

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
4. AUGUST 1960

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 973 965

KLASSE 120 GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07c ———

St 65 IV 6/120

Esso Research and Engineering Company, Elizabeth, N. J. (V. St. A.)

Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung nach dem Wirbelschichtverfahren
mittels eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgel-Katalysators

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. Oktober 1949 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 31. Oktober 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Juli 1960

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 25. Juli 1944 ist in Anspruch genommen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung nach dem Wirbelschichtverfahren.

Die Kohlenoxydhydrierung ist unter dem Namen Fischer-Tropsch-Synthese bekannt. Für diese Synthese benutzt man gewöhnlich als Katalysator ein Hydrierungsmetall der VIII. Gruppe des Periodischen Systems zusammen mit wirksamen Mengen eines Beschleunigers, der gewöhnlich aus einem schwer reduzierbaren Metalloxyd besteht; das Gemisch aus Metall und Metalloxyd befindet sich auf einem Träger, z. B. Holzkohle, Fullererde, Glaswolle, Kaolin, Bimsstein, Kieselgel, Kieselgur oder einem unter der geschützten Handelsmarke

»Filter-Gel« bekannten Produkt. Diese Trägerstoffe sind zur Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese dann geeignet, wenn ein ruhender Katalysator angewendet und das Gasgemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch das Bett des Katalysators unter entsprechenden Reaktionsbedingungen geleitet wird. Dagegen haben sich diese Katalysatorträger, mit Ausnahme von Kieselgel, für die Fischer-Tropsch-Synthese nicht bewährt, wenn diese Synthese nach dem Wirbelschichtverfahren ausgeführt wird. Hierbei wird der pulverförmige Katalysator in einem von unten nach oben gerichteten Gasstrom suspendiert und in der Schwebe gehalten. Auch die Imprägnierung des vorgeformten getrockneten Gels

mit Metall und Metalloxyd ergibt noch keinen zufriedenstellenden Katalysator für den Betrieb eines solchen Wirbelschichtverfahrens.

Zur Herstellung der Katalysatoren für das Fischer-Tropsch-Verfahren hat man bisher wässrige Lösungen wasserlöslicher Metallsalze der Metalle der VIII. Gruppe des Periodischen Systems, z. B. von Eisen, Kobalt oder Nickel, sowie der Beschleunigersalze verwendet, etwa von Magnesium, Thorium, Cerium und anderen Metallen, die beim Glühen schwer reduzierbare Metalloxyde liefern. In jedem Falle lassen sich die letztgenannten Salze zu den entsprechenden Oxyden thermisch zersetzen. So hat man z. B. eine wässrige Mischlösung von Kobaltnitrat und Thoriumnitrat mit genügendem Ammonium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat zur Alkalisierung und Ausfällung der Metallcarbonate versetzt. Der Ausfällung in Wasser setzt man beispielsweise einen der obengenannten Träger zu, filtriert die Masse und trocknet bei etwa 100° C bis auf etwa 6 bis 10% Feuchtigkeit. Hierauf behandelt man die auf den Trägern niedergeschlagenen Carbonate bei 370 bis 482° C, in einem Wasserstoffstrom, wobei die Carbonate von Eisen, Kobalt oder Nickel zu den entsprechenden Metallen reduziert und die Beschleunigercarbonate in die entsprechenden Oxyde übergeführt werden. Der Katalysator ist dann für die Fischer-Tropsch-Synthese betriebsfertig. — Es hat sich jedoch gezeigt, daß ein auf diese Weise hergestellter Katalysator nicht für das Wirbelschichtverfahren geeignet ist, bei dem er durch die strömenden Gase dauernd in der Schwebe gehalten wird. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß die in der erwähnten Weise erhaltenen Träger viel zu zerreiblich sind und der Überzug aus Eisen, Kobalt oder Nickel und dem Beschleunigeroxyd, z. B. Thoriumoxyd oder Magnesia, dazu neigt, durch Verschleiß und Abrieb abzublättern. Die Folge ist, daß die Katalysatorwirksamkeit des Trägers wegen der Loslösung und Austragung der Feinstteilchen mit dem Gasstrom aus dem System verlorengeht. Diese Feinstteilchen sind meistens nur 0 bis 20 μ groß, und ihre Dichte reicht nicht aus, um sie in der dichten flüssigkeitsähnlichen Wirbelschicht zu halten.

