

II. 26.

*Prüfung
Kopie 4.8.41*

Leuna Werke, am 2. Januar 1941.
neu bearbeitet am 7. Juli 1941

Verfahren zur Reduktion eisenhaltiger Katalysatoren.

Es ist bekannt, daß bei der Reduktion von Kohlenoxyd oder von Kohlenoxyd enthaltenden Gasen mittels Wasserstoffs oder wasserstoffhaltiger Gase neben Paraffinen und Olefinen auch Sauerstoff enthaltende Verbindungen, wie beispielsweise Alkohole, Säuren usw., erhalten werden können, besonders bei erhöhtem Druck und mit Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe enthalten. Für die Synthese haben sich wegen ihrer großen Festigkeit besonders Eisenschmelz-, Sinter- und Skelett-Kontakte bewährt, die mit gewissen Zusätzen, wie Al_2O_3 , ZnO , K_2O usw., versehen sein können und auf beliebige Art erzeugt werden. Die Katalysatoren müssen vor dem eigentlichen Syntheseprozess einem Reduktionsverfahren unterworfen werden. Es geschieht dies mit Wasserstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur.

Es wurde nun gefunden, daß die Reduktionsart bei den vorgenannten Kontakten von größtem Einfluß auf Synthesetemperatur und Syntheseprodukte ist. Es zeigte sich überraschender Weise, daß die Katalysatoren bei wesentlich niedrigeren Temperaturen arbeiten und mehr sauerstoffhaltige Verbindungen erzeugen, wenn man sie so reduziert, daß das Produkt aus Kontaktraum-Belastung "B", d.h. $\frac{\text{Vol. H}_2/\text{st}}{\text{Vol. Kontakt}}$ und der Reduktionsdauer "Z" in Tagen ausgedrückt praktisch der Größe "K" = 1000, zweckmässigerweise gleich 2000 entspricht, ferner daß der Quotient $\frac{B}{Z}$ aus Kontaktraum-Belastung und Reduktionsdauer in Tagen ausgedrückt größer als 1 ist und zweckmässig zwischen 4 und 10 000 liegt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man Reduktionstemperaturen zwischen 350 und 500°, zweckmässig 380 und 480°, wählt.

Die Kontakte können auf beliebige Weise und in allen bekannten Vorrichtungen, die hierfür geeignet sind, reduziert werden. Sie können z.B. selbst bewegt werden und durch eine ruhende oder sich im Gegenstrom zu ihnen bewegende Wasserstoffatmosphäre wandern und dabei die für die Umsetzung nötige Erhitzung erfahren. Sie können aber auch selbst ruhen, und das für die Reduktion verwendete, Wasserstoff enthaltende Gas wird an ihnen vorbeigeführt.

In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Schichthöhe des Katalysators nicht mehr als 1,50 m betrug. Es können jedoch auch niedrigere Schichthöhen, z.B. 80 cm, 40 cm usw., genommen werden.

Das bei dem Reduktionsprozeß entstehende Wasser wird an das zur Reduktion dienende Gas abgegeben und von diesem fortgeführt. Nimmt man stets frischen Wasserstoff zur Reduktion, so erübrigt sich die Entfernung dieses Wassers. In den meisten Fällen wird man jedoch aus wirtschaftlichen Gründen meist den Wasserstoff im Kreislauf zuführen und dabei das den Katalysator verlassende Gas vom Wasser befreien und wieder zurückführen. Das Entfernen des Wassers kann auf verschiedene Art geschehen, z.B. durch Kühlung, falls es sich um größere Mengen handelt, vor allem im Anfang einer Reduktionsperiode. Kleinere Mengen Wasser oder die nach der Kühlung noch vorhandenen Mengen können auf alle bekannten Arten herausgenommen werden, z.B. durch feste Trockenmittel, wie Kiesel-Gel und andere Gele, Chlorkalium usw., oder durch flüssige Trockenmittel, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Glycerin und dergleichen, die ihrerseits wieder durch Erhitzen in ihrer Wirksamkeit regeneriert werden können. Es ist jedoch darauf zu achten, daß durch diese Trockenmittel keine schädlichen Verunreinigungen in den Kreislauf des Reduktionswasserstoffs gebracht werden.

