

Oberhausen-Holten, 20. Mai 1943

II 6

Verfahren zur Herstellung von Tieftemperatur-
Eisenkontakten.

Von den zahlreichen für die Kohlenoxydhydrierung vorgeschlagenen Eisenkatalysatoren ist bekannt, daß diese für die Entfaltung ihrer vollen Wirksamkeit Temperaturen von rund 250 bis 350° benötigen. Neuerdings sind besonders wirksame Katalysatoren bekannt geworden, welche günstigstenfalls schon bei 240° arbeiten. Aber selbst diese Temperatur liegt immer noch so weit über dem Temperaturbereich, in welchem die Kobaltkatalysatoren arbeiten und den man daher mit den vorhandenen Syntheseeinrichtungen beherrschen kann, daß eine Verwendung der bis jetzt bekannten Eisenkatalysatoren an Stelle von Kobaltkatalysatoren in ein und denselben Kontaktöfen nicht möglich war. Es bedeutet daher einen ungewöhnlichen technischen Fortschritt, daß es nach der vorliegenden Erfindung möglich ist, Eisenkatalysatoren herzustellen, welche im Temperaturbereich der Kobaltkatalysatoren voll aktiv sind und infolgedessen in den vorhandenen Syntheseanlagen den Ersatz des Kobalts durch Eisen ermöglichen.

Da die Gaserzeugungsanlagen für den Betrieb mit Kobaltkatalysatoren nur auf die Herstellung von Wassergas nicht aber auf die Herstellung von kohlenoxydreichen Gasen eingerichtet sind, so erfordert der Ersatz des Kobalts für Eisen ferner solche Katalysatoren, welche im Gegensatz zu den normalen Eisenkatalysatoren nicht bevorzugt Kohlendioxyd bilden, sondern Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem ungefähren Verhältnis des Wassergases aufarbeiten.

Beide Bedingungen, sowohl die niedrige Betriebstemperatur als auch das vorgesehene Aufarbeitungsverhältnis, können erfindungsgemäß erfüllt werden.

Die als Träger verwendete Kieselgur hat man schon vor, während oder nach der Fällung zugesetzt, ohne daß einer dieser Arbeitsweisen besondere Vorteile zugesprochen worden sind. Es wurde nun gefunden, daß es für die Anwendung der Arbeitsweise nach Anmeldung R 108 338 IVd/12o zwecks Erzielung erfindungsgemäß arbeitender Eisenkatalysatoren besonders vorteilhaft ist, die Kieselgur ganz oder wenigstens zum größten Teil nach beendeter Fällung zuzugeben. Die Vorteile dieser Art der Kieselgurzugabe liegen in

besseren Einstellmöglichkeit der Alkalität, welche u.a. durch die vorzügliche Auswaschbarkeit auch im großtechnischen Betrieb bei derartig gefällten Katalysatoren sich erwiesen hat.

Ferner wurde gefunden, daß es zur Erfüllung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe erforderlich ist, die Kieselgurmenge derart zu bemessen, daß der Eisengehalt in der fertigen Masse nicht unterhalb von 150 g je Liter liegt und nicht über 350 g Eisen je Liter umfaßt.

Durch das Verfahren nach Patentanmeldung R 108 338 IVd/120 wurde zwar generell eine Einstellmöglichkeit des Verbrauchsverhältnisses gegeben. Es war aber nicht vor auszusehen, daß die vorbeschriebenen Maßnahmen darüber hinaus zu Katalysatoren führen, welche bei so ungewöhnlich niederen Betriebstemperaturen bereits ihre volle Wirksamkeit entfalten. Ein derartiger Zusammenhang ist bisher auch nicht andeutungsweise bekannt gewesen.

Es wurde weiter gefunden, daß es zur Erzielung der vollen Wirksamkeit erfindungsgemäß hergestellter Kontakte erforderlich ist, bei relativ tiefen Temperaturen zu reduzieren, d.h. bei Temperaturen von 300° oder darunter..

Im übrigen erfolgt die Katalysatorerzeugung in an sich bekannter Weise durch Fällen aus Eisensalzlösungen, besonders aus Eisennitratlösungen, mit Hilfe einer siedenden Sodalösung, Auswaschung des Niederschlages, gegebenenfalls Imprägnierung, Trocknung, Formgebung und Wasserstoffbehandlung. Neben Eisen können in bekannter Weise noch aktivierend wirkende Metalle oder Metallverbindungen zugegen sein, wie z.B. Kupfer, Oxyde der Erdalkalien usw.

