

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3330621 C2

⑸ Int. Cl. 3:  
B01J 37/02

⑳ Aktenzeichen: P 33 30 621.4-41  
㉑ Anmeldetag: 25. 8. 83  
㉒ Offenlegungstag: 1. 3. 84  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 3. 85

DE 3330621 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑳ Innere Priorität: ㉔ ㉕ ㉖  
26.08.82 DE 32 31 770.0

㉗ Patentinhaber:  
Bergwerksverband GmbH, 4300 Essen, DE

㉘ Erfinder:  
Greb, Helmut, 4630 Bochum, DE; Henning,  
Klaus-Dirk, Ing.(grad.); Klein, Jürgen, Dipl.-Phys. Dr.,  
4300 Essen, DE; Peters, Udo, Dipl.-Chem., 4320  
Hattingen, DE

㉙ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
US 28 46 488

㉚ Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren mit Metallen oder Metallverbindungen als Aktivkomponente

DE 3330621 C2

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von mit Metallverbindungen als Aktivkomponente versehenen Trägerkatalysatoren durch die Abscheidung von Metallcarbonylen aus der Gasphase auf Trägermaterialien mit großer Oberfläche und deren Spaltung, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallcarbonyle oxidativ gespalten werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren, die mit Metallverbindungen oder auch mit reinen Metallen beschichtet sind, ist es bekannt, zunächst einen porösen Träger mit Lösungen von Metallsalzen oder anderen Metallverbindungen zu tränken, die anschließend in einem Nachbehandlungsschritt in den katalytisch wirksamen Zustand überführt werden.

Es ist beispielsweise bekannt, die Aktivkomponente aus gut wasserlöslichen und leicht zersetzbaren Metallverbindungen auf dem Träger abzuschneiden. Als leicht zersetzliche Anionen der Metalle werden bezugsweise Hydroxide, Nitrate, Carbonate, Oxalate, Formate und Chromate verwendet (G. Horn in Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 7-22).

Die Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger hängt vom Adsorptionsvermögen des Trägers ab. Ist beispielsweise die Adsorptionsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Metallverbindung in den Poren des Trägers, so wird zunächst nur die äußere Trägerzone beladen. Bei Abbruch der Tränkung zu diesem Zeitpunkt erhält man Mantel- oder Schichtkatalysatoren. Bei einer ausreichend langen Tränkung wird dagegen eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente auf und im Träger erreicht (R. Krabetz, W. D. Mross in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 558-565).

Die Höhe der gewünschten Aktivkomponenten-Beladung auf dem Träger kann über die Konzentration der Tränklösung und die Anzahl der Tränkvorgänge eingestellt werden. In der Regel sind mehrere Tränkvorgänge erforderlich. Eine vollständige Imprägnierung des Trägers ist nur möglich, wenn zuvor die Luft aus den Poren des Trägers entfernt wurde. Dies kann durch Evakuieren des Trägers, durch Erwärmen der Tränklösung oder auch durch eine vorherige Begasung des Trägers mit einem in Wasser gut löslichen Gas erfolgen.

Die Imprägnierung von porösen Trägern mit Flüssigkeiten erfolgte bisher durch das Tauchverfahren, die Sprühimprägnierung oder durch das Vakuum- oder das Vakuum-Druck-Verfahren (DE-OS 27 32 553).

Hierbei werden mittels der Sprühimprägnierung Mantel- oder Schichtkatalysatoren hergestellt, indem der erhitzte Träger beispielsweise in einer Drehtrommel mit der Imprägnierlösung besprüht wird. Die Höhe der Beladung und die Eindringtiefe der Aktivkomponente kann hierbei durch Veränderung der Sprühgeschwindigkeit, der Trommeltemperatur, der Konzentration der Imprägnierlösung oder der Geschwindigkeit der Trommelrotation eingestellt werden. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß eine gleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente im Katalysatorkorn nicht erreicht werden kann.

Auch beim Tauchverfahren ergibt sich der Nachteil, daß die Imprägnierlösung nicht tief genug in das Porensystem des Trägers eindringt und somit keine gleichmäßige Imprägnierung erzielt werden kann.

Beim Vakuumverfahren wird der Träger zunächst evakuiert, bis Hohlräume und Poren des Trägers gasfrei sind. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es nur bei gut benetzenden Imprägnierlösungen und langen Imprägnierzeiten angewendet werden kann.

