

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM

26. JANUAR 1944

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 744 185

KLASSE 120 GRUPPE 103

R 109563 IVd/120

**Dr. Heinrich Tramm in Mülheim, Ruhr-Speldorf
und Walter Wischermann in Oberhausen-Sterkrade**

sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

**Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über in flüssigem Medium
aufgeschlammten Kontakten**

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. März 1941 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 18. November 1943

In flüssiger Phase bereitet die wirtschaftliche Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung erhebliche Schwierigkeiten. So ist es beispielsweise unmöglich, eine Flüssigphasen-Benzinsynthese einstufig in einem entsprechend hohen Rührgefäß durchzuführen. Sobald bei dieser Ausführungsform hohe Umsetzungen erreicht werden sollen, entstehen untragbar hohe Methanmengen. Auch wenn an Stelle von Rührwerken sehr hohe Flüssigkeitssäulen Anwendung finden, in denen die Kontaktmasse aufgeschlämmt wird, während das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch am Boden der Flüssigkeitssäule eintritt, ist kein besseres Ergebnis zu erzielen. Es stellt sich hierbei nämlich heraus, daß durch Erhöhung der Flüssigkeitssäule von beispielsweise 2 m auf etwa 4 bis 9 m eine nur noch ganz verschwindend kleine Erhöhung des Umsatzes erreichbar ist.

Beim Arbeiten in flüssiger Kontaktphase hat man bereits eine Vielzahl hintereinandergeschalteter Stufen benutzt. Hierbei fanden normale mit Tauch-, Glocken- oder Siebböden ausgestattete Kolonnenapparate Verwendung, auf denen die flüssige Kontaktphase ohne Einrechnung der Schaumschicht eine Höhe von nur wenigen Zentimetern besaß. Einigermaßen befriedigende Umsetzungen konnte man hiermit jedoch nur dann erhalten, wenn mit sehr großen Apparaten gearbeitet wurde, deren Handhabung und technische Überwachung große Schwierigkeiten bereitete.

Es wurde gefunden, daß man die katalytische Flüssigphasen-Kohlenoxydhydrierung in sehr einfacher und wirtschaftlicher Form ausführen kann, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Synthesegase in hochdisperser Aufteilung stufenförmig durch hintereinandergeschaltete Flüssigkeitssäulen

von nur 20 bis 150 cm Höhe strömen und hierbei erfindungsgemäß gefrittete Platten aus keramischem Werkstoff für die Aufteilung der Gase verwendet werden. Besonders zweckmäßig sind hintereinandergeschaltete Flüssigkeitssäulen von etwa 90 cm Höhe. Bei dieser Arbeitsweise ist zwischen den einzelnen Stufen keine oder wenigstens keine vollständige Abscheidung der anfallenden Syntheseprodukte erforderlich. Man benutzt hierzu beispielsweise poröse Tonplatten, die bei einem Gasdurchgang von stündlich 7 l je cm² einen Druckwiderstand von 600 bis 2000 mm Wassersäule aufweisen. Derartige Frittenplatten werden kolonnenförmig übereinandergeschaltet und bilden auf diese Weise die Grenzflächen der einzelnen Synthesestufen. Vor dem jeweils nächsten Boden wird das Gas von der Flüssigkeit getrennt und durch die darüberliegende Frittenplatte erneut verteilt.

Der auf diese Weise erzielbare technische Erfolg geht aus nachfolgenden Vergleichszahlen hervor.

In eine mittels Kohlenwasserstoffgemischen geeigneter Siedelage hergestellte Kobaltkontaktaufschlämmung, die sich in einem 3 m hohen Rohr von 25 mm Lichtweite befand und durch eine geeignete Heizvorrichtung, z. B. durch einen Wassermantel, auf etwa 190° erhitzt wurde, leitete man mit Hilfe einer gefritzten Porzellanplatte unter 10 at Überdruck von unten her ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch ein. Hierbei ergab sich eine etwa 50- bis 60%ige Umsetzung des CO/H₂-Gemisches zu im wesentlichen normalflüssigen Kohlenwasserstoffen. Sobald durch Temperatursteigerung das Ausmaß der Umsetzung gesteigert wurde, trat sehr bald eine schnell zunehmende Methanbildung ein, die den Synthesebetrieb vollständig unwirtschaftlich machte.

Bei einem zweiten Versuch war das verwendete Reaktionsrohr durch mehrere Frittenplatten in einzelne Abschnitte unterteilt, wobei sich über jeder Frittenplatte eine Flüssigkeitssäule von 90 cm befand, in der die erforderliche Kontaktmenge suspendiert war. Hierauf folgte ein Gasraum von etwa 10 cm Höhe und danach eine neue Frittenplatte, welche das Gasgemisch von neuem hochdispers verteilte. Auf diese Weise zerfiel das erwähnte 3 m lange Rohr in drei Synthesabschnitte. Die Kontaktzusammensetzung und die Art der zur Aufschlämmung verwendeten Flüssigkeit waren die gleichen wie im ersten Fall. Auch zwischen der Synthesetemperatur, dem Gasdruck und der Kontaktbelastung bestanden keine Unterschiede.

