

Hochwirksame Eisenkatalysatoren zur Ausführung der Kohlenoxydhydrierung

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung ist es bekannt, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren mit Hilfe von Calcium- oder Mangan-Sauerstoffverbindungen zu aktivieren. Hierbei hat man bisher nur geringe Ca- oder Mn-Mengen zugesetzt, und die Kontaktmischungen im wesentlichen durch Zusammenmischen oder Zusammenschmelzen der Einzelstoffe hergestellt. An Calciumoxyd sind bisher beispielsweise nur etwa 0,5% CaO zugemischt worden. Gegebenenfalls wurden gleichzeitig auch Zusätze von anderen Metallen, wie z.B. Kupfer, gemacht.

Die Lebensdauer dieser mit Mn oder Ca aktivierten Eisenkatalysatoren war eine so geringe, dass man von ihnen technisch keinen Gebrauch gemacht hat. Im Gegensatz zu den bisherigen Mitteilungen des technischen Schrifttums über die geringen Aussichten derartiger Eisenkatalysatoren wurde überraschenderweise gefunden, dass eine besondere Wirksamkeit und hohe Lebensdauer derselben erreichbar ist, wenn die Einzelbestandteile nicht mechanisch miteinander gemischt oder zusammengesmolzen, sondern durch gemeinsame Fällung aus geeigneten Salzlösungen gewonnen und die Mengenverhältnisse derart gewählt werden, dass die fertigen Eisenkontakte mindestens 2% zweckmässig aber über 5% Calcium und/oder Mangan enthalten. Nach oben hat der Zusatz an Calcium und Manganverbindungen kaum eine Grenze, da noch mit Mischungen, die aus gleichen Teilen von Eisenoxyd und Calciumoxyd bestehen, gute Synthesergebnisse zu erzielen sind.

Die Zubereitung der neuen Manganoxyd- bzw. Calciumoxyd-Eisen-Kontakte darf nicht in beliebiger Weise erfolgen. Beispielsweise kann man aktive Eisenkatalysatoren nicht, wie dies beim Kobalt möglich ist, durch Fällung mit Alkalicarbonat erzeugen. Zweckmässig geht man vielmehr von entsprechenden Nitrat- oder Chloridlösungen aus und fällt dieselben mit Hilfe von Alkalihydroxyden, insbesondere mit Natronlauge. Das ausge-

fallte Metallhydroxyd-Gemisch wird ausgewaschen, getrocknet und einer geeigneten Formgebung unterworfen.

Hierbei ist es zweckmässig, wenn nach oder gegen Ende der Auswaschung mit einer Alkalihydroxyd-Lösung imprägniert wird. Des weiteren wurde gefunden, dass es vorteilhaft ist, wenn zur Verringerung der Kontakt-Anfahrzeit geringe Zusätze von Nickel, Kobalt oder Kupfer gemacht werden. Diese Zusätze bewegen sich erfindungsgemäss in der Grössenordnung von 2-5% .

Die überraschend guten Betriebseigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten und zusammengesetzten neuen Eisenkontakte sowohl bei der drucklosen, als auch bei der Mitteldruck-Synthese sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Um diese wesentlich verbesserten Betriebsergebnisse ausreichend würdigen zu können, seien zwei Syntheseveruche vorgelegt, welche mit den bisher üblichen bzw. mit gefüllten aber nicht aktivierten Eisenkontakten ausgeführt wurden.

Fischer und Tropach beschreiben in den "Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle", Bd. 10 (1932) auf S. 389 einen Katalysator, der aus vier Teilen Fe und einem Teil Cu bestand und mit 0,5 Ca CO₃ aktiviert war. Das verwendete Calciumcarbonat wurde den anderen Metalloxyden trocken zugemischt. Der Katalysator selbst fand in pulverförmigen Zustande bei Normaldruck zur Umsetzung von Wassergas Verwendung. Die erzielten Höchstkontraktionen beliefen sich nach 21 Betriebsstunden auf 1% und nach 70 Betriebsstunden auf 6%. Nach 996 Betriebsstunden war der Katalysator völlig inaktiv. Die Ausbeute an Öl betrug ca. 0,64 g pro norm Synthesegas.

Dieser sehr schlecht arbeitende Eisenkontakt wurde, wie wir fanden, erheblich übertroffen von einem Katalysator, der ohne jeden Zusatz aktivierender Stoffe erfindungsgemäss aus einer Nitratlösung mit Hilfe von Alkalihydroxyd gefüllt worden war. Er erreichte bei der drucklosen Umsetzung von Wassergas unter Anwendung einer Betriebstemperatur von 245° C nach 534 Betriebsstunden

eine Hochstkontraktion von 17%, welche nach 726 Betriebsstunden auf 5% abgesunken war. Die Höchstausbauete an Öl belief sich auf 21 ccm pro ccm Wassergas.

