

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



AUSGEGEBEN AM
3. JULI 1952

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 765 512

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 59723 IV 6/120

1911

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, Uffort über Moers
sind als Erfinder genannt worden

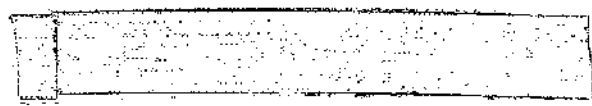
Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen, Homburg/Ndrh.

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren
für die Kohlenwasserstoffsynthese

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Mai 1940 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patendauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)
Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Februar 1945

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese; insbesondere bezieht sie sich auf die Anwendung von Verbindungen der Erdalkalien Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, die gleichzeitig als Fällungsmittel, Aktivator und Träger dienen.
Für die bekannten Katalysatoren der Kohlenoxydreduktion mit Eisen als Grundmetall sind schon verschiedentlich die Wir-

kungen von Zusätzen aus Verbindungen der genannten Erdalkalien beschrieben worden. Die Verwendung der Erdalkalien Barium, Strontium, Calcium wird in der Literatur als ungeeignet dargestellt. Die unter Normaldruck mit erdalkalihaltigen Eisenkatalysatoren erreichte Aktivität, gemessen an der Synthesegaskontraktion, betrug etwa 10%, war also äußerst gering, während man von einem guten Eisenkatalysator bei einer Synthesegaszusammensetzung von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ min-



destens 30% Kontraktion verlangen muß. Untersuchungen zeigten, daß schon geringe Spuren von Erdalkalien, z. B. der Kalkgehalt des Wassers, sich schädlich auf die Kontakte auswirken. Auch mit Magnesium wurden keine aktiven Katalysatoren erhalten, wenn auch in einem einzigen Fall eine gewisse Aktivierung angeblich beobachtet wurde. Nach Angabe der Autoren ließ sich dieser Befund trotz zahlreicher Versuche nicht reproduzieren, so daß man annehmen muß, daß der einmalig beobachtete angebliche Effekt auf andere Ursachen zurückgeführt werden muß.

Es ist als überraschend anzusehen, daß die Erfindung demgegenüber die vorteilhafte Verwendung der Erdalkalien Magnesium, Calcium, Strontium und Barium bei der Herstellung der Eisenkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese aufzeigt.

Erreicht wird das dadurch, daß erfindungsgemäß die Fällung des Eisens mit der äquivalenten oder einer geringeren Menge von festen Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums und nachträglicher Fällung des dabei in Lösung gehenden Erdalkalis durch Soda als Carbonat erfolgt, wobei mit Alkali aktiviert werden kann.

Es wird also hier von dem Fällungsvermögen der genannten Erdalkaliverbindungen auf Eisensalze Gebrauch gemacht, während bei den bisherigen, ohne Erfolg gebliebenen Versuchen, Erdalkaliverbindungen zuzusetzen, diese lediglich trocken dem gefällten Eisen hinzugefügt wurden. Durch die nachträgliche Fixierung des Erdalkalis als Carbonat im Kontakt stellt dieses gleichzeitig neben seiner Wirkung als Fällungsmittel auch Aktivator und Träger dar.

Durch diesen erfindungsgemäßen Einbau der Erdalkaliverbindung in den Kontakt wurde entgegen aller Erfahrung erreicht, daß nicht nur keine Schädigung des Katalysators, sondern eine wesentliche Verbesserung der katalytischen Eigenschaften eintrat.

Die Art der Fällung mit den genannten Erdalkaliverbindungen hat deren bisher als schädlich angesehenen Einfluß ausgeschaltet und einen Katalysator ausgezeichnete Aktivität entstehen lassen. Hierin konnte sich jetzt die stabilisierende Wirkung der Erdalkalien nutzbringend auswirken, denn die Lebensdauer dieser Katalysatoren ist unverhältnismäßig größer als die der bisher bekannten.

Außerdem wird die Fällung von der Unsicherheit zu großer oder zu kleiner Mengen Alkalicarbonat entbunden, da diese jetzt nicht mehr störend das Fällungsprodukt beeinflussen und in jedem Fall gute Filtrierbarkeit ge-

währleisten. Dieser geringe Über- oder Unterschluß an Alkalicarbonat bei den bisherigen Fällungen, z. B. Eisennitratlösungen mit Soda, hatte unweigerlich Peptisation des Eisenhydroxyds zur Folge, die die Filtrierbarkeit äußerst nachteilig beeinflusst.

