



AUSGEBEN AM
29. JUNI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 736 701

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

M 152823 IV d/12 0



Dr. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden.

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

**Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe**

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. Februar 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Mai 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Gegenstand des Patents 734 993 ist ein
Verfahren zur katalytischen Umwandlung von
Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen in Kohlenwasserstoffe, vornehmlich
5 olefinischer und paraffinischer Natur, wie
Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin, bei
überatmosphärischem Druck unter Verwen-
dung von aus Metallen, insbesondere Ko-
balt, schwer reduzierbaren Oxyden und Kie-
10 selgur bestehenden Katalysatoren, die mit
Kieselgur so weit verdünnt sind, daß sie
auf den Liter geschüttete Kontaktmasse we-
niger als etwa 50 g, vorteilhaft 0,5 bis 40 g,
hydrierend wirkendes Metall enthalten. Die
15 Katalysatoren finden Verwendung in den be-
kannten Kontaktöfen, wie sie für die Fischer-

Synthese entwickelt worden sind, wobei we-
gen Anwendung erhöhten Gasdruckes über
2 atü diese Öfen druckfest ausgeführt sind.
Das Kennzeichen dieser Öfen ist die Ver- 20
wendung eng beieinanderliegender Kühlele-
mente (Abstand 7 bis 25 mm, insbesondere
10 mm), zwischen denen der Kontakt fest an-
geordnet ist und die durch Verdampfung
von Druckwasser oder ähnlich wirkender 25
Flüssigkeiten gekühlt werden.

Die Verwendung sehr verdünnter Kontakt-
stoffe für die Drucksynthese von Kohlen-
wasserstoffgemischen ist im übrigen an sich
bekannt. Doch spielt die Art der Verdün- 30
nung bei den heute für die Synthese ver-
wendeten hochaktiven Katalysatoren eine be-

deutende Rolle, so daß mit dem bekannten Vorschlag allein das Problem noch nicht gelöst war. Ferner ist bekannt, Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffgemischen ohne vorherige Reduktion in Betrieb zu nehmen. Auf diese Arbeitsweise bezieht sich die Erfindung nicht.

Nach dem Patent 734 993 wird die Aktivität des Aktivators und Kieselgur enthaltenden Kobaltkatalysators dadurch verbessert, daß das als Carbonat oder Hydroxyd gefällte Kobalt vor Beginn der Synthese nicht vollständig reduziert wird.

Der als vorteilhaft erkannte Gehalt an hydrierend wirkendem Kobalt von weniger als etwa 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse wird also nicht allein durch Anwesenheit entsprechender Mengen Kieselgur, sondern auch durch ungenügende Reduktion der vorhandenen leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen erzeugt. Es ist hierbei zweckmäßig, die leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen, z. B. basisches Kobaltcarbonat, nur so weit zu reduzieren, daß etwa 35 bis 70% derselben als Metall erhalten werden. Man kann z. B. Katalysatoren verwenden, die so viel oxydische Kobaltverbindungen enthalten, daß bei vollständiger Reduktion derselben wesentlich höhere Gehalte an metallischem Kobalt als 50 g je Liter geschüttete Kontaktmasse vorhanden sein würden. Dann werden die oxydischen Kobaltverbindungen in entsprechend geringerem Maße, d. h. nur zu etwa 35 bis 70%, reduziert, so daß auf diese Weise im fertigen Katalysator weniger als 50 g Metall je Liter geschüttete Kontaktmasse erreicht wird. Es ist aber nach diesem Vorschlag auch möglich, unter Einhaltung des gleichen Reduktionsgrades Katalysatoren zu verwenden, die mehr Kieselgur als bisher üblich aufweisen, so daß schon durch die Kieselgur der Gesamtgehalt des fertigen Katalysators an Kobalt (freies Metall + Metall in den Kobaltverbindungen) unter die angegebene Höchstgrenze herabgemindert wird.

Geht man beispielsweise von einer Kontaktmasse aus, welche bei der bisher üblichen, möglichst vollständigen, z. B. 85%igen und höheren Reduktion mit Wasserstoff bei 350 bis 450° einen Gehalt an aktivem Kobalt von 70 g je Liter geschüttete körnige Kontaktmasse ergeben würde und reduziert diesen Kontakt zweckmäßig unter Verwendung eines großen Wasserstoffüberschusses und möglichst niedriger Temperatur, beispielsweise 380°, derart, daß nur 55% der anwesenden leicht reduzierbaren Kobaltverbindungen (beispielsweise Kobalhydrocarbonat) zu Metall reduziert werden, so erhält man einen Kontakt mit 45 g Kobalt je Liter

geschüttete Kontaktmasse, welcher erheblich größere Aktivität und eine längere Lebensdauer besitzt als die Kontaktmasse mit 70 g Kobalt je Liter, aber auch noch eine erheblich bessere Aktivität als eine lediglich durch Verdünnung mit Trägermasse hergestellte Kontaktmasse mit 45 g aktivem Kobalt je Liter.

Andererseits ist bekannt, für die Hydrierung von Kohlenoxyd zu wertvollen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls Kohlenwasserstoffverbindungen Kobaltkatalysatoren mit Gehalten an Aktivatoren zu verwenden, die auf andere Trägermassen als Kieselgur aufgebracht sind. So dienten bei den ersten Versuchen z. B. Bimsstein, Asbest, Diatomite, Kreide und andere Erdalkaliverbindungen als Trägerstoffe. Auch hat man schon Kieselgur und Aktivkohle als Träger für das Kobalt und den Aktivator benutzt. Indessen zeigte es sich, daß in den bisherigen Katalysatoren Kieselgur diesen Trägerstoffen bei weitem überlegen war, so daß man im praktischen Betrieb nur noch Kieselgur verwendet.

Es wurde nun gefunden, daß bei dem Katalysator nach dem Patent 734 993, der weniger als etwa 50 g hydrierend wirkendes metallisches Kobalt je Liter geschüttete Kontaktmasse und nur etwa 30 bis 70% des anwesenden Kobalts in Form von Metall enthält, statt Kieselgur andere bekannte Trägerstoffe mit gleich gutem Erfolg verwendet werden können. Man ist also bei der Herstellung des Katalysators gemäß der Erfindung nicht mehr allein auf Kieselgur angewiesen. Auch wird durch die Erfindung der weitere Vorteil erzielt, daß die Herstellung des Katalysators von Zufällen weniger beeinflusst werden kann, denn bekanntlich war für die bisherigen, hochaktive Aktivatoren enthaltenden Kobaltkatalysatoren nicht jede Kieselgur mit gleich gutem Erfolg verwendbar. Es mußte vielmehr immer die gleiche Kieselgursorte verwendet werden, wenn man bei der gleichen Herstellungsweise Katalysatoren mit gleichen Eigenschaften erzielen wollte. Jede neue Kieselgursorte mußte erst eingehend ausprobiert werden, und man mußte danach oft auch das Herstellungsverfahren grundlegend ändern, damit man gute Katalysatoren erhielt. Dieser Nachteil wird durch die Erfindung ebenfalls beseitigt.

Die unvollständige Reduktion der Kontaktmasse geschieht auch bei dem Verfahren gemäß der Erfindung zweckmäßig mit mehr als 100 cbm Wasserstoff je Kubikmeter Rohkontakt, vorteilhaft 500 bis 2000 cbm je Kubikmeter Kontakt und Stunde, wobei während dieser Reduktion der Kontakt zweckmäßig in Schichthöhen unter 1 m, vorzugsweise unter 40 cm

gehalten wird. Diese Arbeitsweise führt zu besonders brauchbaren Katalysatoren. Dabei wird zwecks Wasserstoffersparnis der Wasserstoff bei der Reduktion im Kreislauf geführt unter ständiger Entfernung des Reaktionswassers, z. B. durch Kieselgel, und die Reduktionstemperatur so bemessen, daß die Reduktion bis auf einen Reduktionswert von 35 bis 70% länger als 5 Minuten, jedoch weniger als 1 Stunde dauert.

Beispiel

In eine kochende Lösung von 163 g Kobaltnitrat $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 12,5 g Thoriumnitrat $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser wurden 0,67 l einer kochenden Lösung von 151 g Pottasche zu 1 l Wasser aufgelöst, im Verlauf von 1 Minute eingegossen. Hierauf wurden 20 g Aktivkohle Carboraffin eingerührt, der Filterschlamm wurde darauf rasch abgenutscht, sechsmal mit 0,85 l kochendem destilliertem Wasser gewaschen, durch eine Strangpresse mit 2 mm Öffnungen gedrückt, bei einer langsam auf 110° ansteigenden Temperatur getrocknet und bei 360° mit Wasserstoff so lange reduziert, bis 58% des Kobalts in Metall verwandelt waren. Mit diesem Kontakt, der einen Gehalt an freiem Kobalt von 48 g je Liter geschüttete Kontaktmasse hatte, wurde ein bei konstanter Temperatur gehaltenes eisernes Kontaktrohr von 10 mm lichter Weite und 2 m Länge angefüllt und bei 188° und 20 Nl pro Stunde eines Synthesegases, bestehend aus 35% Kohlenoxyd, 55% Wasserstoff, 3,8% Stickstoff, 6,2% Kohlendioxyd beaufschlagt. Der Druck bei der Synthese betrug 12 at, die Ausbeute an Benzin, Öl und Paraffin war 137 g je Nettokubikmeter inertfreies Eintrittsgas, bestehend aus 22% Paraffin, 28% höhersiedendem Öl und 50% Benzin.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Kohlenwasserstoffe olefinischer und paraffinischer Natur bei überatmosphärischem Druck unter Verwendung von aus nicht vollständig reduzierten Kobaltverbindungen und schwer reduzierbaren Metallverbindungen bestehenden Katalysatoren, die bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb der Temperatur vorwiegender Methanbildung bekanntermaßen Benzin, höhersiedendes Öl und Paraffin bilden und die zur Erlangung ihrer Aktivität bei höheren als den Synthesetemperaturen reduziert werden, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, in denen für die nur bis etwa 35 bis 70% zu Kobalt reduzierten Kobaltverbindungen an Stelle von Kieselgur andere für die Kohlenwasserstoffsynthese bekannte Trägerstoffe verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reduktion der Katalysatoren mehr als 100 cbm Wasserstoff je Kubikmeter Rohkontakt, vorteilhaft 500 bis 2000 cbm Wasserstoff je Kubikmeter und Stunde angewendet werden, wobei die Reaktionstemperatur so bemessen wird, daß die Reduktion bis zu einem Reduktionswert von 35 bis 70% länger als 5 Minuten, jedoch weniger als 1 Stunde dauert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in Schichtstärken unter 1 m, vorzugsweise unter 40 cm, erfolgt, zweckmäßig unter Kreislaufführung des Wasserstoffstromes durch die Reduktionszone und eine Entwässerungsvorrichtung.