

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



AUSGEGEBEN AM  
8. JUNI 1953

REICHSPATENTAMT  
**PATENTCHRIFT**

3120

Nr. 764 643

KLASSE 120 GRUPPE 103

R 100 366 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. Heinrich Heckel, Dinslaken/Niederrhein und  
Dr. Otto Roelen, Oberhausen (Rheinl.)  
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen (Rheinl.)

**Verfahren zur Herstellung von Kobalt-Magnesium-Katalysatoren  
für die Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 28. September 1937 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 18. Januar 1945

Für die Synthese von Benzinkohlenwasser-  
stoffen aus Kohlenoxyden und Wasserstoff  
haben sich Katalysatoren, die außer Kobalt einen  
Gehalt an Magnesium aufweisen und gegebenen-  
falls durch Thorium oder andere Zusätze ak-  
tiviert sind, als besonders wirksam erwiesen.  
Sie zeichnen sich durch eine hohe Lebensdauer  
aus und lassen sich ohne Nachlassen der katal-  
ytischen Wirkung über eine lange Zeitperiode  
benutzen, ohne daß etwa eine Steigerung der  
Temperatur oder eine Regenerierung des Katal-  
ysators notwendig wird.

Werden für die Herstellung von Kobalt-  
Magnesium-Katalysatoren beispielsweise Lösun-  
gen der Nitrats oder Chloride der beiden Metalle,  
die diese in dem Verhältnis aufweisen wie der  
herzustellende Katalysator, mit Alkalicarbonaten  
ausgefällt, so benötigt die Ausfällung des ge-  
samten Magnesiums eine verhältnismäßig lange  
Zeit. Durch das längere Verweilen des aus-  
gefällten Kobalts in der Fällungslösung treten  
Alterungserscheinungen auf, die die Oberflächen-  
ausbildung dieses Hauptanteils des herzustellenden  
Katalysators ungünstig beeinflussen. Kürzt

man jedoch zwecks Vermeidung dieses Nachteils die Fällungsdauer ab, so enthält der ausgefällte Katalysator nicht die zur Auslösung der vollen Wirksamkeit des Kobalts benötigte Menge

5 Magnesium.  
Es wurde nun erkannt, daß hervorragend brauchbare Kobalt-Magnesium-Katalysatoren erhalten werden, wenn unter Verwendung von Lösungen der Nitrate oder Chloride von Kobalt  
10 und Magnesium eine Magnesiumlösung verwandt wird, die einen größeren Gehalt an Magnesium aufweist, als dem gewünschten Verhältnis von Magnesium zu Kobalt in dem herzustellenden Katalysator entspricht, wobei für  
15 die Fällung des Magnesiums eine so kurze Zeitdauer angewandt wird, daß eine Menge von mindestens 10 % des gefällten Magnesiums in der Lösung verbleibt.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise  
20 gelingt die Fällung eines Katalysators aus einer gemeinsamen Lösung der Chloride oder Nitrate des Kobalts und Magnesiums, die der genannten Forderung entspricht, in einer so kurzen Zeit, daß eine schädliche Veränderung des ausgefallenen Kobaltcarbonats nicht eintritt. Das  
25 erfindungsgemäße Verfahren kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß Magnesium zunächst für sich aus einer Lösung ausgefällt wird, die das Magnesium in einer größeren Menge als der unter Verwendung  
30 dieser Lösung herzustellende Kontakt aufweisen soll. Die Menge des Magnesiums wird hierbei zweckmäßig so bemessen, daß für die Fällung aus siedender Lösung eine Zeit von etwa  
35 1 bis 3 Minuten belassen wird. Hierauf wird die für den Katalysator benötigte Kobaltmenge in der gleichen Lösung auf das bereits ausgefällte Magnesium aufgefällt. Der Niederschlag wird unmittelbar nach der Ausscheidung und nach  
40 Zugabe des Trägermaterials abfiltriert.

Durch Abstimmung des Magnesiumüberschusses kann die Wirksamkeit des herzustellenden Katalysators genau eingeregelt werden. Beispielsweise kann ein Überschuß von 25 bis  
45 75 % Magnesium in der Fällungslösung verwandt werden. Jedoch genügt schon ein Überschuß von rund 10 %. Sowohl bei der gemeinsamen wie bei der aufeinanderfolgenden Ausfällung des Magnesiums und Kobalts, bei der jedoch immer auf eine möglichst kurze Verweilzeit des Kobalt-  
50 niederschlages in der Lösung zu achten ist, werden ausgezeichnet brauchbare Kobalt-Magnesium-Katalysatoren erhalten.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise wird ein wesentlicher technischer Fortschritt erzielt. Unter Anwendung der unter ihrer  
55 Benutzung hergestellten Kontakte gelingt es, die mit reinen Kobaltkontakten erhaltenen Ausbeuten um rund 150 % zu steigern. Diese Wirkung wird einzig unter Ausfällung des Magnesiums unter den vorgeschriebenen Bedin-

