

BERCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Oberhausen-Holtten

Ham/Su.
R 506

Oberhausen-Holtten, 29. April 1940.

R 107 515 IVd/1201 vom 3.5.1940

Verfahren zur Herstellung eisenhaltiger
Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren.

Bei der Zubereitung von Eisenkontakten, insbesondere bei der Gewinnung von Eisen-Fällungskatalysatoren, erhielt man bisher nur dann hochaktive Massen, wenn zur Fällung der Eisensalze oder Begleitmetalle ein möglichst starkes Alkali, vor allem Kalilauge, verwendet wurde. Stellte man statt dessen die Kontakte mit schwachen Alkalien, wie z.B. Natronlauge oder Ammoniak, her, so ergaben sich Kontakte von nur geringer Wirksamkeit.

Es wurde gefunden, daß sich der erforderliche Aufwand an starken Hydroxyden weitgehend verringern läßt, wenn an Stelle der Fällung nur eine nachträgliche Imprägnierung des fertigen-Kontaktes mit möglichst starken Alkalien vorgenommen wird. Die derart erhaltenen Katalysatoren zeigen trotzdem die gleiche, zum Teil sogar noch eine bessere Wirksamkeit, als wenn der gesamte Herstellungsgang unter Verwendung starker Alkalien erfolgt.

Bei der Ausführung des neuen Verfahrens kann man das Eisen und die zur Anwendung kommenden Begleitmetalle oder nur die Begleitmetalle beispielsweise mit Ammoniak, Magnesia, Kalkmilch, Strotianwasser, Barytwasser oder Natronlauge fällen und mit Kalilauge, Rubidiumhydroxyd oder Cäsiumhydroxyd imprägnieren. Allgemein ist derart zu verfahren, daß mit einem schwachen Hydroxyd oder Carbonat gefällt bzw. vorbehandelt und mit einem stärkeren Hydroxyd oder Carbonat imprägniert bzw. nachbehandelt wird. Es kann z.B. auch mit Ammoniak gefällt und mit Kalkmilch nachbehandelt oder mit Kalkmilch gefällt und mit Natronlauge nachbehandelt werden.

Man kann für die Ausfällung der Kontaktmetalle bzw. Vorbehandlung der Kontaktmassen auch schwachalkalische Carbonate verwenden und zum Imprägnieren die entsprechenden oder noch

Geheim!

1. ist kann ein Staatsgeheimnis nach § 88 RS:GB. sein.
2. Weitergabe nur geschlossen, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

stärkere Hydroxyde benutzen. Auch hier sind im Rahmen des Erfindungsgedankens zahlreiche Kombinationen möglich. Man kann z.B. mit Pottasche fällen und mit Kalilauge imprägnieren oder mit Soda fällen und mit Pottasche tränken.

Die guten Wirkungen, welche mit Hilfe des neuen Verfahrens hinsichtlich der Katalysatorwirksamkeit erreicht werden, sind den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel 1.

Es wurden unter Verwendung von Kalilauge bzw. Natronlauge bzw. Natronlauge und nachfolgender KOH-Imprägnierung drei Kontakte hergestellt, die im nachfolgenden mit a), b) und c) bezeichnet sind.

- a) Man erhitzte 870 ccm 10,2 %-ige Kalilauge zum Sieden, rührte in die kochende Lauge 25 g Kieselgur ein und hielt die Mischung 1 Minute lang im Kochen. Gleichzeitig wurden 600 ccm einer Salzlösung erhitzt, die insgesamt 25 g Eisen, 1,2 g Kupfer und 2,5 g Calciumoxyd in Form der Nitrate enthielt. Die kochendheiße Salzlösung wurde in die mit Kieselgur versetzte heiße Kalilauge unter ständigem lebhaftem Rühren eingegossen. Die hierbei entstehende Fällung wurde abgenutscht und mit 600 ccm heißem Wasser nachgewaschen. Den Filterkuchen trocknete man bei 105°C, um ihn sodann zu zerkleinern und als Katalysator auszuformen.
- b) An Stelle von Kalilauge wurde die obenerwähnte Eisennitrat-Kupfernitrat-Calciumnitrat-Salzlösung mit Hilfe von Natronlauge gefällt. Zu diesem Zweck versetzte man 600 ccm 10,3 %-ige Natronlauge, in welche 25 g Kieselgur eingerührt waren, kochend mit 600 ccm der obenerwähnten Salzlösung. Der weitere Herstellungsgang verlief in gleicher Weise wie bei Verwendung von Kalilauge.
- c) In 640 ccm mit Kieselgur versetzter 10,3 %-iger Natronlauge wurden 600 ccm der erwähnten Eisennitrat-Kupfernitrat-Calciumnitrat-Salzlösung im siedenden Zustande.

eingerührt. Der erzeugte Niederschlag wurde abgenutscht und mit 1200 ccm heißem Wasser ausgewaschen. Vor dem Trocknen wurden dem ausgewaschenen Niederschlag 9 ccm einer etwa 10 %-igen Kalilauge zugesetzt.

Die gemäß a), b) und c) hergestellten Hydrierkontakte wurden bei Atmosphärendruck mit Wassergas in Betrieb genommen. Die Umsetzungstemperatur belief sich auf 245°C und die Gasbeaufschlagung auf 4 Liter Wassergas pro 40 ccm Kontakt. Als Durchschnitt von 100 Betriebsstunden zeigten sich folgende Ergebnisse:

Kontakt a):	Kontraktion:	34 %	Ölausbeute:	57 ccm/cbm Gas
Kontakt b):	"	26 %	"	26 ccm/cbm Gas
Kontakt c):	"	36 %	"	56 ccm/cbm Gas

Diese Gegenüberstellung läßt erkennen, daß der durch Natronlauge gefällte und mit Kalilauge imprägnierte Kontakt eine höhere Kontraktion und fast die gleiche Ölausbeute liefert wie ein Katalysator, der ausschließlich mit Kalilauge zubereitet war, während der nur mit Natronlauge hergestellte Kontakt erheblich schlechter arbeitete.

In ähnlicher Weise wie bei mit Natronlauge gefällten Kontakten zeigt auch bei den mit Soda gewonnenen Katalysatormassen die abschließende Imprägnierung mit Kalilauge eine überraschende Wirkung, wie aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich wird:

Ausführungsbeispiel 2.

Es wurden zwei Hydrierkontakte hergestellt, von denen einer vollständig mit Kalilauge zubereitet war, während der andere mit Sodaulösung hergestellt und mit Kalilauge nur imprägniert wurde.

- a) Man erhitzte 1200 ccm 10,3 %-ige Kalilauge, trug 2,5 g Kieselgur ein und hielt die Lauge 1 Minute lang im Kochen. Gleichzeitig wurden 200 g feingemahlene feuchte Luxmasse mit einem Eiseninhalt von 36 g Fe in 400 ccm Wasser aufgeschlämmt, schwach mit Salpetersäure ange-

säuert und mit 1,8 g Cu in Form von 12,6 ccm Kupfernitratlösung versetzt. Darauf erhitze man die Aufschlammung bis zum Sieden und rührte sie sodann in die kochende Kalilauge ein. Nach kräftiger Durchmischung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit 1200 ccm heißem Wasser nachgewaschen. Der Kontakt wurde bei 105°C getrocknet und in der üblichen Weise ausgeformt.

- b) In 1100 ccm Wasser wurden 52 g Na_2CO_3 gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurden 2,5 g Kieselgur eingetragen und 30 Sekunden lang gekocht. Darauf setzte man die obenerwähnte kochende Aufschlammung von 200 g Luxmasse, 400 ccm schwachsalpetersaures Wasser und 12,6 ccm Kupfernitratlösung zu. Der entstehende Niederschlag wurde abgenutscht und mit 1200 ccm Wasser nachgewaschen. Vor dem Trocknen wurde unter Vermittlung einer verdünnten Kalilauge derart mit Kaliumhydroxyd imprägniert, daß auf 36 g Fe etwa 4 % = 1,44 g KOH entfielen.

Die gemäß a) und b) hergestellten Kontakte nahm man bei Atmosphärendruck mit Wassergas in Betrieb. Die Umsetzungstemperatur belief sich auf 245°C und die Gasbeaufschlagung auf 4 Liter Wassergas pro 40 ccm Kontakt. Als Durchschnitt von 100 Betriebsstunden wurden folgende Ergebnisse beobachtet:

Kontakt a):	Kontraktion:	30 %	Ülausbeute:	53 ccm/obm Gas
Kontakt b):	"	32 %	"	57 ccm/obm Gas

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß der mit Soda gefüllte und mit Kalilauge imprägnierte Kontakt besser arbeitete als ein ausschließlich mit Hilfe von Kalilauge hergestellter Katalysator.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung eisenhaltiger Kohlenoxyd-Hydrierkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Zubereitung oder Ausfällung der Kontaktmasse Alkalien geringer Stärke verwendet werden und die fertigen

Kontaktmassen vor oder nach der Trocknung und endgültigen Fertigstellung mit Alkalien größerer Stärke imprägniert werden.

2.) Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktmassen mit Natronlauge oder Sodalösung ausgefüllt oder zubereitet und vor oder nach der Trocknung und endgültigen Fertigstellung mit Kalilauge oder Pottaschelösung imprägniert werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT