



## PATENTSCHRIFT 1 017 151

DBP 1 017 151

KL. 12 o 1/03

INTERNAT. KL. C 07 c

26. JANUAR 1955

ANMELDETAG: 26. JANUAR 1955

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 10. OKTOBER 1957

AUSGABE DER

PATENTSCHRIFT: 27. MÄRZ 1958

WEICHT AB VON

AUSLEGESCHRIFT

1 017 151

(R 25284 IV b/12 o)

## 1

Es ist bekannt, daß bei der Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von Eisen-, Kobalt- oder Nickelkatalysatoren unter Normaldruck sowie auch bei schwach erhöhten Drücken bis zu etwa 3 ati die festangeordneten Katalysatoren, die sich beispielsweise in Röhrenöfen oder Lamellenöfen befinden, in gewissen Zeitabständen extrahiert werden müssen. Diese Maßnahme ist vor allem erforderlich, weil durch die Ablagerung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf der Katalysatoroberfläche die Aktivität des Katalysators verhältnismäßig schnell nachläßt (vgl. USA-Patent 2 238 726). Die Technik kennt eine ganze Reihe von Varianten für derartige Maßnahmen zur Katalysatorextraktion. Beispielsweise werden nach dem USA-Patent 2 525 827 die bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden flüssigen Syntheseprodukte aufgeteilt und ein Teilstrom zur Behandlung der Katalysatoren verwendet. Der auf diese Weise extrahierte feuchte Katalysator wird dann vom Extraktionsöl durch Trocknen befreit und erneut zur Synthese eingesetzt. Das deutsche Patent 701 896 verlangt eine Extraktion in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen und danach eine Zwischenregenerierung mit Wasserstoff oder Wasserdampf. Das deutsche Patent 897 701 beschreibt eine besonders während der Anfahrperiode vorzunehmende häufige Extraktion mit Dieselöl, wodurch die Anwendung besonders niedriger Synthesetemperaturen trotz hoher  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatzzahlen erreicht werden kann.

Weitere Vorschläge sind bei Kainer, »Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch«, 1950, S. 93 bis 97, erwähnt. Auch bei F. Martin, E. Weingärtner, »Die Fischer-Tropsch-Synthese« (in Winnacker und Weingärtner, »Chemische Technologie«, Bd. 3 [1952]) ist die großtechnisch durchgeführte Extraktion von insbesondere Kobaltkatalysatoren beschrieben. Andere Ausführungsformen von Extraktionsverfahren beschreibt das USA-Patent 2 159 140, das deutsche Patent 614 975 usw.

Die Vielzahl dieser Hinweise, die keineswegs erschöpfend ist, läßt erkennen, daß die Aktivitätserhaltung von vorzugsweise Eisen- und Kobaltkatalysatoren bei normalen oder schwach erhöhten Drücken durch extraktive Behandlung schon weitgehend unter den verschiedensten technischen und chemischen Gesichtspunkten behandelt wurde. Allgemein wurde jedoch der Standpunkt vertreten, daß bei erhöhten Drücken, beispielsweise oberhalb 8 at, derartige Extraktionen nicht erforderlich sind, weil ein Umsatzzrückgang in diesem Druckgebiet in dem bei Normaldruck vorkommenden Ausmaß nicht festgestellt werden konnte. Häufig wurde sogar bei erhöhten Drücken ohne extraktive Behandlung ein besseres Ergebnis und eine längere Katalysatorlebensdauer erreicht.

Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung  
unter erhöhtem Druck und unter Extraktion  
des Katalysators im Syntheseofen

5 Patentiert für:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft,  
Oberhausen (Rhld.)-HoltenDr. Walter Rottig, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade Nord,  
und Walter Wischermann, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Es wurde gefunden, daß eine besondere Abwandlung des Extraktionsverfahrens auch bei Katalysatoren, die für eine Synthese unter erhöhtem Druck eingesetzt wurden, unerwartete Verbesserungen hinsichtlich der Syntheseergebnisse und Katalysatorlebensdauer bewirkt. Wird nämlich die Kohlenoxydhydrierung über Kobalt-, Nickel- oder vorzugsweise Eisenkatalysatoren, die in Form von z. B. Fällungskatalysatoren, jedoch vorzugsweise in Form von Sinter- oder Schmelzkatalysatoren verwendet werden, unter Extraktion der Katalysatormasse im Syntheseofen durchgeführt, so zeigt es sich, daß sehr günstige Syntheseergebnisse erhalten werden, wenn bei Synthesedrücken oberhalb 9 at, vorzugsweise zwischen etwa 11 und 60 at, kurzzeitige, in bestimmten Zeitabständen erfolgende Extraktionen mit großen Flüssigkeitsmengen ohne Abstellen des Synthesegases und/oder des Kreislaufgases durchgeführt werden. Es sind also in bestimmten Zeitabständen erfolgende »Extraktionsstöße« mit großen Flüssigkeitsmengen erforderlich, wobei gleichzeitig ohne Abstellen des Synthesegases und/oder des Kreislaufgases gearbeitet wird. Der überraschende und nicht vorherzusehende Effekt besteht bei diesem Verfahren darin, daß mit derartig extrahierten Katalysatoren die Synthese bei Temperaturen durchführbar ist, die etwa 30 bis 50° niedriger liegen als jene Temperaturen, die die gleichen Katalysatoren bei identischen Synthesebedingungen ohne Extraktion verlangen. Durch die erhebliche Erniedrigung der Synthesetemperatur wird eine überraschende Verbesserung der Syntheseergebnisse erreicht. Trotz der Erniedrigung der Synthesetemperatur können die nach der Erfindung extrahierten Katalysatoren hohen Gasbelastungen ausgesetzt werden. Sie erreichen trotz dieser hohen Gasbelastungen noch hohe Umsätze. Die erfindungsgemäße Arbeits-

weise ist besonders vorteilhaft für eine Synthese mit festangordnetem Katalysator.

