



# AUSLEGESCHRIFT 1 097 967

R 19144 IVb/12 o

ANMELDETAG: 26. JANUAR 1955

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT

26. JANUAR 1961

1

Wird die Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von Eisen-, Kobalt- oder Nickelkatalysatoren durchgeführt, die sich fest angeordnet in einem Reaktionsofen befinden, so müssen die verwendeten Katalysatoren in bestimmten Zeitabständen extrahiert werden, wenn bei Normaldruck gearbeitet wird. Diese Maßnahme ist erforderlich, weil durch die Ablagerung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen auf der Katalysatoroberfläche die Aktivität des Katalysators schnell nachläßt (vgl. USA.-Patent 2 238 726). Es werden vielfach syntheseeigene Produkte zur Extraktion verwendet. Bei erhöhtem Druck erfolgt bekanntlich die Austragung der auf dem Katalysator abgeschiedenen hochmolekularen Verbindungen während der Synthese ohne zusätzliche Extraktion.

Die Kohlenoxydhydrierung kann auch mit Katalysatoren durchgeführt werden, die in Flüssigkeiten suspendiert sind. Die verschiedenen Anwendungen dieser Synthese sind unter den Namen »Naß-Synthese«, »Sumpffasensynthese«, »Schlamm-Synthese«, »Jiggling-bed-Synthese« usw. bekannt.

Für diese Verfahren ist eine besondere Arbeitsweise bereits beschrieben worden (vgl. französisches Patent 873 645 bzw. italienisches Patent 389 201). Danach wird der Suspension jeweils ein Teil der Suspensionsflüssigkeit in kurzen Zwischenräumen entnommen, mit Alkali gewaschen und wieder zugesetzt. Durch die Alkaliwäsche werden aus dem entnommenen Anteil die während der Reaktion entstandenen Fettsäuren entfernt. Diese Maßnahme bewirkt bei der Kohlenoxydhydrierung mit suspendierten Kobaltkatalysatoren eine Verschiebung der Siedelage innerhalb der gebildeten Kohlenwasserstoffe, die sich durch eine starke Erhöhung des Dieselloilanteiles und praktisch restloses Verschwinden der  $>320^{\circ}\text{C}$  siedenden Anteile bemerkbar macht. Eine Erhöhung der Gesamtausbeute selbst tritt nicht ein.

Es sind weiterhin Verfahren beschrieben, in denen niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, z. B. mit einer Kohlenstoffzahl von 5 bis 7, in die Reaktionslösung eingebracht werden. Jedoch verdampfen diese Kohlenwasserstoffe rasch und dienen lediglich zur schnellen Abführung der Reaktionswärme bei der stark exotherm verlaufenden Kohlenoxydhydrierung.

Es wurde festgestellt, daß bei der Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von in Flüssigkeiten suspendierten Eisenkatalysatoren, insbesondere Fällungskatalysatoren, das ursprünglich angewendete Suspensionsöl, welches im allgemeinen eine Siedelage zwischen etwa 200 und  $300^{\circ}\text{C}$  besitzt, schon innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit mit den sich bildenden Reaktionsprodukten ausgetragen wird und danach in der flüssigen Phase sich ein Gleichgewicht zwischen vorwiegend hochmolekularen Reaktionsprodukten und verhältnismäßig geringen Mengen an niedrigmolekularen Syntheseprodukten einstellt. Durch das Überwiegen an hochmolekularen Anteilen in

Verfahren  
zur Hydrierung des Kohlenoxyds  
in flüssiger Phase unter Verwendung  
suspendierter Eisen-, Kobalt-  
und Nickelkatalysatoren

Anmelder:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft,  
Oberhausen (Rhd.)-Holten

Dr. Walter Rottig und Walter Wischermann,  
Oberhausen (Rhd.)-Sterkrade,  
sind als Erfinder genannt worden.

2

dem Suspensionsöl ist dessen lösender Effekt auf die am und im Katalysator vorhandenen hochmolekularen Verbindungen verhältnismäßig klein.

Diese am und im Katalysator vorhandenen hochmolekularen Verbindungen vermindern dessen Aktivität und damit auch die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen.

