

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEBEN AM
15. DEZEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 729 290

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

I 54417 IVd/120

2334

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. Februar 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 19. November 1942

Es ist bereits vorgeschlagen worden, bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu hauptsächlich aus gasförmigen, flüssigen und bzw. oder festen Kohlenwasserstoffen bestehenden Produkten Mehrstoffkatalysatoren zu verwenden, die als Hauptbestandteile Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems enthalten. Solche Mehrstoffkatalysatoren wurden bisher in der Weise hergestellt, daß man die einzelnen Komponenten enthaltenden löslichen Verbindungen zusammen in Lösung brachte und dann in dieser Lösung gemeinsam einer weiteren Behandlung unterwarf, indem man z. B. aus der Lösung die Komponenten zusammenfällte, dann trocknete und reduzierte, oder die Lösung eindampfte und den Rückstand einer zersetzenden thermischen Behandlung unterwarf.

Es wurde nun gefunden, daß man für die genannte Umsetzung Katalysatoren von besonders guter Wirksamkeit erhält, wenn man Metalle der Eisengruppe in Form von beim Erhitzen mit Wasserstoff zu Metall-reduzierbaren Verbindungen fällt, danach solche Verbindungen zusetzt, die beim Erhitzen in nicht oder nur schwer mit Wasserstoff zu Metall-reduzierbare Oxyde übergehen, und

nachfolgend das Gemisch vorzugsweise in Gegenwart reduzierbarer Gase bei einer Temperatur behandelt, bei welcher mindestens teilweise eine Sinterung des Gemisches eintritt. So kann man beispielsweise der für sich allein gefällten Verbindung eines der Metalle der Eisengruppe eine Verbindung eines anderen Metalls zugeben, die beim Erhitzen zersetzt wird unter Bildung eines Oxyds, welches mit Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 1000° nicht zu Metall-reduzierbar ist. Als solche zuzusetzenden Metallverbindungen kommen in Betracht z. B. die Nitrate, Carbonate, Hydroxyde oder Salze organischer Säuren. Das erhaltene Gemisch wird zweckmäßig gut verrihrt und dann mit reduzierenden Gasen bei erhöhter Temperatur behandelt. Man kann auch so arbeiten, daß man der gefällten Verbindung eines Metalls der Eisengruppe die Lösung einer Verbindung eines anderen Metalls zusetzt und dieses in Gegenwart der ersteren Verbindung ausfällt.

Von den Metallen der Eisengruppe ist Eisen von besonderem Vorteil. Man fällt es ebenso wie die übrigen Eisenmetalle zweckmäßig in Form einer Sauerstoff enthaltenden Verbindung, welche mit Wasserstoff zu Me-

*) Von dem Patentsucher sind, als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Michael in Ludwigshafen, Rhein,
und Dr. Wolfgang Jäckh in Heidelberg.

tall reduzierbar ist, wie z. B. als Hydroxyd, Carbonat, basisches Acetat, Oxalat u. dgl.

Als Zusätze eignen sich beispielsweise Verbindungen des Aluminiums, Berylliums, Mangans, Zinks, Thoriums, Cers, Zirkons oder anderer Erdmetalle, insbesondere ihre Nitrate.

Man kann aber auch mit gleich gutem Erfolg auf dem Fällungsweg gewonnene Verbindungen der genannten Metalle, insbesondere ihre Hydroxyde, wie z. B. Aluminiumhydroxyd o. dgl., zufügen. Ferner haben sich Salze organischer Säuren, wie z. B. Aluminiumacetat, Aluminiumoxalat u. dgl., als geeignete Zusätze erwiesen. Man kann auch mehrere der genannten Komponenten dem Katalysator zusetzen. So werden beispielsweise gute Ausbeuten erhalten mit Katalysatoren, die hergestellt wurden durch Zugabe von Aluminiumhydroxyd und Manganhydroxyd zu gefälltem Eisenhydroxyd.

Als dritte oder weitere Komponente kann auch eine Verbindung eines Metalls verwendet werden, welches ein leicht reduzierbares Oxyd bildet. So geben beispielsweise Katalysatoren, bei denen neben Aluminiumnitrat als zweiter Zusatzstoff Kupfernitrat zu gefälltem Eisenhydroxyd zugegeben wurde, ebenfalls gute Ausbeuten.

