

Erteilt auf Grund der VO. vom 12.5.1943 — RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
17. JANUAR 1955

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1910

Nr. 766 149

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 08

St 63302 IV d / 12 0

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Herbert Kölbl, Moers und
Dr. Robert Langheim, Homberg/Niederrhein
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Niederrhein

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren
für die Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Juli 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. Februar 1945

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren aus Eisencarbonyl für die Kohlenoxydhydrierung.

Es ist bereits bekannt, das bei der Verbrennung von Eisencarbonyl erhaltene Eisenoxyd als Katalysator für die Kohlenoxydhydrierung zu verwenden. Bei diesen bekannten, aus Eisencarbonyl hergestellten Eisenoxydkatalysatoren handelt es sich um Eisenoxyd, das durch direkte Verbrennung des Eisencarbonyls in der Flamme oder aber mindestens bei Temperaturen um 500° hergestellt worden ist. Trotz der außerordentlich

feinen Verteilung dieses Eisenoxyds ist jedoch seine Aktivität verhältnismäßig gering, was aus den für die Durchführung der Kohlenoxydhydrierung erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen von über 250° hervorgeht. Selbst durch Zugabe von Aktivatoren, wie z. B. Kupfer, Alkaliverbindungen, schwer reduzierbaren Metalloxyden usw., vermögen diese Katalysatoren die Aktivität der durch Fällung hergestellten Eisenkatalysatoren nicht zu erreichen.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß man hochaktive Eisenkatalysatoren erhält, wenn man Eisencarbonyl bei Temperaturen

unterhalb von 350°. vorzugsweise 230°, oxydiert und dem erhaltenen Eisenoxyd geringe Mengen Kupfer, Nickel oder Kobalt und Alkali zuffügt. Die Oxydation des Eisen-carbonyls erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß das von einem möglichst sauerstofffreien Gasstrom mitgeführte Carbonyl mit einem vorgeheizten Sauerstoffstrom bzw. sauerstoffhaltigen Gasstrom gemischt und dabei zu Eisenoxyd oxydiert wird. Die Temperatur des Sauerstoffstromes bzw. des sauerstoffhaltigen Gasstromes wird so eingestellt, daß beim Mischen der beiden Gasströme die Temperatur vorzugsweise geringer als 230° ist. Man arbeitet zweckmäßig mit einem Überschuß an Sauerstoff, der vorzugsweise mehr als das Fünffache der zur Oxydation des Eisencarbonyls benötigten Menge beträgt.

Die vorgenannten Aktivatoren können dem Eisenoxyd trocken oder aber durch Imprägnieren des Eisenoxyds mit den entsprechenden Lösungen zugemischt werden. Außerdem kann man dem Eisenoxyd vorteilhafterweise noch Trägermaterialien, z. B. schwer reduzierbare Metalloxyde, Kieselerde usw., zumischen. Zwecks Formgebung kann man anschließend das Pulver zu Pastillen pressen, wobei der Preßdruck von ziemlich untergeordneter Bedeutung ist. Sehr hart gepreßte Kontakte sind praktisch genau so wirksam wie weniger hart gepreßte Kontakte, obgleich in der Literatur immer wieder auf den schädlichen Einfluß des Preßdruckes hingewiesen wird. Der pulverförmige Katalysator eignet sich besonders gut für die Kohlenoxydhydrierung in der flüssigen Phase.

Der Unterschied der bei Temperaturen über 350° und der erfindungsgemäß bei vorzugsweise unterhalb 230° hergestellten Eisenkatalysatoren bezüglich ihrer Aktivität ergibt sich aus folgenden Vergleichsversuchen:

Eisencarbonyl wurde bei 400° im vorgeheizten Sauerstoffstrom oxydiert und dann mit 0,2% Kupfer und 0,25% Kaliumcarbonat gemischt und zu Pastillen gepreßt. Der Katalysator zeigte bei Inbetriebnahme mit wasserstoffreichem Synthesegas von der Zusammensetzung CO:H₂ wie 1:2 bei 235° und Normaldruck nach 70 Stunden eine Kontraktion von 21%. Wurde dagegen das Eisencarbonyl bei 200 bis 230° oxydiert und dann mit 0,2% Kupfer und 0,25% Kaliumcarbonat gemischt, so zeigte der Katalysator unter denselben Bedingungen nach 70 Stunden eine Kontraktion von 31%.

