

Ruhrohenie A.-G.
Pö/Am

120 He 059. 305
Oberhausen-Holtien, den 31.1.1940

R 490

Eisenhaltige Katalysatoren für die Kohlenoxyd- Hydrierung

Es ist bekannt, dass die für die Kohlenoxyd-Hydrierung benutzten Katalysatoren eine hohe Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen aufweisen. Sie können zwar einen gewissen Gehalt an als Aktivatoren wirkenden Zusätzen besitzen. Dagegen wird ihre Wirksamkeit durch geringe Mengen anderer Stoffe bereits stark gehemmt, sodass eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Erzeugung wirksamer Katalysatoren eine ganz bestimmte Zusammensetzung derselben und eine Freiheit von allen andern nicht als Aktivatoren wirkenden Stoffen ist.

Es wurde nun die überraschende Erkenntnis gemacht, dass eisenhaltige Abfallprodukte von Aufschlüssen natürlicher Tonerden, wie Luxmasse, Lautmasse und dergleichen, unmittelbar als Katalysatoren für die Kohlenoxyd-Hydrierung verwandt werden können, sofern sie vorher in der für Eisenkontakte üblichen Weise einer Reduktion unterworfen werden. Derart vorbereitete Kontakte liefern bei der drucklosen Kohlenoxyd-Hydrierung bei 245° mit Wassergas eine Kontraktion bis zu 13%. Werden sie vorher mit Wasser aufgekoocht, was nur kurze Zeit zu erfolgen braucht, so zeigen sie nach der Trocknung und Reduktion eine Kontraktion bis zu 17%. Durch Behandlung der genannten Massen mit Kupfersalzlösungen, insbesondere Lösungen komplexer Kupferverbindungen, z.B. Cuproammoniumsulfate, kann die Kontraktion bis zu 27% gesteigert werden. Die gleiche Kontraktion erhält man mit Luxmas-

sen, die mit Wasser aufgekoocht, während des Kochens mit Alkaliläugen versetzt und nach dem Absaugen und Trocknen in üblicher Weise reduziert wurden.

Besonders wirksame Kontakte werden aus den genannten Massen erhalten, wenn diese mit einer Kupfersalzlösung, z.B. einer Lösung von Kupfernitrat, aufgekoocht werden und die heisse Lösung mit Alkaliläugen versetzt wird. Besonders wenn das derart behandelte Produkt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser mit verdünntem Alkali nachgewaschen wird, werden Kontakte erhalten, die nach dem Trocknen, Formen und Reduzieren bei der üblichen Ausführung der drucklosen Kohlenoxyd-Hydrierung eine Kontraktion bis zu 43% und darüber ergeben. Derartig hochwertige Kontakte werden beispielsweise mit einem Zusatz von 5% Cu, berechnet auf das in den genannten Stoffen enthaltene Fe, erhalten. Der Kupfergehalt kann auch weitgehend nach oben oder unten abgeändert werden; so werden bereits wesentliche Steigerungen der Kontraktion schon bei einem Cu-Gehalt der bezeichneten Art von 2% und darunter erhalten.

Werden die genannten Kontakte bei einer Ausführung der Kohlenoxyd-Hydrierung unter Druck, z.B. bei 10-20 at, angewandt, so liegt im allgemeinen die mit ihnen erhaltene Kontraktion um rund 30% höher als in den sämtlichen oben genannten Fällen.

Die Tatsache, dass ein in grossen Mengen anfallendes technisches Abfallprodukt sich unmittelbar, einzig nach der bei der Herstellung dieser Kontakte allgemein üblichen Reduktion, trotz seines ausserordentlich hohen Gehaltes an Stoffen, die bis