Die neue Arbeitsweise ist anwendbar sowohl für eine Kohlenoxydhydrierung unter vorzugsweiser Gewinnung von Kohlenwasserstoffen als auch für Syntheseverfahren unter Gewinnung von überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen oder primären aliphatischen Aminen bzw. von Mischungen dieser drei Komponenten.

Die modernen Synthesöfen bestehen überwiegend aus glatten Rohren mit Durchmessern zwischen etwa 20 und 100 mm, vorzugsweise etwa 30 bis 60 mm, die eine Bauhöhe von mehr als 5 vorzugsweise zwischen 10 und 25 m aufweisen. In diese Rohre wird der auf üblichem Wege hergestellte, entweder unreduzierte oder besonders günstig reduzierte Katalysator, beispielsweise ein Sinterkatalysator, in diesem Falle unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen, z. B. mit Kohlensäure oder Stickstoff als Schutzgas und/oder auch in Form eines paraffinierten Katalysators, eingefüllt.

Die Inbetriebnahme dieses Syntheseofens erfolgt durch verhältnismäßig schnelles Steigen der Temperatur auf 150°. Im Anschluß an diese schnelle Steigerung wird die Temperaturerhöhung verlangsamt, beispielsweise auf 1 bis 2° pro Stunde. Der Synthesedruck kann vorzugsweise zwischen etwa 10 und 60 at liegen, im vorliegenden Beispiel sind 30 at gewählt, bei einer Gasbelastung von 750 l/l Katalysator/Stunde und einem Kreislaufverhältnis von 1 Teil Frischgas zu 2,5 Teilen Kreislaufgas (1 + 2,5). Unter den geschilderten Bedingungen wird der erste CO + H<sub>2</sub>-Umsatz etwa bei Temperaturen um 190° beobachtet. Die Anwendung eines Kreislaufes ist häufig vorteilhaft. Das Verfahren der Anmeldung ist jedoch nicht an eine Kreislaufführung der Gase gebunden. Als Synthesegas lassen sich alle kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gase verwenden, die nach bekannten Gaserzeugungsv erfahren hergestellt wurden, wobei das CO:H<sub>2</sub>-Verhältnis im Synthesegas zwischen etwa 2:1 und 1:10 variieren kann. Der CO + H<sub>2</sub>-Gehalt in den Synthesegasen kann im Bereich zwischen etwa 30 und 100 Volumprozent liegen. Im obigen Beispiel wird ein Gas mit 28% CO, 56% H<sub>2</sub>, Rest Methan, Kohlensäure und Stickstoff, verwendet.

Würde bei den angegebenen Bedingungen die Synthese nunmehr in üblicher Weise weiterbetrieben, würde also im vorliegenden Fall ohne Extraktion eine laufende, mehr oder weniger gleichmäßige Temperatursteigerung vorgenommen werden, so erfolgt die weitere Zunahme des CO + H<sub>2</sub>-Umsatzes verhältnismäßig langsam. Ein Endumsatz von etwa 70% CO + H<sub>2</sub> wird beispielsweise unter diesen Bedingungen erst bei 280 bis 290° erreicht.

Die Maßnahmen im Sinne der Erfindung können nun schon bei der Anfahrperiode einsetzen. In Abständen von etwa 4 bis 48 Stunden, vorzugsweise in Abständen von 4 bis 24 Stunden, wird eine laufende Extraktion des Katalysators durchgeführt, wobei es besonders günstig ist, die Extraktionszeit möglichst kurzfristig zu bemessen, und zwar weniger als 60 Minuten, vorzugsweise weniger als 30 Minuten, in vielen Fällen als besonders zweckmäßig weniger als 15 Minuten zu wählen. Gleichzeitig ist die über den Katalysator innerhalb von 5 Minuten aufzugebende Menge an Extraktionsöl so zu bemessen, daß sie das 0,04- bis 0,4fache, vorzugsweise das 0,1- bis 0,25fache des Katalysatorvolumens ausmacht. Diese Zahlen gelten für Öfen mit einer Bauhöhe von etwa 10 m. Bei größeren Bauhöhen von etwa 20 m sollen innerhalb eines

Zeitraumes von 10 Minuten am günstigsten solche Mengen an Extraktionsflüssigkeit benutzt werden, die das 0,04- bis 0,4fache, vorzugsweise das 0,1- bis 0,25fache des Katalysatorvolumens ausmachen. Bei 5 Reaktionsöfen mit einer Bauhöhe von etwa 5 m sollen die Mengen an Extraktionsöl entsprechend dem 0,04- bis 0,4fachen, vorzugsweise 0,1- bis 0,25fachen des Katalysatorvolumens, bereits in 3 Minuten über den Katalysator gegeben werden. Für Reaktionsöfen mit Bauhöhen, die zwischen diesen Größen liegen, gelten entsprechende Mittelwerte.

Unter den voraustehend angegebenen Bedingungen wird z. B. ein CO + H<sub>2</sub>-Umsatz von 70% bei 245° erreicht.

Das Beispiel läßt erkennen, daß der Katalysator innerhalb sehr kurzer Zeit mit einer verhältnismäßig großen Flüssigkeitsmenge in Berührung gebracht wurde, wodurch die im und am Katalysator abgeschiedenen und bei normalem Synthesebetrieb dort verbleibenden reaktionshemmenden hochmolekularen Verbindungen sehr rasch extraktiv entfernt werden. Der Effekt der Maßnahme nach der Erfindung ist sehr eindrucksvoll zu beobachten am Ansteigen des jeweiligen Kohlensäurewertes in dem den Reaktionsöfen verlassenden Gas. Dieser Kohlensäurewert steht in direktem Zusammenhang mit dem Umsatz bei der Synthese. Er läßt ein Ansteigen je nach der Dauer der Extraktion in einem Zeitraum zwischen etwa 20 und 60 Minuten erkennen, wonach der Katalysator wieder seinen optimalen Umsatz erreicht.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß die Extraktionsweise nach der Erfindung bei einer Synthese mit fest angeordneten Katalysatoren dann einen besonders günstigen Effekt hinsichtlich der Lebensdauer und Aktivität des Katalysators und verminderter Methanbildung zeigt, wenn während oder unmittelbar nach beendeter Extraktion ein gewisser durch die Extraktion bzw. kurzfristige Zuführung verhältnismäßig großer Flüssigkeitsmengen bedingter zusätzlicher 35 Druckverlust im Reaktor beobachtet wird. Dieser Druckverlust liegt zwischen etwa 0,2 bis 5 at, vorteilhaft 0,4 bis 2,5 at. Bekanntlich besitzen Reaktoren mit einer Bauhöhe zwischen etwa 10 und 20 m, welche den Katalysator in fest angeordneter Form, z. B. als kugelförmiges oder stäbchenförmiges Produkt enthalten, einen Widerstand, der, bedingt durch die mechanische Qualität der Katalysatoren sowie Gasmenge, Gasart, Kreislaufverhältnis und andere Faktoren, in der Größe zwischen etwa 1 bis 10, vorzugsweise etwa 2 bis 5 at liegt. Die obenerwähnten Zahlen verstehen sich als Zusatzwerte zu den normalen im Katalysator ohne Extraktion beobachteten Druckverlustwerten. Es wird durch diese »Druckextraktion« des Katalysators eine besonders schnelle und vollständige Entfernung der auf der Katalysatoroberfläche haftenden Polymerisate erreicht, so daß unmittelbar anschließend eine maximale Aktivität des Katalysators wieder hergestellt ist.

Für die Extraktion können die bekannten Extraktionsmittel eingesetzt werden, vorzugsweise benutzt man bei der Kohlenoxydhydrierung selbst anfallende Flüssigkeiten, die zu mindestens 50% aus oberhalb 180° siedenden Verbindungen, z. B. zwischen etwa 180° und 320°, vorzugsweise zwischen etwa 200 und 260° siedend bestehen.

Beispielsweise wird die Extraktionsflüssigkeit dem Zwischenabscheider entnommen, einem luftgekühlten Abscheider, der im allgemeinen dem Heißabscheider des Synthesebetriebes nachgeschaltet ist. Dieser Zwischenabscheider befindet sich z. B. noch vor den

Wärmeaustauschern sowie der eigentlichen Kondensation, d. h. vor der Abscheidung der flüssigen Syntheseprodukte durch Wassertkühlung. Das diesem Zwischenabscheider entnommene Produkt umfaßt selbstverständlich nicht ausschließlich den üblichen Siedebereich einer Dieselsölfaktion, sondern es enthält noch nennenswerte Anteile an oberhalb 320° siedenden Verbindungen, beispielsweise 10 bis 20%, aber auch schon wesentliche Anteile niedriger siedender, d. h. unterhalb 180° siedender Verbindungen. Trotzdem ein derartig breites und bisher nicht übliches Siedeband zur Extraktion verwendet wurde, konnte festgestellt werden, daß der Effekt der Extraktion überraschenderweise in vielen Fällen noch günstiger ist als bei Anwendung des in der Technik meistens verwendeten Dieselsöles mit einer Siedelage zwischen etwa 180 und 320°.

Die Siedelage des Extraktionsöles besitzt erhebliche Bedeutung für den Effekt des Verfahrens. Extraktionsöle, die vorzugsweise aus niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen, also solchen der Benzinfraktion bestehen, sind wenig geeignet. Es zeigt sich, daß sehr günstige Ergebnisse erhalten werden, wenn die zur Extraktion verwendeten Öle, vorzugsweise bei der Kohlenoxydhydrierung selbst anfallende Flüssigkeiten, eingesetzt werden, die zu mindestens 50%, vorteilhaft über 75%, aus Fraktionen bestehen, die zwischen etwa 180 und 320°, vorzugsweise zwischen etwa 200 und 260°, sieden. Die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen in allen Fraktionen, auch in Ausmaßen über 10%, stört das Verfahren der Anmeldung nicht. Es ist jedoch ungünstig, wenn zu viel oberhalb 320° siedende Anteile im Extraktionsöl vorliegen, da durch Ausflocken von Weich- und Hartparaffin dann besonders bei schwankenden Temperaturen Verstopfungen in der Förderapparatur und -leitung eintreten können, wodurch Betriebsstörungen bedingt sind. Auch wird hierdurch der Extraktionseffekt mehr oder weniger herabgesetzt.

