

01762

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Holteln, den 8. März 1941

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 559

E 109 563 IVa/120 vom 10.3.1941

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung  
über in geeigneten Flüssigkeiten aufgeschlämmte  
Katalysatoren

Geheim  
+ / für den Staatsgeheimnis  
... bei Post

Bei der technischen Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung besteht die Hauptschwierigkeit darin, die Entstehung gasförmiger und leichtsiedender Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Methanbildung, zugunsten hochsiedender oder fester Kohlenwasserstoffe zu unterdrücken. Zur Erreichung dieses Zieles hat man die Synthese beispielsweise in Lamellen- oder Vielrohröfen durchgeführt, welche eine sorgfältige Kühlung der Kontaktmasse ermöglichen. Um eine möglichst konstante Synthesetemperatur zu gewährleisten, hat man die CO/H<sub>2</sub>-Umsetzung auch bereits mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt, die in geeigneten Flüssigkeiten, insbesondere in Kohlenwasserstoffen aufgeschlämmt waren.

In der flüssigen Phase bereitet die katalytische Kohlenoxydhydrierung jedoch besondere Schwierigkeiten. Es ist unmöglich, eine " Flüssigphasen-Kohlenoxydhydrierung " mit wirtschaftlichem Erfolg in einer Stufe, beispielsweise in einem entsprechend hohen Rührgefäß, durchzuführen. Sobald bei dieser Ausführungsform hohe Umsetzungen erreicht werden sollen, entstehen untragbar hohe Methanmengen. Auch wenn anstelle 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 - 9 m eine nur noch ganz verschwindend kleine Erhöhung des Umsatzes erreichbar ist.

Man hat auch bereits vorgeschlagen, beim Arbeiten in flüssiger Kontaktphase mit einer Vielzahl hintereinandergeschalteter Stufen zu arbeiten. Hierbei fanden normale mit Tauch-, Glocken- oder Siebböden ausgestattete Kolonnenappara-

te Verwendung, auf denen die flüssige Kontaktphase ohne Einrechnung der Schaumschicht eine Höhe von nur wenigen Zentimetern besass. Hiermit konnte man jedoch nur einigermaßen befriedigende Umsetzungen erhalten, wenn mit sehr grossen Apparaten gearbeitet wurde, deren Handhabung und technische Überwachung grosse Schwierigkeiten bereitete.

Es wurde nun gefunden, dass man die katalytische "Flüssigphasen-Kohlenoxydhydrierung" in sehr einfacher und wirtschaftlicher Form ausführen kann, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltende Synthesegase in hochdispenser Aufteilung stufenförmig durch hintereinandergeschaltete Flüssigkeitssäulen von nur 20 - 150 cm Höhe strömen. 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.

Die erfindungsgemäss verwendete hochdisperse Vermischung von Synthesegas und flüssiger Katalysatorphase lässt sich auf verschiedene Weise erreichen. Man kann hierzu schnelllaufende Rührwerke oder Zerschäumungs- bzw. Emulsionsvorrichtungen üblicher Bauart benutzen. Eine besonders hochdisperse Gasverteilung ist mit Hilfe von gefritteten Platten, z.B. aus keramischem Material möglich. Man benutzt hierzu beispielsweise poröse Tonplatten, die bei einem Gasdurchgang von stündlich 7 Ltr. pro qcm einen Druckwiderstand von 600 - 2000 mm Wassersäule zeigen. 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 darüber liegende Frittenplatte erneut verteilt.

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

In eine vermittels Kohlenwasserstoffgemischen geeigneter Siedelege hergestellte Kobaltkontakt-Aufschlammung, 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°C erhitzt wurde, leitete man mit Hilfe einer gefritteten Porzellanplatte unter 10 at Überdruck von

unten her ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch ein. Hierbei ergab sich eine etwa 50 - 60 %-ige Umsetzung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -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 <sup>Rohr in drei</sup> Syntheseabschnitte. Die Kontaktzusammensetzung und die Art der zur Aufschlammung 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-Gasgemisch mit dem absatzweise unterteilten Kontaktrohr zu über 90 % umgesetzt werden, wobei die Methanbildung sich auf weniger als 5 % des umgesetzten Kohlenoxyds belief.

Anstelle von Frittenplatten konnte mit entsprechend ausgebildeten Rührwerken, welche die Kontaktaufschlammung immer wieder von neuem mit dem Gasstrom in intensiver Weise vermischten, ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden. Die Höhe der Umsetzung war von der mehrfachen intensiven Gasverteilung abhängig.

Neben der wiederholten Gasverteilung erzielt man besonders günstige Ergebnisse, wenn die Temperatur in den einzelnen Gasverteilungsstufen derart niedrig gehalten wird, dass nicht mehr als etwa 1 % des in jeder Stufe umgesetzten Kohlenoxydes im Methan übergeht. Unter diesen Umständen wird eine wesentlich höhere Kontaktbelastung erzielt, als sie neu-

te im Rahmen der Kohlenoxydhydrierung technisch möglich ist. Während man mit festangeordneten Kontakten bisher stündlich Belastungen von etwa 1 ncbm Synthesegas pro kg Kontaktmetall-Inhalt verwendet und bei der mehrstufigen Synthese im allgemeinen mit stündlich nur 0,6 ncbm Synthesegas pro kg Kontaktmetallinhalt rechnet, kann bei der "Flüssigphasenkohlenoxydhydrierung" unter hochdisperser Gasverteilung die Kontaktbelastung in den einzelnen Stufen etwa 2 - 7 mal 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 ncbm Synthesegas pro 1 kg Kobalt-Inhalt umgesetzt.

Durch den eintretenden Kohlenoxydverbrauch tritt in den einzelnen Synthesestufen die übliche Gasvolumen-Kontraktion ein. Will man trotzdem in allen Kontaktstufen die gleiche Gasgeschwindigkeit aufrecht erhalten, 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 Kontaktrohr-Querschnitt in der ersten Stufe beispielsweise 50 qcm und tritt in diesem Abschnitt eine 50 %-ige Kontraktion ein, so braucht der Flüssigkeitsquerschnitt in der zweiten Stufe nur noch 25 qcm zu umfassen, während man in der dritten und vierten Stufe nur noch 12,5 qcm bzw. 6,25 qcm 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 pro ncbm Synthese-Idealgas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) etwa 190 g leicht verflüssigbare Produkte.

Statt durch stufenförmige Querschnittverringering kann man die Konstanz der Gasgeschwindigkeit auch auf andere Weise erreichen, beispielsweise durch Zumischung von verdampfenden Flüssigkeiten oder durch eine mit fortschreitender Kontraktion stufenförmig vermehrte Kreislaufführung der Synthesegase.

Die gleichzeitige Zumischung von verdampfenden

Flüssigkeiten, z.B. leichtsiedende Kohlenwasserstoffen oder Wasser, hat den besonderen Vorteil, dass man auf diese Weise die in der Kontaktaufschlammung entstehende Wärmemenge besonders intensiv abführen kann. Bei der Einspritzung und gleichzeitigen Mitverdampfung von Hexan entsteht beispielsweise annähernd genau so viel Hexandampf, als der auftretenden Kontraktion des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Volumens entspricht. Ähnliche Verhältnisse lassen sich mit Wasserdampf verwirklichen. Die Verwendung von verdampfendem Wasser ist besonders vorteilhaft, weil dieses Kühlmittel eine hohe Verdampfungswärme besitzt und in den entstehenden Kohlenwasserstoffen nicht löslich ist. Die Abtrennung des eingespritzten Kühlmittels kann daher nach der Kondensation durch einfache Abheberung erfolgen, während bei leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen eine besondere Destillation erforderlich ist.

