



AUSGEGEBEN AM
6. JULI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1031

№ 736 977

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰⁸

M 142355 IVd/12^o

* Dr. Wilhelm Herbert, Dr. Alice Schall und Dr. Hans-Werner Gross
in Frankfurt, Main, *

sind als Erfinder genannt worden.

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von alkalisierten Eisenkatalysatoren für die Hydrierung
von Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck

Patentiert im Deutschen Reich vom 24. Juli 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. Mai 1943

Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung alkalisierter Eisenkatalysatoren für die Druckhydrierung von Kohlenmonoxyd zu olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Für die Kohlenoxydhydrierung bei normalem und überatmosphärischem Druck sind bereits zahlreiche Katalysatoren bekanntgeworden, die außer Eisen aktivierend wirkende Metalle (z. B. Kupfer) neben oxydischen Aktivatoren, z. B. Thoriumoxyd und Alkali, enthalten.

Auch ist bekannt, derartige Eisenkatalysatoren durch Zersetzung von Eisennitrat zusammen mit Nitraten anderer Metalle zu erzeugen, deren Oxyde schwer oder leicht reduzierbar sind, wobei in die geschmolzenen Nitrats ein Trägerstoff, beispielsweise Kieselgur oder Bimsstein, eingeführt wird und die Zersetzung bei Temperaturen von 600 bis 1000° und darüber erfolgt. Darauf folgt die Reduktion des entstandenen Oxydgemisches

mit Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 250 bis 400°.

Man hat ferner vorgeschlagen, die Wärmezersetzung von Nitraten, gegebenenfalls unter gleichzeitiger reduzierender Behandlung der Katalysatoren bei hohen Temperaturen über 600°, erforderlichenfalls bei 1000° vorzunehmen (Brit. Pat. 473 932).

Nach einem anderen bekannten Verfahren wird die vollständige Oxydation von Eisen in Ferro-Ferrioxyd bei hoher Temperatur in einem kräftigen Sauerstoffstrom vorgenommen, so daß das Ferro-Ferrioxyd zusammen mit den Aktivatoren in geschmolzenem Zustand vorliegt. Die nachfolgende Reduktion soll bei diesem Verfahren (Brit. Patentschrift 465 668) alsdann zwischen 450 und 850°, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck bei Temperaturen über 400°, durchgeführt werden.

Während man bei Pulverkontakten und vielen anderen Katalysatoren keinen Einfluß der

Glühtemperatur und der Glühdauer auf die Aktivität der Kontakte feststellen konnte, werden aus Nitraten durch thermische Zersetzung gewonnene Eisenkupferkontakte auf Stuttgarter Masse weniger wirksam, wenn sie bei der Herstellung zu lange oder auf zu hohe Temperaturen erhitzt wurden. Der Grund hierfür wurde in einer Silikatbildung gesehen. Man hat deshalb die Nitratzersetzung bei möglichst niedriger Temperatur bis zu etwa 220° durchgeführt, die fortgesetzt wurde, bis die Entwicklung von nitrosen Gasen aufhörte. Es war nicht einmal nötig, allen Stickstoff in Form von Stickoxyden auszutreiben. Der verbleibende Stickstoff wurde bei der anschließenden Reduktion des Kontaktes mit Wassergas abgegeben.

Diese Katalysatoren sind jedoch wenig wirksam, oder es läßt ihre Aktivität während der Synthese zu schnell nach. Auch wurde an ihnen außer den erwünschten höheren Kohlenwasserstoffen ziemlich viel Methan gebildet. Man hat ihnen deshalb in der Praxis die bekannten Kobaltkatalysatoren vorgezogen, obwohl diese in der Anschaffung teurer waren.

Es wurde nun gefunden, daß Eisenzersetzungskatalysatoren für die katalytische Umwandlung kohlenoxyd- und wasserstoffhaltiger Gase zu flüssigen Kohlenwasserstoffen hohe Ausbeuten ergeben, wenn diese so hergestellt werden, daß nach einer unvollständigen thermischen Zersetzung der Ausgangssalze die Reduktion unter Anwendung von Reduktionstemperaturen unterhalb 400°, zweckmäßig unter 300°, in der Weise erfolgt, daß im fertigen Katalysator weniger als 40% vorteilhaft 5 bis 15%, der theoretisch oxydierbaren Eisenmenge als metallisches Eisen vorliegen.

Die teilweise Zersetzung der für die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators verwendeten Nitrats erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen unterhalb 500°, vorzugsweise unterhalb 400°, unter Anwendung von die Zersetzung fördernder Bedingungen, wie Überleiten von Luft oder ähnlich wirkenden Gasen, so daß nach Beendigung der Zersetzung der Gehalt an Stickstoff, berechnet als NO_2 , unter 15%, vorteilhaft zwischen 5 und 9%, berechnet auf den Eisenanteil im Katalysator, beträgt. Vorteilhaft liegt die Zersetzungstemperatur bei etwa 320°. Die Zersetzung wird dadurch gefördert, daß möglichst große Gasmengen (Luft, Stickstoff oder Sauerstoff) während der Erhitzung über oder zweckmäßig durch den Katalysator geleitet werden, damit die entstehenden nitrosen Gase schnell von dem Katalysator entfernt werden. Gegebenenfalls kann die Zersetzung auch durch Erhitzung in einem genügend gro-

ßen, unter Vakuum gesetzten Behälter durchgeführt werden. Es ist nicht zweckmäßig, die Erhitzung lange auszudehnen. Die Dauer der Erhitzung soll vielmehr zweckmäßig auf 20 Minuten oder darunter beschränkt bleiben, wie im übrigen aus den Ausführungsbeispielen zu erschen ist. Die Zeitdauer ist gerechnet von Anbeginn der Erhitzung der vorher bei 100 bis 150° getrockneten Katalysatormasse. Die an die Trocknung anschließende Zersetzung des Katalysators kann zweckmäßig mit dieser in einem Arbeitsgang erfolgen, wobei man die Zersetzung mit Hilfe von heißen Gasen (Luft) ausführt, die durch die Katalysatormasse von unten hindurchgedrückt werden.

