5 %
Hartparaffin 460°	32,7%	47,2 %	55,4 %	56,8 %
Gesamtparaffin	58,5%	70,1 %	79,2 %	78,3 %

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Katalysator, der aus 100 Teilen Co, 15 Teilen Mn, und 12,5 Teilen ungereinigter, jedoch bei 1000° gegluhter Kieselgur bestand, wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Nach einstündiger Reduktion mit H₂H₂ bei 400° wurden 76 cm³ Koh-

takt bei 160° mit Synthesegas unter einem Druck von 10 atü in Betrieb genommen. Im Verlauf von 900 Stunden wurde die Temperatur bis auf 164° gesteigert. Die Gasbesaufschlegung betrug 6-8 Liter pro Stunde. Bei einem CO-Umsatz von 75% und darüber wurden etwa 120-130 g Gesamtprodukte je m³ Nutzgas erhalten.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der flüssigen Produkte war in den ersten 1000 Betriebsstunden die folgende:

Benzin bis 200°	5,9 %
Dieselöl 200-320°	12,5 %
Weichparaffin 320 - 460°	22,6 %
Hartparaffin üb. 460°	58,2 %
Gesamtparaffin	80,8 %

Die Anwendung der vorstehenden Katalysatoren ist auf die Überdrucksynthese beschränkt, d.h. auf alle technische oberhalb von 2 ata möglichen Gasdrucke. Besonders wirksam sind die beschriebenen paraffinbildenden Kobalt-Mangan-Kieselgur-Kontakte bei Synthesedrucken von 5-50 atü.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Überwiegenden Gewinnung von Paraffin bei der Kohlenoxyd-Hydrierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man bei der Umsetzung der Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen Kobalt-Katalysatoren mit hoher Kobaltdichte verwendet, welche als aktivierenden Zusatz Mangan enthalten.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass Kobalt-Kontakte Verwendung finden, welche pro Liter Kontaktvolumen über 200-300 g Kobalt enthalten.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t , durch einen Katalysator, der aus 100 Teilen Kobalt, 15 Teilen Mangan und 12,5 Teilen mit Säure gereinigter und gerösteter Kieselgur besteht.

201027

- 5 -

1897

4.) Ausführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t : dass der Synthesodruck auf 5-50 atü bemessen wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT