

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



AUSGEGEBEN AM  
17. NOVEMBER 1952

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr. 763 307

KLASSE 12 0 GRÜPPE 1 08

St 57727 IVd/12 0

1905  
B. 15 DEC. 1952

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 und Dr. Paul Ackermann; Moers  
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Ndrh.

Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen  
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 2. August 1938 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 4. Januar 1945

Die vorliegende Erfindung betrifft die Ver-  
wendung von Eisenkatalysatoren zur Reduk-  
tion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu gas-  
förmigen, flüssigen und festen Kohlenwasser-  
stoffen.

Die Herstellung derartiger Katalysatoren  
durch Fällung der Eisenhydroxyde bzw.  
Eisencarbonate sowie anderer leicht reduzier-  
barer Eisenverbindungen aus den Lösungen  
von Eisensalzen ist bekannt. Hierbei ging man  
bisher von den reinen Eisensalzen aus, unter  
möglichster Vermeidung von irgendwelchen  
Verunreinigungen, wie Schwefel, Phosphor  
oder Silicium, da es allgemein bekannt ist,

daß schon geringe Spuren derartiger Ver-  
unreinigungen, besonders von Schwefel, die  
Wirksamkeit der Katalysatoren für die  
Kohlenwasserstoffsynthese in Frage stellen.

Die Verwendung von derartig reinen  
Eisensalzen, denen zur Steigerung der Kataly-  
satoraktivität bisher meistens noch Thorium-  
salze, Uransalze, Salze der seltenen Erden  
oder Kupfer- und Mangansalze zugesetzt  
wurden, ist verhältnismäßig kostspielig und  
deren wirtschaftliche Verwendung daher in  
Frage gestellt.

Die technische Aufgabe der vorliegenden  
Erfindung ist nun die Auswahl von billigen

2

Eisenkatalysatoren für die Kohlenwasserstoff-synthese. Diese Aufgabe wird gelöst durch Verwendung von Schmiedeeisen oder Flußstahl oder daraus oder aus Eisenmineralien durch Lösen in Säuren ohne Entfernung der gelösten Verunreinigungen hergestellter Salze unter Vermeidung der oben erwähnten kostspieligen Zusätze oder deren Verwendung in sehr geringen Mengen.

Es hat sich nämlich in ganz überraschender Weise gezeigt, daß sich aus ungereinigten Lösungen von Schmiedeeisen oder Stahl, z. B. Schmiedeeisenschrott, in Salpetersäure mit alkalischen oder ammoniakalischen Fällungsmitteln ebenso aktive, zum Teil sogar aktivere Katalysatoren als aus reinen Eisensalzlösungen herstellen lassen. Dieses war um so weniger zu erwarten, als diese Eisenlösungen nicht unbedeutliche Mengen von Verunreinigungen, wie Mangan, Silicium oder Kohlenstoff, und sogar ausgesprochene Kontaktgifte, wie Schwefel und Phosphor, enthalten. Dieselbe überraschende Feststellung wurde bei Verwendung technischer ungereinigter Eisensalze und bei Anwendung von Eisenmineralien gemacht. Schmiedeeisen und Stahl lassen sich in jedem Fall zur Herstellung aktiver Eisenkatalysatoren verwenden.

Weiterhin zeigte es sich, daß, im Gegensatz zu den bisher bekanntgewordenen Eisenkatalysatoren, die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren in den meisten Fällen keine Zusätze, wie Thorium-, Uran-, Mangan-, Aluminium- oder Kupfersalze erfordern, in einigen Fällen sind ganz geringe, jedoch niemals mehr als 0,5 % (bezogen auf die angewandte Eisenmenge) betragende Zusätze vorteilhaft. Derartige Eisenkatalysatoren ohne oder mit diesen Zusätzen zeichnen sich gegenüber solchen, die größere Zusätze enthalten, vorteilhaft durch eine längere Lebensdauer aus.

Beispiel 1

2,03 kg Schmiedeeisenschrott werden in 30 Teilen Wasser unter Köhlen mit 5,4 l Salpetersäure (Dichte 1,39) versetzt. Das gebildete Ferrinitrat wird ohne Filtration mit Salpetersäure zu Ferrinitrat oxydiert. Nach Auffüllen auf 40 l erhält man eine Lösung, die 50 g Eisen je Liter enthält.

Verhalten bei der Normaldrucksynthese mit einem Synthesegas von 30% CO und 58,5% H<sub>2</sub> bei 237°

Betr.-Dauer Stunden	Betr.-Temperatur °C	Katalysator aus Eisenschrott		Katalysator aus Ferrinitrat kristallisiert		Katalysator aus Ferrinitrat (Merck)	
		CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm	CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm	CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm
130..	237	94	75.5	18	15	11	9.5

Zur Herstellung des Katalysators wird die Ferrinitratlösung mit der 3,3fachen Menge, bezogen auf Eisen, Natriumcarbonat, in Wasser gelöst, gefällt und der gebildete Niederschlag ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 bis 120° ist der Katalysator ohne vorherige Reduktion betriebsfertig, er kann auch noch mit Zusätzen versehen werden, die jedoch nicht mehr als 0,5%, bezogen auf Eisen, betragen dürfen.

Der erfindungsgemäße Katalysator ergibt mit einem Gas, welches etwa 60% CO und 30% H<sub>2</sub> enthält, bei Normaldruck und 237° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 41 je 10 g Eisen, 60 g flüssige Reaktionsprodukte und 30 g gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe je Kubikmeter, unter einem Druck von 11 atü, mit dem gleichen Gas bei einer Temperatur von 236° bis zu 165 g flüssige und gasförmige, leicht kondensierbare Reaktionsprodukte je Kubikmeter. Nach einer Betriebszeit von 8 Monaten beträgt die Ausbeute immer noch bis zu 140 g flüssige und gasförmige, leicht kondensierbare Reaktionsprodukte je Kubikmeter. Von den Produkten sieden 65 bis 70% bis 200°, diese Fraktion hat eine Oktanzahl von 63 bis 65. Lebensdauer und Ausbeuten des Kontaktes und Klopfestigkeit des Benzins sind wesentlich höher als bei den bisher verwendeten Eisenkatalysatoren. Die Klopfestigkeit des Benzins liegt sogar mit einer Oktanzahl von 65 höher als die Klopfestigkeit der gleichen Fraktion eines Benzins mit der Oktanzahl von etwa 40, das über Kobaltkatalysatoren nach Fischer und Tropsch erhalten wurde. Vergleich mit den bekannten Kobaltkatalysatoren ist auch die Lebensdauer der hier zu verwendenden Eisenkontakte größer.

Beispiel 2

Vergleich des erfindungsgemäß zu verwendenden, aus Eisenschrott hergestellten Katalysators mit Katalysatoren aus reinen Eisensalzen des Handels: Alle Katalysatoren wurden unter genau gleichen Bedingungen hergestellt und in Betrieb genommen. Die Ausbeute ist bezogen auf Gramm flüssige und gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe je Normalkubikmeter Kohlenoxyd und Wasserstoff.

55  
60

65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120

Verhalten bei der Mitteldrucksynthese (8 bis 25 atü) mit einem Gas von 56% CO und 37% H<sub>2</sub>

Betr.-Dauer Stunden	Betr.-Temperatur °C	Betr.-Druck atü	Katalysator aus Eisenschrott		Katalysator aus Ferrinitrat kristallisiert		Katalysator aus Ferrinitrat (Merck)	
			CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm	CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm	CO-Umsatz %	Ausbeute Gramm je Ncbm
130	237	8	93	144,5	21	33	19	29
220	245	10	95	152,—	22,5	34,5	21,5	32,5
2000	255	15	92	149,—				
4000	257,5	20	91	146,—				
8000	259	25	89	142,—				