Nach vorliegender Erfindung wird diesem Mangel dadurch begegnet, daß man bei der Kohlenoxydhydrierung nach dem Wirbelschichtverfahren einen auf Kieselgel als Träger aufgetragenen Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysator verwendet, der durch thermische Zersetzung der Metallnitratre und Reduktion mit Wasserstoff hergestellt worden ist, wobei man bei der an sich bekannten Herstellung des Katalysators von gewaschenem Kieselsäure-Hydrogel oder Kieselsäure-Tonerde-Hydrogel in Form einer feuchten Gallerte ausgeht und diese mit den Nitraten imprägniert, das imprägnierte getrocknete Gel sodann auf höchstens 246° C zur Bildung der Metalloxyde erhitzt und darauf bei 315 bis 426° C mit Wasserstoff reduziert.

Es hat sich gezeigt, daß bei dieser Herstellungsart die Katalysator- und Beschleunigermetalle besonders innig und fest mit dem Träger verbunden

sind und daß die fertigen Katalysatorpartikeln eine weit höhere Abriebfestigkeit und gleichzeitig eine ausreichende Aktivität und Beweglichkeit für das Wirbelschichtverfahren haben und sich dabei gut in der Schwebe halten lassen.

Katalysatoren auf der Grundlage von Kieselsäure-Hydrogel und Tonerde-Hydrogel sind nach der französischen Patentschrift 841 898 an sich bekannt, jedoch nicht für die Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese. Die bekannten Katalysatoren hat man nur für die thermische Zerlegung von Kohlenwasserstoffen benutzt, also für einen ganz anderen, geradezu entgegengesetzten Vorgang als den vorliegenden.

Auf der anderen Seite sind auch für die Kohlenoxydhydrierung schon Katalysatoren bekanntgeworden, bei deren Herstellung von trockenem Kieselgel ausgegangen wird, jedoch nicht von feuchtem. Auf dieser Verschiedenheit der Katalysatoren beruht nicht nur die wesentlich größere Wirksamkeit des für das vorliegende Verfahren benutzten Katalysators, sondern auch seine bedeutend höhere Abriebfestigkeit.

Es ist zwar schon ein Katalysator bekanntgeworden, der auf der Grundlage eines einzelnen oder mehrerer Hydrogele aufgebaut ist, die mit zwei oder mehreren Salzen imprägniert werden, doch ist auch damit noch nicht die Lehre gegeben, daß eines dieser Salze Kobaltnitrat und das andere Salz Thoriumnitrat sein soll. Durch dieses Merkmal außer den sonstigen Herstellungsbedingungen und der besonderen Verwendungsart der Katalysatoren, welche ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Erfindung sind, wird auch durch diese Katalysatoren das vorliegende Verfahren nicht berührt; insbesondere auch deshalb, weil zur Zeit des Bekanntwerdens der letztgenannten Katalysatoren das Wirbelschichtverfahren noch gar nicht erfunden war.

Abgesehen von der größeren Abriebfestigkeit des erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators ist auch seine Homogenität von Vorteil, weil dadurch auch bei einem Abriebverlust immer die Zusammensetzung der verbleibenden Katalysatorpartikeln praktisch dieselbe während des ganzen Wirbelschichtverfahrens bleibt.