gungen erreicht. Bisher war dagegen einzig in einer Versuchsreihe zur Ermittlung der aktivitätssteigernden Wirkung verschiedener Zusätze zu reinen Kobaltkontakten, in der die erfindungsgemäße Vorschrift keine Beachtung gefunden  
65 hatte, festgestellt worden, daß durch einen Zusatz von Magnesium eine Ausbeutesteigerung von rund 5 % erhalten wird. Die erfindungsgemäß erhaltenen Kontakte zeichnen sich durch  
70 eine hohe Lebensdauer aus und lassen sich ohne Nachlassen der katalytischen Wirkung über eine lange Zeitperiode benutzen, ohne daß etwa eine Steigerung der Temperatur oder eine Regenerierung des Kontaktes nötig wird.  
75

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Lösung, die im Liter 24,91 g Co in Form  
80 des Nitrats und 3,97 g MgO in Form von 14,75 g Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthielt und somit 16 Teile MgO auf 100 Teile Co aufwies, wurde in der Siedehitze mit etwa 10 %iger Natriumcarbonatlösung gefällt, wozu insgesamt 1 bis 2 Minuten gebraucht  
85 wurden. Hierauf wurde die benötigte Menge an Trägermaterial eingebracht und unmittelbar abfiltriert. Es wurde ein Niederschlag erhalten, der neben dem gesamten Co 2,42 g MgO, d. h. 9,75 Teile MgO auf 100 Teile Co, enthielt.  
90

#### Beispiel 2

Aus 2 l Magnesiumnitratlösung, die im Liter  
95 556 g Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, d. h. insgesamt 150 g MgO enthielt, wurde durch Eintragen in 30 l siedender etwa 10 %iger Sodalösung im Laufe von etwa 1 bis 2 Minuten der größere Teil des MgO in Form des Carbonats ausgefällt. Nach dieser Zeit wurden in die am Sieden erhaltene Lösung im  
100 Laufe von etwa 1 bis 2 Minuten 10 l Kobalt-nitratlösung gegeben, die insgesamt 1 kg Kobalt enthielt. Hierauf wurde das benötigte Trägermaterial hinzugesetzt und unmittelbar heiß  
105 filtriert. Der Niederschlag enthielt auf 100 Teile Kobalt 11,9 Teile Magnesiumoxyd. Von der in der verwandten Magnesiumnitratlösung enthaltenen Menge MgO waren somit etwa 80 % in den erhaltenen Niederschlag übergegangen.

#### Beispiel 3

Als Vergleichskontakt diente der in der Brennstoff-Chemie, Bd. 13, S. 65, Tafel 6, Nr. 3, erwähnte Kontakt. Über die Herstellung läßt sich aus der gleichen Abhandlung entnehmen,  
115 daß er kalt gefällt und hierauf aufgekocht wurde. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Kontakt wurde dagegen mit einem Überschuß von 15 % MgO über das im Kontakt vorgesehene MgO hinaus heiß gefällt. Die Zusammensetzung beider Kontakte nach ihrer  
120 Fertigstellung war 100 Co, 20 MgO, 100 Kieselgur. Beide Kontakte wurden bei 350° mit H<sub>2</sub> reduziert

und bei 185° mit Synthesegas ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ ) in Betrieb genommen. Die Gasbeaufschlagung betrug 4 l Synthesegas / 4 g Co. Es wurden folgende Ergebnisse im Verlauf einer Prüfzeit von rund 4 Wochen ohne Änderung von Temperatur und Gasbeaufschlagung erzielt:

1. Kontakt Brennstoff-Chemie, Band 13: Ausbeute / cbm Idealgas = 48 g Benzin, 59 g Öl, 107 g flüssige Produkte;
2. Kontakt nach der Erfindung: Ausbeute / cbm Idealgas = 65 g Benzin, 66 g Öl, 131 g flüssige Produkte.

PATENTANSPRUCH:

- 15 Verfahren zur Herstellung von Kobalt-Magnesium-Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen durch gemeinsame oder aufeinanderfolgende

Fällung des Magnesiums und Kobalts aus der Lösung ihrer Nitrate oder Chloride, 20 gekennzeichnet durch die Anwendung einer Magnesiumlösung, die einen größeren Gehalt an Magnesium aufweist, als dem gewünschten Verhältnis von Magnesium zu Kobalt in dem herzustellenden Katalysator entspricht, wo- 25 bei für die Fällung des Magnesiums eine so kurze Zeitdauer angewandt wird, daß eine Menge von mindestens 10% des gefällten Magnesiums in der Lösung verbleibt. 30

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

Brennstoff-Chemie, Bd. 12 (1932) S. 226, Bd. 13. 35 (1933), S. 62, 65.