Ausführungsbeispiel

In eine siedende Sodalösung, welche 79 g Soda in 700 ccm Wasser enthielt, wurden 2 g Kieselgur eingetragen und eine Minute lang gekocht. Gleichzeitig erhitzte man eine Nitratlösung bis zum Sieden, welche auf 700 ccm Wasser in Form ihrer Nitrate 25 g Fe, 1,25 g Cu, 2,5 g CaO enthielt. Darauf ließ man die siedende Nitratlösung allmählich in die Sodalösung einlaufen, wobei durch ständiges Rühren ein Ueberschäumen verhindert wurde. Nach Beendigung der auftretenden Fällung trug man 10,5 g Kieselgur in die Mischung ein

und sorgte durch ausreichend langes Rühren für eine gute und gleichmäßige Verteilung der Kieselgur.

Der entstandene Kontaktbrei wurde auf einer Nutsche von seiner Mutterlauge abgesaugt und mit 600 ccm heißem Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen der letzten Waschwassermengen wurde der feuchte Kuchen abgepreßt und durchgeknetet, um das Waschwasser möglichst weitgehend zu entfernen. Hierauf feuchtete man die Kontaktmasse mit 25 ccm einer Kalilauge an, die pro Liter 100 g KOH enthielt, wobei wiederum sorgfältig durchgeknetet wurde. Berechnet auf das vorhandene Eisen (Fe) entsprach die angewandte Kalilauge einem Zusatz von 1 % KOH.

Der Kontaktkuchen wurde sodann bei 105°C getrocknet und auf ein Korn von etwa 2 mm Korngröße zerkleinert. Den körnigen Kontakt reduzierte man bei rund 250°C mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff.

Ein derart hergestellter Kontakt, der 100 Teile Eisen, 5 Teile Kupfer, 10 Teile Calciumoxyd und 50 Teile Kieselgur enthielt und pro Liter einen Fe-Gehalt von 212 g aufwies, wurde bei 200 bis 205°C und 15 atü mit Wassergas in Betrieb genommen, wobei eine Kreislaufführung der Synthesegase zur Anwendung kam. Das Kreislaufverhältnis war derart eingestellt, daß auf 2 Raumteile Rücklaufgas 1 Raumteil Frischgas entfiel. Bereits bei einer Temperatur von 205° wurde eine 67 %ige Umsetzung des Kohlenoxyds erreicht. Im Laufe von zehn Tagen steigerte man die Temperatur auf 210°C. Bei dieser Temperatur erhielt sich während weiterer vierzehn Tage ein konstanter Kohlenoxydumsatz von 55 bis 60 %.

Die erhaltenen Syntheseprodukte hatten folgende Zusammensetzung:

Benzin bis 200°	35 %
Dieselöl 200 bis 320°	18 %
Weichparaffin 320 bis 460°	17 %
Hartparaffin über 460°	30 %

Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen war sehr hoch. Mit Schwefelphosphorsäure wurden sowohl in der Benzinal als auch in der Dieselölfraction 70 bis 75 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Tieftemperatur-Eisenkontakten zur Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung die unterhalb von annähernd 225 bis 230°C und mit einem Verbrauch von ungefähr einem Raunteil Wasserstoff oder mehr auf ein Raunteil Kohlenoxyd arbeiten, durch Fällung von Eisennitratlösungen mit Hilfe von Soda in der Hitze unter Zugabe von Kieselgur und nachfolgender Reduktion mit Wasserstoff, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß einerseits die Kieselgur ganz oder wenigstens zum größten Teil erst nach beendeter Fällung, und zwar in derartiger Menge zugesetzt wird, daß der Eisengehalt der fertigen Kontaktmasse zwischen 150 g und 350 g je Liter liegt, und andererseits die Alkalität der Masse für die gewünschte Gasaufarbeitung gemäß Patentanmeldung R 108 338 IVd/12o durch Fällung und/oder Waschung und/oder Imprägnierung eingestellt wird, worauf die Reduktion bei Temperaturen von annähernd 300°C oder bei darunter liegenden Temperaturen erfolgt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT