

KUNSTSTOFF-INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holteln, den 14. Januar 1941

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 548

R 109 145 IV d/12 o vom 16.1.1941

Verfahren zur Herstellung hochwirksamer Kohlenoxyd-  
Hydrierkatalysatoren aus Abfallprodukten der  
Tonerde-Herstellung

Eisenhaltige Abfallprodukte der Tonerde-Herstellung, wie sie beispielsweise beim alkalischen Bauxit-Aufschluss anfallen, finden zur Entschwefelung von Gasen seit langem ausgedehnte Verwendung und sind unter dem Handelsnamen Luxmasse bzw. Lautmasse allgemein bekannt. Auch zur Behandlung von Leuchtgas hat man derartige Massen bereits benutzt, um mit ihrer Hilfe das vorhandene Kohlenoxyd in Methan umzuwandeln (Gasentgiftung). Hierbei fanden aktivierende Zusätze von Kupferoxyd Anwendung und die Notwendigkeit einer möglichst feinen Verteilung der Masse war ebenfalls bekannt (vgl. Ztschr. f. ang. Chem. Bd. 47, 1934. Seite 181-184).

In allen Fällen blieb die Benutzung dieser natürlich vorkommenden Eisenverbindungen als Kontakts substanz jedoch auf über 250°C liegende Temperaturen beschränkt. Eine Bildung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe tritt unter diesen Reaktionsbedingungen nicht ein. Sie wäre an das Vorhandensein niedriger Temperaturen gebunden, bei denen die erwähnten natürlich vorkommenden Eisenminerale bzw. deren Aufarbeitungsprodukte keine genügende Aktivität mehr aufweisen. Bei der Kohlenoxydhydrierung kann man höhere Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Eisenkatalysatoren bisher nur dann erhalten, wenn diese Kontakte in besonders sorgfältiger Weise aus reinen Salzlösungen mit Hilfe von Fällungsreaktionen oder durch Zersetzung von Nitraten gewonnen wurden. Die Zubereitung der-

artiger Kontakte ist sehr umständlich und kostspielig.

Es wurde gefunden, dass Abfallprodukte des alkalischen Tonerdemineral-Aufschlusses in überraschender Weise eine zur Bildung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe bei niedriger Temperatur ausreichende Aktivität erhalten, wenn man sie einer alkalischen Behandlung unterwirft. Diese mit Hilfe von Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Pottasche vorzunehmende Behandlung kann bereits bei der vorbereiteten Mahlung der Masse durchgeführt werden. Man kann sie aber auch nach der Mahlung oder in Verbindung mit der Zumischung eines Aktivators ( z.B. Kupfersalze) oder Kontaktträgers ( z.B. Kieselgur) vornehmen. Besonders vorteilhaft ist eine Hineinfällung von Eisenverbindungen. Zu diesem Zweck versetzt man die erwähnten Massen vor, während oder nach der Laugen-Behandlung mit Eisensalzlösungen.

Man erhält mit Hilfe der in verschiedener Abart durchgeführten Alkalibehandlung fossile Eisenkontakte, die eine überraschend hohe Aktivität aufweisen und sowohl mit geradem Gasdurchgang, als auch mit Gaskreislaufführung erfolgreich zur  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Benzinsynthese verwendet werden können.

Als Abfallprodukte des alkalischen Tonerdeaufschlusses ist handelsüblich Luxmasse bzw. Lautamasse geeignet, man ist jedoch nicht auf diese Handelsmarken beschränkt. Die Zusammensetzung derartiger Eisenoxymassen ist aus der Literatur allgemein bekannt ( vgl. z.B. Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. 35 B, Seite 22, oder Ullmann Enzykl. d. techn. Chemie, 2. Auflage, Bd. 1, Seite 305). Für die nach-

folgend angegebenen Ausführungsbeispiele fanden 2 Luxmassen Verwendung, welche folgende Zusammensetzung hatten.

	I.	II.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	30.50 %	30.40 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.9 %	5.9 %
$\text{TiO}_2$	4,1 %	4.1 %
$\text{SiO}_2$	1.12 %	0,85 %
$\text{CaO}$	1.3 %	1.1 %
$\text{MgO}$	Spuren	0.17 %
$\text{SO}_3$	0.12 %	0.08 %
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1.9 %	1.8 %
$\text{NaOH}$	1.04 %	0.84 %
$\text{H}_2\text{O}$	49,2 %	50.2 %
Glühverlust	4,2 %	4.0 %
Mn	0.3	Spuren

Zur Herstellung des Kontaktes wurde die trockene Luxmasse zunächst mit Lauge vorbehandelt. Man verrührte je 200 kg derselben mit 500 Liter einer 5%-igen Natronlauge, worauf die Mischung 2 Stunden lang in einer Kugelmühle intensiv gemahlen wurde.

Als Laugenzusatz sind 1-10%-ige Lösungen von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geeignet.

Die Herstellung der Kontakte und die mit ihrer Hilfe erzielbaren Synthesergebnisse sind den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Man verdünnte 100 kg Leuchte, fein gemahlene Luxmasse,

deren Eiseninhalt sich auf 15 kg Fe belief, mit Wasser auf ein Volumen von etwa 100 Liter. Diese Suspension wurde zunächst mit 6 Liter 50 %-iger Salpetersäure vermischt, worauf die Masse eine schwach saure Reaktion zeigte ( $\text{pH} = 5-6$ ). Danach setzte man 2,7 kg Kupfernitrat zu und erhitze bis zum Sieden.

In einem anderen Behälter löste man 20 kg KOH mit 150 Liter Wasser auf und erhitze die entstehende Lauge ebenfalls bis zum Sieden. Danach wurden der kochenden Kalilauge zunächst 1,5 kg Kieselgur zugesetzt und unter lebhaftem Rühren noch eine weitere Minute lang gekocht. Dann setzte man die siedend heiße Luxmasse-Aufschlammung derart schnell zu, dass der Mischungsvorgang nur etwa 50 Sekunden in Anspruch nahm. Nach kurzem Durchrühren, das etwa 20 Sekunden dauerte, wurde die gesamte Mischung zur Abtrennung des Niederschlages durch eine Filterpresse gedrückt. Den entstehenden Filterkuchen wusch man 15 Minuten lang bei  $90^{\circ}\text{C}$  gründlich mit heissem Wasser aus. Die fertige Kontaktmasse wurde sodann in der üblichen Weise ausgeformt und bei  $105^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Anschliessend reduzierte man 45 Minuten lang bei  $300^{\circ}\text{C}$  mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch.

Der reduzierte Kontakt wurde bei  $240^{\circ}\text{C}$  in Betrieb genommen. Als Synthesegas diente Wassergas normaler Zusammensetzung ( 39 Vol.-%  $\text{CO}$ , 49 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 12 Vol.-% Inertgase), das bei 15 atü im Kreislauf über den Kontakt strömte. Das Kreislaufgas bestand aus einem Raumteil Frischgas ( Wassergas) und zwei Raumteilen zurückkehrendem Restgas, wobei sich die Kontaktbeaufschlagung auf 100 Liter Frischgas pro Liter Kontakt be-

lief. Die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug 125 g pro obm. Idealgas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) mit folgender Siedelage:

Benzin bis $200^\circ\text{C}$ .....	27,7 %
Dieselloil, $200-320^\circ\text{C}$ .....	22,5 %
Weichparaffin, $320-460^\circ\text{C}$ .....	24,3 %
Hartparaffin, über $460^\circ\text{C}$ .....	25,5 %

Die erhaltenen Syntheseprodukte hatten einen stark ungesättigten Charakter und wiesen folgenden mit Schwefel-Phosphorsäure bestimmten Olefingehalt auf:

Benzin bis $200^\circ\text{C}$ .....	58,9 Vol.% Olefine
Dieselloil, $200-320^\circ\text{C}$ .....	47,4 Vol.% Olefine

Das Weichparaffin ( $320-460^\circ\text{C}$ ) zeigte eine Jodzahl von 15,7, während das Hartparaffin (über  $460^\circ\text{C}$ ) eine Jodzahl von 2,5 aufwies.

Das entstehende Paraffin war rein weiss.

#### Ausführungsbeispiel 2:

In einem ausreichend grossen Rührwerksbehälter wurden 20 kg KOH mit 150 Liter Wasser gelöst. In einem anderen, ähnlich ausgerüsteten Behälter löste man 36 kg Eisennitrat, 1,5 kg Calciumnitrat und 1 kg Kupferniträt in 120 Liter Wasser. In einem dritten Rührwerksbehälter schlammte man 25 kg fein gemahlene Luxmasse (= 5 kg Fe) mit Wasser zu einem Volumen von etwa 50 Liter auf.