Während man bei der Kohlenoxydhydrierung mit ruhendem Katalysatorbett die Temperatur zweckmäßig von 163 bis 205° C bei 1 bis 25 atü hielt und mit Raumgeschwindigkeiten von 75 bis 400 arbeitete, kommen für das Wirbelschichtverfahren Temperaturen von etwa 163 bis 288° C, vorzugsweise von 177 bis 246° C, bei Anwendung von Kobalt-Katalysatoren in Frage. Die Raumgeschwindigkeiten liegen bei normalen Temperatur- und Druckverhältnissen zwischen etwa 100 und 3000 Volumen. Beschickungsgas je Volumen der Trägergas-Katalysator-Suspension und Stunde, vorzugsweise zwischen etwa 300 und etwa 1000. Der Druck beträgt in beiden Fällen etwa 1 bis etwa 35 atü. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxyd liegt zwischen 0,5 : 1 und 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1 und 3,5 : 1. Bei normalen Betriebs-

verhältnissen wird das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxyd im allgemeinen auf etwa 2 : 1 gehalten. Da die Reaktionsbedingungen bekannt sind und die Katalysatoren unter den üblichen Reaktionsbedingungen wirksam sind, erübrigen sich weitere Ausführungen hierzu.

Das für die Herstellung der Katalysatoren benutzte Kieselsäure-Hydrogel, auch als gallertiges wäßriges Siliziumdioxid bezeichnet, wird durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von Natriumsilikat mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure hergestellt, wobei man das Reaktionsgemisch zur Gallerte erstarren läßt. Diese wird durch Auswaschen von wasserlöslichen Salzen befreit und durch Eintauchen in eine Mischlösung von Kobalt- und Thoriumnitrat mit diesen getränkt. Nach Abzug der überschüssigen Lösung trocknet man den Niederschlag und erhitzt auf höchstens 246° C, woran sich eine Mahlung auf die gewünschte Korngröße und dann eine Reduktion bei 315 bis 426° C anschließt. Bei Reduktion arbeitet man zweckmäßig mit Raumgeschwindigkeiten von 4000 bis 6000. Die vollständige Reduktion erfordert etwa 1 bis 4 Stunden.

Diese Herstellungsweise des Katalysators kann im Sinne nachstehender Angaben geändert werden: Die wasserhaltige Kieselsäure in Gallerteform wird, wie beschrieben, mit Kobalt- und Thoriumnitrat imprägniert. Die abgetrennte imprägnierte Gallerte kann in bekannter Weise durch Zusatz von Ammonium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat in entsprechenden Mengen in wäßriger Lösung behandelt werden, um die Metalle als Carbonate auszufällen, so daß eine Mischung der Metallicarbonate im Gel vorliegt. Das Produkt wird sodann gewaschen, getrocknet und zur Verminderung des Wassergehaltes auf etwa 6 bis 10% bei etwa 100° C erhitzt, worauf sich die Reduktion und weitere Aufarbeitung wie beschrieben anschließen. Auch dieser Katalysator hat sich für die Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei der Erzeugung normal flüssiger Kohlenwasserstoffe als äußerst wirksam erwiesen.

Nach einer anderen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens für den im flüssigkeitsähnlichen Zustand anzuwendenden Katalysator zur Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erzeugt man den Trägergrundstoff in mehr oder weniger kugelförmigen Teilchen von 5 μ bis 1,25 cm Durchmesser, nach Maßgabe des besonderen Dichtegrades, der für die Fischer-Tropsch-Synthese in Wirbelschicht geeignet ist. Der so hergestellte Träger aus kugelförmigen Kieselsäureteilchen ergibt einen hohen Dichtegrad des Katalysators, vermindert den Verschleiß der Masse beim Betrieb und ergibt einen aktiveren und stabileren Katalysator höherer Abriebfestigkeit. Die Trägerteilchen sind im wesentlichen kugelförmig und besonders leicht auswaschbar und lassen sich leicht imprägnieren; sie sind für das Wirbelschichtverfahren gut geeignet. Solche Katalysatoren mit kugelförmigen Trägerteilchen stellt man in der Weise her, daß man eine Wasserglaslösung mit einer sauren