Es wurde beispielsweise gefunden, daß mit einem Extraktionsöl, welches aus dem Kaltabscheider einer Synthese stammte und somit ein Syntheseprodukt darstellte, in dem nach weitgehender Abscheidung der hochmolekularen und in der Dieselsölfaktion siedenden Kohlenwasserstoff vor allem Produkte im Siedebereich des Benzin's vorhanden waren, nur ein schlechter Extraktionseffekt erzielt wurde. Ein derartiges Produkt besaß beispielsweise die Zusammensetzung:

bis 180° übergehend	.....	64%
180 bis 320° übergehend	.....	30%
320 bis 460° übergehend	.....	5%

Dagegen konnten mit einem Extraktionsöl, welches dem Zwischenabscheider der Synthese entstammt und das etwa folgende Siedeanalyse ergab:

bis 180° übergehend	.....	18%
180 bis 320° übergehend	.....	57%
320 bis 460° übergehend	.....	23%
über 460° übergehend	.....	2%

gute Ergebnisse erreicht werden.

Noch günstiger war der Extraktionseffekt, wenn ein Produkt verwendet wurde, welches unmittelbar hinter dem Zwischenabscheider entnommen wurde. Dieses Produkt besaß folgende Zusammensetzung:

bis 180° übergehend	.....	12%
180 bis 320° übergehend	.....	80%
320 bis 460° übergehend	.....	8%
über 460° übergehend	.....	-

Es hat sich im Verlauf längerer Betriebsperioden gezeigt, daß unter Umständen nach einer gewissen Zeit ein ganz geringer Rückgang des Umsatzes eintritt, der sich eventuell bei weiterem Betrieb noch verstärkt. Sobald dieser Umsatzrückgang erkennbar ist, führt man zweckmäßig eine oder mehrere Extraktionen hintereinander durch, von z. B. doppelter Dauer, wobei die innerhalb dieser Zeit angewendete Menge ebenfalls verdoppelt wird. Durch diese Maßnahme wird wieder eine vollständige Regenerierung der Katalysatoroberfläche erreicht. Gewisse kleine Mengen an hochmolekularen Produkten, die sich trotz der erfundsgemäßen Arbeitsweise auf der Katalysatoroberfläche angesammelt haben, werden restlos entfernt.

Es läßt sich kaum vermeiden, daß in dem zur Extraktion verwendeten syntheseigigen Produkt geringe Mengen an Reaktionswasser enthalten sind, die z. B. im Zwischenabscheider kondensieren. Diese Menge ist im allgemeinen noch nicht so groß, daß bereits eine Schichtenbildung eintritt, das Wasser bleibt also im ölichen Produkt gelöst. Sollte infolge besonderer Umstände einmal Phasentrennung eintreten, muß die untere, im wesentlichen aus Wasser bestehende Phase abgetrennt werden, da sonst eine Aktivitäts-schädigung des Katalysators möglich ist. Auch der Gehalt des Extraktionsöles selbst an Wasser soll nicht über 3 Gewichtsprozent betragen. Günstig sind Mengen von 2 Gewichtsprozent und besonders vorteilhaft solche unter 1 Gewichtsprozent.

Die Temperatur, mit welcher das Extraktionsöl auf den Katalysator aufgegeben wird, ist praktisch unerheblich hinsichtlich des Extraktionseffektes. Das Extraktionsöl kann ohne weiteres Raumtemperatur besitzen, sollte jedoch im allgemeinen etwas wärmer sein, beispielsweise 30 bis 80° aufweisen. Auch heiße Produkte können für die Extraktion verwendet werden. Es ist nur darauf zu achten, daß die in der kurzen Zeit auf den Ofen gegebene, verhältnismäßig große Flüssigkeitsmenge keine Abkühlung des Syn-

thesefens oder seines oberen Teiles bewirkt. Die Arbeitsweise nach der Erfindung bietet den Vorteil, daß bei Verwendung syntheseigener Produkte die Förderpumpe, die der Zuspeisung des Extraktionsgutes dient, lediglich den Druckunterschied zwischen Reaktorantritt und -eintritt zu überwinden hat. Bei der bisherigen Arbeitsweise mußte vor allem bei Einsatz von Fremdprodukten das entsprechende Pumpenaggregat das Extraktionsöl bei normalem Druck ansaugen und bei etwas oberhalb des Synthesedruckes liegenden Drücken in den Synthesefen einpressen. Die Arbeitsweise nach der Erfindung kommt mit einer kleineren Druckerhöhung ohne Schwierigkeiten aus.

Eine Unterbrechung des Synthesebetriebes während der Extraktion ist nicht erforderlich. Es wird während der Synthese innerhalb der vorgesehenen Zeit die vorgesehene Menge an Extraktionsöl über den Katalysator gepumpt.

Es ist nicht möglich, mit einem dem Verfahren der Erfindung gleich guten Effekt eine abgewandelte Form durchzuführen, beispielsweise bei einer Ricscisyndthese, d. h. kontinuierliche Zufuhr des Extraktionsgutes, mit Flüssigkeitsmengen von etwa 0,1 bis 0,3 l/l Katalysator/Stunde zu arbeiten. In diesem Falle ist keine Wirkung erkennbar. Es ist auch unzweckmäßig, die Extraktion in zu großen Zeitabständen durchzuführen. Das Arbeiten nach der Erfindung schafft die Möglichkeit, mit einer einzigen Pumpe mehrere Reaktoren hintereinander zu extrahieren, ohne daß eine Beeinträchtigung des Synthesebetriebes eintritt.

