

Klasse 12e

Ausgegeben am 25. März 1939



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 155807

RUHRCHEMIE AKTIENGESSELLSCHAFT IN OBERHAUSEN-HOLTEN.
**Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoff in
höhere Kohlenwasserstoffe.**

Angemeldet am 9. November 1936; beanspruchte Priorität: Patentanspruch 1 vom 10. Dezember 1935, Patentansprüche 2 und 3 vom 31. Dezember 1935, Patentanspruch 4 vom 7. April 1936 (Anmeldungen im Deutschen Reiche).

Beginn der Patentdauer: 16. November 1938.

Bei der katalytischen Überführung des Kohlenoxyds mittels Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe zeigt es sich, daß alle angewandten Katalysatoren nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit in ihrer Wirksamkeit nachlassen. Man hat wohl bisher versucht, den Ausbeuterückgang durch Steigerung der Temperatur auszugleichen, doch ist eine solche Erhöhung der Temperatur nur innerhalb halber enger Grenzen möglich und damit auch die Wiederbelebung nur für kurze Zeit erreichbar; eine weitere Temperatursteigerung ist schließlich infolge der dann eintretenden Bildung zu großer Methanmengen ausgeschlossen. Der Katalysator muß also nach verhältnismäßig kurzer Betriebsdauer durch frische Katalysatormassen ersetzt werden, wobei ein so ausgebrauchter Katalysator nicht ohne weiteres wieder aufgearbeitet werden kann.

Es ist bekannt, daß bei der Kohlenwasserstoffsynthese die Wirkungskdauer eines Katalysators um so länger ist, je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten werden kann. Gleichwohl konnten keine längeren Betriebsperioden als z. B. 1—2 Monate erzielt werden. Selbst in diesen Zeiträumen konnten Höchstausbeuten nicht dauernd aufrecht erhalten werden und nach Ablauf von 1 bis 2 Monaten mußte die Katalysatormasse außerhalb des Synthesefens wieder aufgearbeitet werden, da eben keine Arbeitsweise bekannt war, um die gewünschten Ausbeuten anhaltend bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu erhalten.

Es wurde nun erkannt, daß die Lebensdauer der Katalysatoren dadurch wesentlich verlängert werden kann, daß man die gleichzeitig entstehenden und sich in der Katalysatormasse ablagernden nicht flüchtigen Reaktionsprodukte, wie z. B. hochschmelzende Paraffine, fallweise, noch bevor sie die katalytische Wirksamkeit nennenswert beeinträchtigen aus der Katalysatormasse entfernt.

Die lähmende Wirkung der im Katalysator sich ablagernden, nicht flüchtigen Reaktionsprodukte ist schon nach wenigen Tagen merklich. Erfindungsgemäß werden daher diese Stoffe in derartig kurzen Zeitabständen aus dem Katalysator entfernt, daß die ursprüngliche katalytische Wirksamkeit jeweils wieder hergestellt wird, ohne daß es nötig ist, die Reaktionstemperatur zu erhöhen.

Wurden z. B. bei Kobaltkatalysatoren die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte fortlaufend in regelmäßigen Zeitabständen genügend weitgehend aus der Katalysatormasse entfernt, so wurde dadurch ein Vielfaches der früheren Lebensdauer der gleichen Katalysatoren erzielt, wobei die katalytische Wirksamkeit unverändert hoch blieb ohne daß die Reaktionstemperatur erheblich über die anfängliche günstige Höhe hinaus gesteigert zu werden brauchte.

Dadurch war es ferner möglich, die Reaktionstemperatur dauernd so niedrig zu halten, daß sich in der Katalysatormasse keine schädigenden Mengen solcher andersartiger Nebenprodukte ablagerten, welche erst bei höheren Temperaturen entstehen und auf keine Weise innerhalb des Synthesefens aus dem Katalysator entfernt werden können.

Es ist wohl schon bekannt, die bei der Kohlenoxydhydrierung angewandten Katalysatoren von den auf ihnen abgelagerten und ihre Wirksamkeit herabsetzenden Stoffen durch Herauslösen mit geeigneten Lösungsmitteln zu befreien (vgl. Sauter, „Heterogene Katalyse“ 1930, S. 84). Die Regenerierung wurde jedoch erst dann vorgenommen, wenn die Wirksamkeit der Katalysatoren so weit herabgesunken war, daß sie für die Durchführung der Synthese nicht mehr brauchbar waren.

Aus Sabatier, „Die Katalyse“ 1927, S. 317—319 ist es ferner bekannt, unbrauchbar gewordene Katalysatoren dadurch zu regenerieren, daß entweder schädliche Ablagerungen auf den Katalysatoren durch Extraktion mit einem Lösungsmittel oder durch Ausbrennen der Katalysatoren entfernt und diese anschließend reduziert werden, oder daß die Katalysatoren völlig, z. B. durch eine Säurebehandlung, aufgelöst und aus den erhaltenen Lösungen die katalytisch wirksamen Substanzen neu ausgefällt werden. Aber auch hier erfolgt die Wiederbelebung der Katalysatoren erst dann, wenn sie ihre Wirksamkeit völlig verloren haben.

Wenn die Arbeitsanweisung gegeben wird, bei gleichbleibender Temperatur zu arbeiten, so soll dies so verstanden werden, daß eine geringfügige Temperaturerhöhung nicht ausgeschlossen ist, vorausgesetzt, daß durch diese keine schädigende Wirkung eintritt. Wird die Synthese anfänglich bei einer Temperatur von 185° ausgeführt, so wäre z. B. eine Temperatursteigerung bis auf etwa 190° nicht ausgeschlossen.

Die Entfernung der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte kann in an sich bekannter Weise z. B. durch Herauslösen dieser Stoffe mittels Lösungsmittel bzw. Gemischen von Lösungsmitteln wie mit Benzol, Alkoholen oder geeigneten Fraktionen der bei der Synthese selbst erzeugten Öle erfolgen. Nach der vorliegenden Erfindung ist es für die praktische Durchführung besonders vorteilhaft, diese

Extraktion im Synthesefen selbst vorzunehmen, ohne daß die Katalysatormasse aus ihm entfernt werden muß, wie dies bisher geschah.

Aus den deutschen Patentschriften Nr. 573505, 578484 und 578485 war es wohl schon bekannt, die Wiederbelebung der Katalysatoren in der Syntheseapparatur selbst vorzunehmen, wobei die Regeneriergase nur in solcher Menge in die Katalysatormasse eingeleitet werden, daß keine die Katalysatoren schädigende Wärmeentwicklung eintritt. Aus diesen Patentschriften ging aber nicht hervor, die Wiederbelebung der Katalysatoren bei einer solchen Temperatur vorzunehmen, die der bei der Durchführung der Synthese angewandten Temperatur entspricht.

Weiterhin wurde gefunden, daß die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte auf besonders einfache Weise dadurch aus dem Katalysator entfernt werden können, daß man die Katalysatormasse mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen oder wasserstoffabspaltenden Gasen oder Dämpfen, wie z. B. Wasserdampf behandelt, welche für sich allein, miteinander gemischt oder einzeln nacheinander angewendet werden können. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die weitere Beobachtung, daß diese Behandlung schon bei den niedrigen Synthesetemperaturen, z. B. bei 180—200°, erfolgreich ausgeführt werden kann. Aus diesem Grunde kann die Wasserstoffbehandlung des Katalysators erfindungsgemäß ebenfalls im Synthesefen selbst ausgeführt werden, auch dann, wenn diese Öfen mit Druckwasser oder mit umlaufendem Öl als wärmeregulierende Mittel betrieben werden, welche bekanntlich keine wesentlich höheren Betriebstemperaturen zulassen. Als besonders wirksam hat sich erwiesen, den Katalysator zunächst mit einem Lösungsmittel zu extrahieren und ihn anschließend in der oben gekennzeichneten Weise mit Wasserstoff zu behandeln.

Die Zeitabstände, innerhalb deren man die Wiederbelebung vornimmt, können in gewissen Grenzen schwanken. Läßt man z. B. zwischen jeder Wiederbelebung einen geringen Abfall der katalytischen Wirksamkeit von beispielsweise 5% zu, so genügt es, wenn die Wiederbelebung in Abständen von mehreren z. B. acht Tagen, vorgenommen wird. Das Entscheidende dabei bleibt, daß die Wiederherstellung der Anfangsaktivität jeweils durch Entfernen der nichtflüchtigen Stoffe, nicht aber dadurch erreicht wird, daß man die Reaktionstemperatur entsprechend erhöht. In je kürzeren Zeitabständen man die Wiederbelebung vornimmt, um so geringer wird der zwischenzeitliche Leistungsabfall. Man kann die Wiederbelebung z. B. alle zwei bis drei Tage oder jeden Tag oder auch täglich mehrmals ausführen und erreicht dann praktisch eine unverändert hohe, gleichbleibende Ausbeute.

Wird die Entfernung der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte aus dem Katalysator in genügend kurzen Zeitabständen vorgenommen, so werden die Schwankungen im Ofengang so geringfügig, daß für die Umschaltung des Synthesegases bzw. der für das Ausblasen verwendeten Gase oder Dämpfe selbsttätig arbeitende Organe benutzt werden können.

Als besonderen Vorteil des Verfahrens der Anmeldung hat sich herausgestellt, daß die Ausbeute an flüssigen Produkten durchschnittlich höher ist, als sie auf irgendeine andere bisher bekannte Weise mit dem gleichen Katalysator erzielt werden kann. Weiterhin hat sich herausgestellt, daß dieses Verfahren ein Mittel an die Hand gibt, die Ausbeuten an den gewünschten höhermolekularen Anteilen der Reaktionsprodukte wesentlich zu erhöhen gegenüber dem Synthesebetrieb, bei welchem ohne kurzfristige Wiederbelebung, statt deren aber mit fortlaufender Temperaturerhöhung gearbeitet wird.

Beispiel 1: Ein Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysator wird bei etwa 185—190° mit einem Mischgas beschickt, bestehend aus 23—29% Kohlenoxyd, 56—60% Wasserstoff, Rest Kohlensäure und Stickstoff. Alle 24 Stunden wird jeweils eine Stunde lang Wasserstoff bei 180—185° in der gleichen stündlichen Menge wie vorher das Synthesegas durch den Katalysator geschickt. Die während der Synthese gebildeten und im Katalysator erhaltenen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe werden dabei teils als festes Paraffin oder als hochsiedende Öle, teils als Methan oder andere gasförmige Kohlenwasserstoffe herausgetragen. Unmittelbar nach der Wasserstoffbehandlung wird wieder über den Katalysator Mischgas geleitet und dieser liefert dann sogleich wieder 100—110 g flüssige Produkte je m³ Mischgas. Auf diese Weise gelingt es, den Betrieb auf viele Monate fortzuführen, ohne daß frischer Katalysator eingebracht werden muß. Für den Fall, daß ein Teil der zu entfernenden höhermolekularen Kohlenwasserstoffe möglichst unverändert aus dem Katalysator herausgebracht werden soll, wird der Katalysator zuerst mit Wasserdampf und dann erst mit Wasserstoff behandelt.

Beispiel 2: Um eine Umwandlung des Kohlenoxyds zu einem wesentlichen Teil in hochschmelzendes Paraffin zu erreichen, wird ein Kohlenoxydwasserstoffgemisch über einen alkalisierten Eisenkatalysator bei erhöhter Temperatur geleitet. In Abständen von vier Tagen wird die Temperatur der Katalysatormasse auf etwa 110° erniedrigt. Dann wird das hochschmelzende Paraffin mit einer zwischen 180—140° siedenden Fraktion innerhalb des Synthesefens aus der Katalysatormasse herausgelöst. Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird durch die Katalysatormasse Wasserstoff geleitet, während gleichzeitig die Temperatur wieder auf die für die Synthese mit dem Eisenkatalysator erforderliche Höhe gebracht wird. Kurze Zeit nach Erreichen dieser Temperatur wird über den Katalysator wieder Mischgas geleitet und die Synthese bis zur nächsten Wiederbelebung nach etwa vier Tagen weiterbetrieben. Der Extrakt wird durch Destillation in Lösungsmittel einerseits und hochschmelzendes Paraffin anderseits getrennt.

Es wurde ferner gefunden, daß zur Wiederbelebung von insbesondere nickel- und kobalt-haltigen Katalysatoren zweckmäßig solche Gase angewendet werden, die bereits weitgehend von Kohlenoxyden befreit sind, da der Katalysator auch in diesem abgestumpften Zustand eine Umsetzung der Kohlenoxyde mit dem Wasserstoff zu Methan bewirkt, die ihrerseits zu einem unnützen Verbrauch an Wasserstoff führt. Außerdem erweist es sich als besonders zweckmäßig, die Wiederbelebung unter Druck auszuführen, u. zw. vorzugsweise bei Drucken von 50 bis 150 Atm.