Im Gegensatz zum ersten Versuch konnte das eingeführte Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gas-

gemisch mit dem absatzweise unterteilten Kontaktrohr zu über 90 % umgesetzt werden, wobei die Methanbildung sich auf weniger als 5 % des umgesetzten Kohlenoxyds belief.

Besonders günstige Ergebnisse ergeben sich, wenn die Temperatur in den einzelnen Gasverteilungsstufen derart niedrig gehalten wird, das nicht mehr als etwa 1 % des in jeder Stufe umgesetzten Kohlenoxydes in Methan übergeht. Unter diesen Umständen wird eine wesentlich höhere Kontaktbelastung erzielt, als sie heute im Rahmen der Kohlenoxydhydrierung technisch möglich ist. Während man mit festangeordneten Kontakten bisher stündliche Belastungen von etwa 1 Normalkubikmeter Synthesegas pro Kilogramm Kontaktmetallinhalt verwendet und bei der mehrstufigen Synthese im allgemeinen mit stündlich nur 0,6 Normalkubikmeter Synthesegas je Kilogramm Kobalt rechnet, kann bei der Flüssigphasen-Kohlenoxydhydrierung unter hochdisperser Gasverteilung die Kontaktbelastung in den einzelnen Stufen etwa 2- bis 7mal höher gewählt werden.

So wurden bei den im zweiten Fall erwähnten drei Umsetzungsstufen mit 90 % Umsetzung und insgesamt weniger als 5 % Methanbildung beispielsweise stündlich 1,6 Normalkubikmeter Synthesegas je 1 kg Kobalt umgesetzt.

Durch den eintretenden Kohlenoxydverbrauch tritt in den einzelnen Synthesestufen die übliche Gasvolumenkontraktion ein. Wenn trotzdem in allen Kontaktstufen gleiche Gasgeschwindigkeit aufrechterhalten werden soll, was notwendig ist, weil der Kontakt andernfalls nur ungenügend aufgewirbelt wird und die Gefahr besteht, daß er sich zu Boden setzt, so muß entweder der Durchgangsquerschnitt der hintereinandergeschalteten Syntheseabschnitte stufenweise verringert oder das durchlaufende Gasvolumen entsprechend vergrößert werden.

Beträgt der Kontaktrohrquerschnitt in der ersten Stufe beispielsweise 50 cm² und tritt in diesem Abschnitt eine 50%ige Kontraktion ein, so braucht der Flüssigkeitsquerschnitt in der zweiten Stufe nur noch 25 cm² zu umfassen, während man in der dritten und vierten Stufe nur noch 12,5 cm² bzw. 6,25 cm² nötig hat. Bei dieser Arbeitsweise kann man ohne nennenswerte Methanbildung mit Hilfe von vier Stufen eine mehr als 90%ige Umsetzung erzielen. Hierbei erreicht man je Normalkubikmeter Synthese-Idealgas (CO + H₂) etwa 190 g flüssige und leicht verflüssigbare Produkte.

Statt durch stufenförmige Querschnittverringern kann man die Konstanz der Gasgeschwindigkeit auch auf andere Weise erreichen, beispielsweise durch Zumischung

von verdampfbaren Flüssigkeiten oder durch eine mit fortschreitender Kontraktion stufenförmig vermehrte Kreislaufführung der Synthesegase.

5 Die gleichzeitige Zumischung von verdampfbaren Flüssigkeiten, z. B. leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder Wasser, hat den besonderen Vorteil, daß man auf diese Weise die in der Kontaktaufschlammung ent-
10 stehende Wärmemenge besonders intensiv abführen kann. Bei der Einspritzung und gleichzeitigen Mitverdampfung von Hexan entsteht beispielsweise annähernd genau so viel Hexandampf, als der auftretenden Kon-
15 traktion des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Volumens entspricht. Ähnliche Verhältnisse lassen sich mit Wasserdampf verwirklichen. Die Verwendung von verdampfendem Wasser ist besonders vorteilhaft, weil dieses Kühlmittel
20 eine hohe Verdampfungswärme besitzt und in den entstehenden Kohlenwasserstoffen nicht löslich ist.

Es ist unerheblich, ob die eingespritzte Flüssigkeit, deren Menge von der Umsatz-
25 höhe, dem Synthesedruck und der Synthesetemperatur abhängig sind, bei der Verdampfung mehr Gase liefern, als der Volumenverminderung durch Kontraktion entspricht. Eine Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit
30 verbessert die Kontaktaufschlammung und ist durchaus erwünscht.