Es wurde gefunden, daß man eine Aktivitätsminderung der Katalysatoren vermeiden kann, wenn man bei der Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase unter Verwendung suspendierter Kobalt-, Nickel- oder vorzugsweise Eisenkatalysatoren in Form von Fällungskatalysatoren, vorzugsweise Sinter- oder Schmelzkatalysatoren, so arbeitet, daß der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches bei Synthesedrücken oberhalb 9 ata, vorzugsweise bei 11 bis 60 ata, anteilmäßig in bestimmten Zeitabständen größere Mengen von Kohlenwasserstoffgemischen und/oder nicht weiter nachbehandelten Produkten der Kohlenoxydhydrierung, die zu über 50%, vorzugsweise zu über 75%, bei 180 bis  $320^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei 200 bis  $260^{\circ}\text{C}$ , siedend, ohne Unterbrechung des Synthesebetriebes zugesetzt werden, und zwar im Gleichstrom mit dem Synthesegas und vorzugsweise vom Boden des Reaktionsgefäßes aus. Beim anteilmäßigen Zusatz von größeren Mengen Extraktionsflüssigkeit werden Zeitabstände von 4 bis 48 Stunden, vorzugsweise 4 bis 24 Stunden, zwischen den Extraktionen eingehalten.

Für eine besondere Ausführungsform des Verfahrens werden die zur Extraktion bestimmten und aus Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehenden syntheseeigenen Produkte an einer bestimmten Stelle der Kondensation unter Druck, gegebenenfalls über eine Kolonne, abgezogen und zur Extraktion verwendet.

Durch die Zufuhr des Extraktionsöles kann die Konzentration an hochmolekularen Verbindungen in der flüssigen Phase erheblich gesenkt werden unter gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration niedrigsiedender Verbindungen, beispielsweise mit einem Siedebereich von etwa 320 bis 380° C, vor allem aber mit einem Siedebereich von etwa 180 bis 320° C. Dadurch löst die flüssige Phase die am und im Katalysator vorhandenen hochmolekularen Verbindungen und bewirkt somit eine dauernde Aktivitätsregenerierung des Katalysators. Infolge dieser Regenerierung wird trotz hoher Gasbelastung ein hoher CO + H<sub>2</sub>-Umsatz bei niedriger Methanbildung und eine bedeutend längere Lebensdauer des Katalysators erreicht.

Die Synthese läßt sich unter Anwendung derartiger Extraktionen bei Temperaturen durchführen, die etwa 30 bis 50° C unter denen liegen, welche für identische Synthesebedingungen ohne Extraktion erforderlich sind.

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

Alle kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gase, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden, können als Synthesegase verwendet werden, wobei das CO : H<sub>2</sub>-Verhältnis zwischen etwa 2 : 1 und 1 : 10 variieren kann. Der CO + H<sub>2</sub>-Gehalt des Synthesegases kann zwischen etwa 30 und 100 Volumprozent liegen.

Bei Verwendung von syntheseeigenen Produkten, die aus Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen, zur Extraktion können diese einem sogenannten Zwischenabscheider entnommen und in den Reaktor eingespeist werden. Dieser luftgekühlte Zwischenabscheider befindet sich z. B. zwischen dem Reaktor und den Wärmeaustauschern des Synthesetriebes. Das daraus entnommene Produkt umfaßt nicht ausschließlich den üblichen Siedebereich einer Dieselölfraction, sondern es enthält noch Anteile an oberhalb 320° C siedenden Verbindungen. Trotz der Anwendung von Flüssigkeiten mit einem derartig breiten, bisher nicht üblichen Siedebereich zur Extraktion konnte festgestellt werden, daß die durch die Extraktion erzielten Effekte in vielen Fällen mindestens ebenso günstig waren wie bei der Anwendung von Dieselöl mit einem Siedebereich zwischen etwa 180 und 320° C. Extraktionsöle, die einen zu hohen Anteil an niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen, z. B. solchen der Benzinfraction haben, sind zur Extraktion wenig geeignet. Ungünstig ist es auch, wenn im Extraktionsöl zuviel oberhalb von 320° C siedende Kohlenwasserstoffe vorliegen, da durch Ausflocken von Weich- und Hartparaffin, besonders bei schwankenden Temperaturen, Verstopfungen der Leitungen und Armaturen eintreten können. Außerdem wird durch diese hochsiedenden Anteile der Extraktionseffekt stark herabgesetzt.

