

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBL. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
18. JANUAR 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 902 006

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

R 2314 IVd/120

Dr. Heinrich Heckel, Uttenreuth über Erlangen und
Dr. Otto Roelen, Oberhausen (Rhld.)-Holten
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhld.)-Holten

Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 22. Mai 1943 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 13. Mai 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Dezember 1953

Von den zahlreichen für die Kohlenoxydhydrierung vorgeschlagenen Eisenkatalysatoren ist bekannt, daß diese für die Entfaltung ihrer vollen Wirksamkeit Temperaturen von rund 250 bis 350° benötigen. Neuerdings sind besonders wirksame Katalysatoren bekanntgeworden, welche günstigstenfalls schon bei 240° arbeiten. Aber selbst diese Temperatur liegt immer noch so weit über dem Temperaturbereich, in welchem die Kobaltkatalysatoren arbeiten und den man daher mit den vorhandenen Syntheseeinrichtungen beherrschen kann, daß eine Verwendung der bis jetzt bekannten Eisenkatalysatoren an Stelle von Kobaltkatalysatoren in ein und denselben Kontaktöfen nicht möglich war. Es bedeutet daher einen ungewöhnlichen technischen Fortschritt, daß es nach der vorliegenden Erfindung möglich ist, Eisenkatalysatoren herzustellen, welche im Temperaturbereich der Kobaltkatalysatoren voll aktiv sind und infolgedessen in den vorhandenen Synthesanlagen den Ersatz des Kobalts durch Eisen ermöglichen.

Da die Gaserzeugungsanlagen für den Betrieb mit Kobaltkatalysatoren nur auf die Herstellung von Wassergas, nicht aber auf die Herstellung von kohlenoxydreichen Gasen eingerichtet sind, so erfordert der Ersatz des Kobalts für Eisen ferner solche Katalysatoren, welche im Gegensatz zu den normalen Eisenkatalysatoren nicht bevorzugt Kohlendioxyd bilden, sondern Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem ungefähren Verhältnis des Wassergases aufarbeiten.

Beide Bedingungen, sowohl die niedrige Betriebstemperatur als auch das vorgenannte Aufarbeitungsverhältnis, können erfindungsgemäß erfüllt werden.

Die als Träger verwendete Kieselgur hat man schon vor, während oder nach der Fällung zugesetzt, ohne daß einer dieser Arbeitsweisen besondere Vorteile zugesprochen worden sind. Es wurde nun gefunden, daß es für die Anwendung der Arbeitsweise nach Patent 767 128 zwecks Erzielung erfindungsgemäß arbeitender Eisenkatalysatoren besonders

vorteilhaft ist, die Kieselgur ganz oder wenigstens zum größten Teil nach beendeter Fällung zuzugeben. Die Vorteile dieser Art der Kieselgurzugabe liegen in der besseren Einstellmöglichkeit der Alkalität, welche u. a. durch die vorzügliche Auswaschbarkeit auch im großtechnischen Betrieb bei derartig gefällten Katalysatoren sich erwiesen hat.

Ferner wurde gefunden, daß es zur Erfüllung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe erforderlich ist, die Kieselgurmenge derart zu bemessen, daß der Eisengehalt in der fertigen Masse nicht unterhalb von 150 g je Liter liegt und nicht über 350 g Eisen je Liter umfaßt.

Durch das Verfahren nach Patent 767 128 wurde zwar generell eine Einstellmöglichkeit des Verbrauchsverhältnisses gegeben. Es war aber nicht vorzusehen, daß die vorbeschriebenen Maßnahmen darüber hinaus zu Katalysatoren führen, welche bei so ungewöhnlich niederen Betriebstemperaturen bereits ihre volle Wirksamkeit entfalten. Ein derartiger Zusammenhang ist bisher auch nicht andeutungsweise bekannt gewesen.

Es wurde weiter gefunden, daß es zur Erzielung der vollen Wirksamkeit erfindungsgemäß hergestellter Kontakte erforderlich ist, bei relativ tiefen Temperaturen zu reduzieren, d. h. bei Temperaturen von 300° oder darunter.

Im übrigen erfolgt die Katalysatorerzeugung in an sich bekannter Weise durch Fällen aus Eisensalzlösungen, besonders aus Eisennitratlösungen, mit Hilfe einer siedenden Sodalösung, Auswaschung des Niederschlages, gegebenenfalls Imprägnierung, Trocknung, Formgebung und Wasserstoffbehandlung. Neben Eisen können in bekannter Weise noch aktivierend wirkende Metalle oder Metallverbindungen zugegen sein, wie z. B. Kupfer, Oxyde der Erdalkalien usw.