anorganischen Komponente in Lösung durch ein Strahlrohr von geringer lichter Weite unter Bildung eines Hydrosols innig vermischt. Das Sol versetzt man mit einem Emulgierungs- oder Benetzungsmittel in geringer Menge, z. B. mit Natriumsalzen sulfonierter Bernsteinsäureester, substituiertem Oxazolin, Lecithin oder Polyalkoxyäthylenoxyd-Derivaten von Fettsäuremonocestern des Sorbits, und läßt das Gemisch durch ein zweites Strahlrohr gehen, wo das Sol als disperse Phase in dem 2- bis 20fachen Volumen eines ganz oder teilweise damit unmischnbaren Stoffes, wie Butylalkoholen, Äther, Benzin oder leichtem Gasöl, emulgiert wird. Die disperse Phase der Emulsion wird dann fortlaufend so lange durchgerührt, bis das Sol zum Hydrogel oder zur gallertigen wäßrigen Kieselsäure erstarrt ist. Die Emulsion kann man bei Zimmertemperatur bis etwa 137° C und unter Normaldruck bis zu einem Druck von 3,4 atü erzeugen. Bei Verwendung von Schwefelsäure (23° Bé) und Wasserglas (Natriumsilikat von 25° Bé) erstarrt das Sol nach 1 bis 60 Minuten je nach den Arbeitsbedingungen. Konzentration, Temperatur und Druck können abgeändert werden. Neben der Anwendung eines Strahlrohres zur Aufrechterhaltung der Emulsion können Propeller- rührwerke benutzt werden. Die kleinen, im wesentlichen kugelförmigen Hydrogelteilchen können von den erwähnten unmischnbaren Stoffen durch Zusatz von Wasser nach Bildung der kugelförmigen Teilchen abgetrennt werden. Das Wasser-Gel-Gemisch wird am Boden des Trenngefäßes abgezogen und von den bei der Bildung der wäßrigen Kieselsäure entstandenen wasserlöslichen Salzen durch Auswaschen befreit. Dies geschieht, der Eigenart der Apparatur entsprechend, im Gleich- oder Gegenstrom. Man filtriert kontinuierlich oder mit gewöhnlichem Filter zur Trennung der festen Hydrogelteilchen vom Wasser. Die kleinen kugelförmigen Teilchen kann man dann, wie oben beschrieben, mit Kobalt- und Thoriumnitrat imprägnieren. Der so gewonnene Katalysator leistet ausgezeichnete Dienste bei dem Wirbelschichtverfahren, weil die Herstellungseinzelheiten, wie Konzentration der Lösungen, Trocknungstechnik usw., jeweils zur Erzielung des gewünschten Dichtegrades des Katalysators abgeändert werden können und weil der so gewonnene Katalysator sehr abriebfest und praktisch frei von leicht zerreiblichen Stoffen ist; die wirksamen Bestandteile des Katalysators bleiben auf dem Träger während der Fließbettkatalyse bei Durchführung der Fischer-Synthese haften.

Eine wäßrige gallertige Kieselsäure geringer Dichte (zuweilen weniger richtig als »Kieselsäurehydrogel« bezeichnet) mit einer scheinbaren Dichte von 0,53 als Trockengel (Korngröße 1,7 bis 4,4 mm) wurde z. B. mit wäßrigen Lösungen von Kobalt- und Thoriumnitrat in solchen Mengen imprägniert, daß das getränkte Gel nach Abziehen der überstehenden Flüssigkeit 25% Kobalt und 5% Thorium enthält. Das getränkte Gel wurde bei etwa 215° C 24 Stunden lang erhitzt, um die Nitrate zu den entsprechenden Oxyden zu zersetzen. Das ge-

trocknete imprägnierte Gut wurde dann zu Kügelchen von 3 mm geformt, die in einen Reduktionsofen eingebracht und mit strömendem Stickstoff unter Erhöhung der Temperatur auf etwa 343 bis 370° C in Berührung gebracht wurden.

Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde Wasserstoff an Stelle von Stickstoff durch den Katalysator geleitet bei einer Raumbeschwindigkeit von etwa 5000 während etwa 4 Stunden unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 343 bis 370° C. Das Schüttgewicht der reduzierten Kügelchen betrug etwa 0,90 g je ccm.

