

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

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
10. JUNI 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 928 764

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 1677 IVd/120

Dr. Herbert Kölbl, Homberg/Ndrh. und
Dr. Ernst Ruschenburg, Uftort
sind als Erfinder genannt worden

Rheinpreußen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homberg/Ndrh.

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren zur Kohlenwasserstoffsynthese

Zusatz zum Patent 765 512

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 27. November 1940 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

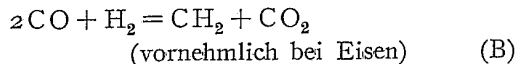
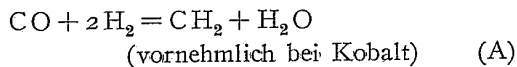
(Ges. v. 15. 7. 1951)

Das Hauptpatent hat angefangen am 25. Mai 1940
Patentanmeldung bekanntgemacht am 16. April 1953
Patenterteilung bekanntgemacht am 12. Mai 1955

Die Erfindung betrifft eine Weiterentwicklung
des Verfahrens nach Patent 765 512, das die Her-
stellung von Eisenkontakten für die Kohlenwasser-
stoffsynthese durch Reduktion von Kohlenoxyd mit
5 Wasserstoff unter Verwendung von Oxyden, Hy-
droxyden oder Carbonaten des Calciums, Strontiums,
Magnesiums oder Bariums zum Gegenstand hat. Die
Weiterbildung bezieht sich insbesondere auf die Ver-
wendung von in der Natur vorkommenden Erd-
10 alkalimineralien ohne vorherige Reinigung der-
selben, z. B. durch nasse Aufbereitung.

Es wurde nämlich gefunden, daß die Kataly-
satoren nach dem Hauptpatent sich auch in der
Weise herstellen lassen, daß erfindungsgemäß Fäl-
lungsmittel für die Eisensalzlösungen natürlich vor- 15
kommender Erdalkalimineralen, wie Magnesit, Dolo-
mit, Kalkspat, Marmor, Aragonit oder Witherit,
verwendet werden. An Stelle der natürlich vor-
kommenden Mineralen können auch künstliche Ge-
mische von Stoffen entsprechender Art, also natür- 20
lichen oder technischen Ursprungs, verwendet wer-
den, z. B. Magnesit mit technischem Calciumoxyd

bzw. -carbonat oder Kalkstein mit technischem Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumcarbonat, derart, daß das Verhältnis von CaO : MgO dem des natürlichen gebrannten oder auch ungebrannten Dolomits entspricht. Dieser Befund ist deswegen so überraschend, weil die Verwendung von Erdalkaliverbindungen bisher an sich schon als schädlich angesehen wurde bzw. keine besonderen Vorteile brachte. Daß darüber hinaus auch solche Erdalkaliverbindungen in Form der beispielsweise genannten Mineralien verwendet werden können, die außer diesen eine ganze Reihe von Verunreinigungen und Kontaktgiften von Natur aus in sich tragen, ist gänzlich neu und steht im völligen Gegensatz zu den nach dem Stande der Technik vorhandenen Erfahrungen. Erdalkalimineralien enthalten 10% und mehr Verunreinigungen, darunter typische Kontaktgifte, wie Phosphor, Schwefel oder Silicium, von denen bekannt ist, daß sie schon in geringsten Konzentrationen Eisenkatalysatoren für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen auf das empfindlichste schädigen und deren Aktivität lahmlegen. Demgegenüber werden trotz dieser Erfahrungen nach dem vorliegenden Verfahren Eisenkatalysatoren erhalten, die hohe Ausbeuten am Kohlenwasserstoffen erzielen lassen und neben einer langen Lebensdauer eine bemerkenswerte mechanische Festigkeit und einen hohen Verflüssigungsgrad aufweisen. Ein besonderer Vorzug dieser Katalysatoren ist noch in der Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Katalysatoren zu erblicken. Die Kohlenwasserstoffsynthese verläuft im allgemeinen nach den Gleichungen



Bei dem soeben gekennzeichneten Verfahren resultierten Katalysatoren, bei denen der Anteil der Reaktion (A) an der Gesamtproduktion von Kohlenwasserstoffen (CH_4) weitaus größer war, als bisher an Eisenkatalysatoren bekannt. Damit ist gleichzeitig eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffausbeute je Gramm je Kubikmeter $\text{CO} + \text{H}_2$ gegeben, da im Falle der Reaktion (B) immer nur die Hälfte der vorhandenen Kohlenoxydmenge in Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden kann.