ber als Verunreinigungen für die Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung angesehen wurden, als Kontakt für diese Reaktion verwenden lässt, muss ausserordentlich überraschen. So ist es bekannt, dass die den Eisenkontakten nahe verwandten Kobaltkontakte kein Aluminium, Titan, Calcium und SO_4 -ion enthalten dürfen. Da nunmehrliche vorgenannten Stoffe sogar in verhältnismässig grossen Mengen in den eisenhaltigen Abfallprodukten von Aufschlüssen natürlicher Tonerden enthalten sind, so konnte keineswegs angenommen werden, dass diese technischen Abfallprodukte auf einfache Weise als Kontakte für die Kohlenoxyd-Hydrierung nutzbar gemacht werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren bedeutet einen ganz wesentlichen technischen Fortschritt. Bisher wurden Eisenkontakte für die Kohlenoxyd-Hydrierung im grosstechnischen Betriebe einzig über die Nitrate durch Fällung oder Glühen hergestellt. Bei sämtlichen angegebenen Massnahmen zur Nutzbarmachung der genannten technischen Abfallstoffe als Kontakte für die Kohlenoxyd-Hydrierung werden überhaupt keine Chemikalien verbraucht oder nur in ganz untergeordneter Menge. Da bei der bisherigen Darstellungweise der Nitratrest des Eisennitrats so wie der Nitrate der als Aktivatoren dienenden Zusätze nicht wiedergewonnen wurde, so stellt die Verwendung der genannten technischen Abfallprodukte als Ausgangsstoff für die Kontaktherstellung für die Kohlenoxyd-Hydrierung eine ganz ausserordentliche Ersparnis dar.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist durch die Tatsache gegeben, dass ein in grössten Mengen abfallendes Produkt, das keineswegs auch nur annähernd in seiner Gesamtmenge tech-

nische Verwendung fand, nunmehr für die Erzeugung besonders hochwertiger Stoffe herangezogen werden kann.

308

Ausführungsbeispiel

10 kg Luxmasse, die mit 750 cm^3 Wasser angefeuchtet sind, werden fein gemahlen. Von der feuchten Masse werden 200 g entsprechend rund 50 g Fe in 500 cm^3 Wasser aufgeschlämmt, mit soviel ca. 15%-iger Kupfornitratlösung versetzt, dass in dem Gemisch rund 2,5 g Cu enthalten sind, durchgerührt und aufgekocht. In die kochende Lösung werden 150 cm^3 40%-ige Natronlauge unter starkem Rühren ziemlich rasch eingetragen und das Kochen kurz nach der Eintragung abgebrochen. Die kochende Masse wird sofort auf die Nutsche gebracht, die Mutterlauge abgesaugt anschiessend mit 400 cm^3 heissem Wasser und danach mit 300 cm^3 20-n Natronlauge gewaschen. Der Kontakt wird darauf in der üblichen Weise getrocknet, zerkleinert und bei ca. 250° mit einem reduzierenden Gas behandelt.

Der fertige Kontakt wurde bei 245° drucklos mit Wassergas in Betrieb genommen. Er ergab während der ersten 100 Betriebsstunden eine mittlere Kontraktion von 43%. Seine Wirksamkeit entspricht somit der eines besonders hochwertigen Eisenkontaktes.

Patentansprüche

308A

- 1.) Eisenhaltige Katalysatoren für die Kohlenoxyd-Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass für ihre Herstellung eisenhaltige Abfallprodukte von Aufschlüssen natürlicher Tonerde, wie Luxmasse, Lautmasse und dergleichen verwendet werden.
- 2.) Katalysatoren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Stoffen der genannten Art, die mit Wasser aufgeköcht sind.
- 3.) Katalysatoren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von Stoffen der genannten Art, die während des Aufkochens mit Wasser mit Alkalilaugen versetzt sind.
- 4.) Katalysatoren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Stoffen der genannten Art, die mit Kupferverbindungen, z.B. komplexen Kupfersalzlösungen, wie Lösungen von Cuproammoniumverbindungen, imprägniert sind.
- 5.) Katalysatoren nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet durch die Verwendung von Stoffen der genannten Art, die mit Lösungen von Kupfersalzen, vornehmlich zersetzlichen Kupfersalzen, wie Kupfernitrat, aufgeköcht und in der heissen Aufschläm-mung mit Alkalilaugen behandelt sind.