Die Erfindung ermöglicht eine außerordentliche Verbesserung der Synthesebedingungen. So konnte beispielsweise bei einem Katalysator, der ohne die entsprechenden Maßnahmen nach  $3\frac{1}{2}$  Monaten bei einer Belastung mit 500 l Synthesegas/l Katalysator/Stunde und einer Synthesetemperatur von  $268^\circ$  einen  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von etwa 65% ergab (Methanbildung: 20%), nach dieser Zeit durch Extraktion unter Einhaltung der Bedingungen der Erfindung ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von über 70% erreicht werden (Methanbildung: 13 bis 15%), wobei eine Temperatur von nur  $245^\circ$  angewendet und eine Belastung von 750 l Synthesegas/l Katalysator/Stunde ermöglicht wurde. Dieser bedeutende und völlig unerwartete Effekt weist auf die Möglichkeit hin, die Katalysatorebensdauer trotz hoher Gasbelastungen in ungewöhnlichem Maße zu steigern. Gesamtbetriebszeiten der Katalysatoren, die trotz der enormen Leistung 1 bis 2 Jahre und darüber betragen, erscheinen möglich.

Die Zeichnung zeigt schematisch die erfundungsgemäße Syntheseführung. Die gebildeten Syntheseprodukte und das Kreislaufgas werden vom Boden des Reaktors 1 abgezogen und in den Heißabscheider 2 geleitet. Dieser Heißabscheider 2 wird über die Leitung 12 mit Wasserdampf beheizt. Die noch nicht kondensierten Syntheseprodukte im Kreislaufgas werden dann in den Zwischenabscheider 3 gebracht und gelangen über einen Wärmeaustauscher 4 in den Kaltabscheider 5. Die Restgase werden durch die Leitung 6 entfernt und das Kreislaufgas mit Hilfe der Pumpe 7 über die Leitung 12 in die Frischgasleitung 11 gepumpt, durch die das Frischgas aus der Leitung 13 mittels der Pumpe 8 in den Reaktor 1 gebracht wird.

Aus dem Zwischenabscheider 3 wird die Extraktionsflüssigkeit abgezogen und durch die Pumpe 9 über die Leitung 10 auf den Reaktor 1 gegeben.

Das Verfahren nach der Anmeldung läßt sich auch erfolgreich bei einer Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung eines Wirbelschichtkatalysatorbettes oder einer Synthese, die mittels des sogenannten Staubfließverfahrens arbeitet, anwenden. Eine gewisse Schwierigkeit dieser beiden Synthesearten beruht bekanntlich darin, daß infolge der praktisch unvermeidlichen Bildung kleiner Paraffinmengen der staubförmige Katalysator häufig zum Zusammenbacken neigt. Hierdurch tritt unter Umständen ein mehr oder weniger starkes Zusammenfallen des Wirbelschichtbettes ein. Zumindest wird die Synthese gestört. Bei Anwendung der Arbeitsweise nach der Erfindung bei diesen Synthesen ist es zweckmäßig, so vorzugehen, daß durch eine Verdünnung der Extraktionsflüssigkeit eine Reinigung der Katalysatoroberfläche erfolgt. Hierbei werden auch geringe Reste an hochmolekularen Verbindungen von der Katalysatoroberfläche fortgenommen, so daß eine Paraffinabscheidung, die zu dem erwähnten störenden Zusammenbacken führt, nicht mehr möglich ist.

#### Beispiel 1

100 Teile Eisen und 25 Teile Kupfer in Form von Pulvern der jeweiligen höchsten Oxydstufe wurden auf einem Drehteller mit 10 Teilen  $\text{ZnO}$  innig gemischt und danach mit in einer Kugelmühle zerkleinertem Kaliumkarbonat versetzt, worauf das gesamte Gemisch erneut gut verrührt wurde. Auf 100 Teile Eisen entfielen 4 Teile  $\text{K}_2\text{O}$  in Form von Kaliumcarbonat. Durch allmähliches Aufdüsen von Wasser wurde ein kugelförmiges Produkt erhalten, welches über einem Vibrator auf eine Korngröße zwischen 2 und 3,5 mm abgesiebt wurde. Das Überkorn wurde

zerkleinert und wanderte in den Prozeß zurück, das Unterkorn wurde ebenfalls auf den Drehteller zurückgegeben.

Das abgesiebte Korn wurde während 24 Stunden bei  $120^\circ$  getrocknet. Danach war der Wassergehalt praktisch gleich Null.

Im Anschluß daran wurde eine Sinterung des Kornes bei  $1150^\circ$  während 30 Minuten vorgenommen. Es schloß sich eine Reduktion bei  $350^\circ$  an, die mit einem  $\text{H}_2 : \text{N}_2$ -Gemisch während 4 Stunden bei einer linearen, kalt gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 m/sec. durchgeführt wurde. Der Reduktionswert bzw. der Gehalt an freiem Eisen des Katalysators betrug danach etwa 95%.

81 dieses Katalysators wurden in ein senkrecht stehendes Reaktionsrohr von 32 mm lichter Weite und 10 m Länge eingefüllt. Danach wurde ein Synthesegas, bestehend aus etwa 27% Kohlenoxyd, 54% Wasserstoff, Rest Methan, Kohlensäure und Stickstoff, aufgegeben, und zwar pro Volumen Katalysator 500 Volumen Gas/Stunde. Der Synthesedruck betrug 30 ati. Es wurde eine teilweise Rückführung des Restgases vorgenommen, so daß das Kreislaufverhältnis 1 + 2,5 betrug, d. h., auf 1 Teil Frischgas entfielen 2,5 Teile Rückführgas.

Der Katalysator wurde vorsichtig angefahren. Der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz betrug nach 170 Stunden etwa 50%, nach 250 Stunden etwa 60%. Bei  $265^\circ$  wurde ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70% erreicht. Die Methanbildung lag bei 18%, das Verbrauchsverhältnis bei 1,45.

Nach etwa 1000 Stunden wurde der Versuch auf ein wasserstoffreiches Gas mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$  umgestellt. Während dieses Versuches wurde die Reaktions temperatur um  $2^\circ$  erhöht. Der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz betrug etwa 68%, die Methanbildung 20 bis 21%, das Verbrauchsverhältnis etwa 2,0.

Nach 2000 Stunden wurde eine Extraktion des Katalysators bei Normaldruck vorgenommen, und zwar zunächst mit Dieselöl bei etwa  $200^\circ$ , danach mit einer Benzinfaktion bei etwa  $120^\circ$ . Nach der Wiederinbetriebnahme des Katalysators wurde schon bei  $230^\circ$  ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 68% erreicht. Innerhalb von 6 Tagen mußte jedoch eine Temperaturerhöhung um  $35^\circ$  vorgenommen werden, um diesen Umsatz zu halten. Zwischenzeitliche Extraktionen hatten nicht stattgefunden.

Nach 2300 Stunden wurde der Katalysator erneut bei Normaldruck wie oben extrahiert und danach unter den bisherigen Bedingungen bei  $230^\circ$  wieder in Betrieb genommen. Zusätzlich wurde jedoch eine laufende Berieselung mit 100 cm<sup>3</sup> Dieselöl/Std. vorgenommen. Trotz dieser Maßnahme mußte zur Aufrechterhaltung des anfänglich beobachteten  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatzes von etwa 70% analog zu dem vorherigen Versuchsschritt eine laufende Temperatursteigerung vorgenommen werden, um diesen Umsatz konstant halten zu können. Die Endtemperatur betrug auch hier etwa  $265^\circ$ .

Nach 2500 Stunden wurde erneut eine Extraktion des Katalysators, wie schon oben angegeben, durchgeführt. Danach wurde, wiederum bei  $230^\circ$ , der Katalysator unter den bisherigen Bedingungen erneut in Betrieb genommen, allerdings betrug das  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis jetzt wie schon zu Versuchsbeginn wieder 1 : 2. Außerdem wurde in einem Abstand von 12 Stunden während eines Zeitraumes von 5 Minuten mit 1,5 l Dieselöl (Siedelage 200 bis  $260^\circ$ ) ohne Abstellen des Synthesebetriebes laufend extrahiert.

Unter diesen Bedingungen konnte bei  $230^\circ$  ein

$\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von etwa 72% erhalten werden, während die Methanbildung gegenüber den ursprünglichen Versuchsbedingungen auf 14 zurückging. Das Verbrauchsverhältnis lag praktisch unverändert zwischen 1,5 und 1,6.

Nach 2800 Stunden wurde die Gasbelastung so gesteigert, daß pro Volumen Katalysator 750 l Frischgas/Std. aufgegeben wurden. Der Synthesedruck betrug unverändert 30 atü. Die Reaktionstemperatur wurde auf 245° erhöht. Das Kreislaufverhältnis lag bei 1+2.

Unter diesen Bedingungen konnte bis zur 3500. Stunde ein konstanter  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 71% erhalten werden, wobei die Methanbildung etwa 16% und das Verbrauchsverhältnis etwa 1,4 betrug.

Innerhalb dieser Zeit wurden die Extraktionen in Zeitabständen von 8 Stunden während eines Zeitraumes von 10 Minuten mit einer Menge von jeweils 1000 cm³ Dieselöl durchgeführt.

Nach Beendigung dieses Versuchsschrittes wurde unter den bisherigen Bedingungen weitergefahrt, in den gleichen Zeitabständen jedoch mit einem synthese-eigenen Produkt extrahiert. Zum Beispiel wurde zwischen der etwa 3700. und 3800. Stunde mit einem synthese-eigenen Produkt, welches bei Raumtemperatur keine Paraffinabscheidung mehr zeigte und welches 18% bis 180° siedende Bestandteile enthielt, verwendet. Während dieses Zeitraumes von 100 Stunden trat keine Veränderung der Syntheseergebnisse hinsichtlich Umsatz, Methanbildung, Verbrauchsverhältnis sowie Temperaturlage ein.

Anschließend wurde zur Extraktion ein synthese-eigenes Produkt verwendet, welches im Gegensatz zu dem voranstehenden etwa 30% unterhalb 180° siedende Bestandteile enthielt. Hierbei ging unter Beibehaltung der bisherigen Extraktionsbedingungen der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von etwa 71 auf etwa 65% zurück.

Nach diesem Versuchsschritt wurde wieder eine Dieselölfaktion zwischen 200 und 260° siedend zur Extraktion verwendet. Der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz stieg wieder auf 70 bis 71, die Methanbildung lag zwischen 14 und 16.

Nach insgesamt 4000 Betriebsstunden wurde wegen einer betrieblichen Störung der letzte Versuchsschritt beendet und der Katalysator im Ofen bei Normaldruck, wie bereits eingangs beschrieben, extrahiert.

Danach wurde er erneut, und zwar dieses Mal mit einer Gasbelastung von 1000 l/l Katalysator und Stunde, einem Kreislaufverhältnis von 1+2 bei 30 atü mit einem Synthesegas, dessen  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis ebenfalls etwa 1:2 betrug, in Betrieb genommen. Gleichzeitig wurde schon beim Anfahren in Zeitabständen von 8 Stunden während 13 Minuten mit einer Dieselölmenge von jeweils 2,5 l extrahiert.

Unter diesen Bedingungen wurde bei 255° ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von etwa 64% erhalten. Die Methanbildung lag bei 14%, das Verbrauchsverhältnis um 1,38.