Die zur Verwendung kommenden Erdalkalimineralien können vorher einer thermischen Behandlung, z. B. durch Erhitzen ohne oder mit Überleiten von Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff, oder überhitztem Wasserdampf, unterworfen werden. Der Zusatz an Erdalkalimineralien kann ein Vielfaches der dem Eisengehalt entsprechenden Menge betragen. Es ist besonders vorteilhaft, die Mineralien in solchen Mengen anzuwenden, daß deren Erdalkaligehalt die dem vorhandenen fällbaren Eisengehalt äquivalente Menge nicht überschreitet. Wenn man nämlich bei der Fällung von Eisenkatalysatoren von Eisensalzlösungen, wie Eisennitrat oder Eisenchlorid, ausgeht, dann wird das Erdalkalimineral, wie Dolomit, in diesen Eisensalzlösungen gelöst und

das Eisen teilweise oder vollständig ausgefällt und erst durch das carbonathaltige Fällungsmittel, wie z. B. Natriumcarbonat, der Erdalkaligehalt des Minerals in feinverteilter Form ausgefällt. Dieses Fällungsverfahren von Eisen und Erdalkalizusätzen bedingt die außerordentliche Kornfestigkeit und hohe Aktivität des Katalysators. Eine größere Menge als die dem Eisengehalt äquivalente Menge an Erdalkalien in Form der Mineralien hat den Nachteil, daß sich das Erdalkali des Minerals nicht vollständig in der Eisensalzlösung auflöst und der Kontakt durch Einlagerung der ungelösten Mineralbestandteile lockerer wird.

Es ist bekannt, daß bei trägerfreien Eisenkatalysatoren und den bisher bekanntgewordenen Eisen-trägerkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch erhöhten Zusatz von Alkalien sowohl die Aktivität wie die Bildung fester Paraffinkohlenwasserstoffe gesteigert wird. Die Steigerung der Aktivität auf diesem Wege hatte aber bisher immer eine Verkürzung der Lebensdauer des Katalysators durch vorzeitige Ermüdung zur Folge und damit keine Aussicht auf eine wirtschaftliche Verwertung der durch den erhöhten Alkaligehalt gegebenen Vorteile (Ges. Abh. z. Kenntnis. der Kohle, 10, S. 387 bis 392 [1930]). Außerdem ist es bekannt, daß durch die bevorzugte Bildung hochmolekularer Paraffine bei den trägerfreien und den bisher bekanntgewordenen Träger-eisenkatalysatoren die an sich schon vorhandene Neigung zu Verstopfungen der Kontaktrohre durch Quellung und Verwitterung des Eisenkatalysator-kornes noch erhöht wird.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren die Vorteile des erhöhten Alkalizusatzes, wie Steigerung der Aktivität und bevorzugte Paraffinbildung, aufweisen, aber ohne daß vorzeitige Ermüdung in der Aktivität oder Kornveränderungen, die zu Verstopfungen führen können, eintreten. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen ein gemäßigteres Ansprechen auf erhöhten Alkalizusatz, d. h., mit der gleichen Menge Alkali wird nicht die gleiche Steigerung der Aktivität und die gleiche starke Paraffinbildung wie bei den bisher bekannten Eisenkatalysatoren erreicht. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren brauchen größere Mengen Alkali für die gleich starke Paraffinbildung, vornehmlich das 2- bis 3fache, ohne aber dafür Ermüdungserscheinungen oder Kornveränderungen aufzuweisen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt demnach auch in der Verhinderung der Aktivitätserlahmung und der Kornveränderung bei erhöhtem Alkalizusatz und gestattet eine größere Variationsmöglichkeit der Menge anfallender flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe. Während die bisher bekannten Katalysatoren durch etwas gesteigerten Alkaligehalt, $\frac{1}{4}$ bis 1%, bezogen auf metallisches Eisen, nach der Seite der vorzugsweisen Paraffinbildung umschlagen und vorzeitige Ermüdungserscheinungen zeigen und Kornveränderungen, die zu Verstopfungen führen, erleiden, kann durch Variation des Alkaligehaltes zwischen

