

3454 - 30/5.01 - ~~35~~ 36

MISCELLANEOUS RUHRCHENIE

PATENTS

[SELECTED from R 571 - 670]

D 49

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung

Bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen erleiden junge Kontakte eine erhebliche Schädigung ihrer Aktivität, wenn die Synthese für kürzere oder längere Zeit unterbrochen wird. Nach dem Wiederaanfahren der Syntheseöfen zeigen Menge und Zusammensetzung der anfallenden Syntheseprodukte höchst unerwünschte Änderungen. Es tritt nicht nur eine Verminderung des Verflüssigungsgrades ein, sondern auch die Zusammensetzung der flüssigen Syntheseprodukte verschiebt sich derart, dass der Benzinanteil zu- und der Paraffinanteil abnimmt.

Während der Synthese stellt sich am Katalysator ein Wärmegleichgewicht ein und die entstehende Reaktionswärme wird einerseits an das Kühlmedium und andererseits an die durchströmenden Gase abgegeben. Dieses Gleichgewicht ist jedoch ausserordentlich labil. Schon geringe Änderungen der Synthesebedingungen bringen wesentliche Störungen des herrschenden Wärmegleichgewichtes mit sich. Bei einer Synthese-Unterbrechung kommen Kohlenoxyd und Wasserstoff noch weiter zur Umsetzung, ohne dass strömende Gase zur Wärmeabfuhr beitragen. Eine Überhitzung des Kontaktes und eine entsprechende Schädigung seiner Wirksamkeit treten als Folgeerscheinung auf.

Es wurde nun gefunden, dass man diese durch Synthese-Unterbrechung bei jungen, d.h. bis zu etwa 2 Monaten in Betrieb befindlichen Kohlenoxydhydrierkontakten eintretenden Schädigungen vermeiden kann, wenn nach Unterbrechung der Synthese grosse Mengen von Stickstoff oder anderen, ähnlich wirkenden Inertgasen durch den Kontaktofen geleitet werden.

Man hat bei Synthese-Stillständen bereits Stickstoff und ähnliche Gase über die verwendeten Katalysatoren geleitet, um die zurückgebliebenen Synthesegase zu verdrängen und Explosionsgefahren zu vermeiden. Hierbei kamen jedoch nur ge-

ringe Gas Mengen zur Anwendung, welche eine oberflächliche Entfernung der im Synthesofen vorhandenen Gase bewirkten. Auf das Weiterarbeiten des Kontaktes mit den nicht unmittelbar verdrängbaren in den Kontaktporen adsorbierten Gasresten konnte man hiermit keinen Einfluss gewinnen.

Bei der neuen Arbeitsweise werden demgegenüber ausserordentlich grosse Stickstoff- oder Inertgas Mengen durch den Kontaktfen geleitet, damit ein ausreichendes Wärmegefälle an dem mit nicht entfernbaren Gasresten noch weiterarbeitenden Kontakt aufrecht erhalten bleibt. Gleichzeitig findet hierbei durch Diffusion eine Gas-Verdrängung bis in die letzten Poren des Kontaktes statt. Auf diese Weise werden die letzten Synthesegas-Spuren entfernt. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, weil erhebliche Kontaktschädigungen auftreten können, wenn nach Verbrauch des gesamten Wasserstoffes nur Kohlenoxydreste zurückbleiben, die insbesondere mit den aktiven Kontaktstellen in unerwünschter Weise reagieren.

Das Verfahren ist vor allen Dingen für die Kreislaufsynthese wichtig, da hier die vom strömenden Gasmedium abzuführenden Wärmemengen besonders gross sind. Es kann sowohl bei der Normal- als auch bei der Überdrucksynthese Anwendung finden. Als Inertgase können ausser Stickstoff auch Synthese-Restgase benutzt werden.

Weitere Einzelheiten sind dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel

Ein Kontaktfen von 10 cbm Rauminhalt war mit 2 700 kg eines aus 100 Teilen Kobaltmetall, 8 Teilen Magnesiumoxyd, 5 Teilen Thoriumoxyd und 200 Teilen Kieselsäure bestehenden Kontaktes gefüllt. Bei einem Synthesedruck von 7 atü wurden im Rahmen einer Kreislaufsynthese durch diesen Ofen stündlich 1 000 cbm Frischgas und 3 000 cbm Rücklaufgas geleitet. Der verwendete Kontakt besass eine effektive Rauffüllung von 950 Litern, sodass rund 9 000 Liter des Ofenraumes

in feinporiger Form den Synthesegasen zur Verfügung standen.  
Die zirkulierenden Gase hatten folgende Zusammensetzung (Vol.%)

|                       | CO <sub>2</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> |
|-----------------------|-----------------|------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|
| Frischgas             | 6               | 38   | 48             | 0,4             | 7,6            | -                             |
| Rücklaufgas           | 15              | 43,5 | 19,5           | 2,5             | 19             | 0,5                           |
| Ofeneintritts-<br>gas | 12,7            | 42,2 | 26,7           | 2,0             | 16,2           | 0,2                           |

Die unter diesen Bedingungen entstehenden flüssigen Syntheseprodukte bestanden zu 30 % aus bis 200°C siedenden Kohlenwasserstoffen, zwischen 200 - 320°C siedeten 25 % (Dieselöle) und über 320°C siedende Paraffine erhielt man 45 %. Wurde die Synthese unterbrochen, so ergab sich nach dem Wiederanfahren eine um 10 - 5 % verminderte Ausbeute an flüssigen Produkten. Sie wiesen folgende Zusammensetzung auf: bis 200°C siedeten 45 %, zwischen 200 - 320°C gingen 25 % über, während über 320°C nur 30 % siedeten. Die Ausbeute an Paraffin war also zugunsten des Benzinanteils wesentlich zurückgegangen. Ausserdem zeigte sich der Nachteil, dass der Paraffingatsch schwarz gefärbt war.

Wurde der Synthesofen nach dem Abschalten sofort ohne Unterbrechung der Gasbeschickung mit mindestens 4 000 ncbm N<sub>2</sub> über die Dauer des Stillstandes beaufschlagt, so treten diese Nachteile nicht ein. Man erhielt nach der Wiederinbetriebnahme die gleiche Ausbeute und Syntheseprodukt-Zusammensetzung wie vor dem Abschalten des Ofens.

### Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrirung, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontakte bei Betriebsstillständen unmittelbar nach Unterbrechung der Synthesegas-Zufuhr mit grossen Mengen von Stickstoff oder ähnlichen Inertgasen beaufschlagt werden.
- 2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Inertgas Restgase der Synthese Verwendung finden.