



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 160467

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT IN OBERHAUSEN-HOLTEN.

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 15. Mai 1941.

Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 1. April 1936 beansprucht.

Patentiert vom 27. März 1937 ab.

Für die Durchführung der Benzinsynthese aus Kohlenoxyden und Wasserstoff sind auf Träger-substanzen gefällte Kobaltkatalysatoren bekannt, die durch Zusatz von Thorium und Magnesium aktiviert sind. Diese Katalysatoren haben sich gegenüber den bekannten, durch Fällung auf Kieselgur erhaltenen Kobalt-Kupfer-Thorium-Katalysatoren als überlegen gezeigt, u. zw. sowohl was die Aus-
5 beuten als auch die Lebensdauer der Katalysatoren betrifft.

Bei der Verwendung von Kieselgur als Trägermasse für Katalysatoren zur Benzinsynthese ergibt sich der Übelstand, daß bei deren Herstellung sowohl während der Zugabe der Kieselgur zur alkalischen Fällungslösung für die katalytisch wirksamen Metalle als auch bei der Auflösung der aus gebrauchten Katalysatoren in Säuren Bestandteile des Trägermaterials in Lösung gehen, den Katalysator
10 verunreinigen und seine Aktivität verringern.

Es wurde nun gefunden, daß sich für die Herstellung von Katalysatoren, insbesondere von magnesiumhaltigen Katalysatoren für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch als Trägermaterial Magnesiumcarbonate, insbesondere basisches Magnesiumcarbonat, als besonders vorteilhaft erwiesen haben. Die Herstellung derartiger Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise durch Ausfällen
15 der katalytisch wirksamen Metalle aus entsprechenden Metallsalzlösungen. Die erfindungsgemäß zu verwendende Trägermasse wird unmittelbar nach der Fällung der Katalysatormetalle zugesetzt und mit dem Niederschlag verrührt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen in flüssige Kohlenwasserstoffe ergibt bei einer Reaktionstemperatur von 180
20 bis 185° normale Ausbeuten. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch in gleicher Weise, wie die auf Kieselgur gefällten durch Einwirkung von Wasserstoff im Synthesofen selbst wieder- belebt werden. In der Lebensdauer stehen sie den bekannten Katalysatoren keineswegs nach.

Nach einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Auf- arbeitung der ausgebrauchten Katalysatoren bzw. die Wiedergewinnung der wirksamen Bestandteile
25 derselben in der Weise, daß zunächst die ausgebrauchten Katalysatoren, wie bisher üblich, durch Extraktion mit Lösungsmitteln von dem auf den Katalysatoren abgesetzten Paraffin befreit werden. Dann wird die Katalysatormasse zerkleinert, mit kaltem Wasser versetzt und so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis das gesamte Magnesiumcarbonat als Bicarbonat in Lösung gegangen ist. Man erzielt dann durch einfaches Filtrieren bereits in der Kälte eine quantitative Trennung in Magnesiumlösung
30 einerseits und in einen, die Katalysatormetalle enthaltenen Rückstand anderseits. Aus der Magnesium- bicarbonatlösung wird dann durch Erhitzen zum Sieden oder durch Einblasen von Dampf das Mag- nesium als basisches Carbonat ausgefällt.

Der die Katalysatormetalle enthaltende Rückstand wird in bekannter Weise in Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung werden die Katalysatormetalle durch Zusatz alkalischer Fällungsmittel gefällt.
35 Da bei der Anwendung von magnesium- und thoriumhaltigen Kobalt-Katalysatoren der Metallsalz- lösung eine bestimmte Menge Magnesium zur Aktivierung zugesetzt wird, so braucht in diesem Falle die Auflösung des Magnesiumcarbonates nicht quantitativ erfolgen. In diesem Falle wird das im Rück- stand verbleibende Magnesiumcarbonat gemeinsam mit den andern Metallen gelöst und das in Lösung gegangene Magnesium bei der Ausfällung der Metalle gleichzeitig ausgefällt.

Die Verwendung der verfahrensgemäßen Trägermassen gestaltet sich dadurch besonders vorteilhaft, daß für die Auflösung derselben aus den ausgebrauchten Katalysatoren außer der billigen und in großen Mengen als Abfallgas zur Verfügung stehenden Kohlensäure, die außerdem im Kreislauf benutzt werden kann, keine weiteren Chemikalien benötigt werden. Im Gegensatz zur Kieselgur ist 5 die erfindungsgemäße Trägermasse belicbig oft regenerierbar, so daß keine wesentlichen Verluste an Trägermasse eintreten. Außerdem werden keinerlei Fremdstoffe in den Katalysator bzw. in die Lösung eingeschleppt, aus welcher der Katalysator ausgefällt wird. Durch die Verwendung von Magnesiumcarbonaten als Trägersubstanzen für Kontakte der Kohlenoxydhydrierung ist der wesentliche technische Fortschritt gegeben, da die in unbeschränkter Menge zur Verfügung stehenden, erfindungsgemäß zur 10 Verwendung gelangenden Verbindungen ohne weitere Vorbehandlung zu diesem Zwecke herangezogen werden können. Die Herstellung einwandfreier, über lange Zeiträume brauchbarer Kontakte unter Verwendung von Kieselgur als Trägersubstanz macht im Gegensatz dazu besondere Reinigungsmaßnahmen notwendig, um zu verhindern, daß bei der Ausfällung der katalytisch wirksamen Metalle mittels alkalisch reagierender Flüssigkeiten Alkalisilikat in Lösung geht, welches sich alsdann mit den ent- 15 sprechenden Mengen der katalytisch wirksamen Metalle umsetzt und diese in unwirksame Verbindungen überführt. Eine derartige Reaktion ist bei Anwendung von Magnesiumcarbonaten als Trägersubstanzen ausgeschlossen. Im übrigen war die Anwendungsmöglichkeit von Magnesiumcarbonaten nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, da ausdrücklich in der Literatur angegeben wurde, daß beispielsweise basisches Magnesiumcarbonat als Trägermaterial nicht in Frage kommt, da die damit erreichten 20 Ausbeuten schlechter seien, als die mit einem Nickelnormalkontakt ohne Träger.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen durch Ausfällung der katalytisch wirksamen Stoffe aus deren Lösungen in Gegenwart von Trägersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermasse Magnesiumcarbonate, vorzugsweise basisches Magnesiumcarbonat, verwendet.
- 25 2. Verfahren zur Wiedergewinnung der wirksamen Bestandteile aus den ausgebrauchten, nach Anspruch 1 hergestellten Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der ausgebrauchten Katalysatormasse das Magnesiumcarbonat mittels Wasser und Kohlendioxyd herauslöst, aus dem unlöslichen Rückstand die katalytisch wirksamen Bestandteile in bekannter Weise wiedergewinnt und aus der vorher abgetrennten Lösung durch Kochen oder Einblasen von Dampf das Magnesium 30 als basisches Carbonat ausfällt.