



AUSGEGEBEN AM
1. JUNI 1933

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1907

Nr. 755 822
KLASSE 12 b GRUPPE 103
St 58177 IV d/120

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/Niederrhein

Verfahren zur Herstellung von Eisen-Kupfer-Katalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 16. Dezember 1933 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 20. September 1944

Der Zweck der Erfindung ist die Herstellung von Eisen-Kupfer-Katalysatoren, die sich für die Synthese von gasförmigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem sowie Unter- oder Überdruck eignen, durch Fällung mittels Ammoniak oder Ammoniumcarbonat.

Die Herstellung von Eisen-Kupfer-Katalysatoren durch Fällung aus den Lösungen ihrer Salze mittels Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten ist bekannt. Man erhält dabei Katalysatoren, deren anfänglich hohe Wirksamkeit verhältnismäßig schnell abfällt. Dieser

Wirksamkeitsabfall wird durch das am Katalysator festhaftende und selbst nach gründlichem Auswaschen nicht restlos entfernbare Fällungsalkali bewirkt. Derartig hergestellte Katalysatoren haben daher den Nachteil der geringen Lebensdauer und erhöhter Herstellungskosten, verursacht durch die großen Mengen destillierten Wassers, die zum Auswaschen des überschüssigen Alkalis und der Alkalisalze notwendig sind. Zudem verursacht die kolloidale Natur derartiger Niederschläge an sich schon eine geringe Filtriergeschwindigkeit, welche zusammen mit der notwendigen, weitgehenden

15

20

25

Auswaschung des am Niederschlag festhaften-
den Alkalis umfangreiche und kostspielige
Apparaturen erfordert. Auch ist es bekannt,
Eisen-Kupfer-Katalysatoren durch Zersetzung
bestimmter Salze, vor allem der Nitrats, her-
zustellen. Auf solche Weise gewonnene Kataly-
satoren erreichen aber, wie bekannt ist, bei
weitem nicht dieselbe katalytische Wirksam-
keit wie Fällungskatalysatoren und zeigen
außerdem einen schnelleren Leistungsabfall;
zudem bewirkt die geringere Dichte der Zer-
setzungskatalysatoren eine schlechtere Aus-
nutzung des Kontaktraumes.

Die technische Aufgabe der Erfindung be-
stand nun darin, für die Herstellung von Eisen-
Kupfer-Katalysatoren Fällungsmittel und -ver-
fahren zu suchen, welche geringere Mengen an
Waschwasser benötigen als bei der Fällung mit
alkalischen Mitteln und trotzdem keinen die
Lebensdauer des Katalysators vermindern den
Alkaligehalt im Katalysator hinterlassen.

Es sind zwar Vorschläge bekannt, kupfer-
haltige Eisenkatalysatoren durch Füllen der
gemeinsamen Lösung der Nitrats mit Am-
moniak in der Kälte unter Anwendung einer
äquivalenten Fällungsmittelmenge herzu-
stellen. Derartig hergestellte Katalysatoren
erwiesen sich aber als nahezu unwirksam.
Weitere bekanntgewordene Vorschläge zur
Ammoniakfällung beziehen sich auf einen
Eisen, Kobalt und Kupfer enthaltenden Kataly-
sator, der durch getrennte Fällung der ein-
zelnen Metallsalzlösungen mittels äquivalenter
Mengen Ammoniak hergestellt wurde, und auf
eisenfreie, Kobalt, Thorium und Cer oder
Nickel und Thorium enthaltende Kataly-
satoren, von denen die ersteren mit Am-
moniumcarbonat in der Hitze, die letzteren
mit Ammoniak in der Kälte und anschließend
dem Erhitzen hergestellt wurden. Es wurden
auf diese Weise nur wenig wirksame und im
Fall der Ammoniumcarbonatfällung in der
Hitze in ihrer Wirksamkeit schlecht repro-
duzierbare Katalysatoren erhalten. Man kennt
auch kupferfreie Eisenkatalysatoren, deren
Fällung mit Ammoniak ohne Schwierigkeiten
durchführbar ist; diese Katalysatoren sind
aber, da sie kein Kupfer enthalten, fast voll-
ständig inaktiv.

Es wurde nun gefunden, daß sich mit
ammoniakalischen Fällungsmitteln hochwirk-
same und in der Wirksamkeit leicht reprodu-
zierbare Eisen-Kupfer-Katalysatoren dadurch
herstellen lassen, daß erfindungsgemäß die
Fällung der gemeinsamen Lösung in der Siede-
hitze mit einem Überschuß an Ammoniak oder
Ammoniumcarbonat durchgeführt wird. Hier-
bei wird das Kupfer in der für die Höchst-
aktivität des Katalysators erforderlichen
Menge quantitativ mit ausgefällt. Diese Fest-
stellung ist um so überraschender, als Kupfer