Es ist bekannt, daß bei trägerfreien Eisenkatalysatoren und den bisher bekanntgewordenen Eisenträgerkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch erhöhten Zusatz von Alkalien sowohl die Aktivität wie die Bildung fester Paraffinkohlenwasserstoffe gesteigert wird. Die Steigerung der Aktivität auf diesem Wege hatte aber bisher immer eine Verkürzung der Lebensdauer des Katalysators durch vorzeitige Ermüdung zur Folge und damit keine Aussicht auf eine wirtschaftliche Verwertung der durch den erhöhten Alkaligehalt gegebenen Vorteile (Ges. Abh. z. Kenntn. der Kohle. 10. 387 bis 392; 1930). Außerdem ist es bekannt, daß durch die bevorzugte Bildung hochmolekularer Paraffine bei den trägerfreien und den bisher bekanntgewordenen Trägereisenkatalysatoren die an sich schon vorhandene Neigung zu Verstopfungen der Kontaktrohre durch Quellung und Verwitterung des Eisenkatalysatorkorns noch erhöht wird.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren die Vorteile des erhöhten Alkalizusatzes, wie Steigerung der Aktivität und bevorzugte Paraffinbildung, aufweisen, aber ohne daß vorzeitige Ermüdung in der Aktivität oder Kornveränderungen, die zu Verstopfungen führen können, eintreten. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen ein gemäßigteres Ansprechen auf erhöhten Alkalizusatz, d. h. mit der gleichen Menge Alkali wird nicht die gleiche Steigerung der Aktivität und die gleich starke Paraffinbildung wie bei den bisher bekannten Eisenkatalysatoren erreicht. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren brauchen größere Mengen Alkali für die gleich starke Paraffinbildung, vornehmlich das 2- bis 3fache, ohne aber dafür Ermüdungserscheinungen oder Kornveränderungen aufzuweisen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt demnach auch in der Verhinderung der Aktivitätserlahmung und der Kornveränderung bei erhöhtem Alkalizusatz und gestattet eine größere Variationsmöglichkeit der Menge anfallender flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe. Während die bisher bekannten Katalysatoren durch etwas gesteigerten Alkaligehalt ($\frac{1}{2}$ bis 1%, bezogen auf metallisches Eisen) nach der Seite der vorzugsweisen Paraffinbildung umschlagen und vorzeitige Ermüdungserscheinungen

zeigen und Kornveränderungen, die zu Verstopfungen führen, erleiden, kann durch Variation des Alkaligehaltes, bezogen auf metallisches Eisen, bei den erfindungsgemäßen 3 Katalysatoren die Paraffinbildung stetig vergrößert werden bei gleichbleibender Gesamtausbeute und ohne vorzeitige Ermüdung der Aktivität und ohne Kornveränderungen, d. h. ohne Verstopfungsgefahr für die Katalysatorräume. 10

Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren wird durch den Erdalkalicarbonatgehalt hervorragend beeinflusst. Man erhält ziegel-

harte, sehr abriebfeste Stückchen, die sich ohne Anfall von Staub leicht auf jede gewünschte Größe bringen lassen. 55

Beispiel 1

2 Mol gelöstes Eisennitrat werden mit 0,25 Mol Bariumcarbonat und 0,1 Mol Kupferniträt versetzt und geschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Dann werden 3,1 Mol Soda in Lösung hinzugefügt und aufgekocht. Nach dem Waschen wird 1/8% Kaliumcarbonat, bezogen auf Eisen, zugesetzt und getrocknet. 70

15		Ausbeute flüssige und leicht kondensierbare gasförmige Kohlenwasserstoffe g je 1 cbm CO + H ₂	Kontraktion in %	Lebensdauer	80
20	bei Normaldruck CO : H ₂ = 1 : 2	75	31	über 3000 Stunden	
25	bei 10 bis 15 atü CO : H ₂ = 1,6 : 1	161	50	über 1 1/2 Jahre	85

Beispiel 2

Vergleich zwischen einem bekannten Erdalkali enthaltenden, aus gemeinsamer Lösung gefällten Katalysator (a) und dem erfindungsgemäßen Katalysator (b). 30

35	a) I. Katalysatorzusammensetzung	b)
	100 Eisen	100
	100 Bariumcarbonat	100
40	0,1 Kupfer	0,1
	0,25 Alkali	0,25
	37,0 Eisen im fertigen Katalysator	35,5

45	a) II. Betriebsbedingungen	b)
	60 Angewandtes Eisen, Gramm	60
	24 Gasdurchsatz, Liter/h	24
50	1,6 : 1 Synthesegas, CO : H ₂	1,6 : 1
	12 Betriebsdruck, atü	12
	240 bis 250 Betriebstemperatur, °C	240 bis 350

55	a) III. Betriebsergebnisse	b)
	25 bis 10 Gaskontraktion, Volumprozent	44 bis 50
	35 bis 10 CO ₂ im Endgas %	50 bis 60
60	70 bis 40 flüssige und feste Produkte, g/Ncbm CO + H ₂	120 bis 140

a) Lebensdauer nach 100 Betriebsstunden war das Kontaktkorn so weit zerstört, daß es feinstpulvrig abließ und die Synthese nur schwierig und mit Einschränkungen in der Reproduzierbarkeit bis zur 400. Betriebsstunde aufrechterhalten werden konnte. 90

b) Aktivität und Betrieb nach 400 Stunden unverändert. 95

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren zur Kohlenwasserstoffsynthese durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck und bei Normaldruck, gekennzeichnet durch die Fällung des Eisens mit der äquivalenten oder einer geringeren Menge von festen Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten des Magnesiums, Calciums, Strontiums oder Bariums und nachträglicher Fällung des dabei in Lösung gehenden Erdalkalis durch Soda als Carbonat, wobei mit Alkali aktiviert werden kann. 100

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden: 115

Französische Patentschriften Nr. 643 784, 660 133, 635 950; Journal of the Soc. of chemical Industry 120 Japan Supplemental Binding, Bd. 42, 1939, S. 117 B bis 121 B.