

Kurzbezeichnung: Eisenkontakte mit Cer-, Vanadium- oder Manganzusatz
zur Erzielung hoher Gasringehalte
RUHRSCHEMISCHER AKTIENGESELLSCHAFT Oberhausen-Holteln, den 17.3.1943

Pat.-Abt. Ma-Roe-Hl-/Am

R 667

7989 /

Eisenkatalysatoren zur Gewinnung vorwiegend olefinischer
und sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe bei der
Kohlenoxydhydrierung

Es ist bekannt, dass bei der Ausführung der Kohlenoxydhydrierung mit Hilfe von Eisen-Katalysatoren neben paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen zu einem geringen Teil auch sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen. Die Menge der erzielten paraffinischen Kohlenwasserstoffe ist jedoch so gross, dass im allgemeinen die übrigen genannten Verbindungen insgesamt meist weniger als 50 % der Gesamtsumme umfassen. Da die Verarbeitungsmöglichkeit der Olefine in der chemischen Industrie ausserordentlich vielseitig ist und fernerhin gewisse sauerstoffhaltige Produkte, wie z.B. höhere Alkohole, für bestimmte Zwecke ein besonderes Interesse finden, so beansprucht eine Verschiebung der Mengenverhältnisse zwischen paraffinischen Kohlenwasserstoffen einerseits und olefinischen bzw. sauerstoffhaltigen Verbindungen andererseits bei ihrer Gewinnung durch unmittelbare Synthese ein besonderes technisches Interesse.

Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass ohne wesentliche Änderung der für hochaktive Eisenkontakte üblichen Synthesebedingungen lediglich durch Änderung in der Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren weitgehende Verschiebungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Syntheseprodukte erzielbar sind. Als besonders wirksam haben sich für diese Zwecke Kontakte erwiesen, die als Aktivator Metalle mit einer gegenüber Sauerstoff wechselnden Wertigkeitsstufe, wie z.B. Mangan, Vanadium, Cer und verwandte seltene Erden enthalten. Diese Aktivatoren können entweder einzeln oder besonders aber auch im Gemisch in den betreffenden Katalysatoren vorhanden sein, ferner können geringe Zusätze, die als Reduktionsbeschleuniger bekannt sind, wie z.B. geringe Mengen Kupfer oder Silber, gleichzeitig anwesend sein. Auch die bei Eisenkontakten anderer Zusammensetzung mit Vorteil verwendeten Trägerstoffe, wie z.B. Kieselgur, führen bei diesen Katalysatoren zu besten Ergebnissen.

Die erfindungsgemässen Katalysatoren werden aus der Lösung ihrer Nitrats durch Alkali-Carbonate oder-Hydroxyde gefällt. Vor ihrer Inbetriebnahme mit Wassergas werden sie

mit reduzierenden Gasen, z.B. Wasserstoff oder ein^{em} Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff, bei Temperaturen von 250 - 300° behandelt. Die Inbetriebnahme erfolgt mit Wassergas bei einem Druck von 10 - 50 atü und bei Temperaturen unter 250°, meist bei 225 - 235°. Die Katalysatoren können sowohl mit geradem Gasdurchgang als auch mit Gaskreislaufführung benutzt werden. Sie zeigen über längere Betriebszeiten, z.B. zwei Monate, bei nur geringen Temperaturerhöhungen einen gleichmässig guten Umsatz und gute Ausbeuten.

Die erhaltenen Syntheseprodukte sind zu 70 - 80 % olefinischer und sauerstoffhaltiger Natur. In Einzelfällen beträgt die Menge der gebildeten paraffinischen Kohlenwasserstoffe nur 4 - 5 %. Ein besonderer Vorteil dieser Kontakte besteht darin, dass nicht nur in der Fraktion der leicht siedenden Bestandteile bis 200° hohe Olefingehalte erreicht werden, sondern auch in der Ölfraktion von 200 - 320°. Auch die über 320° siedenden Anteile enthalten neben Paraffin noch wesentliche Mengen höhere Alkohole und stellen damit ein neuartiges Ausgangsmaterial für wachsartige Massen dar.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein Eisenkontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 2 Cu, 15 CeO₂, 100 Kieselgur, wurde derart gefällt, dass die siedende Lösung der Metallnitrats in eine kochende Pottasche-Lösung allmählich eingerührt und nach beendeter Fällung die entsprechende Kieselgurmenge dem Kontakt unter Rühren beigegeben wurde. Nach Absaugen der Mutterlauge wurde der Kontakt mit heissem Wasser gut ausgewaschen, bei 105° getrocknet und verformt. Nach Reduktion mit einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (75 % H₂, 25 % N₂) nahm man den Katalysator bei 225° und einem Druck von 15 atü mit Wassergas in Betrieb. Nach Verlauf einer Prüfungszeit von zwei Monaten, wobei man die Temperatur allmählich bis 240° steigerte, wurde ein durchschnittlicher Kohlenoxydumsatz von 65 % erzielt. Die Methanbildung war gering, sie betrug etwa 3 % des umgesetzten Kohlenoxyds. Die erzielte Ausbeute betrug bei dem genannten Umsatz rd. 100 g pro cbm Idealgas. Die Zusammensetzung der Produkte stellte sich wie folgt:

