

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
18. OKTOBER 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 817 596

KLASSE 120 GRUPPE 103

p 50453 IV d/120 D

Dipl.-Ing. Friedrich Schnur, Oberhausen-Sterkrade
ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen-Höfen

Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 30. Juli 1949 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. August 1951

Für die Abführung der bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehenden hohen Reaktionswärme ist die Arbeitsweise in flüssiger Phase bekannt. Hierbei wird häufig der Katalysator innerhalb des flüssigen Mediums durch ein Rührwerk aufgeschlämmt und in Bewegung gehalten, wobei die Wärmeabfuhr meist durch teilweise Verdampfung des flüssigen Mediums erfolgt. Es ist auch vorgeschlagen worden, festangeordnete und dann vorzugsweise körnige Kontaktschichten zu verwenden, die während der Synthese fortlaufend von einer Flüssigkeit, insbesondere von einem Kohlenwasserstoffgemisch, durchflossen werden. Bekannt ist hierbei die Arbeitsweise im Gegenstrom, derart, daß die Synthesegase beispielsweise von unten nach oben strömen und das flüssige Medium von oben über den Kontakt fließt. Auch das Arbeiten im Gleichstrom ist beschrieben worden, z. B. in den britischen Patent-

schriften 464 308 und 468 434, wobei die Synthesegase und das flüssige Medium sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durch die Kontaktfüllung treten können. Bei dieser Arbeitsweise wird eine besonders gleichmäßige Ausnutzung der Kontaktfüllung erreicht, und man kann je nach der Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase und der Gasbelastung innerhalb der Kontaktsäulen einen genau abgestuften Temperaturanstieg verwirklichen.

Es wurde nun gefunden, daß eine wesentliche Verbesserung der Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium mit fest angeordneten, vorzugsweise körnigen Katalysatormassen bei einer Strömungsrichtung von Synthesegas und flüssigem Medium in gleicher Richtung durch die Katalysatorfüllung erreicht werden kann, wenn das flüssige Medium bereits unterhalb des obersten Katalysatorniveaus in Teilströmen aus der Katalysatorfüllung abgeleitet

und der Kühlvorrichtung zugeführt wird. Auf diese Weise ist innerhalb der oberen Katalysatorschichten ein verminderter Flüssigkeitsdurchfluß vorhanden. Die obersten Katalysatorschichten nehmen infolgedessen wegen verminderter Kühlwirkung eine erhöhte Temperatur an. Auf diese Weise lassen sich auch die bereits erschöpften Synthesegase noch weit gleichmäßiger ausnutzen als wenn das Kühlmittel in seiner Gesamtheit oberhalb des Katalysators abfließt.

In der Zeichnung ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an Hand einer schematischen Darstellung erläutert.

Es ist 1 der Synthesofen, der in seinem unteren Teil einen Siebboden 2 besitzt, auf dem die körnige Kontaktmasse 3 liegt. Die Synthesegase werden durch Leitung 4 zugeführt und mit Hilfe einer Verteilungsvorrichtung 5, z. B. durch einen gelochten Behälter, gleichmäßig über den Ofenquerschnitt verteilt. Innerhalb der Kontaktfüllung, die allseits vom flüssigen Mittel umspült ist, steigen die Gase nach oben und werden einschließlich der gasförmigen Syntheseprodukte durch Leitung 6 am oberen Ende des Ofens abgesaugt.

Gleichzeitig mit den Synthesegasen läuft dem unteren Teil des Ofens ein flüssiges Medium zu, daß aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. aus einer Dieselölfraktion oder aus Wasser bestehen kann. Die Siedelage des Kohlenwasserstoffgemisches kann so gewählt werden, daß bei der Synthese keine oder nur eine teilweise Verdampfung der Kohlenwasserstoffe stattfindet. Das im Gleichstrom zu den Synthesegasen durch den Ofen fließende flüssige Medium wird einschließlich der entstandenen flüssigen Syntheseprodukte durch die Rohrleitungen 8a, 8b, 8c und 8d aus dem Ofen abgezogen. Die aus jedem einzelnen dieser Rohre abzuregulierende Flüssigkeitsmenge wird so eingestellt, daß innerhalb der zugehörigen oberen Katalysatorschichten infolge des verminderten Flüssigkeitsdurchflusses eine geringere Kühlwirkung und damit eine erhöhte Temperatur eintritt. Auf diese Weise lassen sich die bereits erschöpften Synthesegase sehr gleichmäßig ausnutzen. Insgesamt wird aus den Rohrleitungen 8a, 8b, 8c und 8d eine der eingetretenen Volumenvermehrung entsprechende Flüssigkeitsmenge abgetrennt und durch Leitung 9 der üblichen Nachbehandlung zugeführt (Fraktionierkolonnen usw.). Der übrige Teil des flüssigen

Mediums gelangt durch Leitung 10 in einen Wärmeaustauscher 11, wo durch ein geeignetes Kühlmittel, z. B. Wasser, seine Temperaturerhöhung wieder rückgängig gemacht wird. Durch eine Pumpe 12 wird die insgesamt umgewälzte Menge reguliert und mit ihr die Höhe des Temperaturgradienten. Durch die Wirksamkeit des Kühlers 11 wird die Arbeitstemperatur im Synthesofen bestimmt. Zum Aufhitzen beim Anfahren dient der Erhitzer 13.

Beispiel

Ein Eisenkatalysator, der aus 100 Teilen Eisen (Fe), 5 Teilen Kupfer (Cu) und 4 Teilen Alkali (K_2O) bestand, wurde in ein glattes Syntheserohr ohne Kühlelemente eingefüllt und die Synthese unter Gleichstromführung mit von unten eingetragenen Kühlmedium und Synthesegas durchgeführt. Dabei wurde das Kühlmedium, eine Kohlenwasserstofffraktion, in Teilströmen aus dem Kontaktraum abgezogen, außerhalb des Rohres wieder vereinigt und nach Rückkühlung wieder dem Syntheserohr zugeführt. Durch die vier Teilströme 8a, 8b, 8c, 8d, wurde der kontaktgefüllte Reaktionsraum in vier Kühlabschnitte unterteilt, die gezählt vom Gaseintritt, angenähert folgende Volumina umfaßten: 20%, 25%, 30%, 30%. Die Teilströme umfaßten, in gleicher Reihenfolge aufgezählt, 50%, 25%, 11%, 14% der Gesamtkühlmenge, und die Temperatur im Reaktionsraum stieg vom Eintritt bis zum Austritt von 220° auf 260°, wobei die Zwischentemperaturen sich in den Abzugsstellen auf 222°, 227°, 239° beliefen. Es wurde mit dieser Anordnung ein Umsatz von 62% ($CO + H_2$) erreicht, wobei sich 116 g flüssige Syntheseprodukte je Ncbm ($CO + H_2$) ergab.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase mit fest angeordneten vorzugsweise körnigen Katalysatormassen, wobei das flüssige Medium und die Synthesegase in gleicher Richtung durch die Katalysatorfüllung strömen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium bereits unterhalb des obersten Katalysatorniveaus in Teilströmen aus der Katalysatorfüllung abgeleitet und der Kühlvorrichtung zugeführt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