Beim Vakuum-Druck-Verfahren wird schließlich der Träger in einem siebartigen Korb in einen mit der Imprägnierlösung gefüllten Druckbehälter getaucht, worauf der Druckbehälter evakuiert wird. Während dieses Vorganges wird der Träger vollständig mit der Imprägnierlösung durchtränkt. Anschließend wird der Behälter unter Druck gesetzt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in dem hohen apparativen Aufwand.

Bei allen bekannten Imprägnierverfahren muß der Katalysator anschließend getrocknet werden, wobei eine erste Fixierung der Aktivkomponente auf dem Träger erfolgt, während nicht adsorptiv an den Träger gebundene Aktivkomponenten im Korninneren ausfallen, sobald die Sättigungsgrenze überschritten ist. Eine gleichmäßige Verteilung über den Träger wird dabei jedoch nicht erreicht. Die Verdampfung beginnt nämlich an der Trägeroberfläche und setzt sich dann bevorzugt in den weiten Poren fort. Die aus engen Poren verdampfende Flüssigkeit wird zunächst, bedingt durch Kapillarattraktion, durch Flüssigkeit aus weiten Poren ergänzt. Bei einem langsamen Trocknungsprozeß und bei gut löslichen Aktivkomponenten kommt es demnach zu einer bevorzugten Anreicherung der Aktivkomponenten in den engeren Poren und in der Kornmitte. Die Aktivkomponente wird somit für den Diffusionsstrom schwer zugänglich und der Katalysatorwirkungsgrad sinkt.

Es ist schließlich bekannt, Metallcarbonyle als homogene Katalysatoren zu verwenden, beispielsweise bei der Homologisierung [Chemiker Zeitung 106 (1982), S. 249]. Metallcarbonyle sind Komplexverbindungen, in denen Kohlenmonoxidmoleküle koordinativ an ein Metallatom gebunden sind. Sie entstehen durch CO-Anlagerung an die Übergangsmetalle des Periodensystems der Elemente oder deren Verbindungen.

Weiterhin ist bekannt, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid als Träger mit Lösungen von Metallcarbonylen in organischen Lösungsmitteln zu tränken. Hierbei werden Lösungsmittel und Metallcarbonyl vom Träger adsorbiert, worauf das Lösungsmittel wieder verdampft werden muß. Nachteilig ist hierbei ferner, daß auch ein Teil der Metallcarbonyle mit verdampft. Deshalb werden mit einem Tränkgang nur geringe Mengen an Metallcarbonylen aufgebracht. Außerdem wird beim Trocknungsschritt ein Teil der aufgetragenen Metallcarbonyle wieder desorbiert.

Ist jedoch nicht das Metallcarbonyl selbst, sondern nur die Metallatome die katalytisch wirksame Substanz, so erfolgt eine thermische Nachbehandlung, bei der die CO-Gruppen abgespalten werden. Dieser Vorgang läuft in

mehreren Stufen ab, wobei zunächst mehrkernige Cluster entstehen, die bei weiterer CO-Abspaltung in Metallkristallite übergehen [J. Catal. 50, 196 bis 199 (1977); Organic Chemistry, Vol. 18 (1979) S.1479; Engels, Dissertation 1978, TH Aachen]. Führt man diese thermische Zersetzung an Oberflächen aus, so entstehen Metallfilme. Durch das Anlegen eines magnetischen Feldes agglomerieren diese Kristallite zu Metallhaaren, sogenannten Whiskern (DE-PS 12 24 934).

Weiterhin ist es bekannt, Trägerkatalysatoren mit reiner Metallbeschichtung durch thermische Spaltung von Metallcarbonylen an aktivierten Trägermaterialien mit großer Oberfläche herzustellen (US-PS 28 46 488 und 25 99 978). Bei nach US-PS 28 46 488 bzw. US-PS 25 99 978 herzustellenden Trägerkatalysatoren muß die Reaktionstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Carbonyle liegen, und es muß in reduzierender Atmosphäre gearbeitet werden, d. h., mit Wasserstoffgas, um aus dem Carbonyl das Metall abzuschneiden. Das erfordert aufwendige sicherheitliche Maßnahmen, da die Handhabung von Wasserstoffgas schwierig ist; außerdem ist sie demgemäß sehr teuer.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren mit Metallverbindungen als Aktivkomponente zu entwickeln, das die Nachteile der vorbeschriebenen Verfahren nach dem Stand der Technik nicht besitzt, daß also keine Anionen im Katalysator verbleiben, eine gleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente vorliegt, ein Auftrag von höheren Gehalten der Aktivkomponente in einem Arbeitsgang erfolgt und kein Trocknungsschritt, der bisher zusätzlich durchgeführt wird, und der zugleich die Verteilung der Aktivkomponente nachteilig verändert, erforderlich ist, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen angewendet werden kann gegenüber der thermischen Spaltung in der Gasphase unter gleichzeitiger erheblicher Verminderung der sicherheitlichen Risiken bei der Handhabung und Verbilligung der Herstellung.