Wurde die Extraktion nunmehr in Zeitabständen von 6 Stunden mit einer Dieselölmenge von 1,3 l innerhalb 6 Minuten durchgeführt, so wurde eine Steigerung des  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatzes auf etwa 71% unter Beibehaltung der bisherigen Synthesetemperatur erreicht. Die Methanbildung lag zwischen 15 und 16, das Verbrauchsverhältnis bei 1,4. Der Versuch konnte unter diesen Bedingungen und ohne jegliche Änderung der Temperaturlage sowie der Syntheseergebnisse bis zur 7000. Stunde betrieben werden. Danach wurde er abgebrochen, um das Syntheserohr für einen neuen Versuch frei zu machen.

## Beispiel 2

Durch Zugeben einer siedenden Lösung der Nitrate des Eisens und Kupfers mit anteilig 100 Fe: 5 Cu zu einer siedenden Sodalösung bis zu einem  $\text{pH}$ -Wert von 7 wurde eine Kontaktmasse gefällt, die anschließend mit heißem Kondensat auf einen Restalkaligehalt von etwa 0,3%, gerechnet als  $\text{K}_2\text{O}$  und bezogen auf Eisen, ausgewaschen wurde. Diese ausgewaschene Masse wurde im Kondensat von Raumtemperatur aufgeschlämmt und mit einer Kaliwasserglaslösung versetzt, welche so viel Kieselsäure enthielt, daß auf 100 Fe 25 Teile  $\text{SiO}_2$  entfielen. Danach wurde so viel Salpetersäure zugesetzt, daß nach einer Filtration der Restkaliumgehalt, gerechnet als  $\text{K}_2\text{O}$  und bezogen auf Eisen, bei 5 lag. Die Masse wurde oberflächlich getrocknet, danach in einer geeigneten Maschine auf ein Fadenkorn (Durchmesser 3,5 mm) verformt und anschließend bei 105° während 24 Stunden getrocknet. Der Restwassergehalt lag um 8%.

Nach Absieben auf eine Korngröße zwischen 1,5 und 4 mm wurde dieser Katalysator bei 230° während 60 Minuten mit einem Gemisch bestehend aus 75%  $\text{H}_2$  und 25%  $\text{N}_2$  (Strömungsgeschwindigkeit etwa 1,5 m/sec) reduziert. Der Reduktionswert bzw. Gehalt an freiem Eisen betrug danach 26%. 8 l des reduzierten Katalysators wurden in ein Syntheserohr von 10 m Höhe und 32 mm lichter Weite unter Kohlensäureschutz vorsichtig eingefüllt und mit einem Synthesegas in Betrieb genommen, dessen  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Gehalt 85% und  $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis 1:1,7 betragen. Der Synthesedruck lag bei 25 atü, das Kreislaufverhältnis bei 1+2,5, die Gasbelastung bei 500 l/l Katalysator und Stunde.

Nach vorsichtigem Anfahren während etwa 120 Stunden wurde bei einer Temperatur von 220° ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 72% erreicht. Die Methanbildung betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 5%, das Verbrauchsverhältnis etwa 1,5.

Unter diesen Bedingungen konnte der Katalysator 2½ Monate betrieben werden, wonach eine allmäßliche Temperatursteigerung erforderlich wurde, um einen langsamem Aktivitätsabfall wieder auszugleichen. Nach insgesamt 8000 Betriebsstunden betrug die Endtemperatur 264°, der  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz etwa 68%, während die Methanbildung auf 30% angestiegen war.

Nach dieser Zeit wurde der Katalysator bei Normaldruck unter den im Beispiel 1 erwähnten Bedingungen extrahiert und danach erneut unter den bisherigen Bedingungen wieder in Betrieb genommen. Zusätzlich wurde in Zeitabständen von 4 Stunden während 6 Minuten eine Menge von 1,3 l Dieselöl auf den Katalysator aufgegeben. Nach vorsichtigem Anfahren wurde bei einer Reaktionstemperatur von 230° ein  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70 bis 71% erhalten. Somit lag die Reaktionstemperatur im Vergleich zu der Temperaturlage nach einer Betriebszeit von 8000 Stunden jetzt etwa 35° niedriger. Die Methanbildung, die zu dem damaligen Zeitpunkt 30% betragen hatte, ging auf 12 bis 14% zurück, das Verbrauchsverhältnis nahm von zuletzt 1,4 wieder auf 1,5 zu. Diese Ergebnisse wurden bei der 8300. Betriebsstunde ermittelt.

Es stellte sich anschließend heraus, daß die Zahl der Extraktionen von sechs auf drei täglich verringert werden konnte, ohne daß eine Änderung in den Syntheseergebnissen eintrat. Eine vorübergehende Ausdehnung des Zeitabstandes zweier Extraktionen von 8 auf 24 Stunden ergab jedoch einen Umsatzrückgang auf 66%. Danach wurde bei drei Extraktionen pro Tag weitergefahrt.

Nach 8700 Betriebsstunden wurde die Zahl der Extraktionen auf zwei pro Tag verringert, wobei die innerhalb von 5 Minuten aufgegebene Menge an DicSELÖL unverändert bei 1,3 l blassen wurde. Die Syntheseergebnisse blieben praktisch konstant. 5

Nach einer Betriebszeit von 9600 Stunden wurde an Stelle des bisher verwendeten Dieselloes ein syntheseigener Produkt verwendet. Dieses Produkt enthielt etwa 10% unterhalb 180° und etwa 10% oberhalb 320° siedende Bestandteile. Die Extraktionszeiten und Abstände blieben unverändert, der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz ebenfalls. Die Methanbildung betrug etwa 10 bis 12%. Unter diesen Bedingungen konnte der obige Versuch monatelang weiterbetrieben werden, ohne daß irgendeine Temperaturerhöhung oder sonstige 15 Änderung der Synthesebedingungen erforderlich gewesen wären.