Alle drei Lösungen wurden bis zum Sieden erhitzt. Darauf wurde die Aufschlammung der Luxmasse in die kochende Kalilauge eingerührt und nach Beendigung des Zulaufs noch

- 6 -

etwa 1 Minute lang gründlich durchgerührt. Hierauf setzte man innerhalb der nächsten Minute unter weiterem Rühren die erhitzte Eisennitratlösung zu. Der entstehende Niederschlag wurde sodann auf einer Filterpresse abgetrennt und etwa 15 Minuten lang intensiv mit heissem Wasser ausgewaschen. Danach formte man den Kontakt in der üblichen Weise aus und trocknete ihn bei  $105^{\circ}\text{C}$ .

Ein derart hergestellter Eisenkontakt wurde unter Atmosphärendruck mit Wassergas in Betrieb genommen. Die Gasbeaufschlagung belief sich auf 100 Raumteile Gas pro Raumteil Kontakt. Die Synthesetemperatur lag anfangs bei  $230^{\circ}\text{C}$  und wurde innerhalb von 72 Stunden auf  $245^{\circ}$  erhöht. Nach Erreichung einer 25 %-igen Kontraktion erhöhte man den Synthesedruck auf 20 atü und setzte die Synthese mit geradem Gasdurchgang fort.

Die erhaltenen flüssigen Syntheseprodukte hatten einen stark olefinischen Charakter und zeigten folgende Siedelage:

Benzin, bis  $200^{\circ}\text{C}$  ..... 59 % ( 75 Vol.% Olefine)

Dieselöl,  $200-320^{\circ}\text{C}$  ..... 21 % ( 70 Vol.% Olefine)

Weichparaffin,  $320-460^{\circ}\text{C}$  . 13 %

Hartparaffin über  $460^{\circ}\text{C}$  .. 7 %

### Ausführungsbeispiel 3:

Von einer mit etwa 8 % Wasser angefeuchteten und danach fein gemahlener Luxmasse wurden 200 kg (= 50 kg Fe) in 500 Liter Wasser aufgeschlämmt und mit 50 Liter einer etwa 15 %-igen Kupfernitratlösung vermischt. Das erhaltene Gemisch enthielt insgesamt 2,5 kg Cu. Es wurde gut durchge-

rührt und aufgekocht. In die kochende Lösung liess man 150 Liter einer 40 %-igen Natronlauge unter lebhaftem Röhren ziemlich schnell einlaufen und brachte die Masse nach kurzer Zeit auf eine Nutsche. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wusch man zunächst mit 400 Liter heissem Wasser und darauf mit 300 Liter verdünnter Natronlauge n/20, aus. Der Kontakt wurde sodann in der üblichen Weise ausgeformt und getrocknet. Die Reduktion fand bei etwa 250°C mit einem aus 30 Vol.-% Stickstoff und 70 Vol.-% Wasserstoff bestehenden Gase statt.

Der fertige Kontakt wurde bei 245°C unter Atmosphärendruck in Betrieb genommen. Während der ersten 1 000 Betriebsstunden lieferte er eine mittlere Kontraktion von 43 %, was der Wirksamkeit eines hochwertigen Eisenkontaktes entsprach.

Abweichend von den in den Ausführungsbeispielen mitgeteilten Zubereitungsarten kann mit höherem oder geringerem Zusatz an Kupfer gearbeitet werden. Auch die Zumischung von Verteilungs- oder Trägerstoffen ( Kieselgur ) lässt sich in weiten Grenzen abändern.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung hochwirksamer Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren aus eisenhaltigen Abfallmassen des alkalischen Tonerdemineral-Aufschlusses ( z.B. der Bauxit-Verarbeitung ), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man derartige Massen mit alkalischen Lösungen, insbesondere mit Kalilauge oder Natronlauge behandelt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die zur Verarbeitung kom-

menden Massen unter Zusatz von alkalischen Lösungen zur Vermahlung bringt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zerkleinerte Ausgangsmasse gegebenenfalls unter Zusatz von Kupfersalzen mit erhitzten, insbesondere kochenden Alkalilaugen behandelt.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die zur Verarbeitung kommenden Massen während der Alkalilaugen-Behandlung mit geeigneten Trägerstoffen, wie z.B. Kieselgur, versetzt.

5.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsstoffe vor, nach oder während der Alkalilaugen-Behandlung mit Kupfersalz- und/oder Calciumsalz-Lösungen versetzt.

6.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsmasse vor, nach oder während der Alkalilaugen-Behandlung mit Eisensalzlösungen versetzt.