Diese Aufgabe wird beim gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß durch das Merkmal des Hauptanspruchs gelöst, wodurch es gelingt, mit Metallverbindungen als Aktivkomponente versehene Trägerkatalysatoren durch die Abscheidung von Metallcarbonylen aus der Gasphase auf Trägermaterialien mit großer Oberfläche und deren oxidative Spaltung herzustellen.

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß bei der Herstellung kein Trocknungsschritt erforderlich ist, und somit eine nachteilige Umverteilung der Aktivkomponente im Träger unterbleibt. Deshalb bleibt bei den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren die ursprüngliche Verteilung der Aktivkomponente erhalten. Da die Aktivkomponente außerdem als Metalloxyd vorliegt, entfällt auch der negative Einfluß der bei den bekannten Verfahren anwesenden Anionen.

Bevorzugte Metallcarbonyle für die erfindungsgemäße Herstellung der Trägerkatalysatoren sind beispielsweise in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Metall	Metallcarbonyle (mit oder ohne Anionenverbindung)	
	allgemeine Formel	Name
Chrom	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Chromhexacarbonyl
Eisen	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Eisenpentacarbonyl
	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Dieisennonacarbonyl
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	Trisendododecacarbonyl
Iridium	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$	Diiridiumoctacarbonyl
Kobalt	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Dikobaltoctacarbonyl
	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	Tetrakobaltdodecacarbonyl
Mangan	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Dimangandecacarbonyl
Molybdän	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Molybdänhexacarbonyl
Nickel	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Nickeltetracarbonyl
Osmium	$\text{Os}(\text{CO})_5$	Osmiumpentacarbonyl
	$\text{Os}_2(\text{CO})_9$	Diosmiumnonacarbonyl
Rhenium	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Dirheniumdecacarbonyl
Rhodium	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$	Dirhodiumoctacarbonyl
Ruthenium	$\text{Ru}(\text{CO})_5$	Rutheniumpentacarbonyl
	$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$	Dirutheniumnonacarbonyl
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Trirutheniumdodecacarbonyl
Wolfram	$\text{W}(\text{CO})_6$	Wolframhexacarbonyl

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Trägerkatalysatoren wird das Trägermaterial mit einem inerten Gasstrom, beispielsweise aus Stickstoff, in Kontakt gebracht, der das gewünschte Metallcarbonyl oder eine Mischung verschiedener Metallcarbonyle enthält. Dies kann in einem Festbett-, Wanderbett- oder Wirbelschichtreaktor erfolgen. Da die Metallcarbonyl-Spaltung in ein Metalloxid und in CO erfolgt, wird dem Gasstrom die zur Reaktion benötigte Sauerstoffmenge zugesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt hierbei vergleichsweise niedrig, und zwar unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur des Metallcarbonyls. Als Katalysatorträger können, wie schon ausgeführt, die üblichen Trägermaterialien mit großer Oberfläche, vorzugsweise Aktivkohle, verwendet werden. Außerdem ist es möglich, die Trägermaterialien mit bekannten Promotoren, vorzugsweise alle wasserlöslichen Kaliumverbindungen, die bei einer Wärmebehandlung in Kaliumoxid übergehen, in bekannter Weise vorzubehandeln und erst darauf die Metallcarbonyl-Spaltung durchzuführen. Dies hat den Vorteil, daß die katalytische Aktivität verstärkt wird.

Als Trägermaterial wird vorzugsweise Aktivkohle verwendet. Überraschend ist dabei, daß bei der Verwendung von Aktivkohle als Trägermaterial die Metallabscheidung nicht an der äußeren Oberfläche als Metallfilm stattfindet, sondern daß die Metallabscheidung an der inneren Oberfläche in den Poren der Aktivkohle erfolgt. Hierbei kann die gewünschte Menge an Aktivkomponente, beispielsweise Eisen, in einem Arbeitsgang in einem weiten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 80 Gew.-% auf der Aktivkohle als Trägermaterial aufgebracht werden.

In Abhängigkeit von den durch die Metallcarbonyl-Spaltung aufgetragenen, katalytisch wirksamen Metall-oxiden besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Trägerkatalysatoren ein weites Anwendungsgebiet. Bevorzugt werden sie bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen oder bei der Methanisierung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen verwendet.

