

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 - RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
22. JUNI 1953

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1906

№ 752 480

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 60776 IV c / 12 0

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München
(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Herbert Kölbel, Moers und
Dr. Ernst Ruschenburg, Uftort über Moers
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Niederrh.

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die
Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 27. Mai 1941 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet.
(Ges. v. 15. 7. 51)
Patenterteilung bekanntgemacht am 25. Januar 1946

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung und bezweckt eine Entgiftung von aus Sulfaten des Eisens hergestellten Katalysatoren.

Es ist bekannt, daß Katalysatoren für die Benzinsynthese, wenn sie aus Metallsulfaten gefällt werden, sehr schlechte oder gar keine Wirksamkeit zeigen. In einer japanischen Veröffentlichung wird beschrieben, daß aus Eisensulfaten gefällte Kontakte für die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff völlig unwirksam sind. Es ist auch bekannt,

einen Eisenkatalysator aus einer Mischung von Ferro- und Ferrisulfat mit Natronlauge zu fällen. Trotz sorgfältiger Auswaschung und Zentrifugierung erwies sich der Katalysator als nur wenig aktiv, er zeigte trotz der hohen Temperatur von 270° günstigenfalls die geringe Kontraktion von 12%.

Gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten schlechten Erfahrungen war nun die Feststellung sehr überraschend, daß man, ausgehend von Eisensulfaten, hochaktive Katalysatoren herstellen kann, wenn man die Katalysatoren nach der Fällung oder thermi-

2
 5 schen Zersetzung einem einfachen Entgiftungsvorgang unterzieht. Dieser Entgiftungsvorgang besteht darin, daß man die nach normaler Auswaschung des Kontaktniederschlags darin verbleibenden, die Giftwirkung hervorru-
 10 fenden Reste an SO_4 in unlösliche bzw. schwerlösliche Verbindungen überführt. Bei Fällung von Eisensulfaten mit Alkalien oder Alkalicarbonaten wird zu diesem Zweck
 15 nach der Auswaschung mit Wasser nochmals mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Erdalkaliverbindungen, vorzugsweise Bariumnitrat, behandelt. Nach dieser entgiftenden Behandlung wird anschließend noch einmal
 20 mit reinem Wasser nachgewaschen.

Die Fällung der Eisensulfate kann auch mit Erdalkalicarbonaten oder Erdalkalhydroxyden, vorzugsweise mit solchen des Bariums, vorgenommen werden. Ferner kann man einen
 20 Teil des Eisens aus den Sulfaten mit Erdalkalicarbonaten oder Erdalkalhydroxyden und den Rest mit Alkali oder Alkalicarbonaten fällen, dann mit Wasser auswaschen und
 25 anschließend noch mit einer wäßrigen Lösung von Erdalkaliverbindungen, vorzugsweise Bariumnitrat, und reinem Wasser nachbehandeln.

Die Alkalisierung kann in an sich bekannter Weise mit größeren oder geringeren Mengen von Alkali vorgenommen werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind sowohl für
 30 den Betrieb bei Normaldruck als auch unter erhöhten Drücken zu verwenden.

Der Zusatz an Kupfer ist in den nachfolgenden Beispielen absichtlich gering gehalten, um die Wirkung der erfindungsgemäßen Entgiftung deutlicher hervortreten
 35 zu lassen, man kann selbstverständlich auch mit wesentlich höheren Zusätzen an Kupfer arbeiten. Ferner kann man bei der erfindungsgemäßen entgiftenden Auswaschung auch mit
 40 wesentlich geringeren Mengen von Barium auskommen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können sowohl mit als auch ohne
 45 Trägersubstanz verwendet werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der nunmehr möglichen Verwendung von Sulfaten des Eisens, vorzugsweise von zweiwertigen Eisenverbindungen,
 50 zur Herstellung von Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Es werden hochaktive Kontakte erhalten, die wesentlich leichter und billiger herzustellen sind als solche Katalysatoren, wie sie bisher aus der salpetersauren
 55 Verbindung hergestellt wurden.

Beispiel 1

1 Mol Ferrosulfat mit 0,1% Kupfer (als Sulfat oder Nitrat, bezogen auf Eisen) wird
 60 in 1 l Wasser gelöst und mit einer Lösung

von etwas mehr als 1 Mol Soda in 0,75 l Wasser in der Siedehitze gefällt und gründlich ausgewaschen. Der Niederschlag wird
 65 nochmals in 1 l Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Bariumnitrat (enthaltend 5 bis 50 Gewichtsprozent Bariumnitrat, bezogen auf Eisen) aufgeköcht, von neuem
 70 abgesaugt und kurz gewaschen. Hierauf wird der Katalysator mit 1% Kaliumcarbonat, bezogen auf Eisen, alkalisiert und getrocknet. Der Katalysator ist hochaktiv und zeigt bei
 75 250° unter Normaldruck mit einem Synthesegas des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses von 1:2 eine Kontraktion von 30%. Bei einem Betriebsdruck von 12 atü und einer
 80 Temperatur von 260° mit einem Gas, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1,6:1 aufweist, ergibt dieser Katalysator eine Kontraktion von 50% und eine Ausbeute von
 120 g/Ncbm $\text{CO} + \text{H}_2$ an flüssigen und festen Produkten sowie 40 g Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl von C_3 bis C_4 .

Beispiel 2

Der Katalysator wird genau so hergestellt, wie im Beispiel 1 beschrieben, nur mit der Ausnahme, daß die Behandlung mit der verdünnten Lösung von Bariumnitrat unterbleibt.
 Ein solcher Katalysator ist bei Betrieb unter
 90 Normaldruck inaktiv.

Beispiel 3

1 Mol Ferrosulfat mit 0,1% Kupfer wird in 1 l Wasser gelöst und mit einer dem Eisen und Kupfer äquivalenten Menge an Bariumcarbonat, das in 0,7 l Wasser suspendiert
 95 wird, in der Siedehitze gefällt, abgesaugt und mit 1% Kaliumcarbonat alkalisiert und getrocknet. Der Katalysator ist aktiv und zeigt bei 250° und Normaldruck bei Betrieb mit einem Synthesegas des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses 1:2 eine Kontraktion von
 100 28%.

Beispiel 4

1 Mol Ferrosulfat mit 0,1% Kupfer wird in 1 l Wasser gelöst und zur Hälfte mit einer Suspension von Bariumcarbonat und die restliche Hälfte des Eisens mit Soda gefällt. Nach
 110 dem Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag nochmals in 1 l Wasser aufgeschlämmt und mit einer verdünnten Lösung von Bariumnitrat aufgeköcht sowie mit 1% Kaliumcarbonat alkalisiert und dann getrocknet. Der
 115 Katalysator hat die gleiche Aktivität wie der des Beispiels 1.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrie-
 120

5 rung, dadurch gekennzeichnet, daß Eisensulfatlösungen mittels Erdalkalicarbonat oder -hydroxyd gefällt werden.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Fällung das Erdalkali ganz oder teilweise durch Alkali ersetzt wird und daß der Niederschlag nach dem Auswaschen

mit Lösungen von Erdalkaliverbindungen nachbehandelt wird. 10

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden: 15

Französische Patentschrift Nr. 841 043.