bei Anwendung überschüssiger ammoniakali-
scher Fällungsmittel normalerweise als leicht-
lösliches Ammoniakkomplexsalz in Lösung
gehalten wird bzw. wieder in Lösung geht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
werden sowohl gegenüber der Fällung mit
alkalischen Fällungsmitteln als auch gegen-
über der Nitratzerersetzung wirksamere Kataly-
satoren erhalten, die vor allem eine längere
Lebensdauer besitzen. Außerdem werden für
die Auswaschung nur 30 bis 40% der für die
alkaligefällten Katalysatoren erforderlichen
Waschwassermenge benötigt. Gegenüber den
bekannten Fällungsverfahren mit ammoniak-
alischen Fällungsmitteln wurde erfindungs-
gemäß dadurch ein wesentlicher Fortschritt
erzielt, daß die Fällung durch Anwendung der
gemeinsamen Lösung des Eisen- und Kupfer-
salzes, durch Wegfall der Schwierigkeit der
Einhaltung des Äquivalenzpunktes sowie durch
Wegfall jeglicher Vorrichtung zur Abführung
der Lösungs- und Neutralisationswärme beim
Fällen in der Kälte bedeutend vereinfacht
wurde. Die nach dem Verfahren der Erfindung
hergestellten Katalysatoren besitzen im Gegen-
satz zu den Katalysatoren der bekannten Ver-
fahren der Ammoniakfällung eine besonders
hohe und auch bei langer Laufzeit nahezu
gleichbleibende Wirksamkeit für die kataly-
tische Kohlenoxydhydrierung sowohl bei
Atmosphärendruck als auch bei erhöhtem
Druck.

Durch das nach der Erfindung verbesserte
und vereinfachte Herstellungsverfahren, das
überdies durch die Möglichkeit der Wieder-
gewinnung fast des gesamten Fällungs-
ammoniaks aus dem Fällungsfiltrat gegenüber
der Alkalifällung eine wesentliche Kosten-
senkung ermöglicht, werden somit Kataly-
satoren erhalten, mit welchen infolge ihrer
größeren Wirksamkeit, einer erhöhten Aus-
beute an wertvollen Syntheseprodukten und
infolge der längeren Laufzeit eine bedeutende
Verbesserung und Kostensenkung der Kohlen-
oxydhydrierung erzielt werden.

Beispiel

Eine Lösung von 73 g Ferrinitrat mit einem
Zusatz von bis zu 20% Cu (im Beispiel 10%),
bezogen auf Eisen, wird in der Siedehitze mit
Ammoniakgas im Überschuß rasch gefällt und
der gebildete Niederschlag filtriert, mit ins-
gesamt 300 ccm destilliertem Wasser ge-
waschen, gegebenenfalls nach dem Waschen
mit weniger als 0,5%, bezogen auf das Eisen,
einer alkalihaltigen Verbindung versetzt und
bei 100 bis 120° getrocknet.

Mit 4 l je Stunde eines 29,5% CO und
57% H₂ enthaltenden Synthesegases bei Atmo-
sphärendruck und 220 bis 235° in Betrieb

genommen, erreichte der Katalysator bereits nach 45 Betriebsstunden eine Gasvolumenkontraktion von 34%, die erst nach etwa 900 Betriebsstunden unter 30% sank. Bezogen auf den Normalkubikmeter angewandtes Idealgas wurden in den ersten 800 Betriebsstunden 107 g feste, flüssige und leichtkondensierbare gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet.

Beim Betrieb unter Mitteldruck bei 12 atü mit CO-reichem Synthesegas (54% CO, 36,5% H₂) wurde bei 91%igem CO-Umsatz über eine Betriebszeit von 7 Monaten eine Durchschnittsausbeute von 172 g je Normalkubikmeter Idealgas an festen, flüssigen und leichtkondensierbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit einem hohen Gehalt an Alkoholen und Ketonen erzielt. Die Synthesetemperatur lag während der genannten Betriebszeit bei 232 bis 244° bei einer mittleren Gasbelastung von 5 bis 6 l Synthesegas je 10 g im Katalysator enthaltenes Eisen. Von den flüssigen Syntheseprodukten siedeten 102 g je Normalkubikmeter Idealgas zwischen 30 und 180° mit 72% Olefinkohlenwasserstoffen und der Oktanzahl 76. Der Olefingehalt der in einer Ausbeute von 36 g je Normalkubikmeter

anfallenden Gasolkohlenwasserstoffe beträgt 64%.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Eisen-Kupfer-Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Fällung einer Eisen- und Kupfersalze enthaltenden Lösung mittels Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung mittels eines Überschusses der genannten Fällungsmittel in der Siedehitze erfolgt.

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

Deutsche Patentschrift Nr. 505 459; Brennstoffchemie, Bd. 12, Jahrg. 1931,

S. 226 und 227;

Brennstoffchemie, Bd. 13, Jahrg. 1932, S. 63;

Zur Kenntnis der Kohle, Bd. 10, Jahrg. 1932, S. 415.