Zur frühzeitigen Wiederbelebung der Katalysatoren wird nach den zuvor geschilderten Ausführungsweisen des Verfahrens während des gesamten Wiederbelebungs Vorganges kontinuierlich Wasserstoff bzw. ein kohlenoxydfreies wasserstoffhaltiges Gas durch den Synthesofen geleitet, aus den austretenden Gasen die kondensierbaren und leicht absorbierenden Bestandteile durch Kühlen und Behandlung mit Aktivkohle entfernt und das die Adsorptionsanlage verlassende Restgas verworfen. Wird z. B. für die Wiederbelebung der Katalysatoren ein Gas, welches 25% Stickstoff und 75% Wasserstoff enthält und frei von Verunreinigungen ist, also z. B. Ammoniak-Synthesegas angewendet, so enthält das die Adsorptionsanlage verlassende Endgas beispielsweise neben Stickstoff und 20% Methan noch 45% Wasserstoff, so daß nur etwa ein Drittel des in den Synthesofen eingebrachten Wasserstoffs für die Regeneration der Katalysatoren verbraucht wird.

Bisher wurde davon Abstand genommen, dieses Restgas erneut zur Wiederbelebung der Katalysatoren zu verwenden, in der Annahme, daß die dabei entstehenden Gase, z. B. Methan, die weitere Wiederbelebung der Katalysatoren stören würden.

Es wurde nun weiter gefunden, daß eine erhebliche Ersparnis an Wasserstoff erzielt werden kann, wenn man den größeren Teil der noch Wasserstoff enthaltenden Endgase im Kreislauf in den Synthesofen zurückführt und stündlich nur eine entsprechend kleinere Menge an Frischwasserstoff während des Wiederbelebungs Vorganges in den Synthesofen einbringt.

Während man beispielsweise bei der bisherigen Arbeitsweise während der etwa acht Stunden dauernden Wiederbelebung eines Synthesofens dauernd pro Stunde 100 m^3 eines Ammoniaksynthesegases mit 25% N und 75% Wasserstoff durch den Ofen setzte, können beispielsweise etwa 80% des die Adsorptionsanlage verlassenden Endgases mit Hilfe eines Gebläses in den Synthesofen zurückgeführt werden, so daß stündlich nur eine Menge von etwa 20 m^3 an frischem, wasserstoffhaltigem Gas in den Synthesofen eingeleitet werden braucht. Durch die Rückführung des Endgases erfolgt eine weitergehende Ausnutzung des Wasserstoffgehaltes, so daß verfahrensgemäß der nicht in den Synthesofen zurückgeführte Teil des Endgases beispielsweise neben 50% Methan und 25% Stickstoff nur noch 25% Wasserstoff enthält, so daß verfahrensgemäß 60—70% des bisher effektiv eingesetzten Wasserstoffs bei der Regeneration der Katalysatoren erspart werden.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoff bzw. Wasserstoff enthaltenden Gasen in höhere flüchtige Kohlenwasserstoffe unter zeitweiliger Wiederbelebung der Katalysatoren nach an sich bekannter Art, vorzugsweise innerhalb des Kontaktofens und im Bereiche der Umsetzungstemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichzeitig entstehenden und sich in der Katalysatormasse ablagernden nicht flüchtigen Reaktionsprodukte fallweise, noch bevor sie die Wirksamkeit des Katalysators wesentlich beeinträchtigen aus der Katalysatormasse entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederbelebung des Katalysators durch Überleiten von Wasserstoff, wasserstoffhaltigen oder wasserstoffabspaltenden Gasen bzw. Dämpfen erfolgt, die vorher von Kohlenoxyden befreit sind bzw. keinen nennenswerten Gehalt an ihnen aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederbelebung der Katalysatoren unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der größere Teil der zur Wiederbelebung benutzten und von den kondensierbaren und leicht adsorbierbaren Reaktionsprodukten befreiten Gase während des Wiederbelebungs Vorganges im Kreislauf in den Synthesofen zurückgeführt und nur geringe Mengen an frischem Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen in den Synthesofen eingeführt werden.