Die mit den Zusätzen versehenen Katalysatoren werden anschließend der erwähnten thermischen Behandlung, zweckmäßig in Gegenwart von reduzierend wirkenden Gasen, wie z. B. Wasserstoff, wasserstoffhaltigen Gasen oder Kohlenoxyd, bei höheren Temperaturen, z. B. bei 800°, unterworfen, wobei eine teilweise Sinterung des Katalysators eintritt. Man kann die thermische Behandlung auch in mehreren Stufen ausführen, z. B. derart, daß man die Katalysatoren zuerst in Gegenwart von nichtreduzierenden Gasen, wie z. B. Stickstoff oder Luft, und anschließend mit reduzierenden Gasen erhitzt.

Die thermische Behandlung in einer oder mehreren Stufen kann bei gewöhnlichem Druck sowie bei Drucken beliebiger Höhe, wie z. B. 2, 5, 10, 50, 100 at oder darüber, stattfinden. Mittunter ist es beim Arbeiten in mehreren Stufen auch vorteilhaft, in den einzelnen Stufen verschiedene Drucke zu verwenden.

Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff wird bei Temperaturen oberhalb 150°, zweckmäßig zwischen 200 und 450°, durchgeführt. Das Mengenverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff kann man beispielsweise 1:1 (bezogen auf Volumina) wählen, doch kann man das Verhältnis auch zugunsten des Wasserstoffs oder Kohlenoxyds ändern. Man kann die Kohlenwasserstoffsynthese bei beliebigen Drucken ausführen.

Zweckmäßig ist es jedoch, erhöhte Drucke anzuwenden, wie z. B. 5, 10, 20, 50, 100 at oder darüber.

Die nach der Erfindung verwendeten Katalysatoren haben gegenüber solchen, die zwar durch Fällen des Eisens für sich und nachträglichen Zusatz einer aktivierend wirkenden, nichtreduzierbaren Verbindung, wie Aluminiumoxyd, erhalten, aber nicht gesintert wurden, den Vorteil, daß in ihrer Gegenwart wesentlich weniger Methan gebildet wird und demzufolge auch die Gefahr der Verstopfung des Katalysatorraumes durch Rußbildung erheblich geringer wird. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß durch das Sintern besonders wirksame Stellen des Katalysators, die eine sofortige Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff zu Methan bewirken, inaktiviert werden. Es ist überraschend, daß trotz dieser Inaktivierung der Katalysator nicht nur für die Umsetzung zu mehrgliedrigen, insbesondere flüssigen Kohlenwasserstoffen ausreichend wirksam bleibt, sondern sogar wesentlich bessere Ausbeuten an diesen Kohlenwasserstoffen gibt als entsprechend zusammengesetzte, aber nichtgesinterte Katalysatoren.

Es ist zwar schon vorgeschlagen worden, für die Methanolsynthese einen Katalysator zu verwenden, der durch Sintern von Nickel erhalten wurde. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren, bei dem aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Der im bekannten Fall verwendete Katalysator ist überdies ein Einstoffkatalysator. Aus seiner Verwendung konnte demgemäß kein Anhaltspunkt dafür entnommen werden, in welcher Weise am besten Mehrstoffkatalysatoren hergestellt werden. Zusatzstoffe zu Katalysatoren werden zumeist als Aktivatoren benutzt. Es bestand daher die Befürchtung, daß durch eine Sinterung die aktivierenden Zusätze sehr weitgehend eingeschlossen werden und daher nicht zur Wirkung kommen können. Man hat ja auch im Gegensatz zu dieser Maßnahme immer versucht, aktivierenden Zusätzen eine möglichst große Oberfläche zu geben. Es lag auch nicht nahe, daß es beim Sintern von Mehrstoffkatalysatoren vorteilhaft ist, von Gemischen auszugehen, die durch getrennte Fällung hergestellt wurden. Eine gemeinsame Fällung führt bekanntlich zu einer größeren Verteilung der Bestandteile untereinander, als durch nachträgliches Mischen möglich ist. Wenn man daher schon sinterte und, wie angegeben, die Gefahr einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe in Kauf nahm, so hätte es näher gelegen, die durch das Sintern verkleinerte Oberfläche der

aktivierenden Zusätze durch eine bessere Verteilung wieder auszugleichen. Die Tatsache, daß gerade mit Gemischen, die durch getrennte Fällung erhalten wurden, eine bessere
 5 Wirksamkeit der gesinterten Katalysatoren erhalten wird, ist somit sehr überraschend. Sie konnte in keiner Weise aus den bekannten Vorschlägen abgeleitet werden, wonach nur
 10 Einstoffkatalysatoren gesintert werden oder zwar nach einer Fällung des katalytisch wirksamen Bestandteiles für sich weitere Stoffe zugegeben werden, das Gemisch aber nicht-
 gesintert, sondern in der bisher üblichen Weise bei verhältnismäßig niedrigen Tempe-
 15 raturen der Reduktion unterworfen wird.