**Beispiel 3**  
 Eine aus Magnetit ohne Reinigung hergestellte Ferrinitratlösung, die unter anderen geringe, aus dem Magnetit stammende Beimengungen an Verbindungen der Elemente der 1. Gruppe des Periodischen Systems, beispielsweise 0,2% Kupfer, enthielt, wurde mit Sodalösung versetzt und der erhaltene Niederschlag gewaschen, mit 0,25% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischt und getrocknet. Das katalytische Verhalten ist in der Zahlentafel am Schluß der Beispiele wiedergegeben.

**Beispiel 4**  
 Eisenvitriol, das an Verunreinigungen unter anderen auch Verbindungen der Elemente der 1. Gruppe des Periodischen Systems, beispielsweise 0,1% Kupfer, enthielt, wurde mit Sodalösung gefällt, der entstandene Niederschlag gründlich gewaschen,

mit 0,25% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bezogen auf das Eisen, vermischt und getrocknet. Das katalytische Verhalten ist in der am Schluß der Beispiele angeführten Zahlentafel wiedergegeben.

**Beispiel 5**  
 Technisches, kristallisiertes Ferrinitrat von Merck, Darmstadt, wurde in Wasser gelöst und mit Sodalösung gefällt. Der gewaschene und mit 0,25% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischte Niederschlag wurde getrocknet. Das katalytische Verhalten ist in der Zahlentafel am Schluß der Beispiele wiedergegeben.

**Beispiel 6**  
 Ferrinitrat, pro analysi, Merck, wurde mit Sodalösung gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, mit 0,25% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischt und getrocknet. Das katalytische Verhalten ist in der folgenden Zahlentafel wiedergegeben.

Zahlentafel  
 Wirksamkeit der Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen 3 bis 6 bei der Synthese unter Atmosphärendruck mit einem 30% CO und 58,5% H<sub>2</sub> enthaltenden Synthesegas

Beispiel	Katalysator aus	Temperatur °C	Betriebs-Stunden	Gas-kontraktion %	Ausbeute flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe Gramm je Ncbm CO und H <sub>2</sub>
3	Magnetit	237	200	27	72
4	Vitriol	237	200	29,5	74,5
5	krist. Nitrat	237	200	12,5	26
6	p. a. Nitrat	237	200	7,5	14,5

Synthese unter erhöhtem Druck (12 atü) mit einem 56% CO und 37% H<sub>2</sub> enthaltenden Gas

Beispiel	Katalysator aus	Temperatur °C	Betriebs-Stunden	Ausbeute flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe Gramm je Ncbm CO und H <sub>2</sub>
3	Magnetit	240	300	152
4	Vitriol	240	300	155
5	krist. Nitrat	240	300	35
6	p. a. Nitrat	240	300	28

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels gefällter Eisenkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ohne vorhergehende Reduktion einen Katalysator verwendet, der durch Lösen von Schmiedeeisen oder Flußstahl in Säuren und Fällen dieser Lösung mit alkalischen oder ammoniakalischen Mitteln ohne Entfernung der gelösten Verunreinigungen hergestellt ist, wobei der Katalysator gegebenenfalls aktivierende Zusätze erhalten hat, deren Menge nicht mehr als 0,5%, bezogen auf die Eisenmenge, betragen darf.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

Katalysatoren verwendet werden, bei deren Herstellung an Stelle von metallischem Eisen solche Eisensalze verwendet werden, die durch Auflösen von Eisenmineralien in Säuren ohne Entfernung der gelösten Verunreinigungen hergestellt wurden.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Deutsche Patentschrift Nr. 505 319;  
 französische Patentschriften Nr. 677 973,  
 714 825, 805 696, 814 636;  
 Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10 (1932) S. 343 bis 345,  
 408 bis 412.