Neben dem Wasserstoff können in dem für die Reduktion benutzten Gase auch noch andere Gase in größeren Mengen enthalten sein, wie N_2 , CH_4 , NH_3 usw.. Die Reduzierung des Katalysators muß in diesem Falle so gestaltet werden, daß für die Kontaktraumbelastung naturgemäß ausschließlich der Wasserstoffgehalt maßgebend ist. Es ist ferner gleichgültig, ob man die Formierung des Katalysators vor der Synthese im Syntheseofen selbst oder außerhalb des Syntheseofens in einem eigens gebauten Formierungs-ofen vornimmt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird man das letztere tun. Man hat dabei jedoch Sorge zu tragen, daß bei Überführung formierten Katalysators aus dem Formierungs-ofen in den Synthese-ofen keine Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff eintreten kann.

Der Vorteil eines solchen Formierungsverfahrens des Katalysators besteht nun darin, daß neben der Bildung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch eine erheblich größere Menge von sauerstoffhaltigen Produkten, namentlich von

Alkoholen, insbesondere von primären Alkoholen entsteht, deren Gesamtmenge bis zu 80 % der insgesamt erhaltenen Produkte betragen kann, als es der Fall wäre, wenn man nicht erfindungsgemäß formieren würde. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Synthesetemperaturen eines solchen erfindungsgemäß formierten Katalysators etwa 20 bis 30° tiefer liegen als bei jenen Katalysatoren, deren Formierungsbedingungen außerhalb des erfindungsgemäß abgegrenzten Gebietes liegen. Außerdem zeichnen sich die Produkte auch rein qualitativ aus.

Beispiel:

Über 100 ccm eines Eisenschmelzkatalysators, der durch Mischen von 3 Teilen Al_2O_3 und 9,7 Teilen Eisenpulver und durch Niederschmelzen des Gemisches im Sauerstoffstrom bei 1500°C hergestellt worden war, leitet man bei 400°C stündlich 10 Ltr. H_2 6 Tage lang, so daß $K = B \cdot Z = 100 \cdot 6 = 600$ wird. Über den so formierten Katalysator werden bei 19 atü stündlich 30 Ltr. O-Wassergas ($CO : H_2 = 0,8 : 1$) geleitet. Man erhält dabei pro Ncbm Synthesegas und bei einer Synthesetemperatur (vgl. Vers.IX/17) von 252 bis 263°C 92,2 g Syntheseprodukt bei einer Umsatzausbeute von 165 g aus dem Abgas berechnet. Das Syntheseprodukt enthält 13 % Gew.-% Alkohole. Für die Reduktionsbedingung gilt:

$$= 600 \text{ u. } \frac{B}{Z} = \frac{100}{6} = 16,7 .$$

Leitet man die Reduktion jedoch so, daß beispielsweise $K = 6000$ und $\frac{B}{Z} = 1500$ wird, etwa dadurch, daß man über den gleichen Katalysator bei 400°C stündlich 300 Ltr. H_2 48 Stunden lang leitet, so ergibt die Synthese unter denselben Bedingungen wie oben, bei einer Synthesetemperatur von 222°C eine spez. Ausbeute von 105 g Öl / Ncbm, bei einer Umsatzausbeute von 185 g. Das Syntheseprodukt enthält nunmehr 34 % Alkohole.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Reduktion eisenhaltiger Katalysatoren, vorwiegend Eisenschmelz-Katalysatoren, die durch Oxydation von Eisenmetall im Schmelzfluß entstanden sind, Eisensinter- u. Eisenskelett-Katalysatoren, die zur Synthese von sauerstoffhaltigen organischen Stoffen, insbesondere Alkoholen, neben Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen durch wasserstoffhaltige Gase dienen, dad. gck., daß man