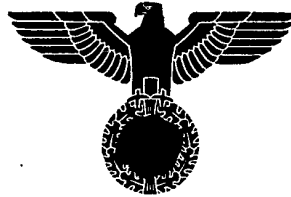


DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
27. JULI 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 722 706

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

R 103714 IVd/12 0

Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holten,
Dr. Heinrich Heckel in Dinslaken
und Franz Hanisch in Duisburg-Hamborn
sind als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Verfahren zum Regenerieren von zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Gemischen, insbesondere zur Benzinsynthese, benutzten Katalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 8. November 1938 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Juni 1942

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Bei der katalytischen Kohlenoxydhydrie-
rung, vor allem aber bei der auf diesem Wege
durchgeführten Kohlenwasserstoffsynthese,
zeigen die benutzten Umsetzungskontakte ein
5 allmähliches Nachlassen ihrer Wirksamkeit.
Im Innern der Katalysatormasse lagern sich
bei der in Frage kommenden Synthesetempe-
ratur feste Paraffinkohlenwasserstoffe und
andere hochmolekulare Verbindungen ab.
10 Diese Fremdstoffe müssen von Zeit zu Zeit
aus dem Kontakt entfernt werden, um eine
ausreichende Katalysatorwirksamkeit wieder-
herzustellen.

Die Entparaffinierung der verbrauchten
15 Kontakte ging bisher derart vor sich, daß
man die Katalysatoren entweder mit einem

Lösungsmittel oder mit Wasserstoff bzw.
Inertgasen, wie z. B. Stickstoff oder Wasser-
stoff-Stickstoff-Gemischen, bei erhöhten Tem-
peraturen behandelte. Anschließend wurde 20
die Katalysatormasse in Salpetersäure gelöst
und aus der erhaltenen Metallsalzlösung nach
entsprechender Reinigung mit Hilfe von
Alkalicarbonaten unter Zugabe geeigneter
Trägersubstanzen der Kontakt neu gefällt. 25
Nur auf diese Weise konnte die ursprüng-
lich vorhandene Aktivität und Lebensdauer
zurückgewonnen werden.

Betriebstechnisch ist eine derartige Arbeits-
weise außerordentlich umständlich, weil der 30
Kontakt zu diesem Zweck aus dem Synthese-
ofen herausgenommen werden muß, was mit

großem Arbeitsaufwand und empfindlichen Verlusten an wertvollen Kontaktmetallen verbunden ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich der entparaffinierte Kontakt ohne Auflösung und Neufällung vollständig regenerieren läßt, wenn man ihn bei erhöhten Temperaturen mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Inertgasen unter Anwendung außerordentlich hoher Gasströmungsgeschwindigkeiten behandelt. Die verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten müssen über 500 cbm pro Stunde und qm Kontaktraumquerschnitt liegen. Besonders zweckmäßig sind stündliche Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 1000 cbm pro qm Kontaktraumquerschnitt.

Wegen der erforderlichen großen Gasmengen führt man das Wasserstoffgemisch zweckmäßig im Kreislauf durch die Syntheseparate. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die zurückkehrenden Gase vor ihrem Wiedereintritt in den Kontaktofen von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie z. B. Kohlensäure und Wasserdampf, möglichst vollständig befreit werden. Die Entfernung des Wasserdampfes erfolgt beispielsweise durch Tiefkühlung oder auf andere an sich bekannte

Weise, während die Kohlensäure mit geeigneten Absorptionsmitteln herausgenommen wird. Hierbei ist die Reinigung wenigstens so weit zu treiben, daß das zurücklaufende Gasgemisch pro cbm weniger als 2,5 g Kohlenstoffoxyde und weniger als 1 g Wasserdampf enthält.

Auf diese Weise regenerierte Kohlenoxydhydrierkatalysatoren zeigen eine außerordentlich gute Aktivität und eine hohe Lebensdauer, welche den durch Fällung aufgearbeiteten Kontakten nicht nachsteht.