Benzol bis 200°	25 %
Dieselöl von 200 bis 320°	18 %
Weichparaffin von 320° bis 460°	17 %
Hartparaffin über 460°	40 %

Sauerstoffhaltige Verbindungen bis 200°	13 %
von 200°-320°	26 %
Olefine bis 200°	61 %
bis 320°	62 %

Das bis 200° siedende Produkt besass eine Research-I.G.-Oktan-Zahl von 62,3. Die Summe der in Schwefel-Phosphor-Säure löslichen Bestandteile der Dieselölfraktion von 200 - 320° betrug in mehreren Fällen über 90 % bis 96,5 %. In dem über 320° siedenden Anteil wurde noch eine OH-Zahl von 29 festgestellt.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Eisen-Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 2 Ag, 10 V₂O₃, 100 Kieselgur, der mit Pottasche in der oben beschriebenen Weise gefällt war, wurde bei einer Temperatur von 230° - 245° mit Wassergas unter einem Druck von 15 atü zur Synthese benutzt. Die entstandenen Produkte setzen sich zusammen aus 40 % Benzin bis 200°, 25 % Dieselöl bis 320°, 15 % Weichparaffin von 320 - 460°, 20 % Hartparaffin über 460°. Die Fraktion bis 200° enthielt 25 % Alkohole, die Fraktion von 200 - 320° 26 - 30 % Alkohole und die Fraktion von 320 - 460° 15 - 25 % Alkohole. An Olefinen waren in diesen Fraktionen 40 % bzw. 42 % und ca. 50 % vorhanden.

Ausführungsbeispiel 3:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 2 Cu, 5 CeO₂, 10 MnO₂, 100 Kieselgur wurde mit Soda in der oben beschriebenen Weise gefällt und bei einer Temperatur von 225 - 240° mit Wassergas bei 10 atü eineinhalb Monate betrieben. Der durchschnittliche Kohlenoxydumsatz während dieser Zeit betrug 60 %, die Ausbeute ca. 100 g pro cbm Idealgas. Auch in den Produkten dieses Kontaktes waren ca. 60 % Olefine neben 25 % sauerstoffhaltigen Verbindungen vorhanden.

Ausführungsbeispiel 4:

Ein Kontakt der Zusammensetzung 100 Fe, 2 Cu, 10 V₂O₃, 100 Kieselgur, mit Pottasche gefällt, wurde mit Wassergas bei 220° in Betrieb genommen und mit einem Druck von 50 atü betrieben. Die Zusammensetzung der Produkte ergab über 70 % Benzin bis 200°, 15 % Dieselöl bis 320° und 15 % über 320° siedende Anteile. Auch bei diesem Kontakt lag die Summe der in Schwefel-Phosphor-Säure-löslichen Anteile bei 65 - 75 %.

Patentansprüche

1.) Eisen-Katalysatoren zur Gewinnung vorwiegend olefinischer und sauerstoffhaltiger Produkte bei der Kohlenoxydhydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben mindestens 2 % Cer, Vanadium und/oder Mangan in Form von Sauerstoffverbindungen oder ähnliche Metalloxyde mit einer Sauerstoff gegenüber wechselnden Wertigkeit enthalten und aus Mischungen von Eisensalzlösungen mit Vanadiumsalz-, Strontiumsalz- und/oder Mangansalzlösungen u. dergl. durch Alkalicarbonate und/oder Alkali-Hydroxyde gefüllt sind.

2.) Eisen-Kontakte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben auf geeignete feinkörnige Träger, insbesondere auf Kieselgur, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Diatomit niedergeschlagen sind, wobei die verwendeten Trägersubstanzen vor, während oder nach der Fällung in die zur Verarbeitung kommende Lösung eingerührt sind.

3.) Eisen-Kontakte nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben zur Verringerung der Anfahrzeit oder zur Erleichterung der Reduktion geringe Mengen, zweckmässig 1 - 5 % Kupfer oder Silber enthalten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT