-8. Feb. 1943

~~Dr. Brüde~~
~~Dr. Dörr~~
~~Frl. Bauer~~ 22. 2. 43.

3042 - 142

142001665

Patentanm. 674/44.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

~~Dr. Wenzel~~
~~Dr. Gemassmer~~
~~Dr. Berg~~
~~Dr. Wenzel~~
~~Dr. Backaus~~
~~Dr. Breywisch~~
~~Dr. Reisinger~~
~~Dr. Geisler~~

Erfinder:
Dr. Wenzel.
Dr. Würtzer
Dr. Breywisch.

J. 74 241 IVd/12o.

30/4.02

Unser Zeichen: O.Z.13 974

Ludwigshafen a.Rh., 3 Februar 1943 J/Zi.

Neuer Patentanspruch 1 ... 3.44.

Aufarbeitung von Erzeugnissen der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

- -

Bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen unter gewöhnlichem Druck kann man nach Abscheidung der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe durch Kühlung die in dem Restgas enthaltenen, leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe durch Adsorption mit Aktivkohle gewinnen. Diese wird durch Behandlung mit Wasserdampf regeneriert, wobei die aufgenommenen Kohlenwasserstoffe in Freiheit gesetzt werden. Sie können durch Kondensation wieder verflüssigt werden. Die Flüssigkeiten laufen dann in ein Trenngefäss, in dem die leichtere Kohlenwasserstoffschicht sich oben ansammelt und von hier meist fortlaufend abgezogen wird, während das Wasser unten abfliesst. Führt man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei höheren Drucken, z.B. bei Mitteldruck, aus, so kann man die Umsetzungserzeugnisse in der gleichen Weise aufarbeiten. Man kann hier wie auch bei der Synthese unter gewöhnlichem Druck anstelle von festen Adsorptionsmitteln auch flüssige Absorptionsmittel, wie Waschöl, Fraktionen von Schwerbenzin und dergl., zur Entfernung der leichtsiedenden Bestandteile aus den Restgasen benutzen.

Setzt man das Kohlenoxyd mit dem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, bei Temperaturen unterhalb derjenigen um, bei denen in Gegenwart des gleichen Katalysators vorwiegend Kohlenwasserstoffe gebildet wer-

den (entsprechend den in den Patenten.....und.....(Anmeldungen I.70 503 IVd/12o vom 25.September 1941 und I.73 384 IVd/12o vom 16.Oktober 1942) beschriebenen Verfahren), so verläuft die Umsetzung insofern anders, als Erzeugnisse mit erheblichem Gehalt an flüssigen und festen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere Alkoholen (meistens mindestens 20 %, in der Regel mehr als 30 bis 40 % sauerstoffhaltige Verbindungen), neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Bei der Aufarbeitung dieser Erzeugnisse zeigt sich, daß das bei der Umsetzung gleichzeitig gebildete Wasser - dies entsteht in erheblichen Mengen auch in den Fällen, in denen der nicht in Form dieser organischen Verbindungen gebundene Sauerstoff des Kohlenoxyds vorzugsweise als Kohlendioxyd ausgeschieden wird - auch niedrigmolekulare sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Alkohole, enthält. Bei der grossen Löslichkeit der niedrigen Alkohole und dergl. in Wasser war demgemäß anzunehmen, daß sie bei der Abscheidung des Wassers durch Kühlung so weitgehend mit abgeschieden würden, daß das einer anschliessenden Aktivkohlebehandlung unterworfene Restgas keine nennenswerten Mengen davon mehr enthält. Es hat sich jedoch gezeigt, daß man aus dem bei der Regeneration der Adsorptions- bezw. Absorptionsmittel (im folgenden allgemein als Sorptionsmittel bezeichnet) aus den freigewordenen Dämpfen erhaltenen wäßrigen Kondensat ganz erhebliche Mengen niedriger Alkohole gewinnen und dadurch die Ausbeute an verwertbaren Erzeugnissen wesentlich erhöhen kann. Man erhält hierbei noch beträchtliche Mengen niedrigsiedender Alkohole, die beispielsweise 2 g, 5 g oder mehr je cbm Synthesegas ausmachen können.

