



AUSGEGEBEN AM
23. MARZ 1953

REICHSPATENTAMT
PATENTCHRIFT

Nr. 764 166

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

St 61199 IVd/12 0

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. Herbert Kölbel und Dr. Paul Ackermann, Moers
sind als Erfinder genannt worden

Steinkohlenbergwerk »Rheinpreußen«, Homberg/Ndrh.

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung
in einem flüssigen Medium

Patentiert im Deutschen Reich vom 28. Oktober 1941 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. Dezember 1952

Die Erfindung bezieht sich auf ein Ver-
fahren zur Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung an in einem flüssigen Medium
suspendierten Katalysatoren unter fortlaufen-
5 der Abtrennung der unter Reaktionsbedingun-
gen flüssigen und nicht verdampfenden An-
teile aus der Suspension durch fortlaufende
Filtration und bezweckt die Erzielung einer
gleichbleibend hohen Filtriergeschwindigkeit
10 der Suspension bei gleichbleibender Wirksam-
keit des Katalysators.

Bei der Kohlenoxydhydrierung an in einem
flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren

werden je nach den angewandten Betriebs-
bedingungen mehr oder weniger große Men-
gen an höhermolekularen Syntheseprodukten 15
gebildet, die infolge ihres niedrigen Dampf-
druckes nicht mit dem Restgas aus dem Re-
aktionsbehälter ausgetragen werden. Die be-
kannten Verfahren zur Abführung der höher- 20
molekularen Syntheseprodukte beziehen sich
auf zeitweilige oder laufende Entnahme eines
Teils der Katalysator-Öl-Suspension aus dem
Reaktionsbehälter und anschließende Tren-
nung der Suspension durch Filtration oder 25
Schleudern sowie Wiederaufschlämmen des

Katalysators mit frischer Anreibeflüssigkeit und anschließende Rückführung der Aufschlammung in den Reaktionsbehälter. Diese Arbeitsweisen können nur mit kostspieligen 5 zusätzlichen apparativen Einrichtungen durchgeführt werden und haben den Nachteil, daß jeweils ein wesentlicher Teil des Katalysators dem katalytischen Prozeß entzogen bleibt und daß der für eine gleichmäßige Gasumsetzung 10 ausschlaggebende Flüssigkeitsstand im Reaktionsbehälter erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann. Besondere Schwierigkeiten treten bei der Wiederaufschlammung des beim satzweisen Filtrieren oder Schleudern als zäher Schlick anfallenden äußerst 15 feinkörnigen Katalysators auf, vor allem aber im Fall der vorwiegenden Synthese fester Paraffine, wo die Wiederaufschlammung nur mit beschränkten Mengen an frischer Anreibeflüssigkeit erfolgen darf. 20

Es sind zwar Vorschläge bekannt, durch Anwendung von drehbaren Hohlfiltern den Filtrationsrückstand unter Ausnutzung der Fliehkraft zeitweise oder laufend zu entfernen. 25 Die zeitweise Entfernung des Filterkuchens durch Fliehkraft hat jedoch den Nachteil, daß hierfür die Filtration unterbrochen werden muß und der Filterkuchen in stückiger, schlecht suspendierbarer Form 30 anfällt, während bei der laufenden Entfernung des Filterkuchens durch Abschleudern nur sehr geringe Filtrationsdrücke angewandt werden können, da bei höheren Filtrationsdrücken die infolge der geringen Zerreißfestigkeit des keramischen Filtermaterials nur 35 geringe Drehgeschwindigkeit zum Abschleudern des Rückstandes nicht ausreicht.