Der Katalysator wurde dann auf seine Abriebeigenschaften geprüft, nachdem er auf für das Wirbelschichtverfahren geeignete Teilchengröße vermahlen war. Zweckmäßig wird bis zu einem Pulver vermahlen, welches weniger als 25% an Teilchen mit einer Teilchengröße von 0 bis 20 Mikron enthält. Sodann wurde die Neigung von Kobalt und Thoriumoxyd, sich von dem Träger abzulösen, möglichst unter Betriebsbedingungen ermittelt. Die Analysen dienten dazu, sowohl das Maß der Ablösung der aktiven Bestandteile von dem Träger als auch den Grad des Zerfalls der größeren in kleinere Teilchen beim Aneinanderreiben derselben zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein Analysator nach Roller mit dem zerkleinerten katalytischen Material beschickt und 8 Stunden lang von Luft durchströmt. Der Analysator war so konstruiert, das Proben verschiedener Teilchengröße abgezogen und auf ihren Gehalt an aktiven Bestandteilen untersucht werden konnten. Für obigen Katalysator wurden folgende Werte ermittelt:

Teilchengröße, μ	0 bis 20	20 bis 40	40 bis 80	80 und höher
Kobalt, %	23,8	21,9	21,7	21,8

Am Schluß der 8stündigen Untersuchung erhöhte sich der Anteil von 0 bis 20 Mikron von 41,2% auf 54,8%. Diese Werte lassen erkennen, daß in dem Staub des Abriebversuches kaum mehr Kobalt als in den größeren Teilchen enthalten war und der Katalysator daher für den Einsatz beim Wirbelschichtverfahren geeignet war. Eine ähnliche Verteilung zeigt Thoriumoxyd unter den gleichen Mengenverhältnissen. Bei einem Vergleichsversuch mit Tonträgern fand man eine Zunahme der staubförmigen Teilchen von 33% auf 49% während des 8stündigen Abriebversuches mit folgender Kobaltanalyse:

Teilchengröße, μ	0 bis 20	20 bis 40	40 bis 80	80 und höher
Kobalt, %	29,9	21,2	18,1	12,8

Diese Werte wurden mit einer Trägersubstanz aus Attapulgeston erhalten; wie man sieht, war die Kobaltkonzentration in dem Abriebstaub erheblich höher als in den größeren Teilchen. Für einen wei-

teren Vergleichsversuch diente Rohbentonit als Trägergrundstoff des Katalysators. Die Versuchsergebnisse sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Teilchengröße, μ	0 bis 20	20 bis 40	40 bis 80	80 und höher
Kobalt, %	39,2	15,1	9,9	8,5

Auch hier trat eine beträchtliche Zunahme des Kobaltgehaltes der Staubteilchen, d. h. des Anteils von 0 bis 20 Mikron deutlich in Erscheinung. Der Bentonitträger zeigte auch eine beachtliche Erhöhung des Staubanteils.

Beispiele

1. Der oben beschriebene Kieselsäuregelkatalysator wurde auf seine Aktivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese zur Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zwecks Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus folgendem Ausgangsgas geprüft:

CO ₂	0,5%
Ungesättigte Anteile	0,2%
Sauerstoff	0,3%
CO	29,7%
Wasserstoff	60,1%
CH ₄	2,2%
Stickstoff	7,0%

Dieses Ausgangsgas wurde über einen Teil obigen Katalysators geleitet, der in Form von 3 mm-Kügelchen reduziert und in das Reaktionsgefäß unter einem Stickstoffschirm übergeführt war, bei etwa 200 bis 205° C und einer Raumbeschwindigkeit von etwa 100. Die angewandte Katalysatormenge betrug 100 ccm der reduzierten Kügelchen. Die Reaktionsprodukte wurden in einem Trockeneis Kondensator gesammelt; der Durchlauf dauerte etwa 6 Tage bei 200 bis 205° C unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur. Die Höchstausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen während einer 24stündigen Periode belief sich auf etwa 170 ccm je Kubikmeter Synthesegas, berechnet auf ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxyd wie 2:1, ohne Verdünnungsmittel und unter Normalbedingungen für Temperatur und Druck. Die mittlere Ausbeute während der ganzen kontinuierlichen 6tägigen Periode betrug etwa 162 ccm je Kubikmeter.

Die hohe Abriebfestigkeit in Verein mit der hohen Aktivität des Katalysators bei der Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erweist ihn als idealen Katalysator für diese Reaktion. Die Überführung der Nitrate in die entsprechenden Oxyde muß sorgfältig durchgeführt werden, um einen hochaktiven Katalysator zu erzielen. Generell soll der Katalysator während dieser Überführung nicht wesentlich über 246° C, vorteilhaft auf etwa 205 bis 233° C erhitzt werden. Der neue Katalysator ist nach dem Befund viel wirksamer als ein solcher, der durch bloßes Imprägnieren von trockenem Kieselsäuregel mit wässrigen Nitratlösungen,

Überführung derselben in die Oxyde bei etwa 425 bis 540° C und Reduktion hergestellt war. Die Imprägnierung des wäßrigen gallertigen Kieselsäuregutes ergab einen hochaktiven Katalysator, der günstigere Eigenschaften besitzt als ein Katalysator, der unmittelbar von trockenem Kieselsäuregel als dem ursprünglichen Träger gewonnen war. Beim Vermahlen des Materials zwecks Verwendung in einer Arbeitsweise mit strömendem festem Katalysator wird der Staubanteil auf weniger als 25%, vorzugsweise weniger als 15% der katalytischen Masse begrenzt.

2. Zwei Muster eines Katalysators wurden folgendermaßen hergestellt: Das Silikagel wurde in Form einer feuchten Gallerte mit einer Lösung von Kobalt- und Thoriumnitrat getränkt, wobei der Kobaltsalzanteil wesentlich größer war als der Thoriumsalsanteil. Die überschüssige Lösung wurde entfernt, und die so erhaltene Masse wurde bei 100° C getrocknet. Durch Erhitzung auf 216° C wurden die Metallsalze in ihre Oxyde umgewandelt, worauf eine Reduktion mit Wasserstoff bei 370° C folgte. Beide Katalysatoren ergaben unter normalen Kohlenwasserstoffbildungsbedingungen in je einem Versuch eine maximale Ausbeute von 170 bzw. 172 ccm flüssigen Kohlenwasserstoff pro Kubikmeter des verwendeten Synthesegases.

Zum Vergleich wurde ein Katalysator wie folgt hergestellt:

Sehr kleine Silikagelteilchen wurden zwecks Aktivierung 3 Stunden lang bei 454° C erhitzt, worauf das trockene Gel mit Kobalt- und Thoriumnitratlösung imprägniert wurde. Die so erhaltene Masse wurde getrocknet. Durch Erhitzen auf 216° C wurden die Metallsalze in ihre Oxyde umgewandelt, worauf eine Reduktion mit Wasserstoff bei 370° C folgte. Der so erhaltene Katalysator ergab unter den gleichen Bedingungen wie in obigen Versuchen eine Ausbeute von nur 66 ccm flüssiges Kohlenwasserstoff pro Kubikmeter des verwendeten Synthesegases.

Es wurde weiterhin ein Katalysator geprüft, der folgendermaßen hergestellt worden war: Gewaschenes Silikagel wurde bei 116° C getrocknet und darauf mit Kobalt- und Thoriumnitratlösung, wie in obigen Versuchen, imprägniert. Die so erhaltene Masse wurde getrocknet. Durch Erhitzung auf 216° C wurden die Metallsalze in ihre Oxyde umgewandelt, worauf schließlich eine Reduktion mit Wasserstoff bei 370° C folgte. Dieser Katalysator ergab unter den gleichen Bedingungen wie oben eine maximale Ausbeute von 90 ccm flüssigem Kohlenwasserstoff pro Kubikmeter des verwendeten Synthesegases.

Schließlich wurden noch zwei weitere Muster eines erfindungsgemäßen Katalysators geprüft, die folgendermaßen hergestellt wurden:

Feuchtes Silikagel wurde mit einer Mischung aus festem kristallinem Kobaltnitrat und Thoriumnitrat im gleichen Mengenverhältnis wie in obigen Versuchen gemischt. Die so erhaltene Masse wurde getrocknet und auf 216° C erhitzt, um die Nitrate in die entstehenden Oxyde umzuwandeln. Schließ-

lich wurden die Muster einer Reduktion mit Wasserstoff bei 370° C unterworfen. Der so erhaltene Katalysator ergab bei der Kohlenwasserstoffsynthese unter den gleichen Bedingungen wie oben eine Ausbeute von 158 bzw. 162 ccm flüssigem Kohlenwasserstoff pro Kubikmeter des verwendeten Synthesegases.