Gegenüber diesen beiden Kohlenoxyd-Hydrierungs-Kontakten konnten mit erfindungsgemäss zubereiteten Katalysatoren, welche sowohl hinreichende Mengen von Calcium und/oder Mangan enthielten, als auch durch Fällung mit Alkalihydroxyd hergestellt waren, nachfolgende Ergebnisse erzielt werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein Kontakt, der aus 100 Teilen Fe und 10 Teilen Ca in Form ihrer Oxyde bestand, und durch Alkalihydroxyd-Fällung aus entsprechenden Salzlösungen hergestellt war, wurde bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und 245°C Betriebstemperatur zur Umsetzung von Wassergas verwendet. Er erreichte bei einer Gasbeaufschlagung von 4 Ltr. pro Std. und 40 ccm Kontaktvolumen eine Höchstkonzentration von 35% und eine Höchstausbauete von 42 ccm Öl pro ccm Wassergas. Nach 796 Betriebsstunden betrug die Kontraktion noch 31 % und war nach 1468 Betriebsstunden erst auf 26% abgesunken.

Wegen der Wichtigkeit, welche die Kontakzubereitung für die Wirksamkeit der neuen Eisenkatalysatoren besitzt, mögen die beispielsweise verwendeten Herstellungsbedingungen genau angegeben werden.

Es wurden 25 g Fe in Form von $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ und 10 g Ca in Form von $Ca(NO_3)_2$ in 600 g H_2O gelöst und bis zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurden 425 ccm 4%-ige Natronlauge (sp. Gew. 1,438) heiss eingetragen. Nach kurzem Rühren wurde der Niederschlag abgenutscht und auf der Nutsche zweimal mit je 350 ccm heissem Wasser ausgewaschen.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein mit Natronlauge aus Nitratlösung in der Hitze gefällter Eisenmischkontakt, der 70 Teile Fe und 30 Teile Ca in Form ihrer Oxyde enthielt, wurde unter den im Beispiel 1 genann-

ten Betriebsbedingungen zur Kohlenoxyd-Hydrierung verwendet. Er erreichte eine Höchstkonztraktion von 35% und eine Höchstausbeute an Öl, die sich auf 28 ccm pro cbm Wassergas belief. Nach 804 Betriebsstunden war eine Kontraktion von noch 20% festzustellen.

Ausführungsbeispiel 3:

Unter den gleichen Betriebsbedingungen, wie sie im Beispiel 1 genannt sind, wurde ein oxydischer aus 50 Teilen Fe und 50 Teilen Ca bestehender Kontakt zur Umsetzung von Wassergas benutzt. Die erreichten Höchstwerte beliefen sich auf 31% Kontraktion und 35 ccm Öl pro cbm Wassergas. Nach 852 Betriebsstunden war noch eine Kontraktion von 21% zu beobachten.

Ausführungsbeispiel 4:

Ebenfalls bei Normaldruck und unter den bisher erwähnten Betriebsbedingungen wurde zur Umsetzung von Wassergas ein Fällungskontakt verwendet, der 100 Teile Fe, 25 Teile Ca und 25 Teile Mn in Form von Oxyden enthielt. Bei der Synthese wurde eine Höchstkonztraktion von 30% und eine Ölausbeute von bis zu 45 ccm pro cbm Wassergas erreicht. Nach 898 Betriebsstunden belief sich die Kontraktion noch auf 23%.

Ausführungsbeispiel 5:

Ein Kontakt, der durch Fällung gewonnen war, und auf 95 Teile Fe 5 Teile Mn in Form von Oxyden enthielt, wurde unter den in den vorhergehenden Beispielen genannten Betriebsbedingungen zur Umsetzung von Wassergas verwendet. Er erreichte eine Höchstkonztraktion von 38% und eine maximale Ölausbeute von 53 ccm pro cbm Wassergas. Nach 267 Betriebsstunden war noch eine Kontraktion von 33% zu beobachten.

Während die vorstehenden Angaben ausschliesslich die Normaldrucksynthese zum Gegenstand haben, zeigen die nachfolgenden Ausführungsbeispiele die Wirkung der erfindungsgemäss hergestellten aktivierten Eisenkontakte im Rahmen der Drucksynthese.

Ausführungsbeispiel 6:

Es fand ein in der oben beschriebenen Weise durch Fällung zubereiteter Katalysator Verwendung, der aus einem Oxydgemisch bestand, das auf 90 Teile Fe 10 Teile Ca enthielt. Dieser Katalysator wurde bei 270° C mit Wassergas drucklos angefahren und nach Erreichung einer 25%-igen Kontraktion auf 10 atü Synthesedruck umgestellt. Als Ausgangematerial fand Wassergas Verwendung, das ohne Kreislaufführung über den Kontakt geleitet wurde. Einschliesslich der entstehenden Gasole wurden pro obm Nutzgas 80 - 100 g Syntheseprodukte gewonnen. Die Gasmenge belief sich auf etwa 30-50% der Syntheseausbeute. Die flüssigen Syntheseprodukte enthielten 50% Benzin, 20% Dieselöl und 30% Paraffin.