Der günstigste Extraktionseffekt wird mit einem Produkt erreicht, das unmittelbar hinter dem Zwischenabscheider entnommen wird.

Sollte sich im Zwischenabscheider so viel Reaktionswasser kondensieren, daß eine Phasentrennung eintritt, so muß die untere, im wesentlichen aus Wasser bestehende Phase abgetrennt werden, da sonst die Aktivität des Katalysators gemindert wird. Erfolgt keine Phasentrennung, dann ist die Menge des kondensierten Reaktionswassers so gering, daß eine Schädigung des Katalysators durch das im Extraktionsöl trotzdem enthaltene

Wasser nicht eintritt. Dieser Wassergehalt des Extraktionsöles soll 3 Gewichtsprozent nicht übersteigen und liegt besonders günstig unter 1 %.

Die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen auch in Ausmaßen von über 10 % stört das Verfahren nicht.

Die Temperatur des aufgegebenen Extraktionsöles ist hinsichtlich des Extraktionseffektes unerheblich. Man kann mit kaltem oder vorzugsweise auf 30 bis 80° C erwärmtem Extraktionsöl arbeiten, jedoch auch Öle von beispielsweise der jeweiligen Synthesetemperatur verwenden.

Zur Extraktion der Suspension des Katalysators dienen erfindungsgemäß kurzzeitige, sich in bestimmten Zeitabständen wiederholende Zusätze einer größeren Menge Extraktionsöl. Eine Unterbrechung des Synthesetriebes während der Extraktion ist nicht vorgesehen. Mit den Extraktionen kann während der Anfahrperiode oder im Verlauf des Synthesetriebes begonnen werden. Sie werden in Abständen von 4 bis 48 Stunden, vorzugsweise 4 bis 24 Stunden, so durchgeführt, daß die Extraktionszeit weniger als 60 Minuten, vorzugsweise weniger als 15 Minuten, beträgt.

Im Verlaufe längerer Betriebsperioden kann unter Umständen ein Rückgang des Umsatzes eintreten. Sobald dieser Umsatzrückgang erkannt wird, ist es zweckmäßig, diskontinuierlich eine oder mehrere Extraktionen hintereinander mit einer größeren Menge Extraktionsöl auf einmal innerhalb kurzer Zeit durchzuführen. Durch diese Maßnahme wird die Katalysatoroberfläche restlos regeneriert und von kleinen Mengen an höhermolekularen Produkten, die sich trotz der erfindungsgemäßen Arbeitsweise auf der Katalysatoroberfläche angesammelt haben, befreit.

#### PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase unter Verwendung suspendierter Kobalt-, Nickel- oder vorzugsweise Eisenkatalysatoren in Form von Fällungskatalysatoren, vorzugsweise Sinter- oder Schmelzkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches bei Synthesedruck oberhalb 9 ata, vorzugsweise bei 11 bis 16 ata, anteilweise in bestimmten Zeitabständen größere Mengen von Kohlenwasserstoffgemischen und/oder nicht weiter nachbehandelten Produkten der Kohlenoxydhydrierung, die zu über 50 %, vorzugsweise zu über 75 %, bei 180 bis 320° C, insbesondere bei 200 bis 260° C, siedend, ohne Unterbrechung des Synthesetriebes zugesetzt werden, und zwar im Gleichstrom mit dem Synthesegas und vorzugsweise vom Boden des Reaktionsgefäßes aus.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei anteilweisem Zusatz von größeren Mengen Extraktionsflüssigkeit Zeitabstände von 4 bis 48 Stunden, vorzugsweise 4 bis 24 Stunden, zwischen den Extraktionen eingehalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß syntheseeigene Produkte verwendet werden.

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

In Betracht gezogene ältere Patente:  
Deutsches Patent Nr. 1 017 151.