

20263  
Erf: He, Sch, Pae  
je 1/2

Verfahren zur Einstellung eines bestimmten  
CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnisses mittels der  
Alkalität der Katalysatormasse.

268

Es ist bereits bekannt, Katalysatormassen, insbesondere Eisenkatalysatoren, mit Alkalien zu fällen bzw. zu versetzen und dadurch ihre Wirksamkeit zu verbessern. Es ist auch bereits bekannt, dass man auf diese Weise die Siedelage der flüssigen Produkte derart verschieben kann, dass mittels Alkalizusatz mehr höher siedende Produkte, z.B. Paraffine, erhalten werden. Aber Genügendes über die Beeinflussung des Syntheseverlaufs in Abhängigkeit von der Alkalität der Katalysatoren war bisher nicht bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass eine überraschende Abhängigkeit der Art und Weise, wie die Gasbestandteile verbraucht werden, von der Alkalität der fertigen Katalysatormasse besteht. Mit zunehmender Alkalität des Katalysators wird nämlich mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen verbraucht. Es wurden ferner die Massnahmen gefunden, um bestimmte Alkalitätsgrade zu erzeugen und damit bestimmte gewünschte CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnisse im voraus einzustellen.

Diese Erkenntnis ist von grosser praktischer Bedeutung. Da man technisch nicht jedes Kohlenoxyd-wasserstoffverhältnis beliebig leicht herstellen kann, insbesondere nicht kohlenoxydreiche Mischungen, so musste man bisher entweder auf umständlichem Wege die Synthesegas-Zusammensetzung der Katalysatorwirkung anpassen oder aber auf die vollständige Ausnutzung des Gases verzichten, da der Verbrauch in einem anderen Verhältnis erfolgte, als Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ausgangsgas enthalten sind. Beispielsweise wurde bisher ausschliesslich bei den bisher technisch gebräuchlichen Kobaltkatalysatoren so verfahren.

Das vorliegende Verfahren bietet nun die Möglichkeit, die Wirksamkeit des Katalysators in Bezug auf das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verbrauchsverhältnis der zur Verfügung stehenden Gasart anzupassen, ohne dass sonst seine Wirksamkeit beeinträchtigt würde oder seine Ausbeute verringert würde. Insbesondere gelingt es nach dem Verfahren der Erfindung solche Katalysatoren herzustellen, welche Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem Verhältnis verbrauchen, wie es in dem technisch am leichtesten zugänglichen Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch enthalten ist, nämlich dem Wassergas.

Man kann z.B. so verfahren, dass man bei der Fällung einen mehr oder weniger grossen Alkaliüberschuss verwendet, und zwar wird man den Überschuss um so grösser wählen, je mehr Kohlenoxyd später verbraucht werden soll, und um so geringer wählen, je mehr Wasserstoff verbraucht werden soll. Die Verhältnisse sind in dem Beispiel 1 näher erklärt.

Man kann die Alkalität der Katalysatormasse ferner dadurch verändern, dass man zwar mit einem beliebigen Alkaliüberschuss füllt, diesen aber dann mehr oder weniger weitgehend ausküsst. Je weniger Kohlenoxyd und je mehr Wasserstoff später verbraucht werden soll, um so vollständiger wird man die Auswäschung der Katalysatormasse nach der Fällung bewirken, wie dies aus dem Beispiel 2 im einzelnen hervorgeht.

Eine weitere Möglichkeit, die Alkalität der Katalysatormasse zu beeinflussen, besteht darin, dass man die Auswäschung mehr oder weniger vollständig bewirkt, was sich zur Entfernung der Nitrat. als zweckmässig erwiesen hat. Die auf diese Weise an Alkali verarbeitete Masse wird nun nachträglich durch Imprägnieren mit Lösungen von Alkalien wieder mit ganz bestimmten Alkalimengen versetzt. Dabei hat sich herausgestellt, dass man um so mehr Alkali zufügen muss, je mehr Kohlenoxyd und je weniger Wasserstoff bei der späteren Anwendung der Katalysatormasse verbraucht werden soll. Diese Verhältnisse sind in dem Beispiel 3 erläutert.

Wie bereits erwähnt, ist es technisch von besonde-

rer Bedeutung, dasjenige Aufarbeitungsvorhältnis einstellen zu können, welches in Wassergas enthalten ist und rund 1 CO zu 1,22 bis 1,26 H<sub>2</sub> beträgt. Aus zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, dass diejenige Alkalimenge, welche für den Fall der nachträglichen Imprägnierung einer vorher ausgewaschenen Katalysatormasse zugesetzt werden muss, zwecks späterer Einstellung des Wassergas-Verbrauchsverhältnisses, rund 2 - 6 % Alkali, bezogen auf den Metallgehalt der Katalysatormasse, beträgt.

Das gleiche Wassergasverbrauchsverhältnis ergibt sich für Kontakte, die durch Wahl der Fällungsbedingungen und des Auswaschungsgrades auf den vorgenannten Alkaligehalt eingeregelt sind. Die näheren Erläuterungen geben die Beispiele 4 und 5.

Die Einregelung des Alkalitätsgrades erweist sich besonders günstig für Eisenkontakte, von denen nach den Erfahrungen der ersten Jahre allgemein angenommen wurde, dass sie für die grosstechnische Durchführung der Kohlenoxydhydrierung keine Bedeutung gewinnen würden.

#### Beispiel 1:

Der Kontakt 1 mit der Zusammensetzung 100 Fe, 33 CaO, 5 Cu wurde mit 40%igem NaOH und einem Alkaliüberschuss von 100% über die zur Neutralisieren nötige Menge Alkali gefällt.

Der Kontakt 2 mit der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 120 Kieselgur wurde mit 8%igem NaOH und einem Alkaliüberschuss von 12 % über die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali gefällt.

Beim Synthesobetrieb mit Wassergas zeigten die beiden Kontakte folgendes CO/H<sub>2</sub>-Aufarbeitungsvorhältnis:

1.) (starkes Alkali, grosser Alkaliüberschuss)

Verbrauchsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 0,74

2.) (schwächere Alkalikonzentration, geringerer Alkaliüberschuss)

Verbrauchsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,38

300206

Beispiel 2:

Zwei Kontakte der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 120 Kieselgur wurden mit gleichen Alkalimengen gefällt. Verwendet wurde 8%ige NaOH mit einem Überschuss von 12 % über die zum Neutralisieren erforderliche Alkalimenge. Kontakt 1 wurde mit 1200 ccm kochend heissem Wasser auf je 25 g Fe gewaschen, Kontakt 2 mit nur 600 ccm heissem H<sub>2</sub>O.

Bei Synthesebetrieb mit Wassergas zeigten die beiden Kontakte folgendes CO/H<sub>2</sub>-Aufarbeitsverhältnis:

1.) (Starke Waschung)

Verbrauchsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,38

2.) (Halbe Waschung)

Verbrauchsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,18

Beispiel 3:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 10 CaO wurde mit NaOH aus Nitratlösung gefällt und nach dem Auswaschen auf der Filterpresse mit 1n-NaOH imprägniert.

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 33 CaO, 5 Cu wurde ebenfalls aus Nitratlösung mit NaOH gefällt. Nach dem Auswaschen auf der Filterpresse wurde er mit  $\frac{1}{20}$  NaOH imprägniert.

Das Aufarbeitsverhältnis nach der Inbetriebnahme mit Wassergas war folgendes :

1.) (Starke Imprägnierung)

Aufarbeitsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 0,61.

2.) (Schwächere Imprägnierung)

Aufarbeitsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 0,95.

Beispiel 4:

226 ccm Fe-Nitratlösung enthaltend 25 g Fe wurden mit 9,4 ccm Cu-Nitratlösung, entsprechend 1,25 g Cu, und 14,1 ccm Ca-Nitratlösung, entsprechend 2,5 g CaO, versetzt und mit

300267

400 ccm  $H_2O$  verdünnt.

790 ccm löfliche KOH wurden zum Sieden gebracht und in die siedende Lauge 25 g Kieselerde eingetragen. Nachdem die Kieselerde 90 Sekunden lang gekocht worden war, wurde die inzwischen ebenfalls zum Sieden erhitzte Lösung der Metallnitratre rasch und unter starkem Röhren zugegeben. Die entstandene Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 600 ccm kochend heissem Wasser ausgewaschen. Der feuchte Kuchen wurde bei  $75^\circ$  an der Luft getrocknet.

Der Kontakt zeigte beim Synthesebetrieb mit Wassergas das Aufarbeitungsverhältnis  $CO : H_2 = 1 : 1,23$ .

#### Beispiel 5:

620 ccm  $NaOH$ ,  $7\frac{1}{2}$  %ig wurden zum Sieden erhitzt und 25 g Kieselerde in die siedende Lösung eingetragen. Nach 30 Sekunden Kochen wurden 700 ccm kochende Eisen-Nitratlösung entsprechend 25 g Fe, 1,5 g Cu und 2,5 g  $CaO$  in die siedende Lauge eingeöhrt. Die Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 1200 ccm kochend heissem Wasser gewaschen. Der feuchte Kuchen wurde zur Imprägnierung mit 9 ccm 2n-KOH, entsprechend 4 % von 25 g Fe, gut durchknetet und getrocknet.

Beim Synthesebetrieb mit Wassergas zeigte der Kontakt das Aufarbeitungsverhältnis  $CO : H_2 = 1 : 1,23$

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen zur Erzeugung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalität der gebrauchsfertigen Katalysatormasse einem gewünschten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchverhältnis angepasst wird, wobei der Alkaligehalt mit dem Ziel eines steigenden Kohlenoxydverbrauchs erhöht und mit der Aufgabe eines verminderten Kohlenoxydverbrauchs gesenkt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zum Füllen verwendete Alkaliüberschuss um so grösser verwendet wird, je mehr Kohlenoxyd verbraucht werden soll.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zum Füllen verwendete Alkaliüberschuss um so vollständiger ausgewaschen wird, je weniger Kohlenoxyd verbraucht werden soll.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vollständig oder unvollständig ausgewaschene Masse nachträglich mit um so mehr Alkali versetzt wird, je mehr Kohlenoxyd verbraucht werden soll.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkaligehalt der Katalysatoren auf 2 - 6% in Form von Hydroxyden oder Carbonaten eingeregelt wird.