Zum Vergleich seien noch nachstehende Zahlen angegeben: Bei der ursprünglichen Syntheseführung wurde nach 3500 Stunden eine Reaktionstemperatur 20 von 230° erreicht. Der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz betrug 71%, die Methanbildung 14 bis 15%.

Innerhalb der folgenden Wochen mußte eine allmähliche Temperatursteigerung vorgenommen werden, so daß nach insgesamt 5600 Betriebsstunden 240° erreicht waren. Zu diesem Zeitpunkt lag der CO+H<sub>2</sub>-Umsatz unverändert bei etwa 70%. Die Methanbildung war jedoch auf 20% angestiegen.

Somit war innerhalb eines Zeitraumes von 2100 Stunden, entsprechend 3 Monaten, bei normalem 30 Synthesebetrieb ohne extraktive Behandlung eine Temperaturerhöhung von 10° erforderlich, wobei die Methanbildung von etwa 14 auf 20% anstieg. Demgegenüber war innerhalb eines Zeitraumes von 3 Monaten und mehr vom Beginn der extractiven Fahrweise nach 11monatigem normalem Synthesebetrieb ohne Extraktion keine Temperaturerhöhung notwendig. Die Reaktionstemperatur konnte unverändert bei 230° gehalten werden. Die Methanbildung blieb gleichfalls unverändert bei etwa 12% und lag damit 40 überraschenderweise niedriger als zu dem Zeitpunkt, zu dem bei normalem Synthesebetrieb bei 230° die entsprechende Methanbildung ermittelt wurde. Die Siedelage der gasförmigen und flüssigen Produkte lag bei etwa 3500, 5600 sowie 9900 Stunden folgendermaßen:

	3500 Std.	5600 Std.	9900 Std.	50
C <sub>3</sub> bis C <sub>4</sub> .....	16%	23%	18,5%	
C <sub>5</sub> bis C <sub>10</sub> .....	40%	46%	37,5%	
C <sub>11</sub> bis C <sub>18</sub> .....	24%	18%	22,5%	
über C <sub>18</sub> .....	20%	13%	21,5%	

Die Ölzinzenzahlen betragen:

	3500 Std.	5600 Std.	9900 Std.	55
C <sub>3</sub> bis C <sub>4</sub> .....	50%	45%	58%	
C <sub>5</sub> bis C <sub>10</sub> .....	60%	57%	65%	60
C <sub>11</sub> bis C <sub>18</sub> .....	45%	42%	59%	
über C <sub>18</sub> .....	—	—	—	

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung unter erhöhtem Druck über Kobalt, Nickel- oder vor-

zugsweise Eisenkatalysatoren, insbesondere als Sinter- oder Schmelzkatalysatoren, unter Extraktion der Katalysatormasse im Syntheseofen, dadurch gekennzeichnet, daß in Zeitalständen von im allgemeinen nicht über 48 Stunden bei Synthesedrücken oberhalb 9 at, vorzugsweise zwischen 11 und 60 at, kurzzeitige Extraktionen mit großen Flüssigkeitsmengen ohne Abstellen des Synthesegases und/oder Kreislaufgases durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionszeit weniger als 60 Minuten, vorzugsweise weniger als 15 Minuten, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsflüssigkeit innerhalb eines so kurzen Zeitraumes aufgegeben wird, daß dadurch während oder unmittelbar nach der Extraktion außer dem ohne Katalysatorextraktion zu beobachtenden Druckverlusten zusätzlich ein Widerstand von 0,2 bis 5 at, vorteilhaft 0,4 bis 2,5 at, über der Katalysatorstrecke messbar ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Reaktionsöfen für fest angeordnete Katalysatoren mit einer Bauhöhe von etwa 10 m die Menge an Extraktionsflüssigkeit, die innerhalb von 5 Minuten über den Katalysator geleitet wird, das 0,04- bis 0,4fache, vorzugsweise das 0,1- bis 0,25fache des Katalysatorvolumens ausmacht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Reaktionsöfen mit einer Bauhöhe von etwa 20 m die entsprechende Menge an Extraktionsflüssigkeit innerhalb von 10 Minuten über den Katalysator geleitet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Reaktionsöfen mit einer Bauhöhe von etwa 5 m die entsprechende Menge an Extraktionsflüssigkeit innerhalb von 3 Minuten über den Katalysator geleitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenwasserstoffe und/oder bei der Kohlenoxydhydrierung anfallende Flüssigkeiten eingesetzt werden, die zu über 50%, vorzugsweise zu über 75%, aus Verbindungen bestehen, die zwischen etwa 180 und 320°, vorzugsweise zwischen etwa 200 und 260°, sieden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß syntheseigene Produkte verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Extraktion die aus Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehenden syntheseigenen Produkte an einer bestimmten Stelle der Kondensation unter Druck, gegebenenfalls über eine Kolonne, abgezogen und ohne Zwischenentspannung mittels Druckerhöhungspumpe zur Extraktion verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 und 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß beim Arbeiten in Wirbelschicht oder nach dem Staubschwefelverfahren die Katalysatoroberfläche durch Verdüfung der Extraktionsflüssigkeit gereinigt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Französische Patentschrift Nr. 873 645;  
italienische Patentschrift Nr. 389 201.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