Man kann auch statt mit Wassergas mit wasserstoffreicherem Gas anfahren, wie z.B. mit Synthesegas 1: 2. Man kann endlich auch die Katalysatoren, statt sie bei gewöhnlichem Druck anzufahren, zunächst bei 200 bis 300° durch Behandeln mit Wasserstoff teilweise reduzieren und danach sogleich bei erhöhtem Druck in Betrieb nehmen.

Ausführungsbeispiel 7:

Ein in der erfindungsgemässen Weise hergestellter oxydischer Katalysator, der auf 100 Teile Fe 33 Teile Ca enthielt, wurde bei 236° C mit Wassergas drucklos angefahren und nach Erreichung einer 30%-igen Kontraktion im Kreislaufverhältnis 1:2,5 bei einem Synthesedruck von 20 atü in Betrieb genommen. Es konnte eine Kontraktion von 60-65% und ein Kohlenoxydumsatz von 75-80% erzielt werden. Die Ausbeute belief sich auf 130 g Syntheseprodukte pro obm Nutzgas. Die erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe enthielten 60% Benzin, 20% Dieselöl und 20% Paraffin.

Ausführungsbeispiel 8:

Ein oxydischer Fällungskontakt, der 50 Teile Fe und 50 Teile Ca enthielt, wurde bei 270° C mit Wassergas drucklos in Betrieb genommen und nach Erreichung einer 25%-igen Kontraktion

auf einen Synthesedruck von 10 atü umgestellt. Das Synthesegas wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 1: 8 bis 1: 9 über den Kontakt geleitet. Die erhaltene Ausbeute an Syntheseprodukten belief sich auf 120 g pro cbm Nutzgas. Die flüssigen Produkte enthielten über 70% eines wertvollen Benzins, das seinerseits zu etwa 70% aus olefinischen Kohlenwasserstoffen bestand, und eine Oktanzahl 69 (CFR) besaß. Durch Zusatz von Tetraäthylblei konnte eine Oktanzahl 81 erreicht werden.

Von den insgesamt erhaltenen Syntheseprodukten bestand etwa die Hälfte aus Gasol mit einem Propylengehalt von 20-30%.

Ausführungsbeispiel 9:

Durch Fällung geeigneter Salzlösungen mit Hilfe von Alkalihydroxyd wurde ein oxydischer Kontakt hergestellt, der auf 100 Teile Fe 33 Teile Ca und 5 Teile Cu enthielt. Er wurde mit Wassergas bei 245°C drucklos angefahren und nach Erreichung einer 32%-igen Kontraktion auf einen Synthesedruck von 20 atü umgestellt. Das Synthesegas fand im einfachen Durchgang Verwendung. Bereits nach einer Anfahrzeit von etwa 200 Stunden wurden flüssige Produkte erhalten, welche rund zur Hälfte, nämlich zu 49,6% aus über 120° C siedenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestanden.

Zur Verringerung der Katalysatoranfahrzeit wurden die Kontakte, wie bereits erwähnt, mit einem Zusatz von etwa 2-5% Ni, Co oder Cu versehen. Das hierdurch bewirkte schnellere Ingangkommen der unreduzierten Kontakte geht aus nach folgenden Zahlenangaben hervor (drucklose Synthese, Wassergas, 245°C):

Kontakt: 100 Fe, 33 Ca, kein Zusatz,
20% Kontraktion nach etwa 112 Betriebsstunden.

Kontakt: 100 Fe, 33 Ca, 5 Ni
20 % Kontraktion nach ca. 68 Betriebsstunden

Kontakt: 100 Fe, 33 Ca, 5 Cu
20% Kontraktion nach ca. 16 Betriebsstunden.

Hierbei beobachtete man, dass mit einem Zusatz von Ni niedrig siedende aber reinweiß Paraffine, mit Zusatz von Cu höher-siedende, aber schwach gelbe gefärbte Paraffine entstanden.

Durch eine nachträgliche Imprägnierung der gefällten und gewaschenen Kontakte mit Alkalihydroxydlösung konnte eine wesentlich bessere Aktivität erzielt werden, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt.

Zwei oxydische Kontakte, welche 100 Teile Fe und 10 Teile Ca enthielten, wurden mit bzw. ohne Alkaliimprägnierung in Betrieb genommen. Eine 22%-ige Kontraktion wurde bei dem nicht imprägnierten Kontakt erst nach 398 Betriebsstunden, bei dem imprägnierten Kontakt aber bereits nach 206 Betriebsstunden erreicht.