### Beispiel 1

In einem Reaktor wurden 10 g Aktivkohle (BET-Oberfläche nach DIN 66131 = 1.000 m<sup>2</sup>/g, Mikroporenvolumen, gemessen mit Benzoladsorptionsisothermie, von 40 cm<sup>3</sup>/100 g, Makroporenvolumen, gemessen mit Quecksilberporosimetrie, von 41 cm<sup>3</sup>/100 g) von einem Inertgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 NL/h durchströmt, der neben 0,6 Vol.-% Eisenpentacarbonyl noch 1,3 NL Luft/h enthält. Während der Durchströmung erfolgte in der Versuchsreihe eine oxidative Carbonyl-Spaltung bei 50° C. Entsprechend der jeweiligen Verweilzeit der Aktivkohle im Gasstrom wurden die Katalysatoren Nr. 1 bis 3 mit unterschiedlichen Eisengehalten hergestellt, wie die folgende Tabelle 2 zeigt:

Tabelle 2

Katalysator-Nr.	Versuchsdauer (h)	Eisengehalt (Gew.-%)
1	24	20,4
2	16	14,6
3	6	5,8

Zum Aufzeigen der katalytischen Aktivität wurde der Katalysator Nr. 2 zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet.

Durch einen Festbettreaktor mit einem Katalysatorvolumen von 15 cm<sup>3</sup> wurde ein Gasgemisch, bestehend aus 50 Vol.-% H<sub>2</sub> und 50 Vol.-% CO, bei einer Temperatur von 300° C und einem Druck von 1 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von 540 NL × l<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup> geleitet.

Es wurde ein Produktgas mit einer für die Fischer-Tropsch-Synthese typischen Zusammensetzung an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten, wie die folgende Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3

Produktgaszusammensetzung	Katalysator Nr. 2 -oxidative Spaltung
C <sub>1</sub>	23,0
C <sub>2</sub>	12,7
C <sub>2</sub> =	8,4
C <sub>3</sub>	6,5
C <sub>3</sub> =	14,0
C <sub>4</sub>	2,9
C <sub>4</sub> =	8,6

C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> bedeuten gesättigte Kohlenwasserstoffe

C<sub>2</sub> =, C<sub>3</sub> =, C<sub>4</sub> = bedeuten ungesättigte Kohlenwasserstoffe

## 33 30 621

## Beispiel 2

Die Aktivkohle des Beispiels 1 wurde in einem Reaktor von einem Inertgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 NL/h durchströmt, dem 0,65 NL/h Nickeltriacarbonyl und 2,25 NL/h Luft zur oxidativen Spaltung bei 60° C zugemischt waren. Entsprechend der Verweilzeit der Aktivkohle im Gasstrom wurden die Katalysatoren Nr. 4 und 5 mit unterschiedlichen Nickelgehalten hergestellt, wie die folgende Tabelle 4 zeigt:

Tabelle 4

Katalysator Nr.	Versuchsdauer (h)	Ni-Gehalt (Gew.-%)
4	17	72,7
5	6	37,5

Zur Prüfung der Aktivität wurde der Katalysator Nr. 5 zur Methanisierung verwendet. Durch einen mit dem Katalysator gefüllten senkrecht stehenden, elektrisch beheizten Rohrreaktor wurde ein Gasgemisch, bestehend aus 75 Vol.-% H<sub>2</sub> und 25 Vol.-% CO mit einer Katalysatorbelastung von 1,9 NL/h × gKat. CO durchströmt.

Die Zusammensetzung des getrockneten Produktgases entspricht nahezu der berechneten thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung, wie die folgende Tabelle 5 zeigt:

Tabelle 5

Produktgas-zusammensetzung	Versuchsergebnis Katalysator Nr. 5 T= 510-530 Vol.-%	Thermodynamische Berechnung T= 520° C P= 1 bar Vol.-%
CH <sub>4</sub>	36,8	36,7
CO	3,7	4,1
CO <sub>2</sub>	9,0	9,4
H <sub>2</sub>	50,6	49,8

## Beispiel 3

In einem Reaktor wurden 50 g Molekularsieb 10 AE (Perform, ca. 2 mm) von einem Stickstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 NL/h durchströmt, dem 0,56 NL/h Eisenpentacarbonyl und 3 NL/h Luft zur oxidativen Spaltung bei 50° C zugemischt waren. Nach einer Verweilzeit des Molekularsiebs von 24 h im Gasstrom wurde ein Katalysator mit einem Eisengehalt von 13 Gew.-% erhalten. Dieser Katalysator ist für die Fischer-Tropsch-Synthese gut geeignet.