Es ist außerdem bekannt, den Filterkuchen an drehbaren Hohlfiltern mittels feststehender 40 Schaber laufend zu entfernen. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht, wie bei allen drehbaren Filtern, in der Notwendigkeit der Abdichtung durch zwei Stopfbüchsen, um das für eine konstante gute Filtrierwirkung erforderliche bestimmte Druckgefälle einstellen 45 zu können. Sämtliche mit drehbaren Filtern arbeitenden Filtrationsverfahren bedingen infolge der besonderen mechanischen Eigenschaften des Filterkörpers eine verhältnismäßig geringe Betriebssicherheit, die sich in 50 häufigen Betriebsausfällen und hohem Reparaturdienst nachteilig auswirkt.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von keramischen Filterkörpern für die 55 Filtration von Schlämmen bei beliebigen Temperaturen und unter beliebigen Anfangsdrücken die Filtrationsgeschwindigkeit ohne mechanische Beanspruchung des Filterkörpers unter Verwendung von nur einer Stopfbüchse 60 dadurch hoch und gleichbleibend gehalten wird, daß man die Bildung eines Filterkuchens

durch Bestreichen der Oberfläche des feststehenden Filterkörpers mit sehr schnellbewegten Schabern verhindert, wobei der Abstand der Schaber von der Filteroberfläche 65 zwischen 1 und 20 mm betragen kann und durch Anwendung einer mit Filtratablaßventil versehenen Druckvorlage ein optimales Filtrationsdruckgefälle eingestellt wird. Der Antrieb des Schabers, der beispielsweise um die 70 feststehende, zylinderförmige Filterkerze konzentrisch rotiert, erfolgt über eine einzige mittels Stopfbüchse gedichtete, in das Filtriergehäuse führende Welle. Bei Verwendung mehrerer Filter in einem gemeinsamen 75 Filtergehäuse werden die Schaber mit einem gemeinsamen Antrieb versehen.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wonach trotz des zwischen Filteroberfläche und Schaber noch vorhandenen Abstandes die Bildung eines Filterkuchens 80 verhindert und damit die Filtriergeschwindigkeit absolut gleichgehalten wird, ist um so überraschender, als es bisher nur bekannt war, die Filterkuchenbildung während der 85 Filtration durch Fliehkraft zu verhindern. Es war vielmehr zu erwarten, daß sich auf der Filteroberfläche ein in der Dicke dem Abstand des Schabers entsprechender Filterkuchen bilden würde. Es hat sich aber gezeigt, daß selbst bei großem Abstand zwischen 90 Filteroberfläche und Schaber keine Ablagerung des Filtrationsrückstandes auf dem Filter eintritt, wenn erfindungsgemäß die Drehgeschwindigkeit des Schabers genügend 95 groß ist.

Das Verfahren nach der Erfindung wird besonders vorteilhaft für die Entfernung der höhersiedenden, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur festen Reaktionsprodukte aus der 100 Katalysator-Flüssigkeit-Suspension bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium angewandt. Die Filtration wird hierbei unter Ausnutzung des Synthesedruckes bei oder auch unterhalb der Reaktionstemperatur vorteilhaft fortlaufend durchgeführt. Die Durchführung des Verfahrens erfolgt entweder im Reaktionsbehälter der Kohlenoxydhydrierung selbst, indem man die 105 Filterkörper in die Suspension eintauchen läßt und das Filtrat aus dem Reaktionsbehälter abführt, oder durch Verwendung eines besonderen, durch absperrbare Rohrleitungen mit dem Reaktionsbehälter verbundenen Filtrierbehälters. Im letzteren Fall wird, da sich 115 die Suspension im Filtriergehäuse durch die erfindungsgemäße Wirkung an suspendierten festen Teilchen anreichert, das zu filtrierende Gut in einer bezogen auf die abgezogene Filtratmenge zwei- bis mehrfachen Menge an 120 den Filtern vorbeigeführt, wozu entweder die Thermosiphonwirkung oder auch eine zusätz-

liche mechanische Förderung z. B. mittels einer Pumpe verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt eine besonders gleichmäßige Arbeitsweise der Kohlenoxydhydrierung dadurch, daß der nach den bisherigen Filtrationsverfahren zähe Filterkuchen bildende und nur schwierig wieder aufschlammbare Katalysator fortlaufend und ohne Zeitverlust in feinverteilter Form dem katalytischen Prozeß wieder zugeführt wird, daß ferner die höhersiedenden Reaktionsprodukte, insbesondere das den Stockpunkt und die Viskosität der Suspension in unerwünschtem Maße erhöhende Paraffin sowie die sonstigen, die Wirksamkeit des Katalysators schädigenden, beispielsweise schwefelhaltigen Produkte, laufend entfernt werden und daß schließlich der Flüssigkeitsstand im Reaktionsraum und somit der Gasweg und Gasumsatz selbsttätig gleichgehalten wird.

