



AUSGEGEBEN AM  
29. SEPTEMBER 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

№ 933 448

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

R 10585 IVd / 120

---

Dr. Walter Rottig, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade und  
Walter Wischermann, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade  
sind als Erfinder genannt worden

---

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhld.)-Holten

## Verfahren zur Füllung von Reaktionsöfen für die katalytische Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. Dezember 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 3. März 1955

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. September 1955

Bei der Verwendung von Fällungskatalysatoren, insbesondere aus Eisen, Kobalt und Nickel, für die Kohlenoxydhydrierung ist es bekannt, diese Kontakte im allgemeinen mit einer Korngröße zwischen etwa 1 bis 4 mm zum Einsatz zu bringen. Diese Korngröße wird z. B. dadurch eingestellt, daß die in bekannter Weise durch Fällung hergestellte Katalysatormasse in noch feuchtem Zustand, gegebenenfalls nach Trocknung, auf einen bestimmten Wassergehalt in einer geeigneten Maschine, beispielsweise Fadenpresse, Strangpresse usw., verformt wird. Das bei dieser Verformung sowie bei weiterer Zerkleinerung in Stückchen und bei der Endtrocknung entstandene Unterkorn wird durch Behandeln der geformten Massen mit einem Sieb bestimmter Feinheit, z. B. von 1 mm Maschenweite, entfernt, d. h. Staub und Unterkorn werden

durch entsprechende Absiebung vor der Reduktion abgetrennt.

Es ist bekannt, daß bei dem anschließenden Arbeitsgang der Reduktion des Katalysatorkornes eine erneute Bildung von Staub und Kleinkorn stattfindet. Diese ist darauf zurückzuführen, daß durch den bei der Reduktion auftretenden Schwund nach der Reduktion eine mehr oder weniger große Menge an Korn vorliegt, dessen Größe jetzt unterhalb der vorher durch die Siebung eingestellten untersten Grenze liegt. Hinzu kommt, daß besonders bei Fällungskatalysatoren — vermutlich infolge des exothermen Verlaufes der Reduktion — das Korngefüge gesprengt werden kann, so daß ein großer zusätzlicher Anfall an Staub und Splitterkorn stattfindet. Schließlich ist bekannt, daß ein reduziertes Korn häufig in mechanischer

Hinsicht weicher ist als ein unreduziertes Korn. Es tritt dadurch eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Staub und Splitterkorn auf, bedingt durch unvermeidliche Manipulationen mit dem reduzierten Korn, wie Ab- und Umfüllen in Kübel, Passieren von Abfüllvorrichtungen, Durchführung von Transporten.

Als Folge dieser drei als Beispiele geschilderten Möglichkeiten der Bildung von Staub und Splitterkorn bei der Reduktion von Fällungskatalysatoren zeigt sich nach dem Einfüllen des reduzierten Katalysators in die Syntheseöfen ein erhöhter Druckverlust. Während dieser Druckverlust speziell bei der Kohlenoxydhydrierung mit festangeordneten Katalysatoren in den bisherigen Syntheseöfen mit einer Höhe zwischen etwa 1 bis 4 m unter gewissen Verhältnissen nur eine technisch unerwünschte Erscheinung darstellt, zeigte sich, daß bei modernen Öfen mit entsprechend vergrößerter Bauhöhe, beispielsweise solchen, welche eine Höhe zwischen etwa 10 bis 15 m aufweisen, außerordentliche Komplikationen eintreten. Es kommt hinzu, daß im Zuge der Entwicklung einer Synthese mit vergrößerter Gasbelastung des Katalysators bei der Kohlenoxydhydrierung jetzt die lineare Gasgeschwindigkeit gegenüber der früher bei der großtechnischen Synthese mit festangeordneten Kobaltkatalysatoren angewandten Geschwindigkeiten um ein Vielfaches höher liegt. Beide Faktoren zusammen genommen bewirken, daß je nach Art und Qualität des Katalysators Druckverluste von beispielsweise 5 at und mehr auftreten können und somit eine technisch kaum tragbare Höhe erreichen.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, in die Einfüllvorrichtung eine Durchlaßkammer mit einem Schrägsieb einzuschalten, so daß der bei der Aktivierung gebildete Staub vor dem Eintritt des Kontaktes in die Kontaktbehälter abgesiebt und in einer Staubkammer gesammelt wird. Bei dieser Vorrichtung ist jedoch der Querschnitt des Einlaßstutzens vor dem Sieb größer als die Austrittsöffnung der Siebkammer.