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

Arbeitet man mit Ergänzungen des Gasvolumens durch eingespritzte verdampfbare Flüssigkeiten, so kann man die Synthese ohne jede Betriebsschwierigkeit stufenförmig mit Hilfe einer Kolonne durchführen, deren einzelne Böden aus gefrittetten Platten bestehen und einen gegenseitigen Abstand von etwa 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 ihr aufgeschlammten Kontakt in Berührung. Gleichzeitig wird in die einzelnen Stufen soviel an leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen oder Wasserdampf eingespritzt, dass durch die auftretende Verdampfungswärme eine Temperaturkonstanz gewährleistet bleibt. Ohne Kühlung tritt das Gas sodann durch die nächste Frittenplatte in die nachfolgende Synthesestufe.

Die stufenförmige Syntheseführung und Zumischung

von verdampfbarcn Flüssigkeiten kann in gleicher Weise ausgeführt werden, wenn man anstelle von Frittenplatten gelechte Siebböden und Intensiv-Rührwerke anwendet. Die Benutzung von Frittenplatten hat jedoch den Vorteil, dass die Kolonne ohne mechanische Hilfsmittel stets mit gleichbleibend intensiver Gasverteilung arbeitet.

Wird anstelle der direkten Kühlung durch verdampfbare Flüssigkeiten mit indirekt wirkenden Kühlmänteln oder innerhalb der Kontaktaufschlammung liegenden Kühlrohren oder andersartig ausgestalteten Kühlflächen gearbeitet, oder lässt man zwischen den einzelnen Stufen die Gase durch entsprechende 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 auch in den oberen Stufen durch hinreichende Gasgeschwindigkeit eine genügende Aufschlammung des Kontaktes sicherzustellen.

Die Art der Wärmeabführung ist für das Verfahren von untergeordneter Bedeutung. Wesentlich für die neue Arbeitsweise ist es, dass in sämtlichen Stufen mit intensiver Gasverteilung und derart niedriger Temperatur gearbeitet wird, dass trotz hoher Kontaktbelastung nur geringe Methanmengen entstehen. Für den praktischen Erfolg der Synthese ist ausserdem das Arbeiten in einer Vielzahl von Stufen wichtig, wobei die Höhe der einzelnen Stufen zwischen 50 - 150 cm, zweckmässig aber bei 50 cm liegen soll.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist vor allen Dingen für die Überdrucksynthese geeignet, die man in flüssiger Phase noch nicht mit hochdisperser Synthesegas-Verteilung durchgeführt hat.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über in geeigneten Flüssigkeiten aufgeschlämmte Katalysatoren, insbesondere über Nickel-, Kobalt- oder Eisenkontakte bei Temperaturen von etwa 150 - 280°C unter annähernd atmosphärischem oder bis zu etwa 50 at erhöhtem Druck und stufenförmiger Aufteilung des Synthesevorganges, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Synthesegase in hochdispenser Verteilung in die flüssige Kontaktphase eingeführt werden, wobei in den einzelnen Stufen ein verminderter nur etwa 50 % iger Umsatz stattfindet und die Umsetzungstemperatur derart gewählt wird, dass die Methanbildung nicht mehr als 1 % des in jeder Stufe ungesetzten Kohlenoxyds beträgt, während man gleichzeitig mit einer wesentlich vermehrten etwa 2 - 7 mal höheren Kontaktbelastung arbeitet, als sie bei der in gasförmiger Phase durchgeführten Kohlenoxydhydrierung üblich ist.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die Gasgeschwindigkeit in den einzelnen Stufen durch geeignete Mittel, z.B. durch Querschnittsveränderung oder Zumischung von verdampfenden Flüssigkeiten ( z.B. leichtsiedende Kohlenwasserstoffe oder Wasser) oder durch partielle Kreislaufführung der Synthesegase in den einzelnen Stufen annähernd konstant hält.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Höhe der flüssigen Kontaktaufschlammung in den einzelnen Stufen auf zwischen 20 - 150 cm liegende Werte, insbesondere auf 90 cm Höhe eingestellt wird.

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Synthesegase durch gefrittete Platten aus keramischen oder anderen geeigneten Werkstoffen in die flüssige Kontaktphase eingepresst werden.