

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
2. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 946 437

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

INTERNAT. KLASSE B 01 j; C 07 c

St 1709 IV b / 120

---

Dipl.-Chem. Dr. Herbert Kölbel, Homberg/Ndrh.,  
und Dipl.-Chem. Dr. Paul Ackermann, Moers  
sind als Erfinder genannt worden

---

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,  
Homberg/Ndrh.

## Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 27. Mai 1939 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 1951)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 22. April 1954

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. Juli 1956

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-  
stellung von hochaktiven Eisenkatalysatoren zur  
Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und  
Wasserstoff bei gewöhnlichem oder erhöhtem  
5 Druck.

Es ist schon vorgeschlagen worden, zur Her-  
stellung von Katalysatoren für die Kohlenoxyd-  
hydrierung von Eisen, Eisensalzen oder Eisen-  
mineralien beliebigen Reinheitsgrades, die einen  
10 geringen Gehalt an Kupfer, Silber oder Gold auf-  
weisen, auszugehen. Die Herstellung der Kataly-

satoren erfolgt entweder durch Fällung aus den  
durch Säureeinwirkung erhaltenen Salzlösungen  
oder durch thermische Zersetzung der Salze.  
Gegebenenfalls können die Katalysatoren noch mit  
15 geringen Mengen (0,1 bis 0,3 %) von Alkalisalzen  
imprägniert werden. An Stelle eines Zusatzes von  
Kupfer oder Kupferverbindungen können auch  
kupferhaltiges Eisen oder kupferhaltige Eisensalze  
bzw. Eisenmineralien verwendet werden. 20

Die vorliegende Erfindung besteht nun in einer  
besonders vorteilhaften Fällung dieses Eisen-

katalysators mit alkalischen oder ammoniakalischen Mitteln, insbesondere mit Natriumcarbonat.

Die Fällung von Eisenkatalysatoren mit alkalischen Mitteln ist bekannt. Bei dieser Fällung treten jedoch dadurch große Schwierigkeiten auf, daß die gefällten Eisenhydroxyde bzw. Hydrocarbonate nur mit großem Aufwand an Zeit und Apparaturen zu filtrieren und auszuwaschen sind. Weiterhin ist es verhältnismäßig schwierig, den gefällten Eisenkatalysator so auszuwaschen, daß er praktisch alkalifrei wird. Die Freiheit von Fällungsalkali ist jedoch eine Vorbedingung für hohe Aktivität und lange Lebensdauer der Katalysatoren.

Durch vorliegende Erfindung werden beide Schwierigkeiten durch eine außerordentlich einfache Maßnahme behoben. Es hat sich nämlich in nicht vor auszusehender Weise gezeigt, daß der gefällte Katalysator sowohl sehr schnell filtriert als auch schnell alkalifrei gewaschen werden kann, wenn nur genau so viel Fällungsmittel angewandt wird, daß bei beendeter Fällung die Wasserstoffionenkonzentration eine ganz bestimmte Höhe erreicht ( $p_H = 6,8$  bis  $7,3$ ); sie liegt vorteilhaft beim Umschlagspunkt vom Lackmus. Durch Fällung in diesem  $p_H$ -Bereich kann die Zeit des Auswaschens auf den zehnten Teil der Zeit reduziert werden, die nötig ist, um einen in anderem  $p_H$ -Bereich gefällten Katalysator zu filtrieren und auszuwaschen. Der im  $p_H$ -Bereich  $6,8$  bis  $7,3$  gefällte Katalysator enthält nach der Auswaschung nicht mehr soviel Alkali, er hat eine größere Aktivität und eine längere Lebensdauer als ein außerhalb dieses  $p_H$ -Bereiches gefällter Katalysator. Wird so viel Fällungsmittel verwendet, daß nach beendeter Fällung der  $p_H$ -Wert größer ist als  $7,3$ , wird also z. B. mit einem Überschuß an Alkali gefällt, so filtriert die Fällung von vornherein schlecht und läßt sich nur sehr schwer auswaschen. Wird bei einem  $p_H$  kleiner als  $6,8$  (am Ende der Fällung) gearbeitet, also z. B. mit einem Unterschluß an Alkali, so filtriert die Fällung im Anfang gut, aber nach 2- bis 3maligem Auswaschen ändert sich der physikalische Zustand plötzlich, die Fällung wird stark schleimig, filtriert nur sehr langsam, und kolloidale Eisenhydroxyde gehen mit ins Filtrat. Derartige Eisenkatalysatoren erreichen dann auch nicht die höchstmögliche Aktivität. Diese Befunde waren um so überraschender, als nach allgemeiner Übung und nach dem Stand der Technik derartige Eisenkatalysatoren stets mit einem beträchtlichen Überschuß des alkalischen oder ammoniakalischen Mittels gefällt wurden; weiterhin ist überraschend, daß eine direkte Beziehung zwischen der Aktivität und der Wasserstoffionenkonzentration bei der Fällung von Eisenkatalysatoren besteht.

Der technische Fortschritt der vorliegenden Erfindung liegt in der Herstellung höchstaktiver Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck und bei Normaldruck. Der Fortschritt

ist begründet durch eine gute Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit der Katalysatorfällungen.

#### Beispiel 1

a) Eine 50 g Eisen im Liter enthaltende Lösung von chemisch reinem Ferrinitrat, der  $0,025$  g Kupfer in Form eines Salzes zugesetzt werden, wird in der Siedehitze mit einer Sodalösung so weit gefällt, daß nach dem Aufkochen des Fällungsgemisches Lackmus gerade nach schwach violett umschlägt. Eine  $500$  g Fe enthaltende Probe wird auf einer  $0,28$ -m<sup>2</sup>-Nutsche filtriert und, bezogen auf das Eisen, mit der 90fachen Wassermenge gewaschen. Die gesamte Filtrier- und Waschkdauer beträgt  $50$  Minuten. Der titrierbare Sodagehalt des letzten Waschwassers beträgt dabei nur  $0,03\%$ , bezogen auf das Eisen.

Der mit  $0,25\%$   $K_2CO_3$  (bezogen auf das Eisen) imprägnierte Katalysator liefert mit einem Synthesegas von  $29\%$  CO und  $56,5\%$   $H_2$  bei  $235^\circ$  und Normaldruck nach  $74$  Stunden eine Gasvolumenkontraktion von  $31,5\%$ , nach  $300$  Stunden von  $30\%$ , nach  $700$  Stunden von  $26\%$ . Zum Vergleich sind unter b und c im folgenden Kontakte beschrieben, die einmal mit geringem Überschuß und einmal mit geringem Unterschluß an Fällungsmittel hergestellt wurden, also nicht wie erfindungsgemäß beim  $p_H$ -Wert  $6,8$  bis  $7,3$ . Bezüglich der Aktivität der Katalysatoren sei bemerkt, daß die Unterschiede in der Aktivität sich beim Arbeiten unter Druck mit kohlenoxydreichem Gas noch stärker auswirken.

b) Dieselbe Eisenlösung wie unter a wird unter sonst gleichen Bedingungen mit einem etwa  $5\%$ igen Sodaüberschuß derart gefällt, daß auch nach dem Aufkochen Lackmus noch stark blau gefärbt wird. Eine  $500$  g Fe enthaltende Probe braucht unter denselben Bedingungen wie bei a für die Filtration und Auswaschung  $430$  Minuten. Das letzte Waschwasser hat einen titrierbaren Sodagehalt von  $0,2\%$ , bezogen auf das Eisen. Nach Imprägnierung mit  $0,25\%$   $K_2CO_3$  gibt der Katalysator unter den bei a angewandten Synthesebedingungen nach  $65$  Stunden  $29\%$ , nach  $300$  Stunden  $24\%$ , nach  $700$  Stunden  $19\%$  Kontraktion.

c) Dieselbe Eisenlösung wie unter a wird mit Sodalösung nur so weit versetzt, daß zwar das gesamte Eisen gefällt wird, Lackmus aber noch nicht nach Violett umschlägt. Die Filtration und die drei ersten von insgesamt neun Waschungen gehen verhältnismäßig schnell vonstatten. Von der vierten Waschung ab nimmt die Filtrierbarkeit plötzlich stark ab, so daß die gesamte Filtrier- und Waschkdauer  $700$  Minuten beträgt. Die katalytische Wirksamkeit der mit  $0,25\%$   $K_2CO_3$  alkalisierten Katalysatoren erreicht erst nach  $120$  Stunden den Höchstwert mit  $26\%$  Kontraktion. Sie fällt nach  $300$  Stunden auf  $24\%$ , nach  $700$  Stunden auf  $23\%$  Kontraktion ab.

#### Beispiel 2

In eine  $4\%$ ige Eisenlösung, die  $0,05\%$  Kupfer, bezogen auf Eisen, enthält, wird in der Siedehitze

so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis das Fällungsgemisch auch nach dem Aufkochen Lackmus schwachviolett färbt. Die Filtrations- und Waschkdauer mit der, bezogen auf das Eisen, 5 50fachen Wassermenge beträgt unter sonst gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, a insgesamt 40 Minuten. Der mit 0,25%  $K_2CO_3$  versetzte Katalysator gibt nach 94 Stunden eine Höchstkontraktion von 30,8%. Nach 300 Stunden beträgt 10 die Kontraktion 28,5%, nach 700 Stunden 25%.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Reduktion von Kohlenoxyd mit 15 Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen unter ge-

wöhnlichem oder erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen, Eisensalze oder Eisenminerale jeden Reinheitsgrades, die Zusätze geringer Mengen (vorzugsweise 0,005 bis 0,5%, bezogen auf Eisen) von Kupfer, 20 Silber oder Gold oder deren Verbindungen aufweisen, aus ihren Lösungen unter Anwendung einer solchen Menge eines alkalischen oder ammoniakalischen Fällungsmittels gefällt werden, daß nach beendeter Fällung eine Wasserstoffionenkonzentration von 6,8 bis 7,3, besonders vorteilhaft eine durch die eben beginnende Violettfärbung von Lackmus angezeigte Wasserstoffionenkonzentration erreicht 25 wird. 30