Es zeigte sich, daß unter diesen Verhältnissen, ja sogar bei einer Gleichheit der Querschnitte beider Öffnungen, sich die gesamte Siebvorrichtung mit Katalysatorkorn anfüllt und dadurch eine verhältnismäßig schlechte Siebung und durch den Staudruck und die Reibung der gestauten Körner aneinander eine erneute Staubbildung eintritt.

Es wurde nun gefunden, daß in den Syntheseöfen etwa auftretende Druckverluste sich in einfacher Weise auf ein tragbares Ausmaß verringern lassen, wenn man das Füllen von mit Syntheserohren ausgestatteten Reaktionsöfen für die katalytische Kohlenoxydhydrierung, besonders von einer Bauhöhe von über 4 m, vorzugsweise von 10 bis 20 m, mit Katalysatorkorn, insbesondere solchem aus Eisen, Kobalt oder Nickel, mit Korngrößen von etwa 0,5 bis 7 mm, insbesondere 1 bis 5 mm, in unreduziertem Zustand, besonders günstig unter Benutzung einer Siebvorrichtung vornimmt, bei der der Querschnitt des Eintrittsstutzens vor

dem Sieb etwa den 0,8- bis 0,1fachen Querschnitt des Einfüllstutzens nach dem Sieb besitzt, wobei während des Einfüllens ein schwacher Gasstrom durch die Einfüllvorrichtung geleitet wird. Dadurch ist ein einwandfreies Abrieseln der Katalysatormasse in allen Fällen gewährleistet, und der in der Masse vorhandene Staub samt dem Unterkorn wird mit Sicherheit entfernt. In der Zeichnung sind einige Beispiele entsprechender Konstruktionen aufgeführt.

Als Gas, das während des Einfüllens des Katalysators durch die Siebvorrichtung geleitet wird, wird zweckmäßig Inertgas, z. B. Kohlensäure oder Stickstoff, verwendet. Dieses Gas wird am besten im Querstrom oder Gegenstrom zu dem abrieselnden Katalysatorkorn geführt. Auf diese Weise wird eine besonders gute Entfernung des Staubes erreicht. Hierbei ist es günstig, wenn die lineare Geschwindigkeit des Gases an der Berührungsstelle mit dem Katalysator etwa 1 bis 100 cm/Sek., vorteilhaft etwa 10 bis 50 cm/Sek., beträgt. Unterhalb dieser Grenze ist der Effekt nur gering, oberhalb kann unter Umständen schon eine Austragung des Kontaktkornes erfolgen. Die bisher erwähnten Maßnahmen lassen sich besonders gut bei trägerlosen Katalysatoren, vor allem des Eisens, Kobalts und Nickels anwenden, jedoch ist dies auch bei solchen Katalysatoren möglich, die mehr oder weniger große Anteile an Trägermaterial, z. B. Kieselgur, aktivierte Bleicherden, Aluminiumoxyd usw., enthalten.

Als besonders günstig hat es sich weiterhin herausgestellt, wenn in Kombination mit diesem Einfüllverfahren nach Füllung der Reaktionsöfen die auf dem oberen Rohrboden befindliche Katalysatormasse nicht manuell, beispielsweise durch Zusammenfegen, Kratzen oder Schaben, entfernt wird, sondern nach beendeter Füllung der Syntheseöfen überschüssige Katalysatormasse von ihrem oberen Rohrboden durch Absaugen in einem Inertgasstrom entfernt wird. Es zeigte sich, daß ein nicht unbedeutender Teil des Druckverlustes darauf zurückzuführen ist, daß durch unvorsichtiges Manipulieren mit der auf dem oberen Rohrboden befindlichen überflüssigen Katalysatormasse, deren Vorhandensein trotz sorgfältigen Einfüllens kaum zu vermeiden ist, ein zusätzlicher Staubanfall und damit Druckverlust eintritt, der unter Umständen bei einem relativ weichen Korn, das leicht zum Zerfall neigt, mehrere Atmosphären betragen kann. Durch eine Absaugung des Kleinkorns, vor allem des evtl. gebildeten Staubes, kann dieser Druckverlust praktisch weitgehend ausgeschaltet werden.

