

Geheim

1. Dies ist / kann ein Staatsgeheimnis  
nach § 23 FZGB sein.  
2. Weitergabe nur vorzutragen, bei Post-  
verkehr nach § 23 FZGB sein.  
3. Alle Angaben unter Verletzung des  
Eigentums sind gesondert dem  
Verwalter zu melden.

CHEMISCHE WERKE ESSENER STEINKOHL E AKTIENGESELLSCHAFT, Essen

Patentanmeldung C 57 121 IVd/12o vom 17.2.1942.

### Verfahren zur Wiederbelebung der bei der Benzinsynthese verwendeten Katalysatoren.

Die bei der Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs (Benzinsynthese) verwendeten Katalysatoren lassen, wie alle bei Durchführung chemischer Reaktionen im Dauerbetrieb benutzten Kontakte, in ihrer Wirksamkeit allmählich nach, so daß sie neu hergerichtet werden müssen. Bekanntlich unterscheidet man hierbei zwei Verfahren, nämlich die Regenerierung und die Wiederbelebung der Kontakte. Die Regenerierung bedeutet praktisch eine völlige Neuherstellung der Kontakte, freilich unter weitestgehender Wiederbenutzung des verbrauchten, z.T. sehr wertvollen Kontaktmaterials. Sie ist das letzte und teuerste, aber wirksamste Hilfsmittel und wird dann verwendet, wenn alle anderen Hilfsmittel versagen. Die Wiederbelebung dagegen verzichtet auf einen völligen Ab- und Wiederaufbau der Kontaktmassen; sie läßt dieselben im wesentlichen unverändert und begnügt sich mit einer physikalisch-chemischen Behandlung, die im Endeffekt auf eine Reinigung der Kontakte hinausläuft, was nicht ausschließt, daß sich hierbei Prozesse abspielen, welche auch die Struktur der Kontaktmassen vorteilhaft beeinflussen. Infolgedessen ist die Wiederbelebung erheblich einfacher und billiger als die Regenerierung, wenn sie auch letztere keineswegs zu ersetzen, sondern nur deren Eintritt hinauszuzögern vermag.

Bei der Benzinsynthese nun kann die Wiederbelebung der in ihrer Wirksamkeit erlahmten Kontakte auf zweierlei Weise erfolgen. Die eine Methode besteht darin, daß man die Kontakte systematisch mit Benzin oder anderen gleichwertigen Lösungsmitteln extrahiert, um im wesentlichen das während der Synthese auf und in der Kontaktmasse abgeschiedene Paraffin, das die Berührung der Kontakte mit den Synthesegasen behindert, herauszulösen. Diese Extraktion hat den Vorteil, daß man als Nebenprodukt die wertvollen Kontaktparaffine gewinnen kann. Durchgreifender wirkt indessen die zweite Methode, nach der die Kontaktmassen bei etwa 200° im Wasserstoffstrom behandelt werden. Sie hat allerdings

den Nachteil, daß hierbei die Kontaktparaffine zum größten Teil zerstört werden. Es liegt daher der Gedanke nahe, beide Methoden zu kombinieren, d.h. erst zu extrahieren und anschließend sofort mit Wasserstoff zu behandeln. Man kann so in der Tat die Vorteile beider Methoden vereinigen, indem man einerseits die wertvollen Paraffine gewinnt und andererseits durch die Behandlung mit Wasserstoff eine wirksamere Belebung der Kontakte erzielt. Eine Verlängerung der Wirksamkeitsdauer der Kontakte erreicht man indessen hierdurch nicht; diese verhalten sich genau so, wie wenn sie lediglich mit Wasserstoff behandelt worden wären.

