

05386  
Eig. Pat.

0201

Herrn Prof. Martin.

Herr: Erzeugung von Eisenkatalysatoren. Dr. Schrüfer v. L. 2. 4

Bei der Überprüfung unserer Arbeitsweise zur Herstellung von Eisenkatalysatoren sind wir zu dem Ergebnis gekommen, dass die Abhängigkeit des  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Vertauschungsverhältnisses von der Alkalität der Katalysatorlösung bisher nicht beschrieben ist und noch schutzfähig sein dürfte. Ein Anmeldeentwurf liegt bei.

Hierbei haben wir vermieden, auf die Anwendung des  $\text{p}_2$ -wertes einzugehen, obgleich dies bei unseren Versuchen ein besonders gutes Hilfsmittel ist. Wir hielten es aber für zweckmäßig, die Erziehung des  $\text{p}_2$ -wertes zu vermeiden, um jeder Bestürzung mit dem Inzidentschutz aus dem Wege zu gehen.

Diesem haben wir den Schutzbereich der Anmeldung auf das  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Vertauschungsverhältnis beschränkt, obgleich damit parallel eine Verschiebung der Siedelage einhergeht. Da es aber seit langem bekannt ist, dass die Alkalisierung der Katalysatoren die Zureichbildung begünstigt, so dürfte eine Verschiebung der Siedelage zu schwereren Produkten durch zunehmende Alkalisierung nicht mehr schutzfähig sein.

Herr: Kalk

*Ros*

9202

ERFINDER:

Verfahren zur Einstellung eines bestimmten  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verbraucherverhältnisses mittels der Alkalität der Katalysatormasse.

Es ist bereits bekannt, Katalysatormassen insbesondere Nickelkatalysatoren mit Alkalien zu füllen bzw. zu versetzen und dadurch ihre Wirksamkeit zu verbessern. Es ist auch bereits bekannt, dass man auf diese Weise die Siedlage der flüchtigen Produkte soweit verschieben kann, dass mittels Alkalien mehr höher ei olende Produkte z.B. Paraffine erhalten werden. Aber genauer 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, besteht in Abhängigkeit von der Alkalität der fertigen Katalysatormasse. 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  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verbrauchverhältnisse in 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 unvollständiges Gehen die Synthesegasezusammensetzung der Katalysatorwirkung anpassen lassen oder aber auf die vollständige Annahme des Gases verzichten, da der Verbrauch in einem anderen Verhältnis möglich als Kohlenoxyd und Wasserstoff in Ausgeglichenheit enthalten sind. Beispielsweise wurde bisher ausschliesslich ob verfahren, bei dem bisher technisch gebräuchlichen Nickelkatalysatoren.

Das vorliegende Verfahren bietet nun die Möglichkeit, die Wirksamkeit des Katalysators in Bezug auf das  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verbrauchverhältnis der zur Verfügung stehenden Gase anzupassen, ohne dass sonst seine Wirksamkeit beeinträchtigt würde oder seine Lebensdauer verringert würde. Insbesondere gelingt es, nach der Einführung der

*Vorfahr*

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 Füllung eines mehr oder weniger grossen Alkaliüberschusses verwendet, und zwar wird man dem 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 folgenden Beispiel Nr. 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 ansäuert. Je weniger Kohlenoxyd und je mehr Wasserstoff später verbraucht werden soll, um so vollständiger wird man die Ansäuerung der Katalysatormasse nach der Füllung bewirken, wie dies aus dem nachfolgenden Beispiel Nr. 2 in einzelnen hervorgeht.

Eine weitere Möglichkeit, die Alkalität der Katalysatormasse zu beeinflussen, besteht darin, dass man die Ansäuerung mehr oder weniger vollständig bewirkt, was sich zur Entfernung der Rinde als zweckmässig erwiesen hat. Die auf diese Weise an Alkali vermehrte Masse wird nun nachträglich durch Inzentrieren 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 besonderer Bedeutung denjenigen Aufarbeitungsverhältnis einstellen zu können, welches in Wassergas enthalten ist und rund 1/30 bis 1,22 bis 1,26 H<sub>2</sub> beträgt. Wie aus dem nachfolgenden Beispiel Nr. 4 ersichtlich ist, gelingt dies erfindungsgemäss.

Aus zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, dass diejenige Alkalimenge, welche für den Fall der nachträglichen Inzentrierung einer vorher angesäuerten Katalysatormasse zugesetzt werden muss zwecks späterer Einstellung des Wassergas-Verbraucherverhältnisses, rund 2 - 6 % Alkali bezogen auf den Metallgehalt der Katalysator-

Verbrauch 0204

masse beträgt, wie aus dem nachfolgenden Beispiel Nr. 5 hervorgeht.