Die Aufarbeitung des alkoholhaltigen Wassers kann nach an sich bekannten Verfahren geschehen, insbesondere durch Destillation. Man hat dabei allerdings eine grössere Menge Wasser zu destillie-

ren . Es hat sich jedoch herausgestellt, daß während des Ausdampfens der Sorptionsmittel die niedrigsiedenden Alkohole nicht gleichmässig übergehen, sondern zuerst ein an Alkoholen wesentlich reicheres Kondensat erhalten wird als zuletzt. Ausserdem nimmt der Alkoholgehalt des Kondensats während der Destillation fortlaufend ab. Es genügt daher, nur das während des ersten Teils, z.B. der ersten Hälfte, oder des ersten Drittels oder Viertels der Ausdampfperiode erhaltene wäßrige Kondensat der Destillation zu unterwerfen, und auch die Destillation nur solange fortzusetzen, bis der grösste Teil der Alkohole übergetreten ist, die zum Abwasser fliessenden Reste des wäßrigen Kondensats enthalten dann nur noch wenig Alkohole, beispielsweise 1 % oder weniger.

Es wurde weiter gefunden, daß man den Vorteil der Aufarbeitung geringerer Mengen Wasser mit der Vermeidung jeglicher Alkoholverluste vereinigen kann, wenn man die nur wenig Alkohole enthaltenden, in einer späteren Periode der Wiederbelebung erhaltenen Dampfmengen anschliessend zur Wiederbelebung von frisch beladenem Sorptionsmittel verwendet und dann erst aufarbeitet. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Falls mehrere Sorptionsgefässe vorhanden sind, kann man bei Ausdampfung eines Gefässes, nachdem der erste, stark alkoholhaltige Dampf kondensiert worden ist, den nächsten, nun alkoholärmeren Dampf durch ein weiteres, stark beladenes Sorptionsgefäss führen, und zwar als ersten, der dann zur Kondensation gelangt. Man kann jedoch auch den schwach alkoholhaltigen Dampf kondensieren und durch einen indirekt geheizten Sekundärverdampfer dann in Dampf verwandeln, wenn ein beladenes Sorptionsmittel regeneriert werden soll. Dabei kann die Anwendung des nichtkondensierten Dampfes ebenso wie die des wiederverdampf-

ten Wassers in einem regelmässigen Wechsel geschehen.

Bei der Destillation des alkoholhaltigen Wassers können Siedehilfsmittel zugesetzt und sämtlich an sich bekannten Vorrichtungen für eine zweckmässige Destillation und Trennung der Alkohole von dem Wasser und der Alkohole untereinander benutzt werden, z.B. Kolonnen mit eingebauten Böden, Platten oder Rinnen oder mit Füllkörpern gefüllte Trennsäulen. Die Destillation kann bei gewöhnlichem oder bei vermindertem Druck stattfinden. Die Trennung kann auch durch andere Maßnahmen erfolgen, z.B. durch Extraktion, z.B. mittels Kohlenwasserstoffen, wie Benzinen, oder wasserunlöslicher Ester, wie Butylacetat, oder Äthern. Da, wie erwähnt, im Verlauf der Synthese Wasser gebildet wird, das einen erheblichen Gehalt an Alkoholen hat und ebenfalls aufgearbeitet werden muss, kann es gemeinsam mit dem aus dem Sorptionsmittel erhaltenen wäßrigen Kondensat aufgearbeitet werden.

Als Adsorptionsmittel kommt in erster Linie Aktivkohle in Frage. Aber auch andere feste adsorbierende Stoffe, wie Bleicherden, Gele u.a., können verwendet werden.

Als Absorptionsmittel kommen Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck in Betracht, beispielsweise Waschöl, wie es für die Benzolauswaschung verwendet wird, Mittel- und Schweröle natürlichen Vorkommens oder aus synthetischen Erzeugnissen, insbesondere auch das bei der Synthese gebildete Öl, das gegebenenfalls vorher von den Alkoholen befreit werden kann. Die Waschung wird zweckmässig im Gegenstrom durchgeführt, wobei man das Gas in einer geeigneten Waschanlage von unten nach oben leitet und das Waschmittel herabrieseln lässt. Dieses kann durch Dampf allein oder unter zusätzlicher Erhitzung regeneriert werden. Das heisse regenerierte Waschmittel kann durch mittelbaren Wärmeaustausch mit zu regenierendem,

im Gegenstrom geführtem Waschmittel gekühlt werden, das dann durch Behandlung mit Dampf die letzten Mengen des aufgenommenen Erzeugnisses abgibt. Die Schlußkühlung des regenerierten Öles geschieht mit Kühlwasser, worauf das Öl wieder zur Waschung verwendet werden kann.

Man kann ein oder mehrere Sorptionsmittel anwenden, z.B. mehrere feste oder mehrere flüssige oder auch flüssige und feste nacheinander. So kann man beispielsweise das Syntheseendgas zuerst mit einer Ölwäsche von Anteilen befreien, die innerhalb des Siedebereiches der C_5- bis C_9-Kohlenwasserstoffe sieden, und durch eine anschliessende Aktivkohle-Behandlung von denen, die innerhalb des Bereichs der C_3- bis C_4-Kohlenwasserstoffe sieden.