Die Ausführung und Wirkungsweise des Verfahrens ist dem nachstehenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel

Ein aus 28 % Kobaltmetall, 1,3 % Thoriumoxyd, 2,5 % Magnesiumoxyd und 60 % Kieselgur bestehender Kontakt wurde mit einem 27 Volumprozent CO und 53 Volumprozent H₂ enthaltenden Gasgemisch zur Synthese von Kohlenwasserstoffen verwendet. Die Betriebstemperatur bzw. die auftretende Kontraktion und die entstehenden flüssigen Syntheseprodukte zu verschiedenen Betriebszeiten sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Betriebszeit	Betriebs- temperatur	Kontraktion	Flüssige Syntheseprodukte
Stunden	°	Volumprozent	g/ncbm Idealgas (CO + 2H ₂)
0 bis 600	185	68	132
600 - 2800	190	65	120
2800 - 3400	192	62	105

Nach Ablauf von 3400 Betriebsstunden wurde der Kontakt zunächst entparaffiniert und dann 5½ Stunden lang pro qm Kontaktraumquerschnitt stündlich mit 700 cbm eines Gasgemisches behandelt, das 75 Volumprozent Wasserstoff und 25 Volumprozent Stickstoff enthielt. Diese Gasbehandlung begann bei 192° und wurde unter langsamer Temperatursteigerung durchgeführt. Hierbei erreichte man nach 90 Minuten 200°, nach 120 Minuten 250°, nach 150 Minuten 300°, nach 180 Minuten 350°. Zwischen der 180. und 210. Minute fand eine Behandlungstemperatur von etwa 400° und zwischen der 210. bis 230. Minute eine Behandlungstemperatur von 450° Anwendung. Hierauf wurde der Kontakt mit dem obenerwähnten Synthesegas bei 185° von neuem in Betrieb genommen. Er lieferte hierbei von der 3400. bis 4000. Betriebsstunde durchschnittlich 69 % Kontraktion und 136 g/ncbm flüssige Syntheseprodukte, hatte mithin seine alte Aktivität zurückgewonnen.

Beim weiteren Syntheseverlauf verhielt er sich wie ein frisch hergestellter Katalysator.

Der obenerwähnte Kontakt wurde von Zeit zu Zeit in der üblichen Weise bei geringer Strömungsgeschwindigkeit mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch (75 Volumprozent H₂ N₂ + 25 Volumprozent N₂) zwischenregeneriert, wobei eine teilweise Paraffinentfernung eintrat. Hierzu benutzte man stündlich etwa 50 cbm Gasgemisch pro Quadratmeter Kontaktraumquerschnitt und setzte diese Behandlung etwa 20 Stunden lang fort. Sie fand unter folgenden Bedingungen statt.

1. Regenerierung nach 1100 Stunden bei 188°,
2. Regenerierung nach 1800 Stunden bei 190°,
3. Regenerierung nach 2300 Stunden bei 195°,
4. Regenerierung nach 2800 Stunden bei 200°.

Wurde der Kontakt auch nach 3400 Stunden Betriebsdauer nochmals in der bisher üblichen Weise 20 Stunden lang mit 50 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch pro Quadratmeter Kontaktraumquerschnitt behandelt, wobei eine Behandlungstemperatur von 205° Verwendung fand, dann mußte die Synthese bei 196° fortgesetzt werden. Sie zeigte von der 3400. bis 4000. Stunde eine Kontraktion von nur 60 % und lieferte an flüssigen Syntheseprodukten nur 96 g/nbcm Idealgas.

Durch die erfindungsgemäße Behandlung mit schnell strömendem Wasserstoff war die Syntheseausbeute demgegenüber auf 136 g/nbcm gesteigert worden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Regenerieren von zur katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, insbesondere zur Benzinsynthese, benutzten Katalysatoren durch Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen nach Beseitigung des auf ihnen abgelagerten Paraffins, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserstoffbehandlung mit Strömungsgeschwindigkeiten von über 500 cbm, vorzugsweise mit mindestens 1000 cbm je Stunde und m² Querschnitt durchführt.