Arbeitet man mit Ergänzungen des Gasvolumens durch eingespritzte verdampfbare Flüssigkeiten, so kann man die Synthese ohne
35 jede Betriebsschwierigkeit stufenförmig mit Hilfe einer Kolonne durchführen, deren einzelne Böden aus gefritteten Platten bestehen und einen gegenseitigen Abstand von etwa
40 100 cm aufweisen. Das Gas tritt in jede Kolonnenabteilung durch die gefrittete Platte von unten her ein, durchstreicht die Flüssigkeit und kommt hierbei intensiv mit dem in
45 ihr aufgeschlammten Kontakt in Berührung. Gleichzeitig wird in den einzelnen Stufen so viel an leicht siedenden Kohlenwasserstoffen
oder Wasserdampf eingespritzt, daß durch die auftretende Verdampfungswärme eine
50 Temperaturkonstanz gewährleistet bleibt. Ohne Kühlung tritt das Gas sodann durch die nächste Frittenplatte in die nachfolgende Synthesestufe.

Wird an Stelle der direkten Kühlung durch verdampfbare Flüssigkeiten mit indirekt wirkenden Kühlmänteln oder innerhalb der
55 Kontaktaufschlammung liegenden Kühlrohren oder andersartig ausgestalteten Kühlflächen gearbeitet oder läßt man zwischen den einzelnen Stufen die Gase durch entsprechende
60 Kühlvorrichtungen strömen, dann ist es zweckmäßig, die Synthesegas-Volumenkontraktion durch teilweise Kreislaufführung

der Gase auszugleichen. Der Umfang der Kreislaufführung ist in Richtung der aufeinanderfolgenden Stufen entsprechend der
zunehmenden Kontraktion zu vergrößern, um
65 auch in den oberen Stufen durch hinreichende Gasgeschwindigkeit eine genügende Aufschlammung des Kontaktes sicherzustellen. Weitere Einzelheiten sind dem nachfolgenden
Beispiel zu entnehmen. 70

Ausführungsbeispiel

Die Kohlenoxydhydrierung wurde bei 181 bis 183° in einem Kontaktrohr von 25 mm
Lichtweite und 3 m Höhe durchgeführt, das
75 durch Frittenplatten in drei Abschnitte von 1 m Länge unterteilt war. Die Beheizung erfolgte durch einen Heizmantel, der auf 190° erhitzt wurde. Jede Stufe war mit einer Kontaktaufschlammung gefüllt, die auf 340 g
80 Dieselöl 18 g Kontakt enthielt, so daß in jedem Abschnitt ein Gasraum von 10 cm Höhe verblieb.

Es wurden unter einem Überdruck von 10 atü stündlich 27 l eines Kohlenoxyd-
85 Wasserstoff-Gemisches mit 8 l CO, 16 l H₂ und 3 l N₂ in die erste Stufe eingeleitet und durch die Frittenplatte hochdispers verteilt. Hierbei ergab sich eine 50%ige Umsetzung. Das Gasvolumen belief sich danach auf 19 l
90 und enthielt 4 l CO, 8 l H₂, 3 l N₂ und 4 l Wasserdampf. Da der Synthesecapparat-Querschnitt in allen drei Stufen gleich groß war, wurde das Gasvolumen durch Einleitung
95 von 8 l Wasserdampf auf 27 l ergänzt, durch eine weitere Frittenplatte wieder hochdispers verteilt und der zweiten Stufe zugeleitet. Hier setzte wiederum eine 50%ige Umsetzung ein,
so daß man mit zwei Stufen eine 75%ige Umsetzung erhielt. Aus der zweiten Stufe
100 strömten stündlich 2 l CO, 4 l H₂, 3 l N₂ und 14 l Wasserdampf, d. h. insgesamt 23 l ab. Nach Zumischung von 4 l Wasserdampf wurde das Gasvolumen von 27 l durch die dritte
Frittenplatte weitergeleitet. Die dritte
105 Stufe ergab eine Umsetzung von 60 %.

In drei Stufen wurden insgesamt 90 % umgesetzt, wobei die Methanbildung 1 bis
2 % nicht überstieg. Je Normalkubikmeter Synthesegas ergaben sich 190 g flüssige und
110 leicht verflüssigbare Produkte.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über in flüssigem
115 Medium aufgeschlammten Kontakten, insbesondere über Nickel-, Kobalt- oder Eisenkatalysatoren, in mehreren Stufen bei Temperaturen von etwa 150 bis 280°
unter annähernd atmosphärischem oder
120 bis zu etwa 50 at erhöhtem Druck, hoher Kontaktbelastung und hochdisperser Ver-

5 teilung der Synthesegase innerhalb des flüssigen Mediums, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase durch gefrittete Platten aus keramischen Werkstoffen hochdispers verteilt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasgeschwindigkeit in allen Stufen, z. B. durch An-

wendung von stufenweise kleineren Durchgangsquerschnitten der hintereinander- 10 geschalteten Stufen oder Zumischung von verdampfbaren Flüssigkeiten (z. B. von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder Wasser) oder durch Kreislaufführung von Synthesegasen in den einzelnen Stufen 15 annähernd gleich groß hält.