Die durch die erfindungsgemäß angewandte niedrige Oxydationstemperatur erzielte Wirkung ist ganz offensichtlich. Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Fortschritt liegt im folgenden:

Der erfindungsgemäße Katalysator ist bedeutend aktiver als die bisher aus Eisencarbonyl hergestellten Katalysatoren, obwohl er die Wirksamkeit der Fällungskatalysatoren nicht wesentlich übertrifft. Gegenüber diesen zeichnet er sich jedoch durch seine einfache und bequeme Herstellungsweise aus. Man kann z. B. das bei der Eisencarbonyl-darstellung aus dem Reaktionsofen heraus tretende, mit Eisencarbonyl beladene Gas unmittelbar mit einem entsprechend vorgeheizten sauerstoffhaltigen Gas oxydieren. Gegenüber der Herstellung von Fällungskatalysatoren tritt bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Eisenkatalysatoren ein wesentliches Ersparnis an Chemikalien ein, außerdem kommen einige Arbeitsgänge, die zum Teil ziemlich viel Zeit in Anspruch nehmen, in Fortfall. So fallen z. B. die ziemlich teure Salpetersäure zur Herstellung der Eisennitratlösung, die Soda zum Fällen des Katalysators sowie die großen Mengen an destilliertem Wasser zum Waschen des Katalysators fort. Bei der Formgebung der durch Fällung hergestellten Eisenkatalysatoren fällt ein hoher Prozentsatz als wertloser Staub an, was bei dem erfindungsgemäßen Eisenkatalysator nicht der Fall ist, da dieser im Gegensatz zu den durch Fällung hergestellten Katalysatoren zu Pastillen gepreßt werden kann. Bei Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Eisenkatalysators zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung in der flüssigen Phase erübrigt sich ein Mahlen des Katalysators. Vielmehr ist der erfindungsgemäße Katalysator so feinteilig, daß er sich durch besonders geringe Sedimentationsgeschwindigkeiten auszeichnet, was in diesem Falle von großer Bedeutung ist.

Bemerkenswert ist noch, daß die durch direkte Verbrennung des Eisencarbonyls in der Flamme oder mindestens bei Temperaturen um 500° hergestellten Eisenoxydkatalysatoren ferromagnetisch sind, während die erfindungsgemäß durch Oxydation von Eisencarbonyl bei niederen Temperaturen hergestellten Eisenkatalysatoren paramagnetisch sind.

Die Erfindung sei an Hand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Durch ein mit Eisencarbonyl gefülltes Gefäß wird bei 15° ein sauerstofffreier Stickstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h geleitet. Dieser wird in einem 100 cm fassenden Reaktionsraum mit einem Sauerstoffstrom (120 l/h) gemischt. Der Sauerstoffstrom wird so vorgeheizt, daß die Temperatur in dem Mischungs- und Reaktionsraum 215° beträgt. Das dabei entstehende Eisenoxyd setzt sich in zwei hinter-

einandergeschalteten Sedimentationsgefäßen ab. Das restliche Eisenoxyd wird durch Filter festgehalten.

5 14,3 g des so gewonnenen Eisenoxyds werden mit 76 mg Kupfernitrat, entsprechend 0,2% Kupfer bezogen auf Eisen, und 25 mg Kaliumcarbonat gemischt und zu Pastillen gepreßt.

10 Der so hergestellte Katalysator ergibt bei Verwendung eines wasserstoffreichen Synthesegases von der Zusammensetzung $\text{CO}:\text{H}_2$ wie 1:2 bei 235° und Normaldruck nach 70 Stunden eine Kontraktion von 30 bis 35%. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen
15 mit mehr als 1 Kohlenstoffatom im Molekül beträgt 50 bis 60 g/Ncbm $\text{CO}+\text{H}_2$. Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Synthesegas von der Zusammensetzung $\text{CO}:\text{H}_2$ wie 1,6:1 ergibt der gleiche Katalysator bei 235°
20 und 12 atü eine Kontraktion von 50 bis 55% und eine Ausbeute an Kohlenwasserstoffen

mit mehr als 1 Kohlenstoffatom im Molekül von 150 bis 160 g/Ncbm $\text{CO}+\text{H}_2$.

PATENTANSPRÜCHE:

25 1. Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung durch Oxydation von Eisencarbonyl, dadurch gekennzeichnet, daß
30 man Eisencarbonyl bei einer Temperatur von weniger als 350° , vorzugsweise weniger als 230° , oxydiert und dem erhaltenen Eisenoxyd an sich bekannte
35 Aktivatoren sowie gegebenenfalls Trägermaterialien zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation mit
40 mehr als der doppelten, vorzugsweise mehr als der fünffachen Menge des erforderlichen Sauerstoffes durchgeführt wird.