Andere Verfahren zum Imprägnieren und Ausbilden der innigen Verbindung zwischen den katalytischen Komponenten des Katalysators und dem Kieselsäuregelträger sind anwendbar. An Stelle der wäßrigen Kieselsäuregallerte kann man eine Mischung der wäßrigen Kieselsäure und Tonerde als Gallerte in der einen oder anderen Form wie nachstehend beschrieben verwenden: Entweder stellt man die wäßrige Kieselsäure- und Tonerdegallerte getrennt für sich her und vermischt beide Komponenten, oder man läßt beide Stoffe gemeinsam erstarren, wobei man Mehrfachele wäßriger Kieselsäure und wäßriger Tonerde erhält. Eine weitere Vereinigung der wäßrigen Kieselsäure-Tonerde-Gallerte erzielt man dadurch, daß man zunächst die wäßrige Kieselsäuregallerte herstellt, auswäscht und sodann imprägniert oder in eine geeignete Aluminiumsalzlösung eintaucht, beispielsweise von Aluminiumnitrat, -sulfat oder -chlorid mit anschließender Fällung der Tonerde mittels Ammoniumhydroxydlösung, und salzfrei wäscht. Zweckmäßig stellt Tonerde in diesen Kombinationen von Kieselsäure- und Tonerdegele den kleineren Anteil dar. Anzeichen sprechen dafür, daß Tonerdegel für sich kein geeigneter Träger für die katalytischen Stoffe ist; die Abriebfestigkeit ist zwar günstig, die katalytische Aktivität aber ungünstiger.

Das Verfahren ist nicht an die Einhaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse der katalytischen Bestandteile auf dem Kieselsäuregelträger gebunden. So kann der Anteil des Kobalts zwischen etwa 15 und 40% liegen; der Gehalt an Thoriumoxyd kann etwa 2 bis 10% betragen. Wenn der Katalysator in der Wirbelschicht verwendet wird, beträgt die scheinbare Dichte der Suspension vorzugsweise 0,16 bis 0,56 g/ccm.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung nach dem Wirbelschichtverfahren mittels eines auf Kieselsäuregel als Träger aufgetragenen Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysators, der durch thermische Zersetzung der Metallnitrate und Reduktion mit Wasserstoff hergestellt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, zu dessen an sich bekannter Herstellung gewaschenes Kieselsäure-Hydrogel oder Kieselsäure-Tonerde-Hydrogel in Form der feuchten Gallerte mit den Nitraten imprägniert wird, das imprägnierte und getrocknete Gel sodann auf höchstens 216° C zur Bildung der Metalloxyde erhitzt wird und darauf bei 315 bis 426° C mit Wasserstoff reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die imprägnierte Gallerte zur Verminderung des Wassergehaltes auf 6 bis 10% getrocknet wird.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 15 bis 40% Kobalt und 2 bis 10% Thoriumoxyd enthält.

10 4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch die Verwendung von im wesentlichen kugelförmigen Katalysatorteilchen.

15 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der mit den Metallnitrat- imprägnierten feuchten Kieselsäuregallerte ein wasserlösliches alkalisch reagierendes Metallcarbonat zur Ausfällung von Kobalt- und Thoriumcarbonat zugesetzt wird, worauf man

abfiltriert, wäscht, trocknet, auf etwa 100° C bis zu einem Wassergehalt von 6 bis 10% erhitzt und das aus dem Kobaltcarbonat entstandene Kobaltoxyd zu Kobalt mit Wasserstoff bei 315 bis 426° C reduziert.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die scheinbare Dichte der Katalysatorsuspension in der Wirbelschicht 15 0,16 bis 0,56 g/ccm beträgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 725 080;

britische Patentschriften Nr. 280 939, 557 624; 20

französische Patentschriften Nr. 836 937,

841 898;

USA.-Patentschriften Nr. 1 984 380, 2 326 523,

2 337 684.