Ausführungsbeispiel

In eine siedende Sodalösung, welche 79 g Soda in 700 ccm Wasser enthielt, wurden 2 g Kieselgur eingetragen und 1 Minute lang gekocht. Gleichzeitig erhitzte man eine Nitratlösung bis zum Sieden, welche auf 700 ccm Wasser in Form ihrer Nitrate 25 g Fe, 1,25 g Cu, 2,5 g CaO enthielt. Darauf ließ man die siedende Nitratlösung allmählich in die Sodalösung einlaufen, wobei durch ständiges Rühren ein Übersäumen verhindert wurde. Nach Beendigung der auftretenden Fällung trug man 10,5 g Kieselgur in die Mischung ein und sorgte durch ausreichend langes Rühren für eine gute und gleichmäßige Verteilung der Kieselgur.

Der entstandene Kontaktbrei wurde auf einer Nutsche von seiner Mutterlauge abgesaugt und mit 600 ccm heißem Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen der letzten Waschwassermengen wurde der feuchte Kuchen abgepreßt und durchgeknetet, um das Waschwasser möglichst weitgehend zu entfernen. Hierauf feuchtete man die Kontaktmasse mit 25 ccm einer Kalilauge an, die pro Liter 100 g KOH enthielt, wobei wiederum sorgfältig durchgeknetet wurde. Berechnet auf das vorhandene

Eisen (Fe) entsprach die angewandte Kalilauge einem Zusatz von 1% KOH.

Der Kontaktkuchen wurde sodann bei 105° getrocknet und auf ein Korn von etwa 2 mm Korngröße zerkleinert. Den körnigen Kontakt reduzierte man bei rund 250° mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff.

Ein derart hergestellter Kontakt, der 100 Teile Eisen, 5 Teile Kupfer, 10 Teile Calciumoxyd und 50 Teile Kieselgur enthielt und pro Liter einen Fe-Gehalt von 212 g aufwies, wurde bei 200 bis 205° und 15 atü mit Wassergas in Betrieb genommen, wobei eine Kreislaufführung der Synthesegase zur Anwendung kam. Das Kreislaufverhältnis war derart eingestellt, daß auf 2 Raumteile Rücklaufgas 1 Raumteil Frischgas entfiel. Bereits bei einer Temperatur von 205° wurde eine 67%ige Umsetzung des Kohlenoxyds erreicht. Im Laufe von zehn Tagen steigerte man die Temperatur auf 210°. Bei dieser Temperatur erhielt sich während weiterer vierzehn Tage ein konstanter Kohlenoxydumsatz von 55 bis 60%.

Die erhaltenen Syntheseprodukte hatten folgende Zusammensetzung:

Benzin bis 200°	35%	
Dieselöl 200 bis 320°	18%	
Weichparaffin 320 bis 460°	17%	
Hartparaffin über 460°	30%	90

Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen war sehr hoch. Mit Schwefelphosphorsäure wurden sowohl in der Benzin- als auch in der Dieselölfraction 70 bis 75% ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd bei Temperaturen unterhalb etwa 225 bis 230°, bei welcher Synthesegase mit einem Verbrauchsverhältnis von ungefähr 1 Raumteil Wasserstoff oder mehr auf 1 Raumteil Kohlenoxyd über aus Eisennitratlösungen mit Hilfe von Soda in der Hitze unter Zugabe von Kieselgur gefällte und anschließend mit Wasserstoff reduzierte Eisenkatalysatoren geleitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei solche Eisenkatalysatoren verwendet wurden, bei deren Herstellung eine Kombination folgender Maßnahmen eingehalten wurde: Das Kieselgur wird ganz oder wenigstens zum größten Teil erst nach beendeter Fällung zugesetzt, seine Menge wird derart bemessen, daß der Eisengehalt der fertigen Katalysatormasse zwischen 150 und 350 g Eisen/Liter liegt, das gewünschte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbrauchsverhältnis wird in bekannter Weise durch Steigerung oder Verminderung des Alkaligehaltes bei der Fällung und/oder Waschung und/oder Imprägnierung der Katalysatormasse eingestellt und die anschließende Reduktion der Katalysatoren bei annähernd 300° oder tiefer liegenden Temperaturen vorgenommen.