Beispiel 1

Eisenhydroxyd wird gefällt und abfiltriert. Dem noch nassen Eisenhydroxyd wird eine
 20 Aufschlammung von gefällttem Aluminiumhydroxyd zugegeben, und zwar in solchen Mengen, daß auf metallisches Eisen 5% Aluminiumoxyd entfallen. Hierauf wird das Gemisch der Hydroxyde innig verrührt und
 25 dann im Trockenschrank getrocknet und im Wasserstoffstrom bei 850° reduziert.

Wird über diesen Katalysator bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von
 30 300° ein aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gemisch geleitet, so werden neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Produkte hauptsächlich flüssige, in
 geringeren Mengen auch gasförmige und feste Kohlenwasserstoffe gebildet. Die pro Tag er-
 35 haltene Menge flüssiger und fester Produkte ist gleich dem angewandten Katalysatorvolumen.

Wird dagegen das Eisenhydroxyd zusammen mit dem Aluminiumhydroxyd gefällt, abfiltriert und reduziert, so ist unter den
 40 gleichen Reaktionsbedingungen die Ausbeute an flüssigen und festen Produkten wesentlich geringer. Sie beträgt pro Tag etwa nur ein Viertel des angewandten Katalysatorvolumens.

Beispiel 2

Gefälltes Eisenhydroxyd wird mit einer wäßrigen Lösung von Aluminiumnitrat angepastet. Das Aluminiumnitrat wird in solchen Mengen zugegeben, daß auf metallisches
 50 Eisen 10% Aluminiumoxyd kommen. Die Paste wird im Trockenschrank getrocknet und mit Wasserstoff bei 800° behandelt.

Wird über den so vorbereiteten Katalysator unter den im Beispiel 1 genannten Be-

dingungen ein Gemisch aus Kohlenoxyd und
 55 Wasserstoff geleitet, so wird im Laufe eines Tages etwa die anderthalbfache Menge flüssiger und fester Produkte, bezogen auf Katalysatorvolumen, gebildet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu hauptsächlich
 60 aus gasförmigen, flüssigen und bzw. oder festen Kohlenwasserstoffen bestehenden Produkten in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, die man erhält,
 indem man Metalle der Eisengruppe in Form einer beim Erhitzen mit Wasserstoff zu Metall reduzierbaren Verbindung
 70 fällt, danach solche Verbindungen zusetzt, die beim Erhitzen in nicht oder nur schwer mit Wasserstoff zu Metall reduzierbare Oxyde übergehen, und nachfolgend das Gemisch, vorzugsweise in Gegen-
 75 wart reduzierender Gase, bei einer Temperatur behandelt, bei der mindestens teilweise eine Sinterung des Gemisches eintritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators, der durch Fällen von Eisen als reduzierbare Verbindung, Mischen mit
 80 gefällttem Aluminiumhydroxyd oder mit einer Lösung von Aluminiumnitrat, Trocknen und die nachfolgende Behandlung des erhaltenen Gemisches mit reduzierenden Gasen hergestellt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators, der durch Fällen von Eisen als reduzierbare Verbindung, Mischen mit
 90 einer wäßrigen Lösung von Aluminiumnitrat, Fällen des Aluminiums als Hydroxyd und die nachfolgende Behandlung des erhaltenen Gemisches der gefällten Verbindungen mit reduzierenden Gasen hergestellt ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Verwendung
 100 eines Katalysators, in welchem zu dem Metall der Eisengruppe außer Metallverbindungen, die in der Hitze in durch Wasserstoff nichtreduzierbare Oxyde über-
 105 gehen, weitere Verbindungen von Metallen zugesetzt sind, deren Oxyde zu Metall reduzierbar sind.