**Folienanprobe.**

1.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen zur Erzeugung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalität der gebrauchsfertigen Katalysatormasse einem gewünschten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis angepasst wird.

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

3.) Verfahren nach Anspr. 1 dadurch gekennzeichnet, dass der zum Füllen verwendete Alkaliberechnen umso vollständiger ausgewaschen wird, je weniger Kohlenoxyd verbraucht werden soll.

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

5.) Verfahren nach Anspr. 1 - 4 dadurch gekennzeichnet, dass der Alkaligehalt der fertigen Masse ein solches  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verbraucherverhältnis bewirkt, wie es in Wasser gas enthalten ist.

6.) Verfahren nach 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass die mehr oder weniger vollständig ausgewaschene Masse mit 2 - 6 % Alkali in Form von Hydroxyden oder Carbonaten versetzt wird.

Roe

20205

**Beispiel 1**

Der Kontakt F 246 mit der Zusammensetzung 100 Fe, 11 Cu, 5 Ca wurde mit 40%igen NaOH und einem Alkaliberschuss von 100% über die zur Neutralisieren nötige Menge Alkali gefüllt.

Der Kontakt F 184 mit der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 100 Kgr wurde mit 8%igen NaOH und einem Alkaliberschuss von 11 % über die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali gefüllt.

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

- 1.) F 246 (starkes Alkali, grosser Alkaliberschuss)  
Verbrauchverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 0,74
- 2.) F 184 (schwächere Alkalikonzentration, geringer Alkaliberschuss)  
Verbrauchverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1,18.

Material 2.

Zwei Kontakte der Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 Sn, 120 Mg wurden mit gleichen Alkalimengen gefüllt. Verwendet wurde 8%ige NaOH mit einem Überschuß von 12 % über die zum Neutralisieren erforderliche Alkalimenge. Kontakt 1 wurde mit 1200 ccm Wasser befeuchtet, Kontakt 2 mit nur 600 ccm heissem  $H_2O$ .

Beim Synthesebetrieb mit Wassergas zeigten die beiden Kontakte folgendes  $CO/H_2$ -Anfahrungsverhältnis:

1.) (Starke Waschung)

Vertragsverhältnis  $CO : H_2 = 1 : 1,18$ .

2.) (Halbe Waschung)

Vertragsverhältnis  $CO : H_2 = 1 : 1,18$ .

### Beispiel 1.

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

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 13 CaO, 50n wurde ebenfalls als Nitratlösung mit NaOH gefüllt. Nach dem Anwaschen auf der Filterpresse wurde er mit  $\frac{1}{10}$  NaOH imprägniert.

Das Anfahrungsverhältnis nach der Inbetriebnahme mit Wassergas war folgendes :

1.) (Starke Imprägnierung)

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

2.) (Schwächere Imprägnierung)

Anfahrungsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 0,99.

Beispiel 4.

225 ccm Fe-Nitratlösung enthaltend 25 g Fe wurden mit 9,4 ccm Ca-Nitratlösung entsprechend 1,35 g Ca und 14,1 ccm Ca-Nitratlösung entsprechend 2,5 g CaO versetzt und mit 400 ccm H<sub>2</sub>O verdünnt.

790 ccm, 10,4ige KOH wurden zum Sieden gebracht und in die siedende Lösung 25 g Kgr eingetragen. Nach dem die Kgr 90 Sekunden lang gebrüht worden war, wurde die inzwischen ebenfalls zum Sieden erhitzte Lösung der Metallnitrats rasch und unter starkem Rühren zugeben. Die entstandene Fällung wurde auf der Nutsche abgepresst und mit 600 ccm kochend heißem Wasser ausgewaschen. Der fruchte Kuchen wurde bei 75° an der Luft getrocknet.

Der Kontakt zeigte beim Synthesetrieb mit Wassergas das Anfahrungsverhältnis CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2,2).



Beispiel 5:

620 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7 %ig, wurden zum Sieden erhitzt und 25 g  $\text{Fe}$  in die siedende Lösung eingetragen. Nach 30 Sekunden Kochen wurden 700 ccm Kochsalz Eisen-Nitratlösung entsprechend 25 g  $\text{Fe}$ , 1,5 g  $\text{Ca}$  und 2,5 g  $\text{CaO}$  in die siedende Lösung eingeführt. Die Fällung wurde auf der Filtrierplatte abgeseigt und mit 1200 ccm kochend heissem Wasser gewaschen. Der feuchte Kuchen wurde zur Inauguration mit 9 ccm  $\text{Zn-KOH}$  entsprechend 4% von 25 g  $\text{Fe}$  gut durchknetet und getrocknet.

Beim Synthesebetrieb mit Wassergas zeigte der Kontakt das Aufarbeitungsverhältnis  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,23$ .