

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEBEN AM  
2. MÄRZ 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 745 444

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1<sup>03</sup>

M 144025 IVd/12<sup>o</sup>

1026

※ Dr. Wilhelm Herbert und Dr. Hans-Werner Gross in Frankfurt, Main, ※  
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Eisen enthaltenden Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Januar 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. Dezember 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 der Erfindung bildet ein Ver-  
fahren zur Herstellung von Eisen und Eisen-  
verbindungen enthaltenden Katalysatoren für  
die Kohlenoxydhydrierung zu mehrgliedrigen  
5 Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauer-  
stoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen  
bei atmosphärischem oder überatmosphäri-  
schem Druck.  
Die der Erfindung zugrunde liegende Auf-  
gabe besteht in der Verbesserung der Aktivität  
10 Eisen und Eisenverbindungen enthalten-  
der, an sich bekannter Fällungskatalysatoren,  
wie sie durch Fällung von Eisensalzlösungen,  
gegebenenfalls zusammen mit Kupferverbindungen  
15 und Verbindungen von Metallen, deren  
Oxyde durch Wasserstoff schwer reduzierbar  
sind, wie Nitratre des Zinks, Aluminiums, Ma-  
gnesiums, Mangans, Zirkons, Thoriums, Urans

oder der seltenen Erden, mittels Ätzalkalien,  
insbesondere Kaliumhydroxyd, hergestellt 20  
werden.

Nach den bekannten Verfahren gelingt es  
nicht, hochaktive Katalysatoren der genann-  
ten Art in immer gleichbleibender Qualität  
herzustellen. Es entstehen nicht nur Schwan- 25  
kungen bei kleinen, anscheinend unwesent-  
lichen Änderungen in der Herstellungsweise,  
sondern es treten auch starke Schwankungen  
bei anscheinend genau gleichen Herstellungs-  
bedingungen auf. 30

Es wurde nun gefunden, daß zur Erzielung  
gleichmäßiger Kontaktqualitäten und insbe-  
sondere zur Erhöhung der Aktivität der Eisen-  
katalysatoren und damit zur Erhöhung der  
Ausbeuten an Benzin, höhersiedendem Öl, 35  
Paraffin und an sauerstoffhaltigen Verbin-

dungen, bei Behandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck, ganz bestimmte Bedingungen bei der Fällung der Metalle mit Ätzalkalien, insbesondere Kalilauge, besonders dann, wenn Kieselgur als Trägermasse dient, einzuhalten sind.

Nach der Erfindung hat sich die Bestimmung des  $p_H$ -Wertes (Wasserstoffionkonzentration) der im niedergeschlagenen Kontaktschlamm enthaltenen Flüssigkeit als vorzügliches Kriterium für die Erreichung eines Optimums an Aktivität und Lebensdauer herausgestellt. Erfindungsgemäß wird die Menge des zur Fällung dienenden Alkalis so gewählt, daß während der ganzen Fällung oder spätestens am Ende der Fällung der  $p_H$ -Wert des Kontaktschlammes 7,5 bis 11, vorzugsweise 9 bis 10, beträgt. Hierauf wird der Kontaktschlamm ausgewaschen und die Auswaschung vor Erreichung eines  $p_H$ -Wertes von 7,5 im Waschwasser beendet.

Bisher ist bei der Herstellung von Eisen enthaltenden Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese meist mit äquivalenten Mengen der reagierenden Stoffe gearbeitet worden. Man hat auch schon Alkaliüberschüsse bei der Fällung verwendet. Doch fehlte bisher die Erkenntnis, daß die Einhaltung der  $p_H$ -Werte in den erfindungsgemäßen Grenzen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Schon durch außerordentlich kleine Ätzalkalimengen können die physikalische und chemische Struktur und damit die Adsorptions-, Desorptions- und die katalytischen Eigenschaften des Niederschlages und auch der Kieselgur, auf die das zur Fällung benutzte Ätzalkali im Gegensatz zu Alkalicarbonaten auch deutlich chemisch einwirkt, stark verändert werden, und es gelingt die Erzeugung eines qualitativ hochwertigen Kontaktes erst bei genauer Beachtung dieser Vorgänge.

Vorteilhaft ist es, die Fällungsoperation rasch, z. B. innerhalb weniger Minuten, etwa 1 bis 2 Minuten, in der Wärme vorzunehmen. Beispielsweise werden zu diesem Zweck die Metallsalzlösung und die Ätzalkalilauge zweckmäßig in erhitztem Zustand derart in einem dritten Gefäß zusammengerührt oder in anderer Weise, z. B. durch gemeinsame Zuführung in eine Zentrifugpumpe, gemischt, daß der gewünschte  $p_H$ -Wert, beispielsweise 9,2, eingehalten wird. Man kann auch die Lösung der Metallsalze in die Lauge einführen und die Fällung bei dem gewünschten  $p_H$ -Wert der mit dem Niederschlag in Berührung stehenden Lösung beenden. Weniger vorteilhaft ist es, die Lauge in die Lösung der Metallsalze zu geben. Hierbei wird sowohl die Anfangsaktivität als auch die Lebensdauer des Katalysators geringer. Die Bestimmung des

$p_H$ -Wertes kann in einfachster Weise, kolorimetrisch durch Tüpfeln auf Indikatorfolien festgestellt werden. Man kann die  $p_H$ -Wertmessung auch elektrometrisch durchführen mit automatischer Steuerung der Zufüsse durch einen von  $p_H$ -Wert aus gegebenen Impuls.

Bei Verwendung von Kieselgur als Trägermasse wird auch noch eine Verbilligung der Kontaktmasse und eine Verlängerung ihrer Lebensdauer erreicht. Bei dem Verfahren der Erfindung wird die Kieselgur nicht von vornherein den Lösungen zugegeben, sondern erst gegen Ende der Fällung oder unmittelbar nach beendeter Fällung. Ferner ist die feinpulverige Beschaffenheit der Kieselgur von Vorteil, da bei körnigen Massen der  $p_H$ -Wert im Innern des Korncs nicht kontrollierbar und somit keine gute Aktivität erzielbar ist. Die angewandte Menge Trägersubstanz beträgt zweckmäßig mindestens 50% der angewandten Eisenmenge, als Metall berechnet, vorteilhaft 200 bis 500% dieser Menge.

Das Auswaschen des gefällten Kontaktschlammes erfolgt beispielsweise mit heißem Wasser. Man kann auch von vornherein mit schwach alkalischem Wasser des einzustellenden  $p_H$ -Wertes auswaschen. Vorteilhaft hat dann das Waschwasser einen  $p_H$ -Wert von 8 bis 9. Die weitere Behandlung des Kontaktschlammes besteht in der an sich bekannten Formung zu Kugeln oder Strängen und Trocknung, wobei Temperaturen unter 150° in Gegenwart einer Wasserdampf-atmosphäre und ein langsames Ansteigenlassen der Temperatur innerhalb dieser Grenze sich als besonders zweckmäßig erwiesen haben. Die Trocknung des Schlammes soll so schonend erfolgen, daß der Niederschlag in seiner inneren Struktur und in seinem äußeren Volumen möglichst wenig verändert wird, was am besten durch eine Trocknung unter 100° erreicht wird. Werden Temperaturen angewendet, die über 100° hinausgehen, so ist es von Vorteil, wenn mit einem wasserdampfhaltigen, nahe beim Taupunkt für Wasserdampf befindlichen Gas gearbeitet wird. Besonders gute Aktivität des fertigen Kontaktes erhält man, wenn die Trocknung in einer Wasserdampf-atmosphäre unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.

Im Anschluß an die Trocknung kann die Kontaktmasse unmittelbar in Betrieb genommen werden. Sie erfordert dann jedoch eine Formierungszeit von mehreren Wochen bis zur Erreichung normaler Ausbeuten. Um sofort mit voller Leistung in den Betrieb gehen zu können, hat sich eine Reduktion unter ganz bestimmten, schonenden Bedingungen als vorteilhaft herausgestellt. Man arbeitet mit Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen unter 300°, vorteilhaft bei 250°, in der Weise, daß die getrocknete Kon-

taktmasse in dünner Schicht, von z. B. 1 bis 20, höchstens 50 cm, mit mehr als 1000 Normalkubikmeter Wasserstoff, vorteilhaft bis zu 20000 Normalkubikmeter Wasserstoff, je Kubikmeter Kontaktmasse, und Stunde beaufschlagt wird. Meist genügt eine halbstündige Behandlung des Kontaktes. Die Reduktion wird zweckmäßig nicht weiter als bis zur Erreichung von 20% Metall, berechnet als Eisen und bezogen auf die insgesamt reduzierbare Eisenmenge, durchgeführt. Man erhält jedoch bereits hochaktive Kontakte mit erheblich niedrigeren Reduktionswerten als den angegebenen 20%, beispielsweise 3 bis 8%.

15

#### Beispiel 1

600 kg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (entsprechend 80 kg Fe), 80 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 415 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurden mit Wasser zu insgesamt 2,5 cbm Lösung gelöst, zum Sieden erhitzt und innerhalb von 2 Minuten unter intensivem Rühren in eine heiße Lösung von 360 kg reinem Ätzkali mit Wasser zu 2,5 cbm Lösung gelöst, eingegossen. Die zur Erreichung des  $\text{pH}$ -Wertes notwendigen Mengen an Salzlösungen und Ätzkali wurden in einem vorher durchgeführten Kleinversuch ermittelt.

Statt Nitraten können auch andere schwefel- freie Metallverbindungen, z. B. Chloride, verwendet werden.

Nachdem 98 bis 99% der auf Grund des Kleinversuches ermittelten Menge Nitratlösung eingetührt war, wurde der  $\text{pH}$ -Wert der Fällung bestimmt und durch Zugabe von weiteren kleinen Nitrat- bzw. Laugemengen auf 9,2 eingestellt. Nun wurden 300 kg Kieselgur eingerührt, das Ganze über ein Trommelfilter gegeben, auf dem eine Auswaschung mit etwa 2 cbm heißem Wasser derart erfolgte, daß der  $\text{pH}$ -Wert des zum Filterkuchen anhaftenden Waschwassers zum Schluß noch 8,0 betrug. Der ausgewaschene Kontaktkuchen wurde durch eine Straugpresse in Stränge von 2 mm Dicke zerlegt, die in einem Warmluftstrom von 90° vorsichtig, d. h. bis zur Aufhellung des Farbtones, getrocknet, dann gebrochen und anschließend innerhalb 1/2 Stunde in 20 cm dicker Schicht bei 250° mit 10000 cbm Wasserstoff behandelt wurden. Der Wasserstoff wurde unter ständiger Entfernung des Reaktionswassers im Kreislauf über den Kontakt geführt. Die Ausbeute an Fertigtakt betrug 1400 l = 550 kg. Von dieser Kontaktmasse wurden 1000 l in einem Kontaktofen mit eng beieinander liegenden Kühlelementen (Abstand der Elemente 10 mm, maximal zulässig 25 bis 30 mm) eingefüllt. Der nutzbare Kontaktraum betrug 1 cbm, die Schütthöhe der Kontaktmasse 2 m. Der Kontaktofen wurde bei einer konstant gehaltenen

Temperatur von 240° (Wärmeableitung über die Kühlelemente durch siedendes Druckwasser) bei 10 atü Gasdruck mit 100 cbm pro Stunde eines praktisch schwefelfreien Gases beaufschlagt, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Volumenverhältnis 2 : 1 enthält. Das Kontaktofenaustrittsgas geht über eine Vorlage, in der sich die bei Raumtemperatur festen Kohlenwasserstoffe abscheiden, dann über eine Kondensation, in der sich die höher-siedenden Ole niederschlagen, und schließlich über eine Aktivkohleanlage, welche die benzinartigen Kohlenwasserstoffe und die Alkohole entfernt.

Die Zusammensetzung des Eintrittsgases und des Restgases hinter der Aktivkohleanlage betrug:

	Eintrittsgas	Restgas	
$\text{CO}_2$	0,4	44,0	80
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,0	0,8	
$\text{CO}$	58,3	24,2	
$\text{H}_2$	31,7	9,5	
$\text{CH}_4$	0,3	3,1	
$\text{N}_2$	9,3	18,4	85
C-Zahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe	—	1,16	

Der Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff beträgt 81,2%, die Gaskontraktion 49,5%. Die Ausbeute an bei Raumtemperatur flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bzw. sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen beträgt nach einmaligem Durchgang des Gases 149 g je Normalkubikmeter inertes freies Eintrittsgas. Die Kontaktmasse hatte eine Lebensdauer von 5 1/2 Monaten.

In einem weiteren, sonst gleich durchgeführten Versuch wurde lediglich die Kieselgur im Kontakt weggelassen, um zu zeigen, daß auch Katalysatoren, die keinen Trägerstoff enthalten, nach dem Verfahren gemäß der Erfindung mit besonderem Vorteil hergestellt werden können. Das Kontaktvolumen betrug nur noch 306 l. Beim Betrieb unter den vor- genannten Verhältnissen (unter Beibehaltung der Gasbeaufschlagung je Liter Kontaktmasse) wurde ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsatz von 92% und eine Ausbeute von 158 g je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas erhalten. Die Lebensdauer dieses Kontaktes betrug 2 1/2 Monate.

Zur Kennzeichnung des starken Aktivitätsabfalls bei Nichteinhaltung der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ( $\text{pH}$ -Wert) seien nachstehende Beispiele 2 und 3 mitgeteilt.

#### Beispiel 2

Die Herstellung dieser Kontaktmasse wurde genau wie im Beispiel 1 vorgenommen, lediglich mit dem Unterschied, daß so viel Nitrate zugegeben wurden, daß der  $\text{pH}$ -Wert

am Ende der Fällung 6,5 war. Das Volumen des fertigen Kontaktes war praktisch gleich dem des vorgenannten. Beim Betrieb mit gleicher Gasmenge und gleicher Temperatur in einem gleichen Kontaktofen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

	Eintrittsgas	Restgas
CO <sub>2</sub>	0,4	24,2
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0	0,8
CO	58,3	39,9
H <sub>2</sub>	31,7	17,2
CH <sub>4</sub>	0,3	2,5
N <sub>2</sub>	9,3	15,4
C-Zahl	—	1,36
CO + H-Umsatz	61,7 <sup>0/10</sup>	
Kontraktion	39,6 <sup>0/10</sup>	

Ausbeute: 112 g je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas.

Lebensdauer der Kontaktmasse: 2 Monate.

### Beispiel 3

Die Nitratmenge von Beispiel 1 wurde derart in eine Lösung gebracht, die 392 kg Ätzkali in 2,5 cbm Lösung enthielt, daß ein End-p<sub>H</sub>-Wert von 13 erhalten wurde. Darauf wurde der Kontakt wie unter Beispiel 1 und 2 weiterbehandelt, wobei folgende Resultate erzielt wurden:

	Eintrittsgas	Restgas
CO <sub>2</sub>	0,2	20,6
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0	0,4
CO	60,3	44,4
H <sub>2</sub>	31,5	32,0
CH <sub>4</sub>	0,1	2,2
N <sub>2</sub>	7,3	10,1
C-Zahl	—	1,0
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	48 <sup>0/10</sup>	
Kontraktion	27,7 <sup>0/10</sup>	

Ausbeute an flüssigen und festen Produkten: 85 g je Normalkubikmeter inertfreies Eintrittsgas.

### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Eisen enthaltenden Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen unter atmosphärischem oder höherem Druck durch Fällung von Eisensatzlösungen, gegebenenfalls zusammen mit Kup-

ferverbindungen und Verbindungen von Metallen, deren Oxyde durch Wasserstoff schwer reduzierbar sind, mit Ätzalkalien, insbesondere Kaliumhydroxyd, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere bei Eisenkatalysatoren, in denen Kieselgur als Trägerstoff dient, die Menge des Alkalis so gewählt wird, daß während der ganzen Fällung oder spätestens am Ende der Fällung der p<sub>H</sub>-Wert des Kontaktschlammes 7,5 bis 11, vorzugsweise 9 bis 10 beträgt, worauf der Kontaktschlamm ausgewaschen und die Auswaschung vor Erreichung eines p<sub>H</sub>-Wertes von 7,5 im Waschwasser beendet wird, worauf der Katalysator getrocknet und gegebenenfalls reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit schwach alkalischem Wasser, vorteilhaft mit einem p<sub>H</sub>-Wert 8 bis 9, ausgewaschen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Fällung die Lösung der Metallverbindungen schnell in das Alkali gegeben wird und die Fällung in der Hitze erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit mehr als 1000 cbm Wasserstoff je Stunde und Kubikmeter Kontaktmasse, vorteilhaft mit mehr als 10000 cbm je Kubikmeter Kontaktmasse und Stunde, erfolgt, wobei die Reduktion bei Erreichung eines Metallgehaltes der reduzierten Kontaktmasse von weniger als 20%, vorteilhaft 3 bis 80%, beendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion bei Temperaturen unter 300°, vorzugsweise bei 280°, und in Schichthöhen des Kontaktes von unter 50 cm, vorteilhaft von unter 20 cm, erfolgt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

britische Patentschrift . . . . . Nr. 300 294; 100  
 französische . . . . . - 819 701;  
 Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der  
 Kohle, Bd. 10 (1932), S. 415;  
 Brennstoff-Chemie, Bd. 16 (1935), S. 2;  
 Angewandte Chemie, 43 (1930), S. 436 105  
 und 439.