

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 — RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
9. APRIL 1953

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT *Bibliotheek*
Car. Ind. Eigendom

Nr. 749 391

KLASSE 12 0 GRUPPE 1.03

C 57121 IV d / 12 0

5. MEI 1953

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. phil. Bernhard Löpmann, Bergkamen über Kamen (Westf.)

ist als Erfinder genannt worden

Chemische Werke Essener Steinkohle A. G., Essen

Verfahren zur Wiederbelebung der bei der Benzinsynthese verwendeten Katalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Februar 1942 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Mai 1944

Die bei der Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs (Benzinsynthese) verwendeten Katalysatoren lassen wie alle bei
5 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,
10 nämlich die Wiederbelebung (Regenerierung) und die Neuherstellung der Kontakte, letztere unter weitestgehender Wiederbenutzung des

verbrauchten, zum Teil sehr wertvollen Kontaktmaterials. Die Neuherstellung ist das teuerste, aber wirksamste Hilfsmittel und
15 wird dann verwendet, wenn alle anderen Mittel versagen. Die Wiederbelebung dagegen verzichtet auf einen völligen Ab- und Wiederaufbau der Kontaktmassen; sie läßt diese im
20 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 Wiederbelebungs erheblich einfacher und billiger als die Neuherstellung, wenn sie auch letztere keineswegs zu ersetzen, sondern nur deren Vornahme hinauszuzögern vermag.

Bei der Benzinsynthese nun kann die Wiederbelebungs der erlahmten Kontakte auf zweierlei Weise erfolgen, nämlich einmal durch systematische Extraktion mit Benzin oder anderen gleichwertigen Lösungsmitteln, zum anderen durch Behandlung der Kontaktmassen im Wasserstoffstrom bei etwa 200° C. Die Extraktion hat den Vorteil, daß man die wertvollen, in der Kontaktmasse abgeschiedenen Paraffine als solche gewinnen kann, doch wirkt die Behandlung mit Wasserstoff durchgreifender, allerdings unter weitgehender Zerstörung der Kontaktparaffine. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, beide Maßnahmen zu vereinigen, d. h. zu extrahieren und, falls erforderlich, anschließend sofort mit Wasserstoff zu behandeln. Man vereinigt so die Vorteile beider Methoden, indem man einerseits die wertvollen Paraffine gewinnt und andererseits durch die Behandlung mit Wasserstoff eine wirksamere Belebungs der Kontakte erzielt. Eine Verlängerung der Wirksamkeitsdauer erreicht man indessen hierdurch nicht; die Kontakte 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 Neuherstellung, erzielen kann, wenn man die beiden obengenannten Wiederbelebungs-methoden nicht in Kombination, sondern im Wechsel 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 Wiederbelebungs 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 sind und eine Neuherstellung notwendig wird.

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 7 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:

I. Verfahren zur Wiederbelebungs der bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs verwendeten Kontaktmassen durch Behandlung mit Lösungsmitteln bzw. Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, 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 gegenüber der Synthesetemperatur erhöhter Temperatur mit Wasserstoff behandelt, darauf wieder arbeiten läßt und diese Behandlung durch wechselweise Extrak-

tion und Hydrierung nach weiteren
Arbeitsperioden gegebenenfalls wiederholt.

5 2. Ausführungsform des Verfahrens
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man zwischen mehrere aufeinander-
folgende Arbeitsperioden ausschließlich
Extraktionen schaltet und erst dann zur
Behandlung mit Wasserstoff schreitet,
wenn die durch Extrahieren erzielte Wie-

derbelegung der Kontaktmasse nur noch 10
sehr kurze Arbeitsperioden ermöglicht.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands
vom Stand der Technik sind im Erteilungs-
verfahren folgende Druckschriften in Betracht 15
gezogen worden:

Deutsche Patentschrift Nr. 701 846;
schweizerische Patentschrift Nr. 205 523.