Weiterhin kann durch Kupplung der Filtriereinrichtung mit einem Flüssigkeitsstandregler der Filtrationsvorgang ohne Handbedienung geregelt werden, wodurch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine automatische Arbeitsweise erreicht wird.

Besondere Vorteile bietet das erfindungsgemäße Verfahren bei der Synthese vorwiegend fester Paraffine.

Beispiel

Die Katalysator-Öl-Suspension eines hohen Reaktionsraumes für die katalytische Kohlenoxydhydrierung, in welchem stündlich 80 Ncbm Synthesegas an einem in Öl suspendierten, 60 kg Eisen als wirksames Grundmetall enthaltenden Katalysator von etwa 10/1000 bis 30/1000 mm Korngröße zu flüssigen, festen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurden, wird mit einer Stundengeschwindigkeit von etwa 100 l mittels einer Pumpe an einer Filterkerze entlang geführt. Die aus keramischem Material von 10/1000 mm Porenweite bestehende, zylindrische Filterkerze von etwa 1600 cm² Oberfläche ist in einem durch Zu- und Ableitungsröhr mit dem Reaktionsraum in Verbindung stehenden, senkrechten Druckzylinder untergebracht. Das Filtratableitungsröhr führt in eine mit Manometer versehene Druckvorlage, aus welcher das Filtrat durch ein Entspannungsventil entnommen wird. Die laufende Abtragung und Aufwirbelung des Filtrationsrückstandes erfolgt durch einen über die Filterkerze geschobenen, mit mehreren messerartigen Rührflügeln versehenen Rührkörper, der über eine durch Stopfbüchse nach außen führende Rührwelle mittels Elektromotors angetrieben wird.

Bei einer stündlichen Entnahme von 20

bis 30 l Filtrat liegt der Druckabfall des Filters zwischen 1,4 und 2,5 Atmosphären und hält sich über mehrere hundert Betriebsstunden in diesen Grenzen. Durch Destillation wird die zwischen 260 und 310° siedende Fraktion vom festen Paraffin getrennt und einem Vorratsbehälter zugeführt, aus welchem ein Teil mit Hilfe eines automatischen Flüssigkeitsstandreglers in den Reaktionsbehälter gepumpt wird. Bei dieser Arbeitsweise werden stündlich rund 700 g festes Paraffin gewonnen, was der bei der Synthese gebildeten Menge von 9 g je Normalkubikmeter Synthesegas entspricht. Dementsprechend hält sich der Stockpunkt der Suspension nach anfänglich geringem Anstieg über die ganze Betriebszeit konstant auf 12 bis 15°.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung an in einem flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren unter Abtrennung der unter Reaktionsbedingungen flüssigen und nicht verdampfenden Anteile aus der Suspension durch fortlaufende Filtration, dadurch gekennzeichnet, daß im Abstand von 1 bis 20 mm über der Oberfläche des Filters Rührschaber so schnell bewegt werden, daß ein Absetzen der Katalysatorteilchen auf der Filteroberfläche nicht erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine aus einem oder mehreren Filterkörpern und Rührschabern bestehende Filtriervorrichtung verwendet wird, die in einem gesonderten, durch absperrbare Rohrleitungen mit dem Reaktionsraum verbundenen Druckbehälter untergebracht ist, und daß zur Rückführung der mit suspendiertem Katalysator angereicherten Suspension in den Reaktionsbehälter eine bezogen auf die ablaufende Filtratmenge zwei- bis mehrfache Suspensionsmenge durch Thermo-siphonwirkung oder mittels einer Pumpe an den Filtern entlang geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Verwendung von einem oder mehreren Kerzenfiltern und konzentrisch um diese rotierenden Rührkörpern, die gegebenenfalls mit einem gemeinsamen Antrieb versehen sind.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Deutsche Patentschriften Nr. 42 857,

245 394;

USA.-Patentschriften Nr. 717 854,

821 194.