Es wurde nun Überraschenderweise gefunden, daß man eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer der Kontakte, d.h. der Zeit bis zu ihrer notwendig gewordenen R e g e n e r i e r u n g , erzielen kann, wenn man die beiden obengenannten Wiederbelebungs- methoden nicht in Kombination, sondern im W e c h s e l anwendet, d.h. die noch aktionsfähigen Kontakte, sobald ihre Wirksamkeit unter ein bestimmtes Minimum gesunken ist, extrahiert, sie hierauf wieder arbeiten läßt und dann, sobald sich die Notwendigkeit einer Wiederbelebung einstellt, die Kontakte mit Wasserstoff behandelt (zweckmäßig bei etwa 200°). Die "hydrierten" Kontakte läßt man dann wieder arbeiten und wendet, wenn der Zeitpunkt gekommen, wieder die Extraktion an. So wechseln Extraktion und Behandlung mit Wasserstoff miteinander ab, bis schließlich die Kontakte beim Zustand endgültiger Erschöpfung angelangt und zur eigentlichen Regenerierung reif sind.

Sehr vorteilhaft kann man das Verfahren derart modifizieren, daß man nach der ersten Extraktion nicht, wie vorstehend beschrieben, sofort zur Behandlung mit Wasserstoff hinüberwechselt, sondern mehrere Extraktionen hintereinanderschaltet und dann erst hydriert. Man wird dann finden, daß die Perioden zwischen den einzelnen Extraktionen stetig kürzer werden, bis sie schließlich so kurz geworden sind, daß sich ein weiteres Extrahieren nicht mehr lohnt und man zur Hydrierung schreiten muß, nach deren Anwendung die Dauer der Perioden wieder sprunghaft emporschnellt, um dann wieder stetig zu sinken.

Durch die vorstehend beschriebene wechselweise Anwendung von Extraktion und Behandlung mit Wasserstoff wird also die

Lebensdauer der Kontaktmassen über ein bisher unbekanntes Maß gesteigert und kann bei verständiger Behandlung der Kontakte während der eigentlichen Synthese, z.B. Verzicht auf volle Ausnutzung ihrer Aktivität durch Unterteilung der Synthese in mehrere Stufen, auf etwa sieben Monate gebracht werden.

Dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung läßt sich in seiner modifizierten Form der Grundsatz abgewinnen: So oft extrahieren, als möglich, so oft hydrieren als nötig. Damit erreicht man aber noch den weiteren Vorteil, daß ständig eine geringe Menge höchster Kohlenwasserstoffe (Paraffine) in der Kontaktmasse zugegen ist. Diese Menge schadet, falls sie unter einem bestimmten Höchstmaß bleibt, durchaus nicht, sie trägt im Gegenteil dazu bei, daß aus Gründen des chemischen Gleichgewichts die Bildung von Paraffinen usw. heruntergedrückt wird, ebenso, wie man die Bildung der niedrigsten Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan, dadurch herabsetzen kann, daß man dem Synthesegas absichtlich einen gewissen Prozentsatz zumischt. Durch die wechselweise Anwendung von Extraktion und Hydrierung verlängert man also die Lebensdauer der Kontakte ganz wesentlich und verbessert gleichzeitig die Qualität der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Wiederbelebung der bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs (Benzinsynthese) verwendeten Kontaktmassen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Kontaktmassen, sobald deren Wirksamkeit unter das im Betrieb erforderliche Maß gesunken ist, mit Benzin oder einer anderen, Kohlenwasserstoffe lösenden Flüssigkeit extrahiert, hierauf die Kontaktmassen wieder arbeiten läßt, bis ihre Wirksamkeit erneut gesunken ist, sie dann bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff behandelt, darauf wieder arbeiten läßt und diese Behandlung durch wechselweise Extraktion und Hydrierung zwischen den einzelnen Arbeitsperioden bis zur endgültigen Erschöpfung der Kontakte fortsetzt.

2.) Ausführungsform nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß man zwischen mehrere aufeinanderfolgende Arbeitsperioden der Kontaktmassen ausschließlich Extraktionen schaltet und erst dann zur Behandlung der Kontaktmassen mit Wasserstoff schreitet, wenn die durch Extrahieren erzielte Wiederbelebung der Kontaktmassen nur noch so kurze Arbeitsperioden liefert, daß sich ein weiteres Extrahieren nicht mehr lohnt.