Klasse 12 e **Ausgegeben am 10. Dezember 1941**

DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH

PATENTSCHRIFT NR. 160722

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT IN OBERHAUSEN-HOLTEN.

Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren für die Benzinsynthese.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 16. Dezember 1941.
Zuerkannte Priorität: Patentanspruch 1 vom 22. September 1936, Patentansprüche 2 und 3 vom 6. Oktober 1936 (Anmeldungen im Deutschen Reiche).
Patentiert vom 17. September 1937 ab.

Es ist bekannt, daß die zur Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendeten Katalysatoren nach einer gewissen Betriebszeit an Wirksamkeit einbüßen, was insbesondere darauf zurückzuführen ist, daß sich auf den Katalysatoren hochmolekulare organische Substanzen ablagern. Es gelingt, die katalytische Wirksamkeit derartiger Katalysatoren durch Entfernung der hochmolekularen organischen Ablagerungen, z. B. durch Erhitzen derselben bei Synthesetemperatur im Wasserstoffstrom oder durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, wiederherzustellen. Derartige Maßnahmen zur Wiederbelebung von Katalysatoren lassen sich zwar häufig wiederholen, schließlich aber haften die hochmolekularen organischen Substanzen den Katalysatoren so hartnäckig an, daß eine weitere Verwendung erst nach Auflösen der Kontaktsubstanz in Säuren und Wiederausfällen der katalytisch wirksamen Metalle möglich ist. Bei dieser Aufarbeitung der ausgebrauchten Kontakte zeigte es sich, daß die darin verbliebenen Ablagerungen die Wiedergewinnung der wirksamen Bestandteile sehr erschweren. So wird z. B. die Filtration der sauren Metallsalzlösung durch die in den ausgebrauchten Katalysatoren enthaltenen hochmolekularen Paraffine erschwert. Ferner wird auch die Ausfällung der katalytisch wirksamen Metalle durch die bei der Auflösung der Katalysatoren in Salpetersäure aus den Paraffinen entstehenden Fettsäuren und sonstigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, die durch Komplexbildungen fällungshindernd wirken, gestört.

Es wurde gefunden, daß man alle diese Schwierigkeiten vermeiden kann, wenn man die zu regenerierenden Katalysatoren vor der Auflösung in Säuren, gegebenenfalls nach vorangegangener Extraktion, im Wasserstoffstrom in der für die Regeneration von Fetthärtungskatalysatoren üblichen Weise erhitzt, u. zw. auf Temperaturen von mindestens 300°, vorzugsweise 350—400° unter Vermeidung einer Abschwelung. Gelegentlich erweist es sich als zweckmäßig, an Stelle von Wasserstoff inerte Gase, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserstoff bzw. Wasserdampf, oder Wasserdampf allein zu verwenden.

Die Entfernung der organischen Ablagerungen aus den Katalysatoren erfolgt um so rascher, je höher die angewandte Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der übergeleiteten Gase oder Dämpfe ist. Eine vollständige Befreiung des Kontaktes von den abgelagerten organischen Substanzen ist bereits schon in einer halben Stunde beim Überleiten der Gase bei Temperaturen von 350 bis 400°, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 bis 60 l/Std. und Quadratzentimeter erreichbar. Diese Zeit kann noch durch weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und durch entsprechende weitere Steigerung der Temperatur abgekürzt werden.

Die organischen Verbindungen werden aus der Kontaktmasse unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasserstoff schneller entfernt als z. B. mit Stickstoff oder Kohlensäure. Immerhin kann es aus betriebstechnischen Gründen mitunter vorteilhafter sein, an Stelle von Wasserstoff die genannten Inertgase bzw. deren Gemische mit Wasserstoff oder Wasserdampf bzw. Wasserdampf allein zu verwenden. So hat z. B. die Verwendung von Wasserdampf bzw. die Zugabe von Wasserdampf den Vorteil, daß die Kontaktmasse durch die oxydierende Wirkung des Wasserdampfes die pyrophoren Eigenschaften verliert, so daß sie ohne die Gefahr einer Selbstentzündung mit der Luft in Berührung gebracht werden kann. Falls das auf den ausgebrauchten Katalysatoren abgeschiedene, hochschmelzende Hartparaffin zunächst für sich gewonnen werden soll, empfiehlt es sich, vor der Erhitzung die Katalysatoren in üblicher Weise mit einem geeigneten Lösungsmittel vorteilhaft bei Temperaturen, die oberhalb der

Schmelzpunkte der Hartparaffine liegen, zu extrahieren, wodurch bei der anschließenden Behandlung der Katalysatoren mit Wasserstoff wesentlich an Wasserstoff gespart wird.

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die Katalysatoren stufenweise mit verschiedenen Gasen erhitzt, wobei in der letzten Stufe zweckmäßig Wasserdampf verwendet wird.

Beispiel: Ein bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendeter Katalysator, bestehend aus 100 Gewichtsteilen Kobalt, 18 Gewichtsteilen Thoriumoxyd und 200 Gewichtsteilen Kieselgur, der bis zum endgültigen Absinken seiner Leistungsfähigkeit schon mehrmals durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei Synthesetemperatur im Syntheseofen selbst regeneriert war, wird auf 350° im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei je 1 *kg* im Kontakt enthaltenem Kobalt ungefähr 75 m^3 Wasserstoff angewendet werden. Nach zwei Stunden zeigt die Katalysatormasse, die in einer Höhe von ungefähr 2 *m* aufgeschichtet ist, eine Gewichtsabnahme von ungefähr 40%, indem mit dem Wasserstoff Paraffine und andere organische Substanzen entfernt wurden. 80—85% der aus der Katalysatormasse entfernten organischen Substanzen werden als ein Paraffin vom Schmelzpunkt 60—65° erhalten. Die auf diese Weise praktisch vollständig von organischen Substanzen befreite Katalysatormasse wird nach dem Erkalten in bekannter Weise mit Wasser befeuchtet und in Salpetersäure gelöst. Aus der so erhaltenen und durch Filtration gereinigten Metallsalzlösung werden die katalytisch wirksamen Metalle mittels Sodalösung ausgefällt. Das ausgewaschene und getrocknete Gemisch von Metallhydroxyden wird anschließend mit Wasserstoff reduziert und ist wieder für die Durchführung der Benzinsynthese als Katalysator geeignet.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren für die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen durch Auflösen der unwirksam gewordenen Katalysatoren in Säuren und Ausfällen der wirksamen Bestandteile aus deren Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu regenerierenden Katalysatoren vor der Auflösung in Säuren, gegebenenfalls nach vorangegangener Extraktion, im Wasserstoffstrom in der für die Regeneration von Fetthärtungskatalysatoren üblichen Weise erhitzt, u. zw. auf Temperaturen von mindestens 300°, vorzugsweise 350—400° unter Vermeidung einer Abschwelung.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Wasserstoff inerte Gase, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserstoff bzw. Wasserdampf, oder Wasserdampf allein, verwendet.

3. Ausgestaltung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren stufenweise mit verschiedenen Gasen erhitzt, wobei in der letzten Stufe zweckmäßig Wasserdampf verwendet wird.

Staatsdruckerei Wien.