Zwecks Vornahme der Imprägnierung mit Alkalihydroxyd kann man die gefällte Masse zunächst vollständig auswaschen und dann mit Lauge durchtränken. Man kann aber zur Ersparnis von Zeit und Waschwasser auch so vorgehen, dass man den letzten Teil, beispielsweise die zweite Hälfte der erforderlichen Waschung statt mit Wasser mit schwacher Natronlauge oder Kalilauge durchführt, z.B. mit $\frac{n}{20}$ Laugen.

Die erfindungsgemäss hergestellten Eisenkatalysatoren können auch auf beliebigen Trägern zur Anwendung gebracht werden, beispielsweise auf Kieselgur, Diatomitpulver, feinpulverigem CaO oder MgO, Bimsteinpulver, Tonpulver usw. Diese Kontakte wurden zu Beginn bei 245°C mit stündlich 10 Ltr. H₂ während der Dauer von 30 Stunden reduziert. Bei der drucklosen Synthese ergaben sich innerhalb von 150 Betriebsstunden beispielsweise folgende Ergebnisse.

Ein oxydischer Katalysator, der auf 100 Teile Fe, 10 Teile Mn und 5 Teile Cu etwa 100 Teile Kieselgur enthielt, lieferte eine Höchstkontraktion von 32% und eine Ölausebeute von 31 ccm pro cbm Wassergas.

Ein oxydischer Kontakt, der auf 100 Teile Fe, 10 Teile Mn und 5 Teile Co etwa 100 Teile Kieselgur enthielt, ergab 26 % Gasvolumen n-Kontraktion und 37 ccm flüssige Produkte pro cbm Wassergas.

Mit einem Hydrierkontakt, der auf 100 Teile Fe, 30

Teile Ca und 2 Teile Cu in Form ihrer Oxyde/^{etwa} 40 Teile Kieselgur enthält, war eine Kontraktion von 33% und eine Ölausbeute von 37 ccm pro cbm Wassergas erzielbar.

Ausser dem in den vorstehenden Beispielen verwendeten Wassergas können auch andere Kohlenoxyd-Wasserstoff-Mischungen verwendet werden. Die günstigsten Ausbeuten erhält man mit einem Co/G- Verhältnis von 1:1,2 bis zu 1:1,5.

Aus den Zahlenwerten der mitgeteilten Ausführungsbeispiele ergibt sich, dass die neuen Eisenkatalysatoren sowohl für die Herstellung wertvoller Benzine (vergl. Beispiel 8), als auch zur weitgehenden Gewinnung hochschmelzender Paraffine hervorragend geeignet sind. Sie stellen in dieser Beziehung eine ganz überraschende und bisher nicht annähernd für möglich gehaltene, technisch und wirtschaftlich überaus wertvolle Weiterentwicklung der Kohlenoxyd-Hydrierung dar.

Es ist bekannt, dass Fällungen von Schwermetallhydroxyden sich schlecht filtrieren und auswaschen lassen. Wir haben nun gefunden, dass alle Eisenfällungen, welche erfindungsgemäss hinreichende Mengen Calcium enthalten, sich wesentlich schneller filtrieren und auswaschen lassen, als calciumfreie Eisenfällungen ohne oder mit anderen aktivierenden Zusätzen. Diese Unterschiede zeigen sich bereits bei kleinen Ansätzen im Laboratorium, besonders deutlich jedoch bei der Verarbeitung technischer Mengen, bei denen sich gewisse Eisenfällungen als kaum filtrierbar erwiesen.

Patentansprüche

1.) Hochwirksame Eisenkatalysatoren zur Ausführung der Kohlenoxyd-Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben mindestens 2% Calcium und/oder Mangan, zweckmässig aber über 5% Calcium und/oder Mangan in Form von Sauerstoffverbindungen enthalten und aus Mischungen von Eisensalzlösungen mit Calciumsulfat- und/oder Mangansalzlösungen durch Alkalyhydroxyde gefällt sind.

2.) Eisenkontakte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben auf geeignete feinkörnige Träger- insbesondere auf Kieselgur, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Diatomit niedergeschlagen sind, wobei man die verwendeten Träger-substanzen vor, während oder nach der Fällung in die zur Verarbeitung kommenden Lösungen einrührt.

3.) Eisenkontakte nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die gefällten und ganz oder teilweise gewaschenen Metallniederschläge in feuchtem Zustande mit Alkalihydroxyd-Lösungen imprägniert worden sind.

4.) Eisenkontakte nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben zur Verringerung der Anfahrzeit geringe Mengen, zweckmässig 2-5% Nickel, Cobalt oder Kupfer oder Mischungen dieser Metalle enthalten.

RUHROHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT