

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 701 846

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1<sup>03</sup>R 94946 IVd/12<sup>o</sup>

Ruhrchemie Akt.-Ges. in Oberhausen-Holten\*)

Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoff  
in höhere Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. Dezember 1935 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Dezember 1940

Bei der katalytischen Überführung des Kohlenoxyds mittels Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe ist es bekannt, daß alle angewandten Katalysatoren nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit in ihrer Wirksamkeit nachlassen. Man hat bisher versucht, den Ausbeuterückgang durch Steigerung der Temperatur auszugleichen. Eine solche Erhöhung der Temperatur ist aber nur innerhalb enger Grenzen möglich und damit auch die Wiederbelebung nur für kurze Zeit erreichbar. Für die Aufrechterhaltung der Höchstausbeute war schon nach 64 Stunden eine Steigerung der Reaktionstemperatur um 5° und nach insgesamt 90 Stunden eine nochmalige Steigerung um den gleichen Betrag erforderlich. Wurde die Reaktion nunmehr bei der um 10° gegenüber der Ausgangstemperatur gesteigerten Temperatur weitergeführt, so trat trotzdem im Laufe von 1 Monat ein Abfall der ursprünglichen Ausbeute um 10,5% ein. Auch die Aufrechterhaltung dieser verminderten Ausbeute ist nur unter übermäßiger Beanspruchung des Katalysators und unter wesentlicher Herabsetzung seiner Lebensdauer möglich. Eine weitere Aufrechterhaltung ausreichender Ausbeuten läßt sich alsdann nur durch immer schnellere Steigerung der Umsetzungstemperatur sicherstellen.

len. Die Steigerung findet jedoch bald infolge der dann eintretenden Bildung zu großer Methanmengen eine Grenze. Der Katalysator muß also nach verhältnismäßig kurzer Betriebsdauer durch frische Katalysatormengen ersetzt werden. Ein so ausgebrauchter Katalysator kann nicht wieder ohne weiteres aufgearbeitet werden.

Es ist zwar bekannt, aus Katalysatoren, deren Wirkung nachgelassen hat, das in ihnen abgelagerte Paraffin durch Extraktion zu entfernen und sie dann erneut zur Reduktion des Kohlenoxyds zu verwenden. Es wurde nun erkannt, daß die Lebensdauer der Katalysatoren dadurch wesentlich verlängert werden kann, daß man diejenigen Stoffe, welche sich im Katalysator ablagern und das Erlahmen bewirken, wie z. B. hochschmelzende Paraffine, kurzfristig wieder aus dem Katalysator entfernt, bevor diese Stoffe die katalytische Wirksamkeit nennenswert beeinträchtigen.

Die lähmende Wirkung der im Katalysator sich ablagernden nichtflüchtigen Reaktionsprodukte ist schon nach wenigen Tagen merklich. Erfindungsgemäß werden daher diese Stoffe in derartigen kurzen Zeitabständen aus dem Katalysator entfernt, wodurch dann die ursprüngliche katalytische Wirksam-

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Otto Roelen und Dr. Walter Feisst in Oberhausen-Holten.

keit wiederhergestellt wird, ohne daß man nötig hat, 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 anfänglich günstigste Höhe hinaus gesteigert zu werden brauchte. Dadurch war es möglich, die Reaktionstemperatur dauernd so niedrig zu halten, daß sich in der Katalysatormasse keine schädigenden Mengen solcher Nebenprodukte ablagerten, welche erst bei höheren Temperaturen entstehen und welche sich auf keine Weise innerhalb des Synthesofens wieder aus dem Katalysator entfernen lassen.

Wenn die Arbeitsanweisung gegeben wird, bei konstanter Temperatur zu arbeiten, so soll dies nicht eine geringfügige Temperaturerhöhung ausschließen, sofern nicht innerhalb der Temperaturerhöhung eine schädigende Wirkung eintritt. Wird die Synthese anfänglich bei einer Temperatur von  $185^{\circ}$  ausgeführt, so wäre eine Temperatursteigerung bis auf etwa  $190^{\circ}$  nicht ausgeschlossen.

Die Entfernung der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte kann z. B. durch Herauslösen dieser Stoffe mittels Lösungsmitteln bzw. Gemischen von Lösungsmitteln in an sich bekannter Weise, z. B. 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 Synthesofen selbst vorzunehmen, ohne daß die Katalysatormasse aus ihm entfernt werden muß, wie dies bisher geschah.