Die Sorption kann bei gewöhnlichem oder auch erhöhtem Druck stattfinden, beispielsweise bei dem Druck der Synthese oder davon verschiedenen Drucken, z.B. zuerst unter dem Druck der Synthese, etwa 10 bis 25 at, mit einer Flüssigkeit, dann nach Entspannung mit Aktivkohle, wobei der Rest der leichtsiedenden Verbindungen entfernt wird. Die Ausdämpfung des Sorptionsmittels kann ebenfalls bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck stattfinden. In letztem Falle kann man sehr leichtsiedende Kohlenwasserstoffe, wie C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe, ebenso wie die höhersiedenden Anteile unmittelbar in flüssiger Form erhalten.

Bei der Sorption hält man zweckmässig möglichst niedrige Temperaturen ein. So kann man beispielsweise das Gas oder bei Anwendung flüssiger Sorptionsmittel auch diese mehr oder weniger stark vorkühlen. Beim Arbeiten mit festen Sorptionsmitteln kann man das Gas vorher oder zwischen verschiedenen Sorptionsstufen kühlen. Man kann auch durch eingebaute Kühlvorrichtungen das Sorptionsmittel selbst kühlen, um die bei der Sorption entstehende Wärme wegzunehmen und eine unerwünschte Temperatursteigerung zu vermeiden. Die Kühlung der festen Sorptionsmittel kann in beliebiger Weise geschehen, beispielsweise unter Durchleiten von

Luft, Synthesefrischgas, Syntheserestgas und dergl.

Für die Regeneration der Sorptionsmittel genügt im allgemeinen niedriggespannter Dampf mit wenig über 100° liegenden Temperaturen. Man kann jedoch auch höher erhitzten und bezw. oder höher gespannten Dampf verwenden oder nacheinander mit verschieden hoch erhitztem bezw. gespanntem Dampf arbeiten. Beispielsweise kann man zuerst einen weniger gespannten oder schwächer erhitzten Dampf verwenden und dann einen solchen von höherem Druck und höherer Temperatur. Eine mindestens geringe Überhitzung des Dampfes ist vorteilhaft, um eine Kondensation in den Sorptionsmitteln zu vermeiden.

Die Aktivkohle-Anlagen können, wie bekannt, in mehrere Einheiten aufgeteilt sein, die man abwechselnd mit Syntheseerzeugnissen beschicken, dann ausdampfen, trocknen und kühlen und erneut beschicken kann. Die bei der Sorption aufgenommenen Stoffe können in an sich bekannter Weise fraktioniert ausgetrieben werden; z.B. kann man Kohlensäure vor der Austreibung der Kohlenwasserstoffe entfernen.

Beispiel 1.

Von Schwefel feingereinigtes Wassergas wird in einem Röhrenofen bei 190° und 25 at in Gegenwart eines sog. Eisenschmelzkatalysators in ein Erzeugnis übergeführt, das aus einem Gemisch von Alkoholen und mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen besteht. Der Katalysator befindet sich in Röhren von 14 mm lichter Rohrweite, die von siedendem Wasser umgeben sind. Das Endgas wird nach der Synthese zuerst auf 26° gekühlt, wobei sich je cbm umgesetztes Synthesefrischgas 121,2 g einer öligen Schicht abscheiden, und dann entspannt und einer Aktivkohle-Anlage zugeführt. Diese wird im regelmässigen Arbeitsgang beladen, mit Dampf regeneriert, mit Luft gekühlt und wieder erneut beladen. Sie nimmt etwa 22 % ihres Gewichtes an Anteilen auf, die im Kondensat der Dämpfe als leichtsiedende Kohlen-

wasserstoffschicht erhalten werden, und ausserdem die in der wäßrigen Schicht des Kondensats gelösten sauerstoffhaltigen organischen Stoffe. Zu ihrer Regeneration müssen etwa 5 kg Dampf von 150° je kg adsorbierte Kohlenwasserstoffschicht im Kondensat aufgewandt werden. Die ausgetriebenen dampfförmigen Erzeugnisse und der abziehende Wasserdampf werden in einem von aussen gekühlten Schlangenkühler verflüssigt. In einem Trenngefäss wird die ölige Schicht von der wäßrigen getrennt; das nicht verflüssigte Kohlenwasserstoffgas wird getrennt aufgefangen und verflüssigt. Das Wasser enthält noch 2,7 % organische Stoffe, im wesentlichen niedrige Alkohole, Aceton und dergl.. Wird es nicht aufgearbeitet, so erhält man je cbm Synthesegas nur 158 g Gesamtausbeute, während durch die Aufarbeitung weitere 5 g gewonnen werden. Hierzu werden 184 g wäßriges Ausdämpfkondensat verarbeitet.

