

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
9. DEZEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 729 060

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

R 99888 IV d/12 0

2792



Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holten



ist als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Verfahren zur Herstellung von Kontaktmassen für die Benzinsynthese

Patentiert im Deutschen Reich vom 23. Juli 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. November 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Die Beschaffung der für die Herstellung der Kohlenoxydhydrierungskatalysatoren vornehmlich benötigten Kontaktmetalle Kobalt und Nickel sowie des als Aktivator benutzten Thoriums begegnet besonderen Schwierigkeiten. So überschneidet die benötigte Thoriummenge schon heute die gesamte Jahresproduktion der Welt, so daß neben der ständigen Beschaffung der Rohstoffe für neue Kontaktmassen die bereits gebrauchten Katalysatoren möglichst weitgehend wieder nutzbar gemacht werden müssen.

Nun hat der Fachmann an sich das Bestreben, möglichst reine Ausgangsstoffe zu verwenden, wobei der Gehalt an den ein-

zelnen Verunreinigungen nach Möglichkeit eine Menge von $\frac{1}{10}\%$ nicht übersteigen soll. Andererseits ist aber die Verwendung von Ausgangsstoffen eines solchen Reinheitsgrades sehr kostspielig, da die meisten Ausgangsstoffe einen derart geringen Gehalt insbesondere an denjenigen Stoffen, die fast immer als Beimengungen auftreten oder leicht bei der Aufarbeitung in diese hineinzugelangen vermögen, nämlich Kupfer, Eisen, Aluminium und Calcium, nicht aufweisen.

Inbesondere ergab die Herstellung von Kontaktmassen mit so geringen Beimengungen, die die katalytische Aktivität der Kontakte nicht beeinträchtigen, im Hinblick auf

20
25
30

die betriebligen zu verarbeitenden Mengen völlig neue Probleme. Dies gilt sowohl für die erste Herstellung als auch besonders für die Anarbeitung gebrauchter Kontaktmassen. Die Schwierigkeiten in der Erzeugung ergeben sich im wesentlichen aus der Tatsache, daß die katalytisch wirksamen Stoffe in feinsten Verteilung auf Trägermassen angewandt werden müssen. Für die Herstellung der Kontaktmassen steht großtechnisch als brauchbare Methode einzig die gemeinsame Niederschlagung der katalytisch wirksamen Stoffe mit Trägermassen aus den Lösungen der ersteren zur Verfügung. Man vermutete zunächst, daß die Schwierigkeiten im wesentlichen durch säure- oder alkali-lösliche Beimengungen der Trägerstoffe, beispielsweise der Kieselgur, bedingt waren. Die Verwendung mit Alkalien und bzw. oder Säuren vorbehandelter Trägerstoffe führte jedoch ebensowenig zum Ziel wie die besondere Maßnahme der Einbringung der Trägermassen in die Lösung, aus der die katalytisch wirksamen Stoffe bereits vollständig oder fast vollständig niedergeschlagen waren.

Die bisherigen Forschungsergebnisse über die Wirkung von Beimengungen ließen dabei ein klares Bild bezüglich der Mengen nicht gewinnen, in denen vor allem die oben genannten Elemente Kupfer, Eisen, Aluminium und Calcium vorhanden sein dürfen. Während hiernach einerseits eine Aktivierung von Co-Fe-Mischkontakten durch einen Zusatz von Cu gelingt und hierzu sogar eine größere Menge, wie 10 bis 20%, erforderlich ist, wird an anderer Stelle angegeben, daß Ni-Kontakte durch Cu-Zusatz völlig inaktiviert werden. Nach einer anderen Angabe sollen wiederum Ni-Mn-Kontakte, die mit 0,1 bis 0,5% Cu versetzt sind, praktisch die gleiche Wirksamkeit zeigen wie Cu-freie Kontakte. Ähnlich schwer verwertbare Angaben finden sich über die Wirkung der vorstehend weiter genannten Elemente.

Es hat sich nun gezeigt, daß in jeder Hinsicht befriedigende Kontakte erhalten werden, wenn man zu ihrer Herstellung solche Ausgangsstoffe benutzt, daß die Gesamtmenge an Fe, Cu, Al und Ca in der Fällungslösung bis zu etwa 1%, bezogen auf das katalytisch wirksame Metall, beträgt. Das Vorhandensein der genannten Menge in den Fällungslösungen übt einen irgendwie beachtlichen Einfluß auf die Wirksamkeit der aus ihnen durch Fällung gewonnenen Kontakte nicht aus, während überraschenderweise eine nur geringe Überschreitung dieser Menge in der Fällungslösung einen sehr nachteiligen Einfluß auf die Wirksamkeit der aus ihnen gewonnenen Kontakte hat. Als katalytisch wirksame Metalle werden Kobalt bzw. Mi-

schungen von Nickel und Kobalt verwandt. Der Gehalt an Cu soll dabei, bezogen auf das katalytisch wirksame Metall, im allgemeinen niedriger als 0,1% sein.

Bei der Herstellung brauchbarer Kontaktmassen werden mit Vorteil Trägermassen verwandt, aus denen durch entsprechende Vorbehandlung mit Alkalien und bzw. oder Säuren die mit diesen Mitteln besonders leicht löslichen Teile herausgelöst sind. Auch kann die weitere Maßnahme Verwendung finden, die Trägerstoffe zur Lösung erst nach vollständiger oder fast beendeter Abscheidung der katalytisch wirksamen Stoffe hinzuzugeben. Durch diese beiden Maßnahmen wird die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen aus den in den Fällungslösungen verbliebenen Mengen der Verunreinigungen weiter herabgesetzt und somit eine weitere Vorbedingung für die Herstellung brauchbarer Katalysatoren geschaffen.

Die nachstehend wiedergegebenen Versuche zeigen, daß mit einem Kontakt, dessen Gesamtgehalt an Cu, Fe, Ca und Al, bezogen auf das Kontaktmetall, etwas weniger als 1% beträgt, praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten werden wie mit einem Kontakt, der von diesen Beimengungen völlig frei ist, während eine nur geringe Erhöhung des Gesamtgehaltes an den genannten Verbindungen über etwa 1% eine sehr merkliche Verschlechterung der Ausbeute ergibt.

Beispiel

Durch Fällung der Nitrats mit Sodalösung in der Siedehitze wurden in der bekannten Weise drei Kontakte mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 100 Co, 8 MgO, 5 ThO₂, 200 Kieselgur.

Die Fällung erfolgte unter Verwendung von reinsten Nitraten von Merck mit reinsten Merckscher Soda. Als Kieselgur wurde die normale Kieselgur 120 des Handels verwendet.

Der erste Kontakt wurde ohne jeden Zusatz gefällt, war also völlig rein.

Der zweite Kontakt wurde mit Zusatz von 0,8 g Verunreinigungen gefällt, bezogen auf 100 g Co. Als Verunreinigungen wurden die bei der normalen Verarbeitung des Kontaktes anfallenden Verunreinigungen Cu, Fe, Al und Ca in Form ihrer Nitrats mitgefällt, und zwar 0,05 g Cu, 0,20 g Ca, 0,25 g Al, 0,30 g Fe.

Bei dem dritten Kontakt wurden 1,18 g Verunreinigungen auf 100 g Co mitgefällt, und zwar 0,08 g Cu, 0,30 g Ca, 0,40 g Al, 0,40 g Fe.

Alle drei Kontakte wurden mit H₂ + N₂ (75% : 25%) bei 350° reduziert und mit Synthesegas bei 185° drucklos in Betrieb genommen. Die Gasbeaufschlagung betrug

1 1/2 g Co-Metall. Im Verlauf einer Prüfungszeit von 600 Betriebsstunden wurde die Betriebstemperatur nicht erhöht. Es ergaben

sich als Mittelwerte für diese Betriebszeit für die einzelnen Kontakte nachstehende Zahlen:

Kontakt	Verunreinigungen	Mittlere Kontraktion	Mittlere Ausbeute
1	Keine	62 %	128 g/m Idealgas
2	0,8 g/100 g Co	64 %	126 g/m -
3	1,18 g/100 g Co	59 %	118 g/m -

Das erfinderische Verfahren gestattet die Erzielung praktisch derselben Ausbeuten, wie sie mit Kontakten erhalten werden, die von Cu, Fe, Al und Ca völlig frei sind. Durch die Möglichkeit der Verwendung von Kontakten, die die vorgenannten Stoffe in einer Gesamtmenge bis zu rund 1%, bezogen auf das Kontaktmetall, erhalten können, ist eine ganz wesentliche Vereinfachung und Verbilligung der Großherstellung von Benzinsynthesekontakten bedingt, da bekanntlich die Entfernung der letzten Anteile von Beimengungen in der Großtechnik den größten Schwierigkeiten begegnet. Für den aufgefundenen Grenzwert ergaben sich aus der Literatur keinerlei Anhaltspunkte.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kobalt oder Kobalt und Nickel enthaltenden Kontaktmassen für die Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen unter Fällung der katalytisch wirksamen Stoffe in Gegenwart des Trägermaterials und unter Benutzung Eisen, Kupfer, Aluminium und Calcium enthaltender Ausgangsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Ausgangsstoffe benutzt, daß die Gesamtmenge an Eisen, Kupfer, Aluminium und Calcium in der Fällungslösung bis zu etwa 1%, bezogen auf das katalytisch wirksame Metall, beträgt.