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 Gasen oder Wasserdampf behandelt, welche für sich allein, im gegenseitigen Gemisch miteinander oder einzeln nacheinander angewendet werden können. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die weitere Beobachtung, daß diese Behandlung schon bei den niedrigen Synthesetemperaturen selbst, z. B. bei  $180$  bis  $200^{\circ}$ , erfolgreich ausgeführt werden kann. Aus diesem Grunde kann auch die Wasserstoffbehandlung des Katalysators erfindungsgemäß ebenfalls im Synthesofen selbst ausgeführt werden, auch dann, wenn diese Öfen mit Druckwasser oder mit um-

laufendem Öl als wärmerregulierende 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. 8 Tagen vorgenommen wird. Das Entscheidende dabei bleibt, daß die Wiederherstellung der Anfangsaktivität jeweils wieder durch Entfernung 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 2 bis 3 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 besonderer Vorteil des Verfahrens 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.

Es ist bekannt, daß die gleichmäßige Durchführung der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd - Wasserstoff - Gemischen im großtechnischen Maßstabe außerordentliche Schwierigkeiten bietet, die zum wesentlichen Teil darin bestehen, daß sich schon nach kurzer Zeit trotz Aufteilung des Katalysators in dünne Schichten und sorgfältigster Temperaturregelung Stellen verschiedener Wirksamkeit ausbilden. Je nach der Wirksamkeit der

einzelnen Stellen findet die Ablagerung der Verunreinigungen in verschiedenem Maße statt, wodurch der Unterschied in der Wirksamkeit noch vergrößert wird. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun die Ausbildung solcher Schichten verhütet und damit eine sichere Gewähr für die gleichmäßige Durchführung der Katalyse geschaffen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil liegt in der einfachen Durchführung der Reinigung. Während bisher die Syntheseöfen für die Reinigung stillgelegt und wesentlich abgekühlt werden mußten, worauf eine nur schwierig durchzuführende Herausnahme, Reinigung und Wiedereinfüllung des Katalysators erfolgen mußte, findet die Entfernung der höher siedenden Umsetzungsprodukte aus dem Katalysator ohne jegliche Änderung der Betriebstemperatur durch einfachen Wechsel des Behandlungsmittels statt.

Die Erfindung sei an Hand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysator wird bei etwa 185 bis 190° mit einem Mischgas beschickt, bestehend aus 28 bis 29% Kohlenoxyd, 56 bis 60% Wasserstoff, Rest Kohlensäure und Stickstoff. Alle 24 Stunden wird jeweils 1 Stunde lang Wasserstoff bei 180 bis 185° in der gleichen stündlichen Menge wie vorher das Synthesegas durch den Katalysator geschickt. Die während der Synthese gebildeten und im Katalysator enthaltenen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe werden dabei teils als hochschmelzendes 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 bis 110 g flüssige Produkte je cbm Mischgas. Auf diese Weise gelingt es, den Betrieb auf viele Monate fortzuführen, ohne daß frischer Katalysator wieder eingebracht werden muß. Für den Fall, daß ein Teil der zu entfernenden höher molekularen 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 Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch über einen alkalisierten Eisenkatalysator bei erhöhter Temperatur geleitet. In Abständen von 4 Tagen wird die Temperatur der Katalysatormasse auf etwa 110° erniedrigt. Dann wird das hochschmelzende Paraffin mit einer zwischen 130 und 140° siedenden Fraktion der Syntheseprodukte innerhalb des Syntheseofens 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 Erreichung dieser Temperatur wird über den Katalysator wieder Mischgas geleitet und die Synthese bis zur nächsten Wiederbelebung nach etwa 4 Tagen weiterbetrieben. Der Extrakt wird durch Destillation in Lösungsmittel einerseits und hochschmelzendes Paraffin andererseits getrennt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Überführung von Oxyden des Kohlenstoffs mittels Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltender Gase in höhere Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese entstehenden und sich in der Katalysatormasse ablagernden nichtflüchtigen Reaktionsprodukte, ohne daß die Reaktionstemperatur wesentlich über die anfängliche Höhe gesteigert wird, jeweils in kurzen Zeitabständen unter Anwendung von Lösungsmitteln für die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte und bzw. oder unter Anwendung von Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und bzw. oder Wasserdampf in der Hitze aus der Katalysatormasse entfernt werden, bevor die katalytische Wirksamkeit bei der Ausgangstemperatur nennenswert nachläßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Katalysators innerhalb des Syntheseofens und im Bereich der bei der Synthese angewandten Temperatur durchgeführt wird.