Beispielsweise wird die Trocknung und Zersetzung durch Zerstäubungstrocknung (z. B. in den bekannten Krause-Apparaten) bei 300 bis 400° durchgeführt, worauf das Katalysatorpulver gekörnt wird.

Die Alkalisierung des Katalysators erfolgt in an sich bekannter Weise entweder vor oder nach der Zersetzung der Katalysatormasse, z. B. durch Zugabe von Alkalihydroxyden, Karbonaten oder Nitraten.

Die Reduktion der gegebenenfalls vorher in bekannter Weise zerkleinerten Katalysatormasse wird bereits abgebrochen, solange noch weniger als 40%, vorteilhaft 5 bis 15%, der theoretisch reduzierbaren Eisenmengen als metallisches Eisen vorliegen. Es wird also nach der Erfindung nur ein Bruchteil der Eisenoxyde zu metallischem Eisen reduziert, während der nichtreduzierte Eisenanteil im wesentlichen als ein Gemisch von niederen Oxyden vorliegt. Dabei ist es vorteilhaft, mit einem großen Wasserstoffüberschuß, z. B. dem 10- bis 100fachen, zu arbeiten.

An sich ist es bekannt, Eisenkatalysatoren bei möglichst niedrigen Temperaturen zu reduzieren. Damit allein erreicht man aber noch keineswegs die erfindungsgemäß angestrebten Wirkungen.

Um die Bedingungen, unter denen der Katalysator nach der Erfindung im einzelnen hergestellt werden soll, eindeutig klarzustellen, seien nachstehend zwei Ausführungsbeispiele gegeben, wobei die Wahl zwischen nicht oder schwer reduzierbaren Oxyden als Aktivatoren in beliebiger Weise geändert werden kann.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Kontaktes, bestehend aus: 100 Teilen Fe, 25 Teilen Cu, 5 Teilen ThO_2 , 53 Teilen K_2O und 160 Teilen Kieselerde, werden die dem Metallgehalt entsprechenden kristallwasserhaltigen Nitratmengen geschmolzen, die angegebene Menge Kieselerde eingerührt und die zähflüssige Masse in



dünnen Schicht (3 mm) bis zum Trocknen erhitzt (150°). Nach dem Zerkleinern erfolgt die Zersetzung der Körner innerhalb 15 Minuten, wobei eine Endtemperatur von 350° erreicht wird. Zur besseren Abtrennung der nitrosen Gase wird bei der Zersetzung mittels eines Gebläses Luft über den Kontakt geleitet, der beständig umgewälzt wird. Der Stickstoffgehalt, als NO₂ berechnet, bezogen auf die leicht reduzierbaren Metalle, beträgt 5,5% und, auf den Eisengehalt berechnet, 6,9%. Anschließend erfolgt eine Behandlung mit reduzierenden Gasen bei 200 bis 250°, wobei der Gasdurchsatz das zofache des zur vollständigen Reduktion theoretisch notwendigen Wasserstoffs beträgt, wobei 8% metallisches Eisen, bezogen auf Gesamtisen, entstehen. Beim Überleiten eines 90%igen Synthesegasgemisches, welches CO : H₂ im Verhältnis 2 : 1 enthält, bei 250° und einem Druck von 35 ata in einer Menge von 1 Normalliter je Gramm Eisen in der Katalysatormasse und Stunde ergibt ein derartig hergestellter Katalysator eine Ausbeute von 160 g festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen je Normalkubikmeter Idealgas, d. h. inertfreies Gas, bestehend aus 48% Paraffin, 20% höher siedenden Ölen, 32% Benzin.

Beispiel 2

Nach obiger Vorschrift wird ein Kontakt hergestellt, der auf 100 Teile Eisen 7 Teile metallisches Eisen, 7 Teile Cu, 20 Teile Al₂O₃, 7 Teile K₂O und 85 Teile Kieselgur enthält. Mit dem obigen Synthesegas reagiert der Ka-

talysator bei 260° und einem Druck von 35 ata unter Bildung von 150 g flüssigen Kohlenwasserstoffen je Normalkubikmeter Idealgas, bestehend aus 55% Paraffin, 19% höher siedenden Ölen, 26% Benzin.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung alkalischer Eisenkatalysatoren für die Hydrierung von Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck und bei Temperaturen zwischen 200° und 300° zu Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen von Eisennitraten mit geringeren Mengen von Nitraten aktivierend wirkender Metalle, gegebenenfalls zusammen mit Trägerstoffen, insbesondere Kieselgur, wobei der Stickstoff der Nitrats, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Zuführung von Gasen, wie Luft, nur teilweise ausgetrieben wird, und anschließender Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen unter 400°, zweckmäßig unterhalb 300°, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenkatalysatoren nur so weit reduziert werden, daß im fertigen Katalysator weniger als 40% vorteilhaft 5 bis 10%, der theoretisch reduzierbaren Eisenmenge als metallisches Eisen vorliegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion mit mehr als der zofachen, vorteilhaft mit der zofachen Menge der zur theoretisch vollständigen Reduktion der Metalloxyde erforderlichen Wasserstoffmenge erfolgt.