1/4 und 10%, bezogen auf metallisches Eisen, bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren die Paraffinbildung stetig vergrößert werden bei gleichbleibender Gesamtausbeute und ohne vorzeitige Ermüdung der Aktivität und ohne Kornveränderungen, d. h. ohne Verstopfungsgefahr für die Katalysatorräume.

Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren wird durch den Erdalkalicarbonatgehalt hervorragend beeinflußt. Man erhält ziegelharte, sehr abriebfeste Stückchen, die sich ohne Anfall von Staub leicht auf jede gewünschte Größe bringen lassen.

Beispiel 1

100 Teile Eisen in Form einer Nitratlösung werden mit 100 Teilen gegebenenfalls geglühten und feingemahlten ungereinigten natürlichen Dolomits und 1/2 Teil Kupfer als Nitrat versetzt und zum Sieden erhitzt und mit kochender Sodalösung in der Eisennitratlösung äquivalenten Menge gefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 1 Teil Kaliumcarbonat alkalisiert und getrocknet.

Beispiel 2

100 Teile Eisen in Form einer Nitratlösung werden mit 50 Teilen gegebenenfalls geglühten und feingemahlten ungereinigten natürlichen Magnesits und 1/2 Teil Kupfer als Nitrat versetzt und zum Sieden erhitzt und mit kochender Sodalösung in der Eisennitratlösung äquivalenten Menge gefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 1 Teil Calciumcarbonat alkalisiert und getrocknet.

Beispiel 3

100 Teile Eisen in Form einer Nitratlösung werden mit 120 Teilen gegebenenfalls geglühten und feingemahlten ungereinigten natürlichen Witherits und 1/2 Teil Kupfer als Nitrat versetzt und zum Sieden erhitzt mit kochender Sodalösung in der Eisennitratlösung äquivalenten Menge gefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 1 Teil Calciumcarbonat alkalisiert und getrocknet.

Beispiel 4

Vergleich zwischen einem mit Calcium- und Magnesiumnitrat (Mischungsverhältnis CaO : MgO wie beim Dolomit) aus gemeinsamer Lösung ge-

fällten (A) und einem mit Dolomit erfindungsgemäß gefällten Katalysator (B):

1. Kontaktzusammensetzung

	A	B
Eisen	100,0%	100,0%
Dolomit bzw. Magnesium- und Calciumnitrat	100,0%	100,0%
Kupfer	0,5%	0,5%
Alkali	3,0%	3,0%
Eisen im fertigen Katalysator .	30,0%	30,6%

2. Betriebsbedingungen

	A	B
angew. g Eisen	40	40
Gasdurchsatz 1/h	16	16
Synthesegas : CO/H ₂	1,6 : 1	1,6 : 1
Betriebsdruck atü	12	12
Betriebstemperatur °C ..	230 bis 240	230 bis 240

3. Betriebsergebnisse

	A	B
Volumprozent Gas- kontraktion	20 bis 30	48 bis 50
Volumprozent CO ₂ im Endgas	25 - 37	56 - 60
flüssige und feste Produkte g/Ncbm CO + H ₂	76 - 85	135 - 140

Lebensdauer: Während 750 Betriebsstunden erreichte der Kontakt, gemessen an Umsatz und Ausbeute, nur die vergleichsweise halbe Aktivität. Die Aktivität und der Betrieb waren nach 750 Stunden unverändert.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren zur Kohlenwasserstoffsynthese durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Fällung des Eisens mit einer äquivalenten oder geringeren Menge von festen Verbindungen des Magnesiums oder der Erdalkalien, nach Patent 765 512, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsmittel für die Eisensalzlösungen natürlich vorkommende Erdalkalimineralien, wie Magnesit, Dolomit, Kalkspat, Marmor, Aragonit oder Witherit, verwendet werden.