

6941
Oberh.-Holten, den 19. Dezember 1939
RB Abt. EVA Roe/Kdm.-

Herrn Dr. K a l k .

Betr.: Paraffin-Synthese.

Wir haben einen neuen Kobaltkatalysator entwickelt, welcher sehr hohe Paraffinausbeuten ergibt, nämlich bis zu 70 bis 80 % der gesamten flüssigen Produkte. Es ist zwar schon bekannt, mittels Kobalt-Füllungskatalysatoren bei Drücken von 5 bis 20 atü eine höhere Ausbeute an hochsiedenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen zu erhalten als man bei gewöhnlichem Druck erzielt (Mitteldrucksynthese gegenüber Normaldrucksynthese). Aber hierbei wurden bisher günstigstenfalls 40 bis 50 % Paraffin erzielt. Unsere neuen Katalysatoren unterscheiden sich nun von den bisher gebräuchlichen Kobaltkatalysatoren folgendermassen:

- 1.) Die Kobaltdichte beträgt mindestens 200 g Kobalt je Liter, zweckmässig aber 300 und noch mehr g Kobalt je Liter. Demgegenüber betrug die Kobaltdichte bei den bisher gebräuchlichen Katalysatoren etwa 60 bis 100 g Kobalt je Liter fertiger Katalysatormasse.
- 2.) Diese hohe Kobaltdichte wird erzielt dadurch, dass man den Anteil an verdünnender Trägermasse genügend gering nimmt. Die normalen Kobaltkatalysatoren enthielten auf 100 Teile Kobalt 100 bis 250 Teile Kieselgur. Unsere neuen Katalysatoren enthalten dagegen 10 bis 20 Teile Kieselgur je 100 Teile Kobalt.
- 3.) Als Aktivator hat man bisher vornehmlich Thorium und Magnesium angewendet. Ausserdem sind aber alle irgendwie in Frage kommenden Elemente des periodischen Systems versucht und beschrieben worden, ohne dass jedoch irgendjemand hierunter einen Aktivator gefunden hätte, welcher besonders paraffinbildend wirkt. So ist das Mangan als Aktivator mehrfach beschrieben worden, ohne dass erkannt worden wäre, dass mit Hilfe des Mangans als Aktivator mehr als 50 % Paraffin erhalten werden kann. Dies ist nun nach unseren Feststellungen der Fall.

Unsere neuen Kobaltkatalysatoren bestehen daher aus einem sehr hohen Anteil von Kobaltkarbonat, wenig Kieselgur und einen entsprechenden Zusatz von Mangan als Aktivator.

Die Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren ist ausserordentlich gross. Sie sind wesentlich aktiver als alles was bisher auf diesem Gebiet beschrieben worden ist. Dies geht daraus hervor, dass sie den vollen Umsatz des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches bei den niedrigsten bisher bekannten Reaktionstemperaturen bewirken, nämlich unterhalb von 170° . Z.B. erhalten wir normal hohe Ausbeuten aus einem Synthesegas 1 zu 2 mit unserem neuen Kobalt-Mangan-Kontakt mit hoher Kobaltdichte bereits bei 160 bis 165° ! Die hohe Aktivität ermöglicht es bei so tiefen Temperaturen zu fahren und darauf ist die Folge dann eine bisher unerreicht hohe Paraffinausbeute.

Für den Fall, dass die vorgenannten Unterlagen zur Patentbegründung noch nicht ausreichen sollten, weise ich darauf hin, dass die Ergebnisse mit diesen Katalysatoren noch in einer anderen Hinsicht von den bisher bekannten abweichen. Man hat zwar bisher bei der Mitteldrucksynthese bereits 40 bis 50 % der gesamten flüssigen Produkte an sogenanntem Paraffin erhalten, aber hiersu ist zu bemerken, dass „Paraffin“ kein feststehender Begriff ist. Man versteht vielmehr darunter die Gesamtheit aller über 320° siedender aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Wir haben nun gefunden, dass die Mehrausbeute, welche wir gegenüber den bisher bekannten Versuchsbedingungen mittels unserer neuen Kobalt-Mangankatalysatoren erhalten, vorwiegend in Form der höchstmolekularen Kohlenwasserstoffe anfällt. Dies kann verdeutlicht werden dadurch, dass man das Gesamtparaffin durch Destillation zerlegt in Anteile, welche zwischen 320° und 460° siedend und solche, welche darüber siedend. Unsere neue Synthese liefert nun bis zu % der gesamten flüssigen Produkte an höchstmolekularen Kohlenwasserstoffen, welche über 460° siedend, während dieser Betrag bei den bisher beschriebenen Katalysatoren max. etwa % betragen haben dürfte.

Beispiele liegen bei.

Ich bitte, die vorstehenden Unterlagen auf ihre Verwertbarkeit zu einer Patentanmeldung zu prüfen.

Beispiel 1:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 Mn, 12,5 mit Säure gereinigter und gerösteter Kieselgur in Form der Karbonate, wurde in der folgenden Weise hergestellt:

25 g Co und 3,75 g Mn in Form ihrer Nitrate wurden in 500 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde unter sehr starkem Rühren in eine ebenfalls zum Kochen erhitzte Sodälösung 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 eingeführt. Die Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 3 Liter heissen Wasser ausgewaschen.

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

Die Laufzeit des Versuches betrug 5 Monate.

Die Zusammensetzung der flüssigen Produkte zeigte das folgende Bild:

Betriebsstunden	1 - 552	612-1099	1099-1720	1720-224
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 %

Beispiel 2:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Co, 15 Mn, 12,5 ungereinigte, jedoch bei 1000 ° geglähte Kieselgur wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Nach einstündiger Reduk-

tion mit H_2N_2 bei 400° wurden 76 cm^3 Kontakt bei 160° mit Synthesegas unter einem Druck von 10 atm in Betrieb genommen. Im Verlauf von 900 Stunden wurde die Temperatur bis 164° gesteigert. Die Gasbeaufschlagung betrug $6 - 8$ Liter/Stunde. Bei einem CO -Umsatz von 75% und 6art° wurden etwa $120 - 130\text{ g}$ Gesamtprodukte je m^3 Nutzas erhalten.

Die Zusammensetzung der flüssigen Produkte im Mittel der ersten 1000 Betriebsstunden war folgende:

Benzin bis 200°	5,9 %
Dieselöl $200 - 320^\circ$	12,5 %
Weichparaffin $320 - 460^\circ$	22,6 %
Hartparaffin $> 460^\circ$	58,2 %
Gesamtparaffin	80,8 %

Ree