Beispiel 2.

Nach einer Synthese, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wird das durch Abkühlen von den höhersiedenden Anteilen beffeite Restgas durch eine Aktivkohle-Anlage geschickt, die in der gleichen Weise wie nach Beispiel 1 betrieben wird. Die Aktivkohle wird zu 20 % ihres Gewichtes beladen. Zur Regeneration werden 5,4 kg Dampf je kg adsorbierte Kohlenwasserstoffschicht im Kondensat angewandt. Die im Verlauf einer Stunde erhaltenen, in zeitlichen Abständen getrennt aufgefangenen wäßrigen Kondensate enthalten Alkohole in den folgenden Mengen :

Alkoholgehalt im wäßrigen Kondensat in Abhängigkeit von der Zeit der Austreibung.

Minuten	Kondensat kg	Alkohole %	Alkohole g/cbm Synthesegas
0 bis 11	2,8	43	0,6
11 " 12	2,3	49	0,5
12 " 14	9,8	25,5	1,2
14 " 17	13,7	15,5	1,0
17 " 22	15,6	5,5	0,4
22 " 27	15,6	4,5	0,3
27 " 32	15,1	2,6	0,2
32 " 37	15,2	0,9	0,1
37 " 42	16,1	0,4	0,05
42 " 47	16,3	< 0,1 nicht mehr	4,35
47 " 60	48,0	< 0,1 bestimmbar	

Wegen der allmählich sinkenden Alkoholgehalte werden nur die ersten, d.h. bis einschliesslich zur 32. Minute erhaltenen Teile des Kondensats (81 g je cbm Synthesegas), aufgearbeitet, während der Rest zu dem Abwasser gegeben wird. Es wird die Ausbeute um 4,2 g je cbm Synthesegas erhöht.

Beispiel 3.

Eine Synthese wird in der gleichen Weise ausgeführt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch wird die zur Gewinnung der leicht siedenden Erzeugnisse verwendete Aktivkohle in der folgenden Weise regeneriert (vgl. die beiliegende Zeichnung).

Jede der 4 Sorptionseinheiten A_1, A_2, A_3 und A_4, die mit Aktivkohle gefüllt sind, wird zuerst einer Ausdämpfung mit Dampf aus der Leitung JD unterworfen, der durch Verdampfung mittels indirekter Erhitzung durch höhergespannten Dampf erzeugt wurde, und anschliessend durch Frischdampf regeneriert, der der Dampfleitung DD entnommen wird. Die Kondensate aus den durch die Behandlung mit Frischdampf erhaltenen Abdämpfen gelangen in ein Sammelgefäss (in der Zeichnung nicht gezeigt), aus dem die ölige Schicht abgezogen und die wäßrige Schicht in einen Verdampfer (ebenfalls nicht gezeigt) gegeben wird. Hier wird durch indirekte Erhitzung mit höhergespanntem Dampf das Kondensat in Dampf verwandelt, der nun durch die Leitung JD der nächsten Sorptionseinheit zu deren Ausdämpfung zugeführt wird. Die Abdämpfe aus der Behandlung mit indirekt erzeugtem Dampf werden in einem gemeinsamen Kondensator K kondensiert, von dem das Kondensat in ein Trenngefäss AB läuft. In diesem scheidet sich die ölige Schicht oben ab, während die wäßrige unten abgezogen wird. Beide werden getrennt voneinander zwecks Aufarbeitung zu den Destillationskolonnen D (für die Zerlegung der öligen Schicht) und DK (für die Zerlegung der wäßrigen Schicht) geführt.

Der zu dem Sorptionsgefäss A_4 in der Schlußausdämpfung

angewandte direkte Dampf (DD.) wird abgezogen, kondensiert und geht als indirekt erzeugter Dampf zuerst durch das Adsorptionsgefäß A_1 und dann erst zur endgültigen Aufarbeitung. Ganz entsprechend wird der für die Schlußausdämpfung des Adsorptionsgefässes A_1 benutzte Dampf für die erste Ausdämpfung von A_2 benutzt usw.. Es wird je zur Hälfte indirekt erzeugter und direkter Dampf zur Regeneration angewandt.

Auf diese Weise können je cbm Synthesegas noch 5 g sauerstoffhaltige Erzeugnisse, vorwiegend niedrige Alkohole, gewonnen werden, wobei nur 92 g wäßriges Kondensat je cbm umgesetztes Synthesefrischgas destilliert zu werden brauchen.

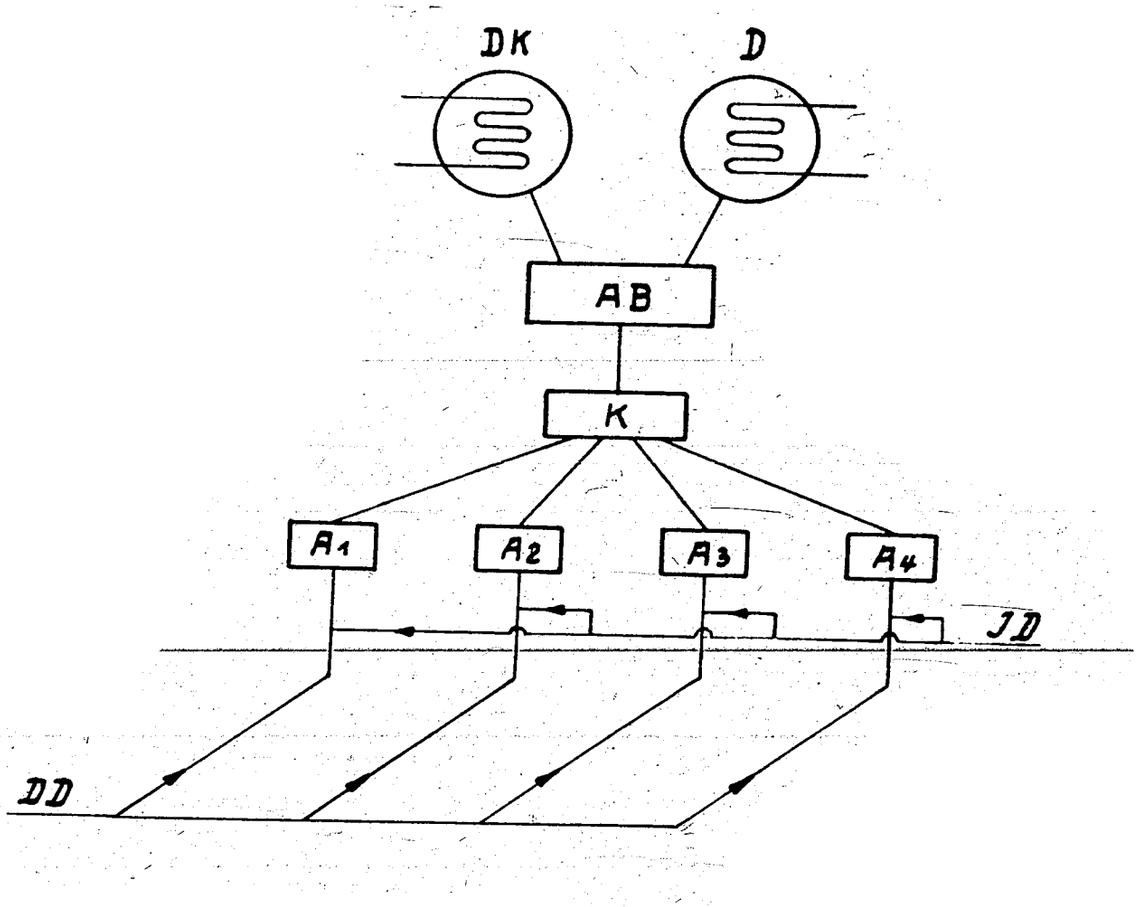
Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen neben Kohlenwasserstoffen durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, insbesondere Eisen, enthalten, bei erhöhtem Druck, vorzugsweise Mitteldruck, unter Abscheidung der leichtsiedenden Erzeugnisse mittels adsorbierender oder absorbierender Mittel, die mit Wasserdampf regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Kondensation des Wasserdampfs und der ausgetriebenen leichtsiedenden Syntheseerzeugnisse die wäßrige Schicht des Kondensats zur Gewinnung von sauerstoffhaltigen Verbindungen aufarbeitet.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nur die aus dem ersten Teil der Ausdämpfung erhaltene wäßrige Schicht des Kondensats aufarbeitet.

3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den zur Aufarbeitung bestimmten Teil der wäßrigen Schicht in Dampfform zuerst zur Schlußausdämpfung von bereits teilweise ausgedämpftem Ad- oder Absorptionsmittel und dann zur teilweisen Ausdämpfung von frischbeladenem Ad- oder Absorptionsmittel verwendet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT ,


DK
D
AB
K
A1
A2
A3
A4
JD
DD