

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
13. AUGUST 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 738 368

KLASSE 12 0. GRUPPE 1 03

B 196298 IVd/12 0

3228

* Dr. Erwin Sauter in Schwarzheide-Wandelhof über Ruhland, Lausitz, *
ist als Erfinder genannt worden

Braunkohle-Benzin AG. in Berlin

Verfahren zum Alkalisieren von geformten Katalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 28. November 1941 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 8. Juli 1943

Es ist bekannt, daß ein Alkalizusatz zu den
bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlen-
oxyd und Wasserstoff benutzten Metalle der
8. Gruppe des periodischen Systems enthal-
tenden Katalysatoren sehr günstig wirkt, in-
dem dadurch die Bildung höher siedender
Stoffe gefördert wird. Man hat bisher den
Katalysatoren das Alkali einverleibt, indem
man die aus Lösungen gefällten oder durch
Zersetzung von Nitraten o. dgl. in der Wärme
gewonnenen oxydischen Metallverbindungen
vor der Reduktion zu Metall mit wässrigen
Lösungen von Alkalihydroxyden oder -carbo-
naten tränkte, so daß beim nachfolgenden
Trocknen die gewünschte Menge Alkali im
Rohkontakt zurückblieb. Man hat auch be-
reits vorgeschlagen, den geformten Rohkon-
takt vor der Reduktion mit Lösungen von Na-
trium- oder Kaliumcarbonat in etwa 45%igem
Äthylalkohol zu tränken.

Die bekannten Verfahren zur Alkalisierung
von Kontakten mit wässrigen oder wässrig-
alkoholischen Alkalicarbonatlösungen eignen
sich nur zur Behandlung von nichtreduziertem

Kontakt; reduzierte frische Kontakte würden
beim Behandeln mit derartigen Lösungen eine
erhebliche Einbuße an Festigkeit erleiden,
die bis zum Zerfall führen kann, während
für die Synthese bereits benutzte Katalysa-
toren selbst nach sorgfältiger Extraktion mit
organischen Lösungsmitteln noch so viel
Paraffinreste enthalten, daß eine vollkommene
Durchdringung des Kontaktkorns und damit
eine gleichmäßige Tränkung nicht oder nur
nach sehr langen Zeiten eintritt, wobei dann
wiederrum die Kornfestigkeit leidet.

Es wurde nun gefunden, daß die geschilder-
ten Nachteile nicht auftreten, wenn man die
Tränkung der reduzierten Kontakte mit Lö-
sungen von Alkalien in wasserarmen oder
wasserfreien organischen Lösungsmitteln, ins-
besondere Alkoholen, vornimmt. Derartige
wasserarme oder wasserfreie Lösungen von
Alkalien in organischen Lösungsmitteln durch-
dringen die Kontakte rasch und gleichmäßig,
selbst wenn sie von der vorhergehenden Be-
nutzung her noch Paraffinreste enthalten sol-
ten, ohne dabei die Kornfestigkeit zu schädi-

gen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit, den bereits fertigreduzierten Kontakt mit Alkali zu versetzen oder bei bereits benutzten Kontakten die Alkalisierung zu erneuern oder zu verstärken, wobei die Tränkung im Kontaktofen selbst vorgenommen werden kann.

Als Lösungsmittel für die Alkalien kommen in erster Linie Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol, in Betracht. Auch höhermolekulare Alkohole, wie Butyl- oder Amylalkohol oder Cyclohexanol, für sich oder in Mischung kommen in Betracht. Weiter können Ester, wie Essigester, oder die bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden Alkoholester-Genenisse verwendet werden.

Die Konzentration an Alkalien, von denen in erster Linie Kalium- und Natriumhydroxyd in Frage kommen, da die entsprechenden Carbonate in wasserarmen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und die seltenen Alkalien zu kostspielig sind, spielt eine untergeordnete Rolle. Verdünnte Lösungen gestatten eine gleichmäßige Verteilung des Alkalis im ganzen Kontakt als konzentrierte, während sie eine größere Menge des verhältnismäßig teuren Lösungsmittels erfordern. Praktisch bewährt haben sich z. B. n/100- bis n/10-Lösungen von Ätzalkali in 96%igem Äthylalkohol.

Der Wassergehalt der Alkalilösungen soll weniger als etwa 25 bis 30% betragen; je geringer er ist, um so besser ist die Durchdringungsfähigkeit der Lauge, und um so weniger wird das Kontaktkorn geschädigt. Lösungen, die weniger als 10%, z. B. 2 bis 3% Wasser enthalten oder ganz wasserfrei sind, eignen sich am besten.

Wenn man eine verdünnte, z. B. n/100-Lösung von KOH in Äthanol durch eine längere Kontaktschicht fließen läßt, beobachtet man, daß die ersten Anteile der ablaufenden Lösung an Alkali verarmt sind. Diese Erscheinung kann dazu ausgenutzt werden, die oberen Kontaktschichten, die bei der üblichen Beaufschlagung mit Gas von oben nach unten am stärksten beansprucht sind, verstärkt zu alkalisieren. Wird eine gleichmäßige Durch-

tränkung gewünscht, so läßt man die Alkalilösung so lange durchlaufen, bis ihr Alkaligehalt sich nicht mehr ändert.

Beispiel

Ein aus Kobalt auf Thorium- und Magnesiumoxyd bestehender Kontakt lieferte unter Atmosphärendruck bei 217° mit 820 Nm³/t Co/h eines aus 48,9% CO, 38,6% H₂, 8,6% CO₂, Rest CH₄+N₂ bestehenden Gases im Mittel von 476 Betriebsstunden 116 g/Nm³ feste und flüssige Kohlenwasserstoffe, wobei die CH₄-Bildung 6% vom CO-Umsatz betrug. Dabei machte der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit 19 und mehr C-Atomen 8,3 Gewichtsprozent aus.

Danach wurde der Kontakt mit Schwerebenzin bei etwa 160° vom größten Teil des in ihm enthaltenen Paraffins befreit, getrocknet und im Kontaktofen bei etwa 40° mit 3 l n/100-KOH-Lösung in Alkohol je 1 kg versetzt, der Alkohol im Aufheizen des Ofens zwischen 40 bis 80° vertrieben und dann die Synthese unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Abschnitt, jedoch wegen der höheren Aktivität mit einer Belastung von 907 Nm³/t Co/h, fortgesetzt. Die Ausbeute stieg nunmehr auf 126 g/Nm³ feste und flüssige Kohlenwasserstoffe, wobei die CH₄-Bildung nur 2,4% vom CO-Umsatz ausmachte. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit 19 und mehr C-Atomen war auf 17,4% gestiegen.

Gleich günstige Ergebnisse erhält man bei Behandeln von Eisenkontakten, die bei Mittel- druck (15 at) benutzt werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Tränken von geformten Kontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Benutzung organischer Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierten Kontakte zweckmäßig im Kontaktofen selbst mit Lösungen von Alkalien in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln, insbesondere Alkoholen, behandelt und die Lösungsmittel abdestilliert werden.