Schließlich ist noch eine weitere Schonung des Katalysatorkornes beim Einfüllen speziell beim Vorliegen höherer Reaktionsräume möglich. Es zeigte sich, daß man besonders günstig arbeiten kann, wenn die Syntheseröhre während der Füllung mit dem reduzierten Katalysatorkorn eine Flüssigkeit, z. B. Kohlenwasserstoffe, aus der Kohlenoxydhydrierung enthalten, deren Meniskus während der Füllung mit Katalysatorkorn nicht mehr als

10 cm, zweckmäßig nicht mehr als 100 cm, vom oberen Rohrboden entfernt ansteigt. Es stellte sich nun heraus, daß bei Nichtanwendung einer, vor allem aber sämtlicher voranstehend beanspruchter Maßnahmen diese Verfahrensweise des Einfüllens in Gegenwart einer Flüssigkeit bestenfalls keinen Effekt, meistens jedoch eine zusätzliche Steigerung des Druckverlustes bewirkt. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß beim Vorliegen auch nur geringer Mengen an Staub oder Unterkorn unter 0,5 mm, vor allem unter 0,1 mm, bedingt durch die starke unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit, in den oberen Schichten eine erhebliche Anreicherung des Staubeiles eintritt. Hierdurch wird, wie Messungen zeigten, ein zusätzlicher Druckverlust bewirkt.

Werden nun diese Maßnahmen in Kombination miteinander angewandt, so enthält der eingefüllte Katalysator keinen Staub und kein Splitterkorn mehr. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Katalysatorpartikelchen ist nun fast völlig einheitlich. Eine Anreicherung von Staub, wie voranstehend geschildert, ist nun völlig ausgeschaltet und somit auch die Möglichkeit eines zusätzlichen Druckverlustes. Als Vorteil tritt aber jetzt hinzu, daß im Vergleich zu einer Füllung ohne Flüssigkeit durch die langsame Sinkgeschwindigkeit keinerlei mechanische Beanspruchung des reduzierten Kornes eintritt und somit auch bei hohen Reaktionsräumen keine zusätzliche Bildung von Staub und Splitterkorn durch den Anprall an die Wand und den Aufprall auf den Boden während des Füllens eintritt. Bei nicht mit einer Flüssigkeit gefüllten, besonders hohen, z. B. 10 bis 15 m hohen Reaktionsräumen, ist durch den Aufprall auf den Siebboden des Reaktors sowie durch den seitlichen Anprall des Kornes beim Fall durch das Rohr eine mehr oder weniger große Staub- und Splitterkornbildung nicht auszuschließen. Vorteilhaft ist es, dabei zu beachten, daß die Flüssigkeit im Reaktor nicht höher als etwa 1 m unter dem oberen Rohrboden steht. Da der Flüssigkeitsspiegel durch das Einfüllen des Katalysators steigt, ist es notwendig, von Zeit zu Zeit einen Teil

der Flüssigkeit am unteren Boden abzulassen. Um eine Berührung der Flüssigkeit mit Splitterkorn und Staub, der sich evtl. auf dem oberen Rohrboden befinden kann, mit Sicherheit auszuschließen, ist eine Überflutung des oberen Rohrbodens unbedingt zu vermeiden. Der Flüssigkeitsspiegel darf äußerstens bis auf etwa 10 cm vom oberen Rohrboden entfernt steigen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Füllen von mit Syntheseröhren ausgestatteten Reaktionsöfen für die katalytische Kohlenoxydhydrierung, besonders von einer Bauhöhe von über 4 m, beispielsweise 4 bis 20 m, mit reduzierten Fällungskatalysatoren, insbesondere solchen aus Eisen, Kobalt und Nickel mit einer Korngröße von 0,5 bis 7, insbesondere 1 bis 6 mm, unter unmittelbarer Entstaubung des Kontaktes durch eine Siebvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Siebvorrichtung zur Anwendung kommt, deren Eintrittsstutzen vor dem Sieb den 0,8- bis 0,1-fachen Querschnitt des Einfüllstutzens nach dem Sieb besitzt und daß während des Einfüllens durch die Füllvorrichtung ein schwacher Gasstrom geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durch die Füllvorrichtung geleitete Gasstrom eine Geschwindigkeit von 1 bis 50, vorteilhaft 5 bis 25 cm/Sek., hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Syntheseröhre mit einer Flüssigkeit, vorzugsweise Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung, gefüllt sind, deren Meniskus während des Füllens mit Katalysator Korn nicht höher als 10 cm, zweckmäßig nicht höher als 100 cm, vom oberen Rohrboden entfernt ansteigt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach beendeter Füllung der Reaktionsöfen überschüssige Katalysatormasse von ihrem oberen Rohrboden